



Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivi-
basseini põhjaveekogumi
hüdrokeoloogilised uuringud
(LIFE IP CleanEST, tegevuse C.9
lõpparuanne)

Rakvere 2023

KINNITATUD
Eesti Geoloogiateenistuse
Teadusnõukogu otsusega nr 23-11

Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogumi hüdrogeoloogilised uuringud

LÕPPARUANNE

Töögrupi juht: Merle Truu

Töögrupi liikmed: Valde Raidla, Siim Tarros

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

Käesoleva aruanne on jätk LIFE IP CleanEST projekti vahearuandele “Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogumi hüdrogeoloogilised uuringud (I etapp)”.

Käesoleva aruande peatükid 1.2 – 1.5, 1.10, 1.12 – 1.14, 2.1 ja 3.2 – 3.4 põhinevad eelnevatel LIFE IP CleanEST projekti käigus koostatud aruannetel Raidla jt (2020), Raidla ja Truu (2021), Karro jt (2021) ning Raidla ja Truu (2022).

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

Sisukord

| | |
|---|----|
| Tabelite nimekiri | 6 |
| Jooniste nimekiri | 6 |
| Annotatsioon | 15 |
| Summary | 16 |
| 1. Sissejuhatus | 22 |
| 1.1 Töö eesmärgid | 22 |
| 1.2 Vee isotoopkoostis | 25 |
| 1.3 Baarium | 27 |
| 1.4 Elavhõbe | 28 |
| 1.5 Arseen | 31 |
| 1.6 Kaadmium | 34 |
| 1.7 Nikkel | 36 |
| 1.8 Tsink | 39 |
| 1.9 Vask | 39 |
| 1.10 Fenoolid | 40 |
| 1.10.1. Olemus ja omadused | 40 |
| 1.10.2. Päritolu | 42 |
| 1.10.2.1. Looduslikud fenoolid | 42 |
| 1.10.2.2. Inimtekkelised fenoolid | 43 |
| 1.10.3. Fenoolide akumulatsioon ja püsivus looduslikes kooslustes | 44 |
| 1.11. Benseen | 45 |
| 1.12. Polütsüklilised aromaatsed süsivesinikud (PAH) | 47 |
| 1.13 Naftasaadused | 49 |
| 1.14. Sulfaatiooni hüdrogeokeemia | 50 |

| | |
|--|-----|
| 2. Uuringu ala ja objektide ülevaade..... | 52 |
| 2.1 Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogum..... | 52 |
| 2.1.1 Hüdrogeoloogiline kirjeldus | 52 |
| 2.1.2 Põhjavee keemiline koostis | 56 |
| 2.2 Probleemsete seirekaevude kirjeldused | 67 |
| 2.2.1 Seirekaevu katastri nr 3662 kirjeldus | 67 |
| 2.2.2 Seirekaevude katastri nr 4016 ja 4017 kirjeldus..... | 69 |
| 2.2.3 Seirekaevu katastri nr 19498 kirjeldus | 72 |
| 2.2.4 Seirekaevu katastri nr 19560 kirjeldus | 73 |
| 2.2.5 Seirekaevu katastri nr 19606 kirjeldus | 75 |
| 2.2.6 Seirekaevu katastri nr 26251 kirjeldus | 77 |
| 3. Metoodika..... | 79 |
| 3.1 Andmete kogumine ja uuringute läbiviimise metoodika | 79 |
| 3.2 Lähteandmete ja keemilise analüüsi kvaliteedi hindamine..... | 88 |
| 3.3 Taustataseme arvutamine | 90 |
| 3.4 Geofüüsikalised uuringud | 91 |
| 4. Tulemused ja arutelu | 94 |
| 4.1 Hüdrogeokeemiline üldhinnang põhjaveekogumile nr 7 | 94 |
| 4.2 PAH-id põhjaveekogumis nr 7 | 99 |
| 4.3 Fenoolid põhjaveekogumis nr 7 | 108 |
| 4.4 Mikrokomponendid põhjaveekogumis nr 7 | 115 |
| 4.4.1 Baarium põhjaveekogumis nr 7..... | 115 |
| 4.4.2 Arseen põhjaveekogumis nr 7 | 120 |
| 4.4.3 Elavhõbe põhjaveekogumis nr 7 | 122 |
| 4.5 Põhjaveekogumi nr 7 põhjavee kasutusvõimaluste hindamine joogiveallikana Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkonnades..... | 123 |
| 4.6 Põhjaveekogumi nr 7 mõju põhjaveekogumitele nr 5a ja 6..... | 136 |

| | |
|---|-----|
| 4.7 Põhjavee kasutamisest põhjaveekogumi nr 7 alal..... | 162 |
| 4.8 Probleemsete seirekaevude analüüs | 170 |
| 4.8.1 Seirekaev nr 3662..... | 170 |
| 4.8.2 Seirekaev nr 19498..... | 176 |
| 4.8.3 Seirekaev nr 26251..... | 178 |
| 4.8.4 Seirekaevud nr 4016 ja 4017 | 180 |
| 4.8.5 Seirekaev nr 19560..... | 184 |
| 4.8.6 Seirekaev nr 19606..... | 190 |
| 5. Soovitused..... | 196 |
| Kokkuvõte | 200 |
| Kasutatud kirjandus | 205 |
| Lisad..... | 238 |

Tabelite nimekiri

| | |
|---|-----|
| Tabel 1. Uuringus käsitletud fenoolide füüsikalised omadused (Laht jt, 2012)..... | 41 |
| Tabel 2. Erinevad fenooli allikad ja nende sisaldus..... | 43 |
| Tabel 3. Uuringus käsitletud PAH-ide füüsikalised omadused (Eberhardt ja Grathwohl, 2002) | 49 |
| Tabel 4. Põhjaveekogumi nr 7 uuringute proovivõtukohtad, kust LIFE IP CleanEST projekti raames koguti veeproove..... | 82 |
| Tabel 5. Laengutasakaalu näidisarvutus..... | 89 |
| Tabel 6. Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondade Ordoviitsium-Kambriumi veekihti avavate puurkaevude keemiline ja isotoopkoostis | 134 |

Jooniste nimekiri

| | |
|---|----|
| Joonis 1. Skeem, mis kirjeldab vee hapniku isotoopkoostise ($\delta^{18}\text{O}$) muutumist veeringe käigus erinevatel aastaegadel (Clark, 2018 järgi)..... | 26 |
| Joonis 2. Elavhõbeda geokeemilise aineringe skeem (Winfrey ja Rudd, 1990 järgi)..... | 29 |
| Joonis 3. Arseni esinemise vormid vees (temperatuuril 25° C; Railsback, 2006 ja Blowes jt, 2014 järgi)..... | 32 |
| Joonis 4. Arseni hüdrokeemilise aineringe skeem | 33 |
| Joonis 5. pH-st sõltuv raskmetallide sorptsioon raudoksiididel..... | 36 |
| Joonis 6. Nikli hüdrokeemilise aineringe skeem | 38 |
| Joonis 7. Näiteid fenoolide molekulide struktuurist | 41 |
| Joonis 8. Benseeni struktuur | 46 |

| | |
|---|----|
| Joonis 9. Näiteid PAH-ide molekulide struktuurist | 48 |
| Joonis 10. Ordoviitsiumi põhjaveekogumite nr 6 ja 7, Ordoviitsiumi-Kambriumi põhjaveekogumi nr 5a ning Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi nr 27 asukoht ja piirid .. | 52 |
| Joonis 11. Kirde-Eesti hüdrogeoloogilise läbilõike skeem (Nurk, 2019 järgi) | 53 |
| Joonis 12. Põhjaveekogumi nr 7 puurkaevude veetüüpide jaotus Piperi diagrammil..... | 57 |
| Joonis 13. Sulfaadi sisaldused põhjaveekogumites nr 6 ja 7 aastatel 2000 – 2020..... | 58 |
| Joonis 14. Sulfaadi sisalduste (mg/l) ajalised muutused põhjaveekogumite nr 6 ja 7 Nabala-Rakvere veekihi riiklikes seirekaevudes | 59 |
| Joonis 15. Sulfaadi sisalduste (mg/l) ajalised muutused põhjaveekogumite nr 6 ja 7 Keila-Kukruse veekihi riiklikes seirekaevudes | 60 |
| Joonis 16. Sulfaadi sisalduste (mg/l) ajalised muutused põhjaveekogumite nr 6 ja 7 Lasnamäe-Kunda veekihi riiklikes seirekaevudes..... | 61 |
| Joonis 17. Fenoolide ja PAH summad Kohtla-Järve jäätmeoidla ja ümbruse puurkaevudes aastatel 2010 – 2015 | 64 |
| Joonis 18. Fenoolide ja PAH summad Kohtla-Järve jäätmeoidla ja ümbruse puurkaevudes aastatel 2015 – 2020 | 65 |
| Joonis 19. Fenoolide ja PAH summad Kiviõli poolkoksi ladestuse ja ümbruse puurkaevudes aastatel 2010 – 2015 | 65 |
| Joonis 20. Fenoolide ja PAH summad Kiviõli poolkoksi ladestuse ja ümbruse puurkaevudes aastatel 2015 – 2020 | 66 |
| Joonis 21. Fenoolide ja PAH summad Kukruse aheraineladestu ümbruses ja seirekaevudes aastatel 2019 – 2020 | 67 |
| Joonis 22. Seirekaevu nr 3662 asukoht (koordinaadid: X = 6583013 m ja Y = 696795 m) | 68 |

| | |
|--|----|
| Joonis 23. Seirekaevu nr 3662 konstruktsiooni ja läbilõike skeem ning foto (11.02.2020, Merle Truu) | 69 |
| Joonis 24. Seirekaevude nr 4016 ja 4017 asukoht (koordinaadid vastavalt: X = 6563496 m ja Y = 692168 m; X = 6563485 m ja Y = 692172 m) | 70 |
| Joonis 25. Seirekaevude nr 4016 ja 4017 paiknemine Sõrumäe külas, allmaakaevanduse strekkide suhtes (Raidla jt, 2020) | 70 |
| Joonis 26. Seirekaevude nr 4016 ja 4017 konstruktsiooni ja läbilõike skeem ning foto geofüüsikalistest töedest seirekaevude grupil (19.03.2020, Merle Truu) | 71 |
| Joonis 27. Seirekaevu nr 19498 asukoht (koordinaadid: X = 6585931 m ja Y = 689345 m) | 72 |
| Joonis 28. Seirekaevu nr 19498 oletatav läbilõike skeem ja fotod (03.09.2019, Merle Truu). 73 | |
| Joonis 29. Seirekaevu nr 19560 asukoht (koordinaadid: X = 6585437 m ja Y = 681087 m) | 74 |
| Joonis 30. Seirekaevu nr 19560 konstruktsiooni ja läbilõike skeem ning foto (27.08.2019, Merle Truu) | 74 |
| Joonis 31. Seirekaevu nr 19606 asukoht (koordinaadid: X = 6583401 m ja Y = 665379 m) | 76 |
| Joonis 32. Seirekaevu nr 19606 konstruktsiooni ja läbilõike skeem ning foto (21.08.2019, Maile Polikarpus) | 76 |
| Joonis 33. Seirekaevu nr 26251 asukoht (koordinaadid: X = 6586114 m ja Y = 693274 m) | 77 |
| Joonis 34. Seirekaevu nr 26251 konstruktsiooni ja läbilõike skeem ning foto (28.08.2019, Merle Truu) | 78 |
| Joonis 35. Põhjavee proovivõtukohtad, millest LIFE IP CleanEST projekti raames aastatel 2019 – 2022 koguti veeproove põhjaveekogumi nr 7 uuringute läbiviimiseks | 81 |
| Joonis 36. Uuringus kasutatud põhjaveekogumite nr 6 ja 7 proovivõtukohtade asukohad ... | 88 |
| Joonis 37. Põhjaveekogumite nr 6 ja 7 keemilise seire tulemuste laengutasakaalud aastatel 1990 – 2020 | 90 |

| | |
|--|-----|
| Joonis 38. Tsementatsiooni logi interpretatsiooni näited..... | 92 |
| Joonis 39. Projekti LIFE IP CleanEST käigus kogutud põhja- ja pinnavee proovide isotoopkoostis põhjaveekogumites nr 6 ja 7..... | 95 |
| Joonis 40. Lasnamäe-Kunda veekihi põhjavee isotoopkoostis. | 95 |
| Joonis 41. Keila-Kukruse ja Nabala-Rakvere veekihtide põhjavee isotoopkoostis | 96 |
| Joonis 42. Ida-Virumaa Ordoviitsiumi põhjaveekihtide põhjavee isotoopkoostise sõltuvus lasumissügavusest..... | 96 |
| Joonis 43. Sulfaadi levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides..... | 97 |
| Joonis 44. Sulfaadi levik Lasnamäe-Kunda veekihtis | 98 |
| Joonis 45. Käesoleva uuringu käigus aastatel 2019 – 2022 põhjaveekogumite nr 6 ja 7 Lasnamäe-Kunda veekihi proovivõtukohtadest kogutud PAH-ide tulemused | 100 |
| Joonis 46. Käesoleva uuringu käigus aastatel 2019 – 2022 põhjaveekogumite nr 6 ja 7 Nabala-Rakvere ning Keila-Kukruse veekihtide proovivõtukohtadest kogutud PAH-ide tulemused | 101 |
| Joonis 47. PAH-ide leiud (summa PAH) pinnavees ja põhjaveekogumite nr 6 ja 7 põhjavees aastatel 2016 – 2022 ja varem | 102 |
| Joonis 48. PAH-ide jaotus tähtdiagrammil ja protsentuaalne jaotus põhjaveekogumites nr 5a, 6 ja 7 vastavalt põhjavee keemilisele tüübile. | 103 |
| Joonis 49. PAH-ide summa ja põhjavee isotoopkoostised põhjaveekogumites nr 5a, 6 ja 7 koos veetüüpidega..... | 103 |
| Joonis 50. PAH-ide protsentuaalne jaotus põhjaveekogumi nr 7 territooriumile jäävate erinevate reostusallikate juures olevates pinna- ja põhjavetes. | 104 |
| Joonis 51. Põhjaveekogumite nr 6, 7 ja 5a PAH-ide esinemine sõltuvalt puurkaevude avatud osa paiknemisest..... | 106 |
| Joonis 52. PAH-ide jaotus Vasavere põhjaveekogumi puurkaevudes..... | 106 |

| | |
|--|-----|
| Joonis 53. PAH-ide proovivõtu võrdluskatse tulemused seirekaevust nr 19560..... | 107 |
| Joonis 54. Käesoleva uuringu käigus aastatel 2019 – 2022 põhjaveekogumite nr 6 ja 7 Lasnamäe-Kunda veekihist kogutud fenooliproovide tulemused | 109 |
| Joonis 55. Käesoleva uuringu käigus aastatel 2019 – 2022 põhjaveekogumite nr 6 ja 7 Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtidest kogutud fenooliproovide tulemused | 110 |
| Joonis 56. Puurkaevu nr 3969 PAH-ide jaotuse võrdlus kaevanduste ülevooludest ja Na-tüüpi põhjaveest ning Vasavere põhjaveekogumi puurkaevudest nr 3279 ja 3367 leitud PAH-idega | 112 |
| Joonis 57. Fenoolide (1- ja 2-aluseliste fenoolide summa) leiud pinnavees ning põhjaveekogumite nr 6 ja 7 põhjavees aastatel 2016 – 2022 ja varem | 113 |
| Joonis 58. Fenoolide esindatus ning esinemise muutlikus Ida-Virumaa vooluves (A) ja põhjaveekogumite nr 6 ja 7 põhjavetes (B) | 114 |
| Joonis 59. Baariumi levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides | 116 |
| Joonis 60. Baariumi levik Lasnamäe-Kunda veekihis | 117 |
| Joonis 61. Mikrokomponentide esinemine erinevates põhjaveekogumi nr 7 veetüüpides lähtudes Piperi diagrammist | 117 |
| Joonis 62. Baariumi geokeemilised seosed Ida-Virumaa Ordoviitsiumi ja Ordoviitsium-Kambriumi veekihtides..... | 118 |
| Joonis 63. Skemaatiline joonis ioonvahetusprotsessidest põhjavee ja savipinna vahel viimase 20 000 aasta jooksul..... | 119 |
| Joonis 64. Arseeni levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides..... | 121 |
| Joonis 65. Arseeni levik Lasnamäe-Kunda veekihis..... | 121 |
| Joonis 66. Elavhõbeda levik põhjaveekogumites nr 6 ja 7 | 122 |
| Joonis 67. Erra-Lüganuse ja Roodu küla uuringualade asukohad | 123 |

| | |
|--|-----|
| Joonis 68. Rauda levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades..... | 125 |
| Joonis 69. Sulfaadi levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades..... | 126 |
| Joonis 70. KHT _{Mn} levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades..... | 127 |
| Joonis 71. Nikli levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades..... | 127 |
| Joonis 72. Kaaliumi levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades..... | 128 |
| Joonis 73. Fenoolide levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades..... | 128 |
| Joonis 74. PAH-ide levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades..... | 129 |
| Joonis 75. Benseeni levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades..... | 129 |
| Joonis 76. Arseni levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkonnas..... | 131 |
| Joonis 77. Raskmetallide seos nitraatidega Erra-Lüganuse piirkonnas..... | 131 |
| Joonis 78. Nitraadi levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades..... | 132 |
| Joonis 79. Kaadmiumi levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades | 133 |
| Joonis 80. Ammooniumi levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades..... | 134 |
| Joonis 81. Põhjaveekogumite vaheliste seoste selgitamiseks väljalitunud polügoonid..... | 136 |
| Joonis 82. Keila-Kukruse veekihi modelleeritud ja mõõdetud veetasemed põhjaveekogumites nr 6 ja 7 koos peamiste põhjavee voolusuundadega..... | 137 |
| Joonis 83. Lasnamäe-Kunda veekihi modelleeritud ja mõõdetud veetasemed põhjaveekogumites nr 6 ja 7 koos peamiste põhjavee voolusuundadega..... | 137 |
| Joonis 84. Ordoviitsium-Kambriumi põhjaveekogumi modelleeritud ja mõõdetud veetasemed koos peamiste põhjavee voolusuundadega..... | 138 |
| Joonis 85. Muraka polügoon. | 139 |

| | |
|---|-----|
| Joonis 86. Muraka polügoonile jäävate puurkaevude keemilise koostise tulpdigrammid koos vee $\delta^{18}\text{O}$ väärtustega..... | 140 |
| Joonis 87. Sõrumäe-lisaku polügoon..... | 141 |
| Joonis 88. Sõrumäe-lisaku polügoonile jäävate puurkaevude keemilise koostise tulpdigrammid koos vee $\delta^{18}\text{O}$ väärtustega | 142 |
| Joonis 89. Tagajõe ja Rannapungerja jõe sademete ning vooluhulkade vahelised seosed erinevate meteojaamade andmetel | 143 |
| Joonis 90. Sulfaadi sisalduse ajaline muutlikus kolmes Rannapungerja jõe mõõtepunktis (KESE, 2023)..... | 144 |
| Joonis 91. Keila-Kukruse veekihi modelleeritud ja mõõdetud veetasemed Estonia kaevanduse ümbruses..... | 145 |
| Joonis 92. Jõhvi polügoon..... | 148 |
| Joonis 93. Jõhvi polügoonile jäävate puurkaevude keemilise koostise tulpdigrammid koos vee $\delta^{18}\text{O}$ väärtustega | 149 |
| Joonis 94. Sonda-Kiviõli polügoon..... | 150 |
| Joonis 95. Sonda-Kiviõli polügoonile jäävate puurkaevude keemilise koostise tulpdigrammid koos vee $\delta^{18}\text{O}$ väärtustega | 151 |
| Joonis 96. Kurtna polügoon..... | 154 |
| Joonis 97. Kurtna polügoonile jäävate puurkaevude keemilise koostise tulpdigrammid koos vee $\delta^{18}\text{O}$ väärtustega..... | 155 |
| Joonis 98. Eesti Elektriijaama polügoon..... | 157 |
| Joonis 99. Eesti Elektriijaama polügoonile ja neist kuni 12 km kaugusele jäävate puurkaevude keemilise koostise tulpdigrammid koos vee $\delta^{18}\text{O}$ väärtustega..... | 158 |
| Joonis 100. Võrnu-Sompa polügoon. | 159 |

| | |
|--|-----|
| Joonis 101. Võrnu-Sompa polügoonile jäävate puurkaevude keemilise koostise tulpdiaграмmid koos vee $\delta^{18}\text{O}$ väärtustega | 160 |
| Joonis 102. O-Cm veekihti avava puurkaevu võimalik kahjustumine kaevandustegevuse tulemusel..... | 160 |
| Joonis 103. Naftasaaduste leiud põhjaveekogumites nr 6 ja 7 aastatel 2015 – 2022 | 163 |
| Joonis 104. Kaaliumi levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides | 164 |
| Joonis 105. Kaaliumi levik Lasnamäe-Kunda veekihtis | 164 |
| Joonis 106. Rauda levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides..... | 166 |
| Joonis 107. Rauda levik Lasnamäe-Kunda veekihtis..... | 167 |
| Joonis 108. Mangaani levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides..... | 167 |
| Joonis 109. Mangaani levik Lasnamäe-Kunda veekihtis..... | 168 |
| Joonis 110. KHT_{Mn} levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides..... | 168 |
| Joonis 111. KHT_{Mn} levik Lasnamäe-Kunda veekihtis..... | 169 |
| Joonis 112. Seirekaevude nr 3662, 19498 ja 26251 uuringus kasutatud puurkaevude asukohad. | 171 |
| Joonis 113. Põhjaveetaseme ja vee keemilise koostise muutused seirekaevudes nr 3662 ja 3667..... | 172 |
| Joonis 114. Seirekaevude nr 3662, 19498 ja 26251 ning lähiümbruse Keila-Kukruse ja Lasnamäe-Kunda veekihte avavate puurkaevude vee Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} , HCO_3^{-} , Cl^{-} ja SO_4^{2-} sisaldused..... | 174 |
| Joonis 115. Sulfaadi sisaldused põhjaveekogumi nr 7 seirekaevude nr 3662, 19498 ja 26251 lähikonnas. | 175 |
| Joonis 116. Põhjaveetaseme ja vee keemilise koostise muutused seirekaevus nr 19498 | 177 |

| | |
|---|-----|
| Joonis 117. Põhjaveetaseme ja vee keemilise koostise muutused seirekaevus nr 26251 | 178 |
| Joonis 118. Põhjaveetaseme ja vee keemilise koostise muutused seirekaevudes nr 4016 ja 4017..... | 181 |
| Joonis 119. Seirekaevude nr 4016 ja 4017 uuringus kasutatud puurkaevude asukohad | 182 |
| Joonis 120. Seirekaevude nr 4016 ja 4017 ning lähiümbruse Keila-Kukruse ja Nabala-Rakvere veekihte avavate puurkaevude vee Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- ja SO_4^{2-} sisaldused koos ümbruskonna PAH-ide tähtdiagrammidega | 184 |
| Joonis 121. Põhjaveetaseme ja vee keemilise koostise muutused seirekaevus nr 19560 | 186 |
| Joonis 122. Orgaaniliste toksiinide esinemine seirekaevu nr 19560 vees | 187 |
| Joonis 123. PAH-ide jaotus seirekaevu nr 19560 ja selle lähipiirkonna vees..... | 188 |
| Joonis 124. Seirekaevu nr 19560 uuringus kasutatud puurkaevude asukohad..... | 189 |
| Joonis 125. Orgaaniliste toksiinide sõltuvus sulfaadi sisaldusest Roodu piirkonna põhjaveekogumi nr 7 puurkaevudes..... | 190 |
| Joonis 126. Põhjaveetaseme ja vee keemilise koostise muutused seirekaevudes nr 19606 ja 19607..... | 191 |
| Joonis 127. Seirekaevu nr 19606 uuringus kasutatud puurkaevude asukohad..... | 192 |
| Joonis 128. Seirekaevu nr 19606 ning lähiümbruse (radius 4,5 km) Keila-Kukruse ja Lasnamäe-Kunda veekihte avavate puurkaevude vee Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- ja SO_4^{2-} sisaldused koos ümbruskonna PAH-ide tähtdiagrammidega | 193 |
| Joonis 129. Naftasaaduste esinemine ja seos vee keemilise koostisega seirekaevus nr 19606 | 195 |

Annotatsioon

Aruandes koondati teave Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogumi (kogum nr 7) põhjavee keemilisest kvaliteedist, protsessidest ja muutustest vastavalt aastatel 2019 – 2022 läbi viidud uuringutele. Uuringud baseeruvad perioodide 2015 – 2021 ja 2022 – 2027 veemajanduskavade põhjavee meetmeprogrammidel ja on vajalikud nende täitmiseks. Lisaks meetmeprogrammides toodud konkreetsetele teemadele käsitleti aruandes kogumi nr 7 põhjavee kvaliteeti laiemalt koos kogumiüleste mõjudega ja hinnati põhjavee edasisi kasutusvõimalusi. Uuringute tulemused on abiks põhjaveekogumi nr 7 seisundi täpsustamisel (hinnangud ohtlike ainete levikule, päritolule ja muutustele) ning järgmise veemajanduskava koostamisel.

Töö käigus võeti veeproovid põhjavee keemilise- ja isotoopkoostise määramiseks, et uurida põhjavee kvaliteeti ja veevahetust kaevandatud aladel ja kogu põhjaveekogumi nr 7 ulatuses. Vaatluse all olid valdavalt põhjaveekogumi nr 7 Keila-Kukuruse ja Lasnamäe-Kunda veekihid, kuid veeproove koguti teistestki veekihtidest ja põhjaveekogumitest. Töö käigus viidi läbi ka rida detailsemaid uuringuid seirekaevudes 3662, 4016, 4017, 19606, 19498, 19560 ja 26251 ning nende lähipiirkonnas. Nimetatud kaevudes on täheldatud vee keemilise koostise olulisi muutusi (ennekõike sulfaadi, aga ka naftasaaduste sisaldustes) ning uuringute eesmärgiks oli tuvastada, kas tegemist on ainult seirekaevule iseloomulike või laiemate muutustega ning mis võib olla muutuste põhjuseks. Uuringute käigus selgitati, millised geokeemilised protsessid võivad mõjutada põhjavee keemilise koostise kujunemist ning kontrolliti, kas seirekaevudes ei toimu erinevate põhjaveekihtide põhjavee segunemist. Uuringu tulemuste põhjal on võimalik välja pakkuda võimalikud põhjaveekaitse meetmed vältimaks piirkonna põhjavee kvaliteedi edasist halvenemist.

Tegemist on põhjaveekogumi nr 7 lõpparuandega, mille aluseks on LIFE IP CleanEST projekti esimeses faasis läbi viidud vahearuanne (I etapi uuringud aastatel 2019 – 2020). Käesoleva aruandega täiendatakse juba vahearuandes käsitletud teemasid ja lisanduvad uued peatükid, mis hõlmavad projekti II faasi (2021 – 2022) välitööde andmestikku.

Välitöödel osalesid ja töö koostasid Valle Raidla ja Merle Truu. Välitöödel abistasid Maile Polikarpus ja Madis Osjamets; geofüüsikalistel mõõtmistel ja andmete analüüsil oli kaasatud Siim Tarros.

Summary

The surface water and groundwater bodies (GWB) affected by the oil shale industry are mostly in poor status, as mining affects both the quantity and quality of surface water and groundwater. According to the last two status assessments (carried out in 2014 and 2020), one reason for the poor qualitative status of the GWB of the Ordovician Ida-Viru oil shale basin (No. 7) is the occurrence of hazardous substances (phenols, PAHs and petroleum products). These substances are associated with residual pollution and emissions from oil shale industries. Mining activities have had an impact on the local groundwater and surface water balance and have led to the additional fracturing of the bedrock, which has facilitated the access of atmospheric oxygen to rocks previously under anaerobic conditions and thus enhanced pyrite oxidation. As a result, SO_4^{2-} content in the mined areas in the GWB is higher than the natural base level. Therefore this study concentrates on spatial distribution of hazardous substances (phenols, PAHs, sulphate content), their origin and recent changes in groundwater quality in the GWB No. 7.

The second aim of the study concerns the content of barium, arsenic and mercury in the GWB No. 7. Since the existing dataset is insufficient for calculating the natural background level of barium, arsenic and mercury, additional data was collected. Additional data allowed the mapping of the distribution of barium, arsenic and mercury in GWB No. 7, calculation of the natural background levels and determination of their origin. Since the data from the national groundwater monitoring network is used in the GWB status assessments, it is important to understand the chemical processes occurring in the area around the monitoring wells and also the technical condition of the monitoring wells themselves. Considering the above, this study included also an assessment of technical condition of 7 monitoring wells and determining the chemical composition of groundwater in the vicinity of the monitoring wells. The water quality in the GWB No. 7 was assessed together with the impacts on adjacent groundwater bodies and from the viewpoint of its suitability for drinking water use.

This final report on groundwater body No. 7 is based on studies conducted in 2019 – 2022.

During the studies samples were collected from 160 groundwater and 11 surface water sampling points. The collected groundwater isotope data shows that water in the deeper parts of the GWB has a long residence time, especially in the southern part of the Lasnamäe-Kunda aquifer, where the aquifer lies at a depth of 40 – 80 m. The isotopic composition of groundwater also correlates well with the change in water types, which mostly vary with depth from the surface.

Earlier data on phenol concentrations in the Ordovician aquifers of Ida-Virumaa shows an extensive decrease in phenol pollution in recent years. This may primarily be related to a methodological changes in laboratory analyses and not so much reflect a reduction due to natural processes or improved waste management. Phenols occurring in the vicinity of semi-coke deposits and elsewhere are related to local sources of pollution which are difficult to identify. Decaying leafs and pine needles could also be a source of phenols.

During the study, phenols were found in 6 wells (in GWB No. 7) and in two wells the threshold value of 1 µg/l was exceeded. No correlations between phenol content and inorganic compounds were found. Phenols were detected in the water of boreholes (No. 50273 and 19542) near Kiviõli and Kohtla-Järve semi-coke deposits, in well No. 3648 on the banks of Purtse river and in well No. 19558 in the area between Kohtla-Järve semi-coke deposit and Kohtla river. Concentration exceeding the phenol content threshold value was found in borehole No. 50273 (3,2 µg/l in 2020 and 18,7 µg/l in 2021), which is located in the Kiviõli semi-coke deposit territory. Phenol content lower than threshold value was found in borehole No. 19532, which is located in the vicinity of the oil shale ash deposit of the Estonia power plant.

Phenol content exceeding threshold value was found in three wells in the southern part of groundwater bodies No. 6 and 7. Phenol content in well No. 3190 (GWB No. 6) was 3,6 µg/l, in which case anthropogenic pollution cannot be ruled out, but the more likely source of phenol could be the decay of pine needles in the vicinity of the well or inflow of water from the surrounding swamps. In the case of well No. 3872 (GWB No. 6), the source of phenol pollution is considered to be careless human activity that has polluted the local soil. A much more significant phenol content (the sum of phenols was 17,6 µg/l) occurred in well No. 3969 (Lasnamäe-Kunda aquifer; GWB No. 7), whose mouth is flush with the ground, and the distribution of PAHs in the water suggests that the pollution originates from the ground surface. The exact source of pollution is unclear, but one possibility is the influx of plant phenols from the humus layer.

Opposite to phenols, PAHs have been detected much more widely in GWB No. 7 in recent years, but their concentrations have mostly remained below the threshold value of 0,1 µg/l. This is due to improved analytical performance rather than expanded pollution. During the study, PAHs were found in 35 wells from the Ordovician aquifers (GWB No. 7). Concentrations higher than threshold value of PAHs were found in two wells (No. 4030 and 19560) from the Lasnamäe-Kunda aquifer.

Most of the PAH occurrences were found in the southern part of GWB No. 7, where the Lasnamäe-Kunda aquifer has a long residence time ($\delta^{18}\text{O} < -14\text{‰}$). In the light of current knowledge, it can be

concluded that these are PAHs originating from the atmosphere (from both natural and anthropogenic sources), which have slowly percolated into the aquifer in during the spring snowmelt when most of the groundwater recharge occurs in Estonia. Based on available data, the sum of natural PAHs was fixed at 0,04 µg/l, but this would need to be confirmed by future studies and cannot be considered as natural base level for this substance at this stage.

The findings of PAHs in the northern part of GWB No. 7 were related to the vicinity of semi-coke deposits, which suggests that they are anthropogenic origin. The concentrations exceeding the threshold value was found from wells No. 4030 and 19560, which are located southwest of the Kohtla-Järve semi-coke deposit, on the banks of the Kohtla river. Anthracene, acenaphthylene and acenaphthene are often present in groundwater around semi-coke deposits, but are absent in groundwater with longer residence times.

Barium concentrations varied in the range of 1,9 – 4400 µg/l in GWB No. 7. Mostly, the barium content in the western part of the GWB No. 7 does not exceed 400 µg/l, but in the eastern part of the Ordovician GWB No. 6 and 7, the Ba²⁺ content is often over 1000 µg/l. No clear correlations between barium and other determined ions were found. It was concluded that higher barium content in GWB No. 7 is not related to human activities, but rather to tectonic fracture fillings and/or cation exchange processes. The natural background level of barium in GWB No. 7 was calculated to be 318 µg/l.

Arsenic concentration in the water samples collected from GWB No. 7 reached up to 16 µg/l, but mostly remained below 0.89 µg/l. Higher arsenic concentrations (>1 µg/l; n=5) occurred mainly in the northwestern part of GWB No. 7 (Lüganuse area). The exact origin of arsenic is not clear but the source could be the polluted river sediments or local rocks. The natural background level of arsenic in GWB No. 7 was calculated to be 1,05 µg/l. No clear correlations between arsenic and other determined ions were found.

Although 58 water samples were taken to determine the concentration of mercury in groundwater, no mercury was found in any of the samples. The natural background level of mercury in GWB No. 7 was calculated to be 0,0075 µg/l, which is based on different laboratory detection limits for mercury.

Part of the study also looked at the suitability of local groundwater for drinking water use in GWB No. 7 in areas around semi-coke deposit territories, where polluted rivers are located. No extensive impact of residual pollution on the local groundwater quality were detected in the area of Erra-Lüganuse and Roodu village. The geochemical markers (K⁺ and SO₄²⁻) of pollution were higher only in the wells close to the Kohtla river, in Roodu village and area between Kohtla and Purtse river. Also, higher

concentrations of PAHs were detected in the wells around the Kohtla river, in the riverside wells of Roodu AÜ and Roodu village. Very high concentrations of iron (mostly $2300 \mu\text{g/l}$) were found in Roodu village and in the surrounding area. Such concentrations cannot be considered a health hazard, but some individual wells can also contain toxic concentrations (max $14000 \mu\text{g/l}$) of iron. The arsenic content was higher in the Kõrgekalda area near the Purtse river and where the drinking water limit ($10 \mu\text{g/l}$) was exceeded. Generally, high arsenic content is not typical for the region. In several cases, several ions in groundwater of the Lasnamäe-Kunda aquifer exceed drinking water limits in Erra-Lüganuse (e.g. NO_3 or arsenic) and Roodu village (e.g. iron).

In order to clarify a possible negative impact of GWB No. 7 to the surrounding groundwater bodies, 7 areas were selected, where the local hydrogeological situation and the impacts between the GWBs were analyzed in more detail.

GWB No. 7 has been affected by human activities, primarily through the lowering of groundwater levels, which has changed the direction of groundwater flow. At present, the groundwater flow is mainly from GWB No. 6 to GWB No. 7, but its impact on the quantitative status of body No. 6 has remained minimal. Such groundwater flow directions have so far prevented the transport of anthropogenic pollution outside GWB No. 7. The exceptions occur in the Jõhvi area in the northern part of GWB No. 7 and Vasavere buried valley area, where groundwater flows from GWB No. 7 into GWB No. 6. Higher sulfate content may be present in the northwestern part of GWB No. 6, in the areas bordering the Kiviõli semi-coke deposit and Põhja Kiviõli quarry. However, a small number of wells near the border of GWB No. 6 and No. 7 makes it difficult to assess the spread of pollution between groundwater bodies. The pollution from the GWB No. 7 can spread into GWB No. 6 through streams, which can act as point sources of infiltration when the water level in the underlying aquifer has been lowered (e.g. by mining activities). However, the spatial distribution of this water remains rather limited.

The isolation of underlying Ordovician-Cambrian GWB No. 5a from GWBs No. 6 and 7 can already be deduced from isotope analyzes of groundwater. Also, the chemical composition of groundwater in GWB No. 5a shows that there is little or no chemical impact from human activities. In the northern part of Ida-Virumaa county, the GWB No. 5a is much more open to pollution due to thinning of the overlying aquifers, but no high concentrations of pollution markers such as SO_4^{2-} , K^+ , phenols and PAHs specific to GWB No. 7 were found. An exception is the area near the Kohtla-Järve semi-coke deposit where phenol and PAH concentrations in the Ordovician-Cambrian aquifer exceed the threshold values and also K^+ concentrations are higher than the natural background level. The greatest risk to GWB No. 5a is the leakage of water from the upper aquifers through damaged well casings or because of poor

isolation. Improperly constructed or demolished wells can also promote groundwater exchange between different groundwater bodies.

Due to mining activities in the area of GWB No. 7, the groundwater quality of aquifers suitable for drinking water is quite limited. The most widespread problems are caused by high sulfate content, as well as high concentrations of iron and manganese. Locally high concentrations of potassium, PAHs, phenols, benzene, etc are also occurring. Water quality of the Lasnamäe-Kunda aquifer in the southern part of GWB No. 7 meets the requirements set by drinking water limits (except for iron and Mn), but the water yield of the aquifer is low and suitable only for individual households. As an alternative to ensure the water supply for larger settlements, a freshwater reservoir (e.g. located in the closed oil shale mine or quarry) could be constructed to meet domestic water demands. Finding a suitable water reservoir would require further discussions and research. However, until mining activities in the territory of GWB No. 7 have finished, it is very difficult to predict whether the water quality in such a reservoir would be suitable for drinking water.

Finally, the technical condition and the reasons for an increase in SO_4^{2-} or petroleum products concentrations in seven monitoring wells of GWB No. 7 were analyzed.

The SO_4^{2-} content in monitoring wells No. 3662, 19498 and 26251 in the vicinity of Jõhvi is typical to that region, as they are situated in the mined areas. While the high SO_4^{2-} content of wells No. 3662 and 26251 can be attributed to water from mining tunnels, the variability in sulfate content in well No. 19498 is regulated by the inflow of surface water through the broken well casing. The SO_4^{2-} increase in monitoring wells No. 4016, 4017 and 19606 is due to changes in groundwater levels, which have redirected the local groundwater flow. Apparently, monitoring wells No. 4016 and 4017 are affected by the input of sulfate-rich water from the Rannapungerja river, which in turn is affected by the chemical composition of the water from the outflow of the Estonia oil shale mine. In addition, it is important to take into account the effect of Kiviõli semi-coke deposit and the influence of individual household at the water quality in well No. 19606.

No extensive spread of petroleum products was detected in the vicinity of monitoring wells No. 19606 and 19560. The occasional petroleum products found in monitoring well No. 19606 originate rather from the yard area of the household (agricultural machinery, cars) or from the Sonda-Kiviõli highway. The chemical composition of the water in monitoring well No. 19560 has been affected by human activities, and the presence of oil products and other organic toxins in the groundwater is primarily due to the polluted soil in the area.

The technical condition of wells No. 3662, 19560 and 26251 is good. Geophysical measurements to check the condition of wells No. 19606 and 19498 could not be carried out. Wells No. 4016 and 4017 could only be partially checked and they require reconstruction before they can properly used as monitoring wells.

1. Sissejuhatus

1.1 Töö eesmärgid

Käesolev aruanne on koostatud vastavalt Keskkonnaministeeriumi ja Eesti Geoloogiateenistuse (EGT) vahel 17. juulil 2019 sõlmitud koostöökokkuleppe lepingule nr 4-6/50/3, mis sõlmiti seoses projektiga LIFE IP CleanEST (LIFE Grant Agreement no LIFE17 IPE/EE/000007; 14. detsember 2018). EGT poolt läbi viidavad uuringud aitavad täita LIFE IP CleanEST projekti tegevuse C.9 eesmäärke, mis on vajalikud veemajanduskavade (VMK; perioodid 2015 – 2021 ja 2022 – 2027) põhjavee meetmeprogrammide täitmiseks ja on sisendiks järgneva perioodi VMK koostamisel.

Vastavalt VMK perioodide 2015 – 2021 ja 2022 – 2027 meetmeprogrammidele käsitleti käesolevas aruandes järgnevaid meetmeprogrammides loetletud Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogumi (PVK nr 7) uuringuid:

- a. sulfaadi olulise ja püsiva kasvusuundumuse põhjuste väljaselgitamine ja kasvu-suundumusele tagasikäigu andmise võimaluste uurimine seirekaevudes nr 3662 (Jõhvi vald, Kose küla), nr 4016 ja 4017 (Alutaguse vald, Sõrumäe küla), nr 19606 (Sonda alevik) ja nr 19498 (Sompa küla, Kukruse kaevandusväljal);
- b. seirekaevu nr 26251 (Jõhvi vald, Edise) piirkonnas kõrge sulfaadi sisalduse (377,3 mg/l) põhjuse väljaselgitamine;
- c. naftasaaduste allika ja kasvusuundumuste põhjuste väljaselgitamine seirekaevude nr 19560 (Toila vald, Roodu küla) ja nr 19606 (Sonda alevik) piirkonnas;
- d. fenoolide koormuse allikate ja päritolu selgitamine (täpsustuvad põhjaveekogumite seisundi ohtlike ainete sisalduse järgsed hinnangud);
- e. baariumi, elavhõbeda ja arseeni sisalduse ning leviku hindamine põhjaveekogumis;
- f. veehaarete uuringud kaevandatud aladel (PVK nr 7 vee vastavus joogivee normidele);
- g. Ordoviitsiumi Lasnamäe-Kunda veekihi kasutamisevõimaluste hindamine joogiveeallikana Lügänu alevikus ja suvilapiirkonnas ning üksikmajapidamistes Roodu külas;
- h. Ordoviitsiumi Lasnamäe-Kunda veekihi kasutamisevõimaluste hindamine joogiveeallikana kokku ca kümnes Erra-Liiva küla ning Erra ja Lügänu alevike Uhaku karstiaala juures paiknevate majapidamiste kaevudes;
- i. halvas seisundis oleva Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogumi poolt avaldatava mõju hindamine Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogumile ja Ordoviitsiumi-Kambriumi põhjaveekogumile Ida-Eesti vesikkonnas.

Uuringu I etapis (vahearuanne) keskenduti eelkõige sulfaadi, fenoolide ja PAH-ide sisaldusele, levikule ja päritolule (punktid a., b. ja d.). Samuti vaadeldi põhjaveekogumi nr 7 mõju teda ümbritsevatele põhjaveekogumitele ning seda, kuidas ja kas on võimalik kasutada kogumi nr 7 põhjavett joogiveeallikana (punktid f. ja i.). Need I etapis käsitletud uuringuteemad leiavad täpsustamist ja lõplikku kajastamist käesolevas lõpparuandes, kuhu on lisandunud juurde teemad pärast projekti II faasi (2021 – 2022) uuringute läbiviimist (punktid c., e., g. ja h.). Seega aruandes käsitletavad uuringud põhinevad aastatel 2019 – 2022 läbi viidud välitöödel.

Eespool loetletud uuringuteemad tulenevad eelkõige varasematest põhjaveekogumite seisundihinnangutest. Nimelt on põlevkivitööstuse mõju all olevad pinna- ja põhjaveekogumid valdavalt kesises või halvas seisundis kuna kaevandamine mõjutab otseselt nii pinna- ja põhjavee kogust kui ka kvaliteeti. Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogumi (põhjaveekogum nr 7) halb keemiline seisund tuleneb eelkõige ohtlike ainete (fenoolid, PAH-id ehk polüaromaatsed süsivesinikud ja naftasaadused) levikust pinna- ja põhjavees (Perens jt, 2010; Tamm, 2010, 2014; Türk, 2014; Laht jt, 2018), mida seostatakse nii jääkreostuse kui ka põlevkivitööstuste heitmetega. Põlevkiviheitmed pärinevad peamiselt kolmest allikast: väljatavad kaevandusveed, elektriijaamade tuhaladestud ja põlevkivi keemiatööstuse jäätmeladestud. Viimases põhjaveekogumite seisundi hinnangus (Marandi jt, 2020) lisandus piirväärtusi ületavate näitajate hulka ka KHT_{Mn} (keemiline hapnikutarve, permanganaatne). Kaevandustegevus on oluliselt mõjutanud kohalikku põhja- ja pinnavee vahelist bilanssi ja maapinna lõhelisust, mis on soodustanud õhuhapniku juurdepääsu varem anaeroobsetes tingimustes olnud kivimitele ja seeläbi ka püriidi oksüdatsiooni. Selle tulemusena levib kaevandatud aladel looduslikust tasemest suurema SO_4^{2-} sisaldusega põhjavesi (Erg, 2005), mis aga ei kujuta endast otsest riski inimeste tervisele (WHO, 2004a; Terasmaa jt, 2015). Marandi jt (2020) seisundihinnangus on samuti välja toodud, et neljas riiklikus seirekaevus on ületatud SO_4^{2-} läviväärtus (250 mg/l), kuid põhjaveekogumi nr 7 kui terviku hindamisel jääb mõningase tõusuga SO_4^{2-} trendijoon läviväärtuse 75% sisaldust tähistavast joonest madalamale. Seega SO_4^{2-} ei ole viimase hinnangu kohaselt põhjaveekogumi nr 7 halva seisundi põhjustaja, kuid Marandi jt (2020) soovivad järgneva seireperioodi jooksul tähelepanu pöörata sulfaadi sisalduse võimalikule kasvusuundumusele. Seega käesoleva töö raames koguti kogu põhjaveekogumi nr 7 alalt täiendavalt veeproove (mitte ainult riiklikest seirekaevudest, vaid ka eraisikute ja ettevõtete suurkaevudest), et luua usaldusväärne andmestik fenoolide, PAH-ide, naftasaaduste ja sulfaadi sisaldustest. Aruandes kaardistati nimetatud näitajate levik ja analüüsiti nende suurte sisalduste põhjuseid.

Põhjaveekogumi nr 7 metallide uuringu vajadus tuleneb keskkonnaministri määrusest nr 48, mille eesmärk on tagada põhjavee kaitse põhjavee seisundi hindamise kaudu ning põhjaveekogumite

seisundiklasside määramine viisil, mis võimaldab veekaitsemeetmete tõhusat planeerimist ja rakendamist. Nimelt kuuluvad arseen ja elavhõbe põhjaveekogumite keemilise seisundiklassi määramiseks kasutatavate kvaliteedinäitajate hulka. Põhjaveekogumi keemilise seisundi saab lugeda heaks, kui teiste kehtestatud kriteeriumite hulgas on täidetud ka nõue, et põhjavees puuduvad ohtlikud ained (sh As ja Hg) või nende sisaldus ei ületa ohtlike ainete põhjavee kvaliteedi piirväärtusi või kui nende ainete põhjavees esinemise korral on kindlaks tehtud nende looduslik päritolu. Käesoleva tööga antakse hinnang, milliseid arseeni, elavhõbeda ja baariumi sisaldusi võib pidada looduslikeks. Ohtlike ainete looduslikku päritolu hinnatakse loodusliku taustataseme kaudu, mis on põhjaveekogumile arvatud indikaatorväärtus, milles kogumi keemilist koostist mõjutavaid inimtekkelisi muutusi ei esine või esineb väga vähe. Taustataseme määramisel lähtutakse põhjaveekogumi kirjeldusest ning põhjaveeseire tulemustest ning kui olemasolevatest põhjaveeseire andmetest ei piisa taustataseme määramiseks, tuleb olemasolevaid andmeid täiendada (Keskkonnaministri 01.10.2019 määrus nr 48). Erg ja Tarros (2017) on hinnanud varasema arseeni, elavhõbeda ja baariumi põhjaveeseire andmestiku ebapiisavaks loodusliku taustataseme arvutamiseks põhjaveekogumile nr 7. Käesoleva töö raames koguti täiendavalt veeproove, et luua usaldusväärne andmestik põhjaveekogumi nr 7 arseeni, elavhõbeda ja baariumi looduslike taustatasemete arvutamiseks. Baarium lisandus uuritavate ainete hulka, kuna seda on leitud uuringualal maapinnalähedaste põhjaveekogumitega seotud pinnaveekogumites. Antud tööga kaardistati arseeni, baariumi ja elavhõbeda sisaldused põhjaveekogumis nr 7 ning arvutati nende mikrokomponentide taustatasemed ja ühtlasi hinnati suurte sisalduste esinemise põhjuseid.

Lokaalsete uuringute (7 seirepuurkaevu lähipiirkonnad) puhul oli tarvilik uurida põhjavee keemilist koostist seirekaevude ümbruses. Ühtlasi tuli hinnata, kas üldkeemilised muutused või uuritavate näitajate (naftasaadused, sulfaat) esinemine seirekaevude vees on iseloomulikud ainult seirekaevule või on tegemist ulatuslikumate protsessidega. Olukorra selgitamiseks täiendati olemasolevat hüdrokeokeemilist andmestikku uute keemiliste ja isotoopanalüüsidesega Roodu, Kose, Sõrumäe, Edise ja Sompä küla ning Sonda aleviku piirkondades. Seirekaevudes nr 3662, 4016, 4017, 19560 ja 26251 viidi läbi ka geofüüsikalised mõõtmised, et anda hinnang seirekaevude tehnilisele seisukorrale ning kinnitada nende sobivust põhjaveeseireks.

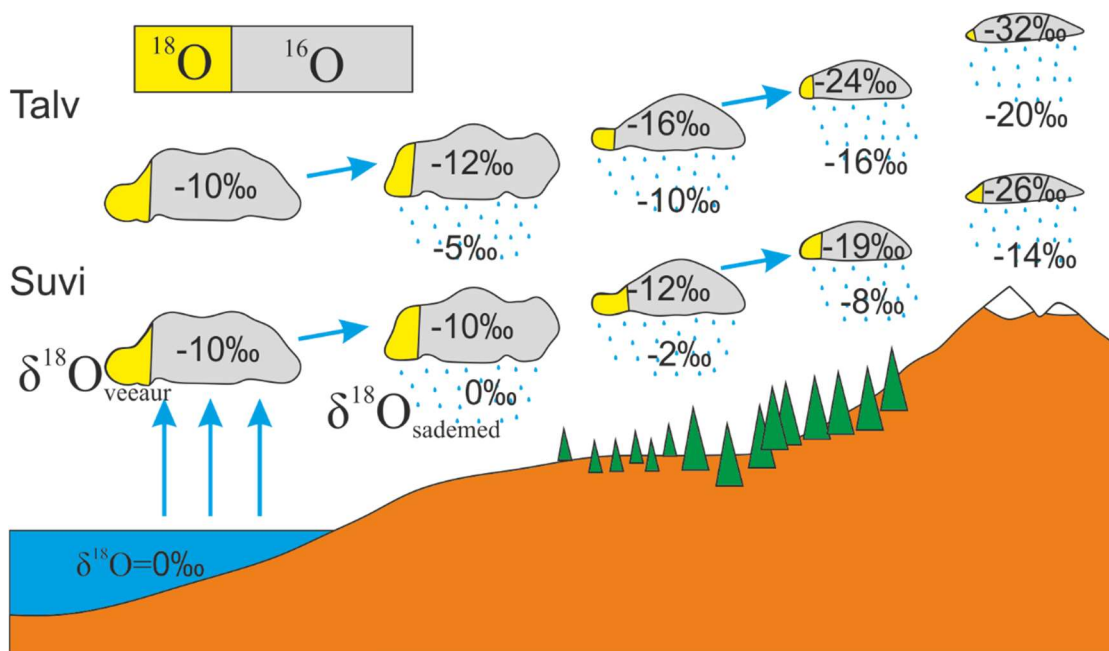
Lüganuse vallas asuva Purtse jõe ja suubuvate Erra ning Kohtla jõgede laiaulatuslik reostamine on toimunud ajast, mil alustati põlevkivi kaevandamise ja töötlemisega (põlevkiviõli tootmisega alustati Ida-Virumaal 1920. aastatel). Reostamine jätkus kogu Nõukogude Liidu aja. Nimelt toimus Erra ja Kohtla jõgedesse keemiatööstuse puhastamata heitvete juhtimine, mis reostas jõgede põhjad ja kaldad (nt naftasaadused, PAH-id, tahkestunud „pigiväljad“). Käesoleva aruande kirjutamise ajaks on

toimunud jõgede puhastustööd Kohtla jõel ja Purtse jõe reostunud lõigul Lohkuse ja Püssi paisu vahel, Erra jõe puhastamine Uhaku karstiala juures alles toimub. Kuna nimetatud jõgede reostunud põhjasetetest on leitud erinevaid ohtlikke aineid, siis mõistmaks kas reostuse on mõjutanud kohalikku põhjavett, uuriti üksikmajapidamiste puur- ja salvkaevude veekvaliteeti Erra ja Lügänu alevikes Uhaku karstiala juures ning Roodu külas. Uuringu eesmärk oli ennekõike hinnata nimetatud piirkondade Ordoviitsiumi Lasnamäe-Kunda veekihti avavate kaevude vee kvaliteedi vastavust kehtestatud joogiveenormidele. Selleks täiendati olemasolevat hüdrogeokeemilist andmestikku uute veeproovide kogumisega.

Käesolevas aruandes hinnati põhjavee keemilist koostist kogu põhjaveekogumi nr 7 ulatuses. Vaadeldi kõiki põhjaveekogumisse jäävaid veekihte, erinevate ohtlike ainete levikut ja esinemise põhjuseid. Põhjaveekogumi nr 7 terviklik hüdrogeokeemiline ülevaade andis võimaluse hinnata kogumi nr 7 erinevate põhjaveekihtide kasutamisevõimalusi joogiveeallikana, samuti hinnata põhjaveekogumi nr 7 poolt avaldatavat mõju Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogumile (nr 6) ja Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa põhjaveekogumile Ida-Eesti vesikonnas (nr 5a).

1.2 Vee isotoopkoostis

Isotoobid on ühe elemendi aatomi teisendid, mis erinevad üksteisest massiarvu poolest. Neil on sama arv prootoneid ja elektrone, aga erinev arv neutroneid. Hapnik esineb looduses peamiselt kolme stabiilse isotoobina, millest levinuimad on isotoobid massiarvuga 16 ja 18. Ka vesiniku aatomil on looduses mitu erinevat teisendit, millest levinuimad on isotoobid massiarvudega 1 (atomaarne vesinik) ja 2 (deuteerium). Aatommassi erinevuse tõttu käituvad sama elemendi isotoobid füüsikalistes protsessides (nt. vee aurustumine ja kondenseerumine) erinevalt. Veeaurust kondenseeruvad eelistatult välja raskemaid isotoope sisaldavad vee molekulid ning kergemaid isotoope sisaldavad molekulid jäävad veeauru (joonis 1). Selle protsessi intensiivsus on temperatuurist sõltuv ning mida kõrgem on temperatuur, seda rohkem raskeid isotoope jääb veeauru. Seepärast sisaldab veeaur külmematel aladel (nt Gröönimaal) vähem raskeid hapniku- ja vesinikuisotoope kui madalamatel laiuskraadidel. Sellest tulenevalt on vee isotoopkoostise määramine väga kasulik erinevate veeringe osade vastastikmõju ja vee päritolu uurimisel.



Joonis 1. Skeem, mis kirjeldab vee hapniku isotoopkoostise ($\delta^{18}\text{O}$) muutumist veeringe käigus erinevatel aastaegadel (Clark, 2018 järgi)

Üldjuhul ei esitata vee molekuli isotoopsuhteid absoluutväärtustena vaid vähem levinud raskema (^{18}O) ja enamlevinud kergema (^{16}O) isotoopide suhtena kalibreerituna rahvusvahelise standardi suhtes. Standardiks on maailmamere keskmine isotoopkoostisega sarnane vesi, mida võib vaadelda globaalse veeringe alguspunktina (analoog Celsiuse temperatuuriskaalale, kus nullpunktiks on vee külmumistemperatuur). Kui uuritav vesi sisaldab standardiga võrreldes vähem rasket hapniku isotoopi ^{18}O , siis on selle vee isotoopkoostis negatiivne ja kui uuritavas vees on standardiga võrreldes ^{18}O rohkem, siis on vee isotoopkoostis positiivne. Kuna erinevused standardi suhtes on absoluutarvudes väikesed, siis väljendatakse neid promillides (‰). Nii on Eesti sademete keskmine aastane hapniku isotoopkoostis (tähistatud $\delta^{18}\text{O}$ ehk $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$) vahemikus -10 kuni -11‰ (IAEA/WMO, 2022), Gröönimaal aga -20 kuni -40‰ (Clark, 2018). Samas, Eesti sademete isotoopkoostis ei vasta Eesti aktiivse veevahetustsooni põhjavete isotoopkoostisele (-11 kuni -12,5‰; Raidla jt, 2016), sest Eesti kliimas toimub põhjavee toitumine valdavalt külmematel aastaegadel (sügisel ja kevadel lume sulades), mil vegetatiivne aktiivsus on madal ja aurumine väike. Suur osa suvistest sademetest aga satub peagi tagasi atmosfääri tänu evapotranspiratsioonile (vee aurumine nii pindadelt kui ka läbi taimede õhulõhede) ning põhjaveevaru taastumisele nad olulist panust ei anna (Raidla jt, 2016).

Veemolekulide (H_2O) vesiniku isotoobid käituvad analoogselt hapniku isotoopidele ning väärtused $\delta^2\text{H}$ ja $\delta^{18}\text{O}$ omavad globaalset keskmist 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 mõjutud 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 olulise hulga kergema isotoopkoostisega veemolekule. Ka pikalt maapinnal püsinud lume D-liig kipub olema väiksem kui aurumisest mõjutamata sademetel või põhjaveel.

1.3 Baarium

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

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

Tänu heale reaktsioonivõimele esineb looduses vaba baariumi väga vähe ning baarium on kivimites valdavalt esindatud barüüdi (BaSO_4) ja viteriidina (BaCO_3), mis levivad väikestes kogustes kõikjal maakoos (Miner, 1969; Kunesh, 1978). Baarium võib lisaks moodustada sooli atsetaadi, nitraadi ja kloriididega ning hüdroksiide (Bodek jt, 1988). Kuna Ba^{2+} adsorbeerub hästi nii savimineraalidel kui ka orgaanilisel materjalil, kus moodustab komplekse metallioksiidide ja -hüdroksiididega (Hem, 1985; Rai jt, 1984), on ligi 90% looduslikust baariumist seotud pigem savisetendite kui kivimitega (Dymond jt, 1992). Seetõttu on baariumi sisaldus vees tihtipeale kontrollitud ümbriskivimi katioonivahetusvõimest (Bodek jt, 1988). Põhjavette satub baarium valdavalt kivimite porsumise tagajärjel, kuid üldjuhul jäävad baariumi sisaldused vees madalaks (<1 mg/l; Hem, 1985; Ball ja Nordstrom, 1991), kuigi kloriidi (Cl^-) või teiste anioonide esinemine lahuses suurendab barüüdi lahustuvust märgatavalt (Bodek jt, 1988). Sulfaadi sisalduse kasvuga lahuses kaasneb tihtipeale Ba^{2+} kontsentratsiooni kiire vähenemine tänu barüüdi väljasettimisele (Monnin jt, 2001).

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

Barüüdi mineralisatsioon on nii Eesti aluskorras kui settekompleksi lõhesüsteemides laialdaselt levinud (Gaškov jt, 2017). Suurimad looduslikud baariumi sisaldused (1000 mg/kg) esinevad silikaatmarmorites, mis levivad Uljaste, Assamalla ja Haljala hüdrotarmaalsete pürroitiin-püriidi maagistumise tsoonides (Klein jt, 1983). Kõrgeimad Ba^{2+} sisaldused Eesti põhjavetes on teadaolevalt Kunda ja Sillamäe linnade vahelisel rannikualal Gdovi põhjaveekihis (Marandi jt, 2004).

1.4 Elavhõbe

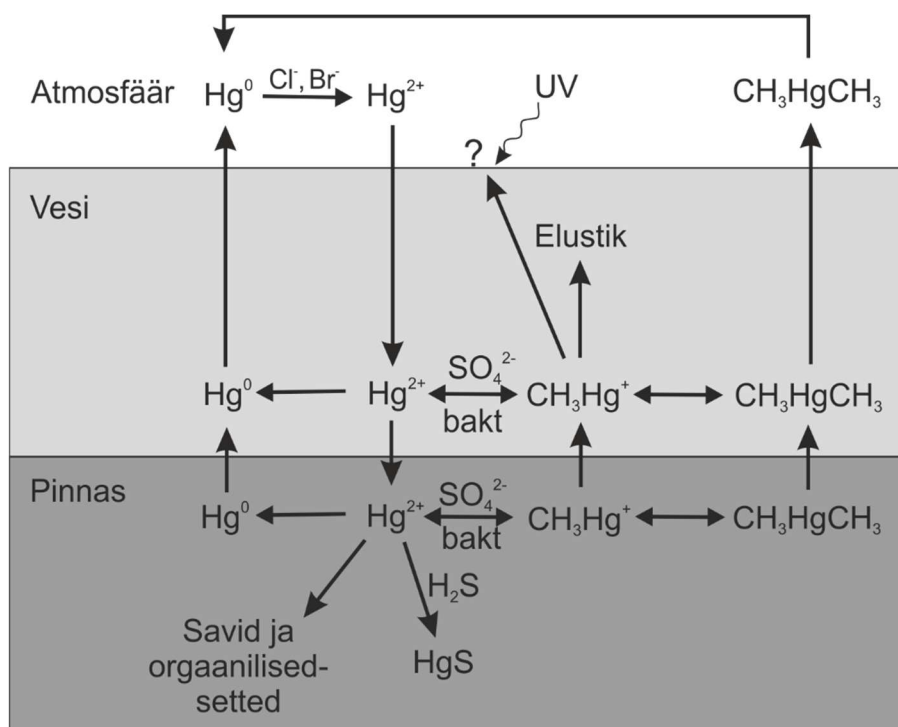
Elavhõbe (Hg) esineb looduses oksüdatsiooniastemetega 0, +1 ja +2 (+1 on küll üsna ebastabiilne seisund), mis ühenditena paistavad silma madala vees lahustuvusega. Eelistatavalt moodustab elavhõbe stabiilseid sidemeid redutseerunud väävliga, nagu tiolid, sulfiidid. Seetõttu on elavhõbede peamiseks mineraliseerunud 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 elavhõbede sisaldusele 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 ($Hg^0_{(g)}$), mis sissehingamisel difundeeruvad hõlpsasti kopsudest vereringesse ja vereringe vahendusel ka ajju. Tulemuseks võib olla tõsine kesknärvisüsteemi kahjustus, mis väljendub koordinatsiooni-, nägemis- ja kompimismeelte häiretes.

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

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

Pärast atmosfäärist välja sadestumist, võib Hg^{2+} absorbeeruda pinnases, veekogude setete orgaanilisel ainesel ja savidel või redutseeruda bioloogiliste (Barkay jt, 2003; Poulain jt, 2007) ja fotokeemiliste (Amyot jt, 1994) protsesside toimel Hg^0 -ks (joonis 2). Kuna looduslikud veed on tavaliselt Hg^0 -ga üleküllastunud, difundeerub Hg^0 taas atmosfääri (Morel jt, 1998). Üle 70% maapinnale ladestunud elavhõbedast aga jääb pinnasesse ja atmosfäärist lähtuva sissekande tõttu akumulub 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 2. Elavhõbeda geokeemilise aineriingi skeem (Winfrey ja Rudd, 1990 järgi)

Orgaanilist materjali lagundavate anaeroobsete bakterite ja mikroorganismide vahendusel moodustab Hg^{2+} kovalentseid ühendeid metüülaniooniga (CH_3^-), mille tulemina elavhõbe vabaneb setetelt kergelt aurustuva dimetüülelavhõbena $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ või vees lahustuva (mono)metüülelavhõbedana HgCH_3^+ (Gilmour jt, 1992; Fleming jt, 2006). Metüülelavhõbe on elavhõbeda kõige ohtlikum vorm, kuna lahustub ja akumulereerub loomade rasvkoos ning on liikuvam kui teised elavhõbeda vormid, ületades ka elavhõbeda aure. Suurem osa inimestes akumulereerunud elavhõbedast ongi esindatud metüül-elavhõbedana, mis pärineb valdavalt kalatoitudest (Baird ja Cann, 2012). Erinevalt metüül-elavhõbedast ei ole andmeid dimetüülelavhõbeda bioakumulatsioonist (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), kopratamid, ulatuslikumad üleujutusosalad või põhjaveetaseme 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 substraadi (nt 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 arktistel aladel, kus on toimunud jahedama kliima tingimustes ulatuslikum orgaanilise aine akumulatsioon kui soojemates kliimavöötmetes (Lehnherr jt, 2012; Creswell jt, 2017).

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

ja Kevvai, 1995; Tilk, 2013). Eesti maapõues on suurimaks elavhõbeda allikaks ilmselt graptoliitargilliit, kus Hg-sisaldus varieerub 100 – 310 µg/kg (Petersell jt, 2017). Tingimused metüüelavhõbeda 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 ning kahjustada ka magu, soolestikku, närve ja muid kudesid. Arseeni otsesel kokkupuutel nahaga võivad tekkida tursed ja punetused (Mayer ja Goldman, 2016). Samas on arseen ka oluline biogeenne element, mida inimene vajab normaalseks elutegevuseks 12 – 25 µg/ööp (Berkowitz jt, 2014).

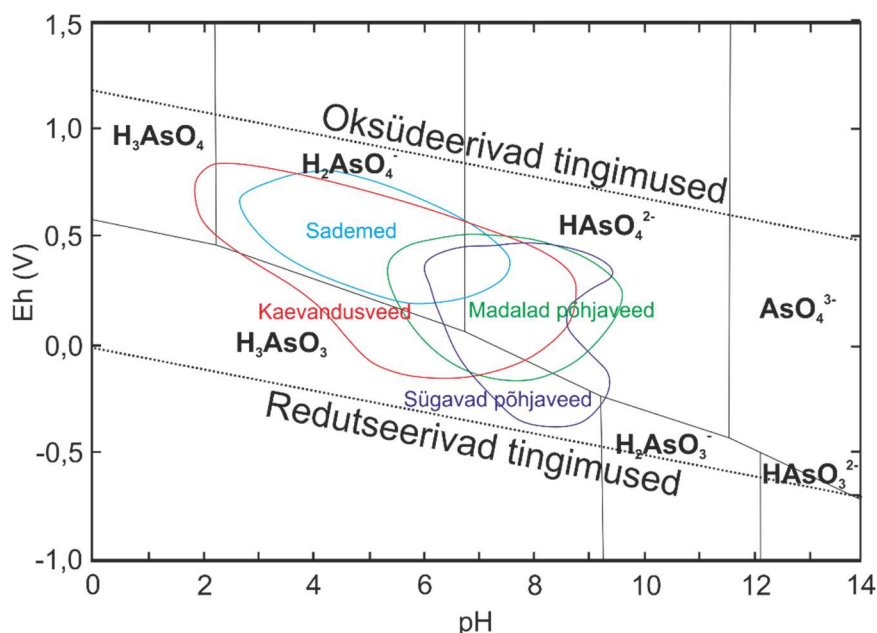
Looduses esineb arseen valdavalt hüdroteermaalsetes süsteemides, kus teda leidub polümetallide ja Fe-sulfiidide koosseisus, millest levinuim on arsenopüriit (FeAsS). Settekivimitest on arseenirikkamad savid, kuid ka fosfaadirikkad setted, sest arseen on fosforile keemiliselt kõige sarnasem element (Baird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

Antropogeenne arseen pärineb enamasti kaevandustest, metallurgiast, tuumakatsetustest ja tuumakütuse jääkidest (Smedley ja Kinniburgh, 2002; Essilfie-Dughan jt, 2013). Oluliseks arseeni allikaks võivad olla veel põllumajanduses herbitsiidide ja pestitsiididena kasutatavad anorgaanilised ja orgaanilised arseeni ühendid nagu dimetüülarsinaat (DMA) ehk kakodüülhape ($C_2H_7AsO_2$ ehk $(CH_3)_2AsO_2H$) ja monometüülarsonaat (MMA; $CH_3AsO(OH)_2$ ehk CH_5AsO_3 ; Bednar jt, 2002), mida peetakse vähem toksilisteks kui anorgaanilisi arseeniühendeid (Luvonga jt, 2020; Styblo jt, 2000). Eestis on arseeni teadaolevalt laialdasemalt tarvitatud Kohtla-Järvel väävli eraldamiseks generaatorigaasist. Perioodil 1950 – 1998 kasutati 8,9 tonni As_2O_3 aastas, millest enamus (kui väävlihiib) on maetud poolkoksi ladestusse (Metsur jt, 2016). Varasematel aastakümnetel suunati keemiatööstuse heitvett ajutiselt ka Kohtla jõkke, mille setetest on leitud arseeni kuni 51 mg/kg (Ritso jt, 2008). Lisaks on

aastatel 1990 kuni 2012 Eesti (valdavalt põlevkivitööstus ja -energeetika) aastaseks emissiooniks välisõhku olnud 7,6 kuni 18,9 tonni arseeni (Kohv jt, 2014 lisad 2, 10, 11).

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

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

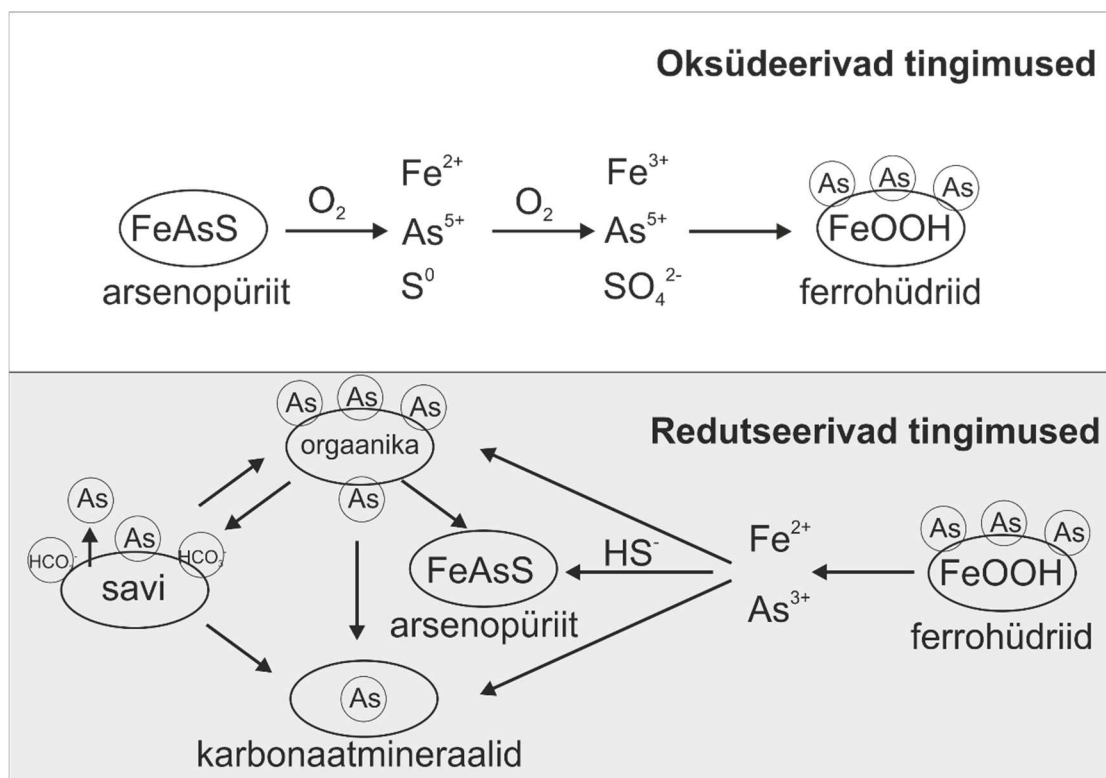


Joonis 3. Arseni esinemise vormid vees (temperatuuril 25° C; Railsback, 2006 ja Blowes jt, 2014 järgi)

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



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



Joonis 4. Arseni hüdrogeokeemilise aineringskeem

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

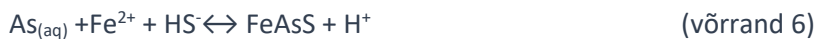
Arseen konkureerib adsorptsioonipindade pärast eelkõige H_2PO_4^- (Stollenwerk jt, 2007; Rathi jt, 2017) ja HCO_3^- -ga (Appelo jt, 2002; Gao jt, 2020), kuid tänu HCO_3^- laialdasemale esinemisele looduses on arseni mobiilsus valdavalt kontrollitud vesinikkarbonaadi poolt. Sel põhjusel võivad vesinikkarbonaadirikaste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

Sulfiidi esinemisel lahuses ($\text{HS}^- > 3,3 \text{ mg/l}$) 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 absorptsioonipindade (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 aastaegade vaheldumisest (Duan jt, 2015), mis võib olla seotud orgaanilise aine sissekande ja seeläbi aktiveerunud raud(III)oksiidide mikroobse redutseerumisega. Selle tagajärjel vabaneb oksiididel adsorbeerunud 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 Kaadmium

Kaadmium (Cd) on bioakumuleeruv raskmetall, mis küll paljude aastate möödudes (bioloogiline poolestusaeg 10 – 30 aastat) organismist ka väljub (McMurray ja Tainer 2003). Enamasti moodustab joogiveest saadav kaadmium üldisest bioakumulatsioonist väga väikese osa ning valdav osa kaadmiumist omastatakse toiduga (Fetter jt, 2017). Kuigi mereandides ja siseelundites (nt neerud) on kaadmiumi sisaldused suured, on inimeste peamine kokkupuude kaadmiumiga siiski läbi tubaka ja/või taimse toidu (kartul, nisu, riis ja muud teraviljad), kuhu kaadmium on akumulunud fosfaatväetistest

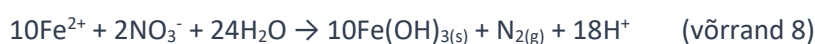
või niisutusveest (Mirlean ja Roisenberg, 2006; Bigalke jt, 2017). Kuna kaadmium esineb kaaselemendina tsingi-, plii- ja vasemaakides, kivisöes ja muudes fossiilkütustes on tervistkahjustavaid kaadmiumi sisaldusi täheldatud ka tööstuspiirkondades. Looduslikest allikastest, nt vulkaaniline tegevus, vabaneva kaadmiumi kogust peetakse antropogeense emisiooni kõrval marginaalseks (Hayes, 1997).

Kaadmium leiab kasutust pigmentides, korrosioonikaitse vahendites ja elektroonikas ning nikkel-kaadmiumpatareides ja akudes ning fosfaatväetistes ja pesuvahendites, kuhu on lisatud fosfaati kui veepehmedajat (EPA, 2005; Jarup, 2003). Pikaajase kaadmiumi üledoosiga kahjustuvad neerud (itai-itai haigus), maks, luud ja veri (EPA, 2005). Mitmed institutsioonid on klassifitseerinud kaadmiumiühendid kantserogeenseteks, kuid kõige kindlam seos kaadmiumil on tuvastatud kopsuvähiga (Jarup jt, 1998; Callender, 2014).

Looduses on kaadmium suhteliselt haruldane element (levimuselt 67.), esinedes vesilahustes valdavalt Cd^{2+} -na (Hem, 1972). Kaadium on keemiliselt väga sarnane tsingiga ning maavarades ja muudes settendites on nad tihtipeale kaaselemendid (Smolders ja Mertens, 2013). Hoolimata Cd^{2+} üsna heast lahustuvusest ei levi kaadmium madalates põhjaveekihtides väga kaugemale (teadaolevalt mitte enam kui 1000 m lähteallikast; Perlmutter jt, 1963). Sulfiidioonide juuresolekul settib kaadmium kiiresti raskesti lahustuva CdS-na või moodustab väga stabiilseid kaadmiumkarbonaate $(Ca,Cd)CO_3$ (Langmuir, 1997). Ka moodustab kaadmium püsivaid ühendeid fosfaadiga, mistõttu on ta tihtipeale soovimatu kaaselement fosfaatväetistes. Sõltuvalt fosfaatmaagi päritolust võib fosfaatväetistes sisalduv Cd ületada 200 mg/kg P_2O_5 (Grant, 2011). Sageli on veel täheldatud, et väetamine ja sellega kaasnev denitrifikatsioon võib põhjustada sulfiidmineraalides ladestunud metallide (sh kaadmiumi) vabanemise ka hapnikuvaestes põhjaveekihtides (võrrand 7; Larsen ja Postma, 1997; Böhlke, 2002).

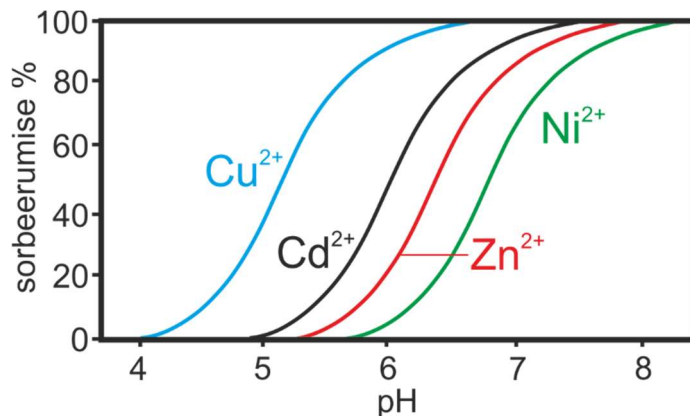


Sulfiidmineraalide puudumisel on täheldatav vastupidine efekti kuna denitrifitseerivad bakterid, võivad põhjustada raua oksüdeerumist (võrrand 8) ning tekkivad raudoksiidi $(Fe(OH)_3)$ pinnad soodustavad kaadmiumi adsorbeerumist (Rivett jt, 2008).



Kaadmiumi sorptsiooni tahketel osakestel ja setetel peetaksegi peamiseks teguriks, mis kontrollib kaadmiumi kontsentratsiooni põhjavees (Gardiner, 1974) ning üldjuhul kaadmiumi esindatus veekogude veesambas väheneb (mudaste) põhjasetete suunas (Li jt, 1984). Siiski, võrreldes teiste metallidega on kaadmium suhteliselt madala sorptsioonafiinsusega (joonis 5), kuna moodustab vees

lahustuvaid orgaanilisi ja anorgaanilisi komplekse, nt CdCl^+ , CdCl_2^0 , CdSO_4^0 , $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ja CdOH^+ , mis vähendavad kaadmiumi sorptsiooni anoksilistes ja aluselistes tingimustes (Carrillo-Gonzalez jt, 2006; Borch jt, 2010; Jorgensen jt, 2009) tagades kaadmiumil suhteliselt kõrge liikuvuse keskkonnas (Fest jt, 2005; Lynch jt, 2014). Seetõttu adsorbeerub kaadmium orgaanilisel ainel, savidele ja muudele osakestele üsna nõrgalt ning juba üsna väikesed häiringud looduses (ajutised üleujutused) võivad kaadmiumi sorptsioonipindadelt vabastada (Berkowitz jt, 2014), mistõttu levivad Cd sisaldused $> 0,5 \mu\text{g/l}$ valdavalt maapinnalähedastes oksilistes vetes (Carrillo-Gonzalez jt, 2006). Siiski on täheldatud kaadmiumi kontsentratsiooni suurenemist hapnikuvaeguse kasvuga, mis põhjustab Mn ja Fe oksiidide redutseerivat lahustumist ja nende pinnal adsorbeerunud kaadmiumi vabanemist (Hindersmann ja Mansfeldt, 2014; Li jt, 2010). Humiinhapete esinemisel on täheldatud kaadmiumi (ja ka plii ja vase) paremat seondumist raud(hüdro)oksiididega kui humiinhapete vabades süsteemides (Laxen, 1985; Farina jt, 2018; Woodward jt, 2018).



Joonis 5. pH-st sõltuv raskmetallide sorptsioon raudoksiididel

1.7 Nikkel

Nikkel levib keskkonnas laialdaselt (enamasti Ni^{2+} -na), esinedes pinnases, vees, õhus ja biosfääris nii ioonina, vees lahustuvate (nt NiCl_2 , NiSO_4 ja $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) või vees lahustumatute anorgaaniliste ühenditena (nt NiCO_3 , NiHCO_3^+ , NiS_2 , Ni_3O_4 , Ni_2O_3 , NiO_2 , HfNiO_2) kui ka orgaaniliste kompleksidena. Nikli maagistumise ilmingud on aga valdavalt seotud nikkelsulfiidide (enamasti pentlandiidiga – $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$) ja lateriitidega (Blowes jt, 2014). Tänu nikli suhteliselt heale migreerumisvõimele kipub nikkel jõudma ka jõgedesse, järvedesse ja põhjavette (Berkowitz jt, 2014). Enamasti jäävad nikli sisaldused boreaalse vöötme veekogudes $\approx 1 \mu\text{g/l}$ tasemele (Xue jt, 2001), kuid on teada juhtumeid, kus nikli reostus on ulatunud 1 mg/l -ni (Presser, 1994). Nikli mürgituse puhul kahjustuvad kopsud, maks, neerud, põrn ja aju. Ka on nikkel teada kui kantserogeen. Kõige toksilisem nikliühend on nikkelpentlandiid ($(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$).

(Callender, 2014). Samas on nikkel elusorganismidele oluline mikroelement, mis on vajalik mitmesuguste ensümaatiliste biosünteeside läbiviimiseks nii taime- kui loomariigis (Nieminen jt, 2007).

Looduslikult satub nikkel põhja- ja pinnavette kivimite ja pinnase erosiooni ja porsumise tagajärjel, atmosfäärist (valdavalt tuuleerosioon ja vulkaaniline tegevus) ning ka bioloogilisest aineringsast (Hong jt, 1994). Oluline kogus niklist satub aineringsesse ka tööstuslikest protsessidest, transpordist ja jäätmehoidlastest kuna nikkel ja tema sulamid leiavad kasutamist sõidukites, relvastuses, kõikvõimalikes masinates, tööriistades, elektriseadmetes (sh patareides; Nriagu, 1980). Nikliühendeid kasutatakse ka keemiatööstuses katalüsaatorite ja pigmentidena ning kodukeemia toodetes, mistõttu kanaliseerimata aladel võib esineda nikli reostust (Herrero jt, 2019).

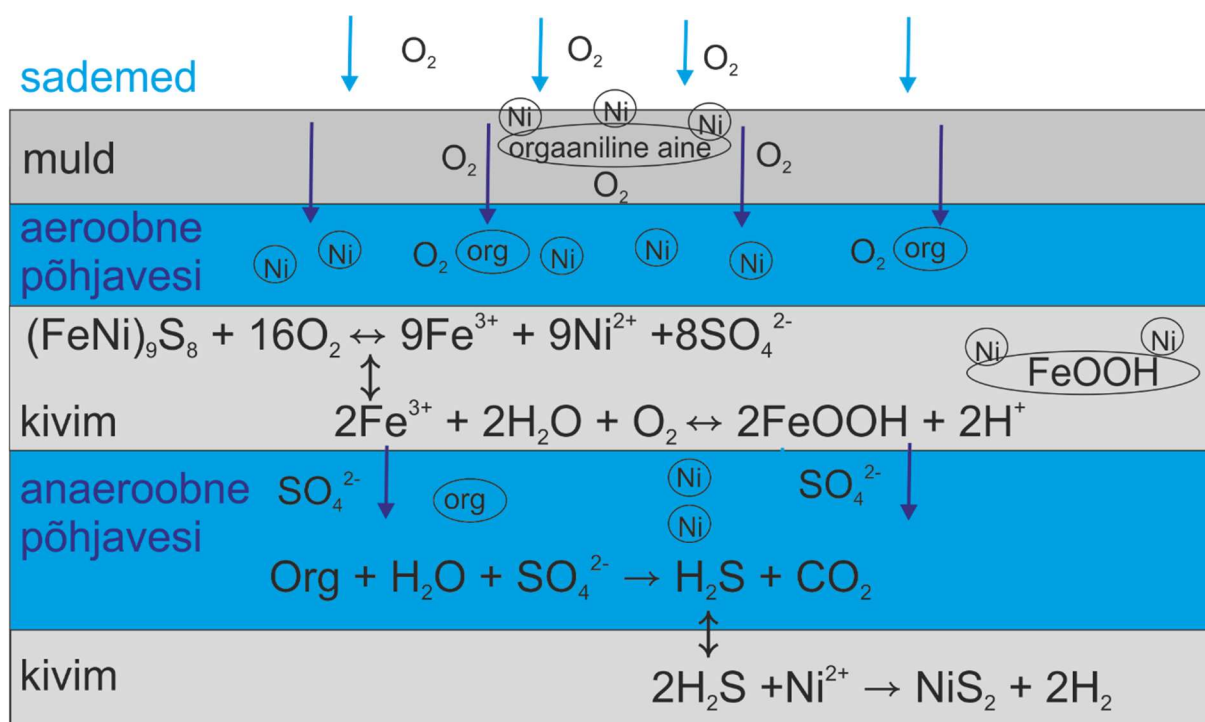
Anaeroobsetes tingimustes, mis sageli domineerivad järvede ja jõesuudmete põhjasetetes, kontrollib nikli sisaldusi sulfiidi esinemine, mis seob lahustunud nikli sulfiidmineraalidesse (Callender, 2014). Ka mööda tektoonilisi rikkeid liikuvates hüdrotermaalsetes lahustes mineraliseerub nikkel valdavalt sulfiididena (Rickard, 2014), kuigi niklimaagid sisaldavad mitmesuguseid mineraale, mille koostisse kuuluvad lisaks veel antimon ja arseen (NiSb , NiAs_2 , NiAsS ja NiSbS ; Fetter jt, 2017). Aeratsiooni tingimuste paranedes (nt kaevandustegevus) ja püriitmineraalide oksüdeerumisel kaasneb kõigi eelnimetatud elementide vabanemine vette.

Aeroobsetes neutraalsetes või nõrgalt aluselistes vesilahustes ($\text{pH} < 9$) domineerib Ni^{2+} , mis moodustab vähesel määral komplekse anioonidega ($\text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$; Morel jt, 1973). Nikli sisaldust aeroobsetes tingimustes kontrollib $\text{Ni}(\text{OH})_2$ settimine (Richter ja Theis, 1980) või kaassettimine rauaga (NiFe_2O_4 ; Hem, 1977). Lisaks kaldub nikkel settima mangaan- ($\text{pH} > 3$) ja raudoksiididel ($\text{pH} > 5,5$) ning savimineraalidel (Jenne, 1968; Richter ja Theis, 1980), mistõttu võib vooluveekogude saviheljum kanda niklit suurte vahemaade taha (Snodgrass, 1980).

Nagu enamikel raskmetallidel, on ka nikli lahustuvus happelises keskkonnas märksa parem kui neutraalses (joonis 5). Kuid madalast pH-st olulisemaks nikli käitumist kontrollivaks teguriks võib osutuda orgaanika sisaldus vees (Laxen jt, 1985), kuna nikkel moodustab nii orgaanilisi komplekse kui sorbeerub orgaanilistel kolloididel. Orgaanikarikkusega paistavad silma eelkõige troopiliste ja boreaalsete piirkondade jõed (Viers jt, 1997), kus viimastes on nikkel eelkõige seotud fulvo- ja humiinhapetega (keskmiselt 96% kuni 99%) või esineb vaba Ni^{2+} (0 – 4%; Pokrovski ja Schott, 2002; Vasyukova jt, 2012). Boreaalsetes veekogudes kaasneb kevadise lumesulaga järsk lahustunud orgaanika ja nikli sisalduse tõus. Seevastu pikkadel suvepäevadel lahustunud orgaanika sisaldus vees

väheneb tänu fotodegradatsioonile, mis mõjutab oluliselt ka nikli levikut veekogudes (Oleinikova jt, 2017).

Viimasel paaril aastakümnel on hakatud juhtima tähelepanu kliimamuutustega kaasnevale lahustunud orgaanilise aine ja toitainete taseme tõusule jahedates mageveekogudes (Prowse jt, 2006; Haldorsen jt, 2010), mis on mõjutanud ka nikli biogeokeemilist käitumist (Box jt, 2019). Eelmainitud muutusi seostatakse eelkõige arktiliste aladega (AMAP, 2017), kuid analoogsed trendid avalduvad ka boreaalsetes süsteemides, kuigi mitte nii selgelt. Lisaks põhjustab prognoositav sademete hulga suurenemine külmematel aladel ka suuremat hapniku ja orgaanilise aine sissekannet põhjavette (Prowse jt, 2006) soodustades nii metallioksiidide (nt Fe ja Mn) redutseerimist kui ka sulfiidide oksüdeerumist (joonis 6; Burton jt, 2007). Kuna need protsessid on metallide migratsioonile kriitilise tähtsusega (Lynch jt, 2014) tuleb neid arvesse võtta ka nikli keskkonnamarkide hindamisel. Kliimamuutuste mõju nikli aineringle peetakse siiski raskelt ennustatavaks kuna eksisteerib mitmeid tagasisidestusprotsesse, millest osa võivad olla seni teadmata (Gauthier, 2021). Näiteks kaasneb akumulunud orgaanilise aine intensiivsema lagunemisega ka teiste metallide vabanemine ning suureneb konkurents adsorptsioonipindadele. Ka on näidatud, et humiinainete esinemine suurendab oluliselt nikli adsorptsiooni raudoksiididele (Laxen, 1985).



Joonis 6. Nikli hüdrokeemilise aineringe skeem

1.8 Tsink

Tsink on looduses valdavalt esindatud Zn^{2+} -na, kuid tööstus toodab ka suures koguses Zn^0 . Tsink on laialt kasutatav tööstuslikes rakendustes: galvaniseerimises, metallisulamites, pigmentvärvides, põllumajandusväetistes ja pestitsiidides ning katusematerjalides. Rehvide armeeringust vabanenud tsink on aga põhjustanud suuremaid tsingi sisaldusi maanteedel ja linnaaladel (Councell jt, 2004). Pikalt on arvatud, et tsingi kahjulik keskkonnamõju võrreldes teiste raskmetallidega on vähene kuna tegemist on olulise biomikroelemendiga, mis vajalik DNA polümerisatsiooniks (Sunda, 1991) ja närvisüsteemi talitluseks (Yasui jt, 1996). Siiski on selgunud, et tsink võib omada elustikule mitmesugust toksilist mõju (Pacyna, 1996). Tsingimürgistuste (nt tsingitud anumates hoitud happeliste jookide joomine) puhul on ilmnenud palavik, iiveldus, oksendamine, kõhukrambid ja kõhulahtisus. Ägedamatel juhtudel on kaasnud ka verejooksud. Tsingi kroonilisel tarbimisel võib ilmned vasepuudus (WHO, 2003a). Kõige levinumad tsingi mineraalid on sfaleriit ja wurtsiit (ZnS ; Reimann ja de Caritat, 1998).

Tsingi esindatus looduslikes vetes sõltub pH-st (joonis 5), orgaanilise materjali sisaldusest, adsorptsioonipindade esindatusest (Adriano, 1986). Vesikeskkondades esineb tsink nii anorgaaniliste kui orgaaniliste komplekside kujul (Pokrovski ja Schott, 2002), millest viimane võib lahuses esinevast tsingist moodustada 90% (Callender, 2014). Kui happelises lahuses on esindatud SO_4^{2-} , eelistab tsink moodustada komplekse sulfaadiga. Aluselistes vesilahuses on tsink valdavalt esindatud $ZnCO_3$ ioonina või $ZnOH^-$ ja $Zn(OH)_2^0$. Kui keskkonnas esineb raudoksühüdrosiide ja vee pH on > 7 hakkab tsink sorbeeruma raudoksühüdrosiide (Hem, 1972; Reimann ja de Caritat, 1998). Eriti tõhus tsingi adsorbeerija on savimineraal montmorilloniit (Farrah ja Pickering, 1977). Ka on uuringud näidanud savihõljumi olulist osa tsingi pikamaatranspordil (Hochella jt, 2005). Redutseeruvates tingimustes, kus destabiliseeruvad mangaani- ja rauaoksiidid, vabastatakse vette ka neil adsorbeerunud tsinki (Tessier jt, 1989). Kuna redoksprotsessid on suurel määral bakterite poolt vahendatud, siis on tsingi hooajalised kõikumised veekogudes mõjutatud ka toitainete kättesaadavusest.

1.9 Vask

Vask on võrreldes teiste metallidega keemiliselt aktiivsem, esinedes valdavalt kahes vormis: Cu^+ , Cu^{2+} (vähem levinud on Cu^{3+} ja Cu^{4+}). Cu^+ on tavaline sulfiidsetes mineraalides, nagu kalkopüriit ($CuFeS_2$), kalkotsiit (Cu_2S), borniit (Cu_5FeS_4) ja enargiit (Cu_3AsS_4) ning karbonaatmineraalides nagu malahhiit ja asuriit. Cu^{2+} on enamlevinud vesilahustes (Leckie ja Davis, 1979), kus moodustab küll $< 1\%$ lahustunud

vase koguhulgast (Millero, 1975) kuna valdavalt esineb Cu^{2+} kui $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Ka võib Cu^{2+} moodustada orgaaniliste liganditega tugevaid komplekse (Leckie ja Davis, 1979).

Töösturevolutsiooni algul olid vasesaaste allikateks valdavalt sulatusahjud, mis paiskasid atmosfääri suurel hulgal vasksulfiidi. Tänapäevaks on vase peamisteks allikateks kujunenud fossiilkütuste ja jäätmete põletamine, reoveesetete, olmekompostide ja loomakasvatusejätmete ladestamine või vasesõhised fungitsiidid ja antiseptikumid (Alloway, 1995). Vasemürgitusega kaasnevad kõhuvalu, iiveldus ja oksendamine, harvem kõhulahtisus. Tavapäraselt ei ilmne pikaajalisel vase tarbimisel (kuni 10 mg/päevas) tõsisemaid tervisehäireid, organism pigem kohaneb. Küll võib avaldada vase liigtarbimine kahjulikku mõju inimestele, kes kannavad Wilsoni tõve geeni, millega võivad ilmneda ulatuslikud maksakahjustused (WHO, 2004b). Veeorganismidele on vask oluline element, kuid sisaldus >10 mg/l on elusorganismidele toksiline (Leckie ja Davis, 1979).

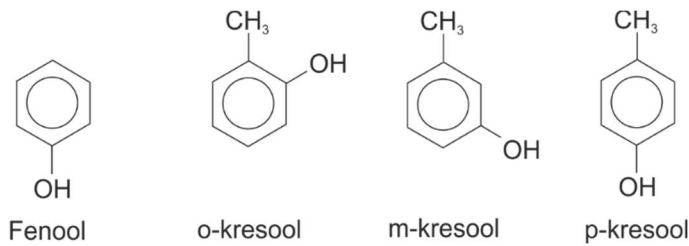
Põhjavees vask väga ei levi, kuna sulfiidide oksüdeerumisel eralduv Cu^{2+} kaldub kiiresti sorbeeruma raudoksühidroksiididel (joonis 5; Cohen ja Howell, 2014). Redutseerivates tingimustes on vase levimus veelgi väiksem, sest moodustab stabiilse vasksulfiidi (Cu_2S ; Leckie ja Nelson, 1975). Vask võib ka desorbeeruda, kui magevesi seguneb kloriidirikka veega ja moodustub vees püsiv CuCl_2^- ioon (Cohen ja Howell, 2014).

1.10 Fenoolid

1.10.1. Olemus ja omadused

Fenoolide mõistet kasutatakse keemiliste ühendite kohta, milles on aroomaatse tsükliga seotud hüdroksüülrühm (-OH). Nende lihtsaim esindaja on fenool ehk lihtfenool (joonis 7). Peale -OH rühma võivad fenoolide vesinikud olla asendatud kloriidi, nitraadi või CH_3 iooniga. Hüdroksüülrühmade arvu põhjal eristatakse ühe-, kahe- või mitmealuselisi fenooli. Fenoolide vees lahustuvus ja migreerumisvõime hüdrofääris on väga hea, kuigi ühealuselised fenoolid lahustuvad halvemini kui mitmealuselised fenoolid (tabel 1). Tänu heale lahustuvusele on fenoolid veest või niiskelt pinnaselt praktiliselt lendumatud ning nende aurustumist atmosfääri peetakse tühiseks (Lyman jt, 1990). Vesilahustes loovutavad fenoolid prootoneid ja toimivad seega kui nõrgad happed kuigi nõrgemad kui H_2CO_3 (süsihape) või H_2S (sulfiidhape ehk väävelvesinik). Mõned fenoolsed ühendid on võimelised liitma ka metallkatioone, mis suurendab nende ionisatsiooni ja seeläbi ka vees lahustuvust (EPA, 1979). Fenoolid oksüdeeruvad kergesti juba õhuhapniku toimel. Valdavalt ei toimu oksüdeerumise käigus

hapniku lisandumist, vaid vesiniku eemaldamine oksüdeerunud substraadist (dehüdrogeenimine). Tugevate oksüdeerijate toimetel (näiteks H_2O_2 – vesinikperoksiid) laguneb ka fenoolide aromaadne tuum.



Joonis 7. Näiteid fenoolide molekulide struktuurist

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

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

UV-kiirgus, mille lainepikkus on $>290 \mu\text{m}$, ei neeldu fenoolidesse ja seetõttu ei ole fenoolid otseselt mõjutatavad päikesekiirgusest (fotolüütilistest reaktsioonidest), välja arvatud väga aluselise pH juures (>10 ; Larson jt, 1989). Siiski võib fenool teiste orgaaniliste vahendajate kaasabil (näiteks riboflaviin) osaleda fotolüütilistes reaktsioonides (Larson jt, 1989; Tratnyek ja Holgne, 1991; Canonica jt, 1995). Seetõttu on fenoolide lagunemise (mineralisatsiooni) kiirustes täheldatud kuni 10 kordseid erinevusi (10 päeva asemel 100 päeva) sõltuvalt päikesekiirguse aastaajalistest variatsioonidest (Hwang jt, 1986). Tänu kiirele fotolüütilisele lagunemisele ei kujuta fenoolne saaste atmosfääris kuigi suurt probleemi, kuid on oluliseks keskkonna riskiks boreaalsetes veekogudes, kuhu ta võib akumulereuda otsese sadenemise teel.

Kuigi fenoolid on leidnud laialdast kasutamist meditsiinis desinfektsioonivahenditena, on need siiski oma olemuselt protoplasmaatilised mürgid, mis isegi madalatel kontsentratsioonidel on ühed ohtlikumad ained reovees (Manahan, 2000; Jablonska, 2012; Reinik jt, 2015). Surmav fenooli annus

võib organismi jõuda juba läbi naha imendudes. Fenooli mürgitus võib põhjustada tõsiseid seedetrakti, kesknärvisüsteemi ja neerude talitlushäireid, vereringesüsteemi puudulikkust, kopsuturset ja krampe.

1.10.2. Päritolu

1.10.2.1. Looduslikud fenoolid

Fenoolid võivad pärineda nii looduslikest kui antropogeensetest allikatest ning neid esineb looduses nii vabalt kui ka seotult (Wallace, 1996). Kuigi fenoolide leidub ka loomorganismides (adrenaliin, türosiin; Raudsepp, 1967), toodetakse enamik looduslikest fenoolidest siiski taimede ja mikroorganismide poolt. Teada on üle 8000 taimede poolt sünteesitava fenoolse struktuuri (Dai ja Mumper, 2010). Fenoolide taimse biosünteesi peamiseks eesmärgiks on muuta end toksiliseks ning vältida seeläbi ära söömist (Appel, 1993; Davidson, 1996). Ühtlasi on fenoolid tõhusad ka patogeenide vastu. Looduslike fenoolide leidub marjades, tees, õlles, oliiviõlis, šokolaadis, kakaos, kohvis, puuviljades ja puuviljapõhistes jookides (nt siider, vein ja äädikas) ning köögiviljades (Gutfinger, 1981; Campanella jt, 1993). Samuti on fenool normaalne ainevahetusjääk, mille kogus inimese uriinis võib olla kuni 40 mg/l (Tsuruta jt, 1996).

Fenoolühendeid leidub nii taimede lehtedes, juurtes kui vartes ning surnud taimeosiste lagunemisel vabanevad taimsed fenoolühendid huumuskihti (Toms ja Wood, 1970; Davidson, 1996), kust nad kantakse pindmise äravooluga lähedastesse veekogudesse (Anku jt, 2017; Davidson, 1996) ja/või põhjavette. Suure reaktsioonivõime tõttu on vees lahustuvatel fenoolühenditel kalduvus reageerida teiste vee keskkonnas levivate anorgaaniliste ja orgaaniliste komponentidega ning muunduda fenoolidest veelgi mürgisemateks ühenditeks, näiteks alküülfenoolideks (Saure jt, 1996; Kohler jt, 2008, Kulkarni ja Kaware, 2013).

Fenoolide väljakanne huumuskihist on kõige tüüpilisem boreaalsetes metsades, kus domineerib mänd, mille varis on rikas fenoolide ja fulvohapete poolest (Schlesinger, 1997; Raymond jt, 2007). Ka pajukoor, tamme varis ja sõnajalgtaimed sisaldavad märkimisväärses koguses fenoolide (Davidson, 1996). Fenoolide sisalduste suurenemist boreaalsetes jõgedes on täheldatud eelkõige kevadel, mil hinnanguliselt registreeritakse 75% fenoolühendite aastasest läbivoolust (Amon jt, 2012; Malik ja Gleixner, 2013). Looduslike vete fenooli sisalduseks on hinnatud 0,01 – 2,0 µg/l (Ałowicz ja Duda, 2004), millest kõrgemate sisalduste puhul võib eeldada inimtekkelist reostust. Oluliseks fenoolide tõusu põhjuseks veekogudes võivad olla ka metsapõlengud (Tsuruta jt, 1996; Stottmeister jt, 2010).

1.10.2.2. Inimtekkelised fenoolid

Fenoolseid struktuure leidub peale puidu ja turba ka kivisöes ja põlevkivis. Nende materjalide utmisel (kuumutamisel kõrgetel temperatuuridel O₂ vabas keskkonnas) vabaneb või tekib mitmesuguseid fenoolseid (Raudsepp, 1967), kusjuures fenoolid võivad tekkida/vabaneda juba 200 °C juures (Douglas, 1972). Tehislikke fenoolseid võib saada ka klorobenseeni ja naatriumhüdroksiidi reageerimisel, tolueni oksüdeerimisel või sünteesimisel benseenist (Raudsepp, 1967). Võimalikud fenooli allikad ja nende sisaldused on esitatud tabelis 2.

Tabel 2. Erinevad fenooli allikad ja nende sisaldus

| Fenooli allikas | Sisaldus | Viide |
|--------------------------------------|-----------------|----------------------|
| Heitkogus küttepuudes | 150 – 250 mg/kg | McDonald jt, 2000 |
| Grillvorst | 7 µg/kg | EPA, 1980 |
| Sealihas | 28,6 µg/kg | EPA, 1980 |
| Suitsuliha väliskihist | 37 – 70 mg/kg | EPA, 1980 |
| Ühe sigari põletamisel | 0,03 – 0,4 mg | IARC, 1986 |
| Söökaevanduste kuivendusvetes | 10 mg/l | Allardice jt, 2004 |
| Bensiinitöötlemisettevõtete reovetes | 40 mg/l | Bruce jt, 1987 |
| Hollandi linnastute pinnavees | 2,6 – 5,6 µg/l | Levsen jt, 1993 |
| Portlandi sademetes | > 0,28 µg/l | Leuenberger jt, 1985 |
| Šveitsis sademetes | 5 – 8 µg/l | Hart jt, 1993 |
| Hannoveri sademetes | 1,3 – 15,4 µg/l | Levsen jt, 1990 |
| Vogesides sademetes | 1,58 µg/l | Levsen jt, 1993 |

Fenoolid leiavad kasutust erinevates tööstusharudes, sealhulgas keemiatööstuses – alküülfenoolide, kresoolide, ksüleenoolide, fenoolvaikude, aniliini ja muude ühendite tootmisel, õli ja söe töötlemisel ning metallurgias. Fenoolseid kasutatakse laialdaselt ka desinfitseerimisvahendina meditsiinis, antiseptikuna puidutööstuses (Abira jt, 2005) ja pestitsiididena põllumajanduses (Stottmeister jt, 2010). Lisaks leiavad fenoolid kasutamist lõhkeainete, värvainete ja tekstiilide tootmisel ning tselluloosi- ja paberivabrikutes (Michałowicz ja Duda, 2006). Fenooli antropogeenseteks allikateks on ka sõidukite heitgaasid, (puu)küttekolded ja muud põlemisprotsesside jäägid, mis eralduvad atmosfääri ja kantakse sademetega taas maapinnale ja veekogudesse (Anku jt, 2017). Fenoolseid leidub ka majapidamistoodetes, näiteks seepides, mänguasjades, värvides, lakkides, parfüümides ja lakiemaldites. Seetõttu on fenoolseid leitud nii kodumajapidamiste reo- (Anku jt, 2017) ja ka prügilate nõrgvetest (Kurata jt, 2008). Fenoolseid võib tekkida ka atmosfääris benseenist ultraviolettkiirguse toimel (Tsuruta jt, 1996). Inimesed, kes puutuvad tihedalt kokku tugevalt reostunud tööstuspiirkondade õhuga või kasutavad sageli suure fenoolisisaldusega suitsutatud toitu, võivad omastada 2 kuni 4 mg fenoolseid päevas (Michałowicz ja Duda, 2006).

1.10.3. Fenoolide akumulatsioon ja püsivus looduslikes kooslustes

Tänu oma toksilisusele on fenoolid biolagunemisele vastupidavad (Gallard ja von Gunten, 2002; Benner ja Kaiser, 2011) ja ainult teatud heterotroofsed mikroorganismid (Fenner jt, 2005a) ja spetsialiseerunud seened on võimelised neid lagundama (Fioretto jt, 2000; Mutabaruka jt, 2007; Sinsabaugh, 2010). Sellest hoolimata ei ole fenoolid looduslikes kooslustes kuigi püsivad (keskmiselt 2 – 5 päeva; Baker ja Mayfield, 1980). Jõevees on fenoolide mineraliseerumise aega hinnatud 2 päevale 20 °C juures ja 4 päevale 4 °C juures (Ludzack ja Ettinger, 1960), järvedes vähem kui ühele ööpäevale (Rubin ja Alexander, 1983). Kõrgetel kontsentratsioonidel (100 – 1000 mg/l) võib fenooli lagunemine kesta aga märksa pikemalt, 10 – 100 päeva, kuna nende toksilisus hakkab oluliselt pärssima neid lagundavate organismide elutegevust (Bruce jt, 1987; Wetzel, 1992; Tsuneda jt, 2001).

Üldjuhul mikroorganismid lagundavad fenoolid täielikult või sünteesitakse neist lahustumatud ja püsivad humiinained (Schmidt, 1998). Viimasel juhul on juhtivaks protsessiks ensüümide vahendatud fenooloksüdaas, mis katalüüsib fenoolide oksüdeerumist vaba õhuhapniku juuresolekul kinoonideks, mis võivad hiljem kombineeruda veelgi keerulisemateks ja püsivamateks humiinhapeteks (Dec jt, 2003; Nannipieri jt, 2002). On täheldatud fenoolide lagunemist anaeroobsetes tingimustes läbi redoksreaktsioonide, kus vahendajateks on NO_3^- (Nielsen jt, 1995), Fe^{3+} , Mn (Nielsen jt, 1995; King jt, 1999; van Bodegom jt, 2005), SO_4^{2-} (Spence jt, 2001) või läbi fermentatsiooni (Nielsen jt, 1995; King jt, 1999), kuid ka neis reaktsioonides on bakteritel oluline katalüüseriv mõju (Franchi jt, 2018).

Esineb tugev negatiivne seos fenoolide oksüdatsioon taseme ja pinnase niiskuse vahel, nii turbaaladel kui metsades (Laiho, 2006; Minick jt, 2019). Ühelt poolt on tegemist sekundaarse seosega, sest mikroorganismid, mis lagundavad fenoolühendeid on kõige tõhusamad aeroobsetes ehk madala veetasemega tingimustes (Freeman jt, 1998, 2001; Fenner jt, 2011a). Nii ongi fenoolide akumulatsioon märgaladel (soodes) põhjendatud niisketest tingimustest põhjustatud O_2 defitsiidiga (Freeman jt, 2004). Samas leidub kirjanduses mitmeid vastuolulisi seoseid fenoolide lagunemise kiiruse ja pinnase veesisalduse vahel (Fenner jt, 2005a; Toberman jt 2008a; Freeman jt, 1996). Toberman jt, (2008b) oletab, et fenooloksüdaasil võib olla mingi optimaalne pinnase niiskuse sisaldus, millest madalamal tasemel hakkab veepuudus pärssima bakterite ensümaatilist aktiivsust. Lisaks on Huang (1990) ja Pind jt (1994) näidanud, et üleujutatud anaeroobsetes tingimustes ei pruugigi fenoolühendite sisaldus kõrgeks kujuneda, sest vee äravool soodustab fenoolide väljakannet. Seda nähtust on eelkõige täheldatud kuivendatud turbaaladel (Fenner jt, 2011b), mille lähistel on jõgedes kevad- ja suveperioodil leitud looduslikele pinnastele omaste ligniinfenoolide sisalduste suurenemist (Amon jt, 2012). Ka on paljud uuringud leidnud, et fenooli biodegradatsioon happelises pinnases on märksa aeglasem kui aluselises (Toberman jt, 2008a; 2010; Sinsabaugh, 2010). Põhjuseks võib olla fenoolide

kalduvus pH tõustes eraldada prootoneid, mis suurendab nende lahustuvust ja reaktsioonivõimet (Sinsabaugh, 2010). Keskkonna pH langust seostatakse tavaliselt küll vee defitsiidiga, kas põua või kuivendustegevuse tulemina (Xiang jt, 2013), kuid boreaalsetel turbaaladel kaasneb kuivendustegevusega pigem pH tõus (Fenner jt, 2011a). Ilmselt on see ka põhjuseks, miks samast piirkonnast, kuid erinevatest ökosüsteemidest (metsakõdu versus kuivendatud soo) on saadud väga erinevaid fenoolide sissekande koguseid (Straková jt, 2011; Toberman jt, 2010).

Mitmed uuringud on siiski näidanud, et fenoolide biodegradatsiooni kiirus on eelkõige sõltuv pinnase vegetatiivsest aktiivsusest (Stottmeister jt, 2003; Chen jt, 2012). Taimed vabastavad oma juurte kaudu orgaanilisi ühendeid, pakkudes sellega anaeroobsetele mikroobidele täiendavaid elektrondooneid (Stottmeister jt, 2003; Chen jt, 2012). Lisaks pakub taimejuurestik mikroobidele stabiilset substraati, kus saab välja areneda ulatusliku biokile, mis lagundab erinevaid saasteaineid (Stottmeister jt, 2003; Vymazal, 2007). Seega võib monokultuursetes ökosüsteemides kaasnedu fenoolühendite (nt taimekaitsevahendid) ulatuslikum leostumine ja levik pinnavees.

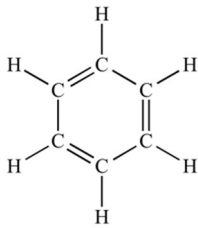
Viimastel aastakümnetel on hakatud üheks oluliseks fenoolide akumulatsiooni mõjutavaks teguriks pidama õhutemperatuuri kuna kõrgemad temperatuurid stimuleerivad mikroobide ja ensüümide aktiivsust ja erinevate orgaaniliste ühendite lagunemist (Kadlec ja Reddy, 2000; Kadlec ja Wallace, 2009; Stefanakis jt, 2014). Mikroobne ensümaatiline aktiivsus on fenoolühendite lagundamiseks hädavajalik, eriti kõrgematel laiuskraadidel või setetes, kus fenoolide lagundav päikesevalgus on piiratud (Freeman jt, 2001, 2004; Fenner jt, 2005b). Laborikatsed näitasid, et temperatuuri tõus 10 °C võrra aktiveeris fenoolide lagunemist 36%, millega kaasnes lahustunud orgaanilise materjali 33% ja fenoolsete ühendite 72% sisalduse kasv nõrgvees (Freeman jt, 2001). Ka Pärn ja Mander (2012) näitab orgaaniliste süsinikuühendite kontsentratsioon ühtlast kasvu viies Põhja-Eesti vooluveekogus ajavahemikul 1992 – 2007.

1.11. Benseen

Benseen on vedel, hästi lenduv, magusa lõhnaga, toksiline aromaadne süsivesinik (joonis 8), molekulvalemiga C_6H_6 . Benseen on veest kergem ($\rho=0,88 \text{ g/cm}^3$) ja vaid vähesel määral vees lahustuv (1,8 g/l 20 °C; PubChem, 2018).

Benseen võib tekkida nii looduslikes protsessides kui ka inimtegevuse tagajärjel. Peamisteks inimtekkelisteks allikateks on kütuste mittetäielik põlemine ja naftasaaduste töötlemine (Sihtmäe ja Juganson,

2017). Ka jäätmete lahtine põletamine on üheks benseeni allikaks. Looduslikest allikatest (vulkaanid, metsatulekahjud) eralduva benseeni osatähtsus võrreldes inimtekkelistega on väike (SEPA, 2017).



Joonis 8. Benseeni struktuur

Benseen leiab kasutust mootorikütuste koostises (bensiniis kuni 1%, kuid põllumajanduses kasutavas kütuses ka kuni 5%), lahustina rasvades, vahades, vaikudes, õlides, värvides, plastides ja kummides. Laialdast kasutust leiab benseen ka pesuvahendite, lõhkeainete, farmaatsiatoodete ning värvainete tootmisel (EPA, 2016) ja vähemal määral puidutööstuses immutuskemikaalides ja taimekaitsevahendites lahustina. Benseeni kasutatakse ka vaheainena teiste kemikaalide tootmisel, näiteks kumeen (vajalik fenooli ja atsetooni tootmiseks) ja tsükloheksaan (ATSDR, 2007a). Sigareti põlemisest eraldub keskmiselt 0,33 mg benseeni (Wang jt, 2012).

Pinnasesse või veekogudesse sattumisel benseen ei sorbeeru setetele ja tahketele osakestele, vaid kaldub pigem lenduma atmosfääri. Hinnanguline lenduvuse aeg voolu- ja seisuveekogudelt on vastavalt 2,7 tundi ja 3,5 päeva (PubChem, 2018). On mudeldatud, et ligikaudu kaks kolmandikku pinnasesse sattunud benseenist lendub atmosfääri ning kolmandik leostub põhjavette (ATSDR, 2007a). Kuna benseen on vees vähesel määral lahustuv, võib see sademetega taas kanduda atmosfäärist pinnasesse, kus aurustub tagasi atmosfääri. Kuigi benseen ei fotolüüsu (ATSDR, 2007a), on hinnatud benseeni poolestusajaks atmosfääris paar tundi kuni viis päeva (WHO, 2003b), kuna reageerib hüdroksüülradikaalidega. Seetõttu ei oma benseen olulist osatähtsust saasteainete kaugkandel (ATSDR, 2007a).

Pinnases ja vees toimub benseeni lagunemine aeglasemalt kui atmosfääris ning valdavalt mikrobioloogiliselt aerobsetes tingimustes (poolestusajaga paarist päevast kuni nädalani; WHO, 2003b). Benseen ei biodegradeeru anaerobsetes tingimustes kuigi hästi ning kuluda võib kuni 120 nädalat enne kui toimub lagunemine (ATSDR, 2007b). Küll aga laguneb benseen kiiremini kui keskkonnas esineb ka teisigi aromaatsid süsivesinikke. Benseeni bioakumuleerumine vee-elustikus on väga piiratud, küll aga võivad benseeni endasse akumuleerida erinevad taimed (ATSDR, 2007a).

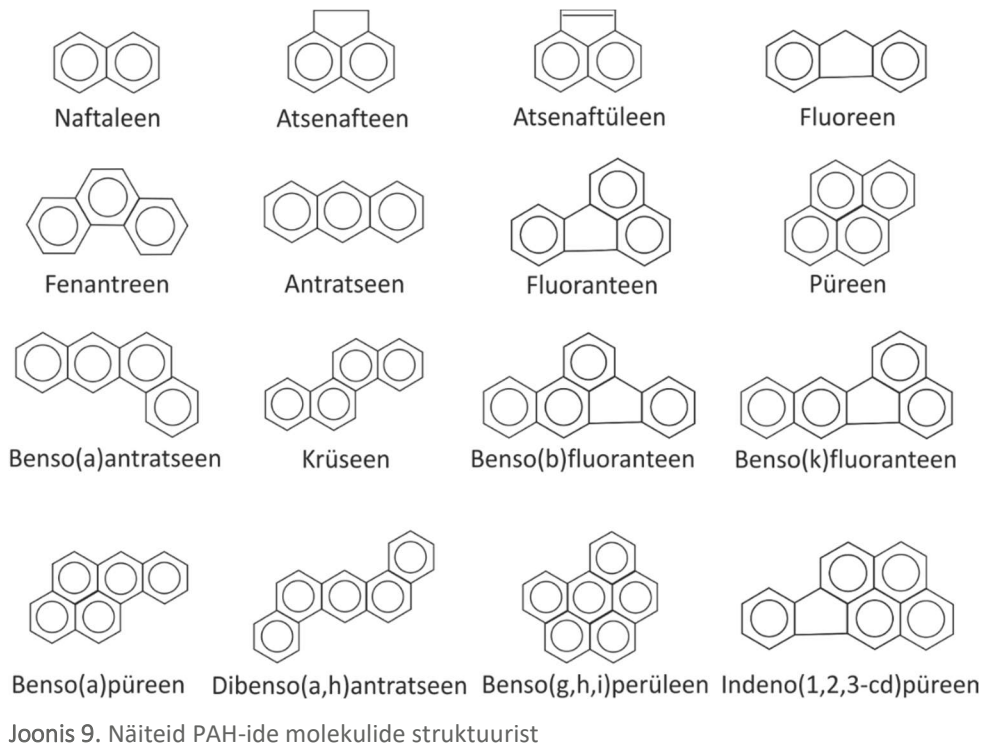
Eestis elektrienergia ja põlevkiviõli tootmisega seotud tuhaladestute tuhas on benseeni keskmiseks sisalduseks kuivaines hinnatud 0,07 mg/kg ning poolkoksis 0,05 – 0,87 mg/kg (n=3; Sikk ja Rebane,

2017). Ilmselt ka sel põhjusel on suuremaid benseeni sisaldusi ($>1 \mu\text{g/l}$) valdavalt leitud põlevkivitööstuse piirkonna jõgedes (Erra, Purtse, Kohtla), samas projekti BaltActHazi raames leiti benseeni ka Pühajõest ($13,3 \mu\text{g/l}$), Kunda jõest ($19,7 \mu\text{g/l}$) ja Mustajõest ($0,76 \mu\text{g/l}$; Laht jt, 2018).

1.12. Polütsükliilised aromaatsed süsivesinikud (PAH)

Polütsükliilised aromaatsed süsivesinikud ehk polüaromaatsed süsivesinikud (*PAH-polycyclic aromatic hydrocarbons*) on orgaanilised ühendid, mis sisaldavad üksteisega liitunud benseenituumi, kuid ei sisalda heteroatomeid ega ka asendusrühmi. PAH-ide hulka kuulub üle saja ühendi, mis kõik erinevad üksteisest benseenituumade arvu ja asetuse poolest molekulis (joonis 9; Fetter jt, 2017; Zhao jt, 2020). PAH-ile on omistatud mutageenset (Villalobos-Pietrini jt, 2007), kantserogeenset (IARC, 1983, 1985, 2010, 2012) ja neurotoksilist mõju (Jedrychowski jt, 2015; USEPA, 1993). Teadaolevalt on elusorganismidele kõige toksilisemad järgmised 16 PAH-i: atsenaftüleen; atsenafteen; antratseen; benzo(a)antratseen; benzo(a)püreen; benzo(b)fluoranteen; benzo(k)fluoranteen; krüseen; benzo(g,h,i)perüleen; dibenso(a,h)antratseen; fluorantseen; fluoreen; indeno(1,2,3-cd)püreen; naftaleen; fenantreen ja püreen. Madalama molaarmassiga PAH-e (koosnevad kahest-kolmest benseenituumast ja molaarmass jääb vahemikku $128,16 - 300,36 \text{ g/mol}$) peetakse organismidele akuutselt toksilisteks, kuid pole leitud, et nad oleksid kantserogeenid. Seevastu raskema molaarmassiga PAH-id, on organismidele küll vähem mürgised, kuid on kindlaks tehtud, et nad tekitavad geneetilisi mutatsioone ja väärarenguid (Eisler, 1987).

PAH-id tekivad küllastunud süsivesinikest mittetäielikul oksüdeerumisel (nt põlemisel hapnikuvaestes tingimustes). PAH-i ühendite alusmaterjaliks võivad olla väga madala molaarmassiga süsivesinikud (sealhulgas isegi metaan) kui kõrgel temperatuuril ($T > 500 \text{ °C}$) süsinik-vesinik ja süsinik-süsinik sidemed lagunevad ning moodustuvad vabad radikaalid. Enamasti tekivad PAH-id kõrgemate alkaanide (leidub kütustes ja taimses materjalis) pürolüüsil ja orgaaniliste ühendite krakkimisel (Manahan, 2000). PAH-id võivad pärineda nii looduslikust kui ka inimtekkelisest 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 diageneesil (temperatuuril $100 - 150 \text{ °C}$, Ravindra jt, 2008; Zhang ja Tao, 2009). Inimtekkelisteks allikateks on peamiselt fossiilsete kütuste ja biomassi mittetäielik põletamine ning fossiilkütuste lendumine või leke (Xing jt, 2016). PAH-id võivad sattuda toitu ka selle valmistamisel (grillimisel, praadimisel, suitsutamisel, küpsetamisel; Eisler, 1987).



PAH-i reostus levib peamiselt tiheasustuse, tööstuse ning intensiivse põllumajandusega piirkondades. Atmosfääris on registreeritud PAH-i ühendite sisalduseks kuni $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 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 akumulereuda 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 (humiinhapped) või setetele ning jäävad enamasti seotuks tahkete osakestega (Roskam ja Comans, 2009). PAH-ide lahustuvus sõltub temperatuurist, pH-st, vee soolsusest ja lahustunud orgaanilise süsiniku kogusest (Harvey, 1998; Pierzynski jt, 2005). Reeglina PAH-ide molaarmassi suurenedes väheneb nende vees lahustuvus ja vastupanuvõime redutseerumise ja oksüdeerumise suhtes (tabel 3).

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). Suuremad NO_3^- kontsentratsioonid ja väiksemad 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 olid PAH-ide sisaldused põhjavees märgatavalt langenud juba 1000 m kaugusel reostusallikast (*ibid*).

Tabel 3. Uuringus käsitletud PAH-ide füüsikalised omadused (Eberhardt ja Grathwohl, 2002)

| PAH-i ühendid | | Molaarmass | Tihedus (25 °C) | Lahustuvus (25 °C) |
|------------------------|-------------------------|------------|-------------------|--------------------|
| Eesti | Inglise | g/mol | g/cm ³ | mg/l |
| Naftaleen | Naphthalene | 128,171 | 1,025 (20 °C) | 31,6 |
| Atsenaftüleen | Acenaphthylene | 152,200 | 0,899 | 16,1 |
| Atsenafteen | Acenaphthene | 154,210 | 1,024 | 3,8 |
| Fluoreen | Fluorene | 166,223 | 1,203 (0 °C) | 1,690 |
| Antratseen | Anthracene | 178,230 | 1,280 | 0,044 |
| Fenantreen | Phenanthrene | 178,280 | 1,179 | 1,150 |
| Püreen | Pyrene | 202,256 | 1,271 (23 °C) | 0,135 |
| Fluoranteen | Fluoranthene | 202,260 | 1,252 (0 °C) | 0,275 |
| Krüseen | Chrysene | 228,294 | 1,30 | 0,002 |
| Benso(a)antratseen | Benz(a)anthracene | 228,294 | 1,274 | 0,0094 |
| Benso(a)püreen; | Benzo(a)pyrene | 252,316 | 1,240 | 0,00162 |
| Benso(b)fluoranteen | Benzo(b)fluoranthene | 252,316 | 1,286 | 0,0012 |
| Benso(k)fluoranteen | Benzo(k)fluoranthene | 252,316 | 1,286 | 0,0008 |
| Benso(g,h,i)perüleen | Benzo(g,h,i)perylene | 276,331 | 1,378 | 0,00026 |
| Indeno(1,2,3-cd)püreen | Indeno(1,2,3-c,d)pyrene | 276,331 | 1,379 | 0,00019 |
| Dibenso(a,h)antratseen | Dibenz(a,h)anthracene | 278,350 | 1,232 | 0,0006 |

1.13 Naftasaadused

Süsivesinikud C₁₀-C₄₀ ehk naftasaadused võivad sattuda keskkonda kütuse reostusena avariide tagajärjel, kütuseterminalide ja bensiinijaamade maa-alustest reservuaaridest. Naftasaaduste all mõistetakse üldisemalt süsivesinikke, mis kuuluvad toorõli (nafta) ja sellest saadud produktide – bensiini, petrooleumi, diiselmootori, kerge kütteõli ja raske kütteõli ning määrdeõli koostisesse.

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

- **Gaasifraktsioon** (keemispunkt kuni 20 °C) sisaldab hargnemata ja hargnenud ahelaga süsivesinikke C₁-C₄. Maagaas koosneb põhiliselt metaanist ja etaanist, vedelgaas ehk balloonigaas (veeldatud naftagaas) aga propaanist ja butaanist.

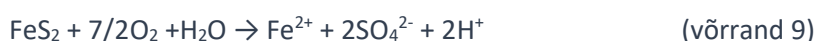
- **Petrooleeter** (keemispriid 30 – 60 °C) sisaldab süsivesinikke C₅–C₆.
- **Bensiin** (keemispriid 60 – 180 °C) sisaldab süsivesinikke C₆–C₁₀. Bensiinis on avastatud üle saja erineva ühendi, mille hulka kuuluvad hargnemata ja hargnenud ahelaga alkaanid, tsükloalkanid ja alküülenseenid (areenid).
- **Petrooleum** (keemispriid 180 – 300 °C) sisaldab süsivesinikke C₁₁ ja C₁₂. Kasutatakse suurel hulgal reaktiivmootorite kütusena.
- **Kerge kütteõli** ehk kerge diiselkütus (keemispriid 250 – 350 °C) sisaldab süsivesinikke C₁₃–C₁₇. Sellest fraktsioonist läheb osa diislikütuseks, osa aga krakitakse väiksema molaarmassiga alkaanideks ja alkeenideks.
- **Raske kütteõli** ja määrideõli kerge destillaat (keemispriid 300 – 370 °C) koosnevad süsivesinikest C₂₆–C₃₈. Määrideõlide destillaatidest on tuntuim vaseliin. Destillatsioonijääki nimetatakse tavaliselt asfaldiks.

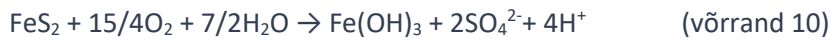
Mitmesuguste süsivesinike kõrval leidub naftas hapniku-, väävli- ja lämmastikuühendeid, mille kogusisaldus võib ulatuda mõne protsendini.

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

1.14. Sulfaatiooni hüdrogeokeemia

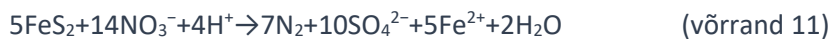
Maailmas peetakse suurimaks kaevanduste keskkonnaprobleemiks, põhjaveetasemete alandamise kõrval püriidi oksüdatsiooni, mis põhjustab happeliste kaevandusvete teket, mille tagajärjel võivad keskkonda vabaneda mitmed toksilised elemendid, näiteks arseen (Appelo ja Postma, 2005). Püriit (FeS₂) on üks enimlevinumaid sulfiidseid mineraale, mida sisaldavad paljud settekivimid, Eestis näiteks lubjakivi, dolomiit, põlevkivid, argiliit ja fosforiit. Püriidi oksüdatsiooni ulatust kontrollivad hapniku ja vee ligipääs sulfiidmineraalile (Marandi jt, 2019). Maapõues, allpool põhjaveetaset, kus õhuhapnikul ligipääsu pole, oleneb püriidi oksüdeerumine vees lahustunud hapniku sisaldusest, mis seab piirangud oksüdatsiooniprotsessidele. Samas kokkupuude vaid atmosfäärses hapnikuga ei põhjusta märkimisväärset püriidi oksüdeerumist – intensiivseks püriidi oksüdatsiooniks on vajalik ka vaba vee kättesaadavus (võrrand 9 või 10).



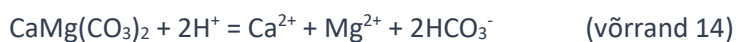


Püriidi oksüdeerumise kiirust mõjutavad keskkonna pH ja mikrobioloogiline aktiivsus. Bakteriaalne aktiivsus võib oluliselt kiirendada oksüdatiivseid protsesse võrreldes puhtalt anorgaanilises keskkonnas toimuvate geokeemiliste protsessidega (Pisapia jt, 2007). Püriidi oksüdeerumise ulatus on kontrollitud ka kivimi eripinnaga ehk mida murenenum on kivim, seda rohkem puutub kivimis olev püriit kokku vee ja hapnikuga ning seda ulatuslikum on oksüdeerumise protsess (Heidel jt, 2009). Püriidi oksüdeerumise lõpp-produktideks on Fe^{2+} , SO_4^{2-} ja vabad prootonid. Just viimased on suurim püriidi oksüdeerumise kaasnev probleem, sest alandab keskkonna pH-d, mis omakorda suurendab raskmetallide lahustuvust.

Nii laborieksperimendid kui vaatlusandmed looduses on näidanud, et püriidi oksüdatsioon võib toimuda ka redokstundlike elementide nagu NO_3^- (võrrand 11) ja Fe^{3+} (võrrand 12) vahendusel (Bottrell ja Tranter, 2002). Redoksreaktsioonidele on iseloomulik kulgemine kindlas järjekorras, sõltuvalt reaktsiooni termodünaamikast.



Eesti põlevkivikaevandustes happeliste kaevandusvetega probleeme ei ole, kuna püriidi lahustumisel tekkinud happeline kaevandusvesi neutraaliseeritakse põlevkiviga vaheldumisi settinud karbonaatkivimite poolt (Erg, 2005). Happelise reaktsiooni neutraliseerimine võib toimuda nii kaltsiidi (võrrand 13) kui dolomiidi lahustumisel (võrrand 14).



Seetõttu on põlevkivikaevanduste veed Eestis sulfaadirikkad ning suure karedusega, kuid neutraalse või nõrgalt aluselise pH-ga. Püriidi oksüdatsioonist vabanenud sulfaatioonid reageerivad üleküllastumise korral vabade Ca^{2+} ioonidega, mis põhjustab kipsistumist (võrrand 15) ning vähendab vees sisalduva sulfaadi hulka.

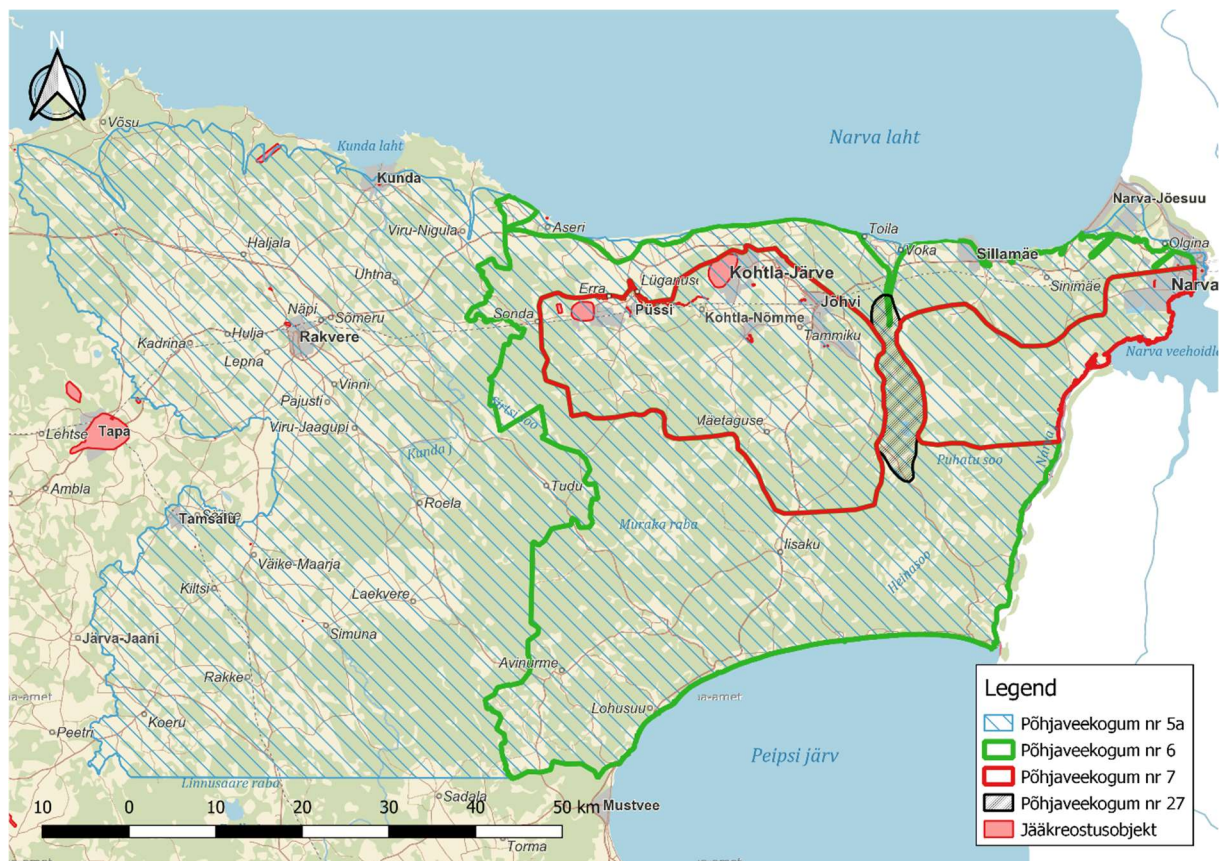


2. Uuringu ala ja objektide ülevaade

2.1 Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogum

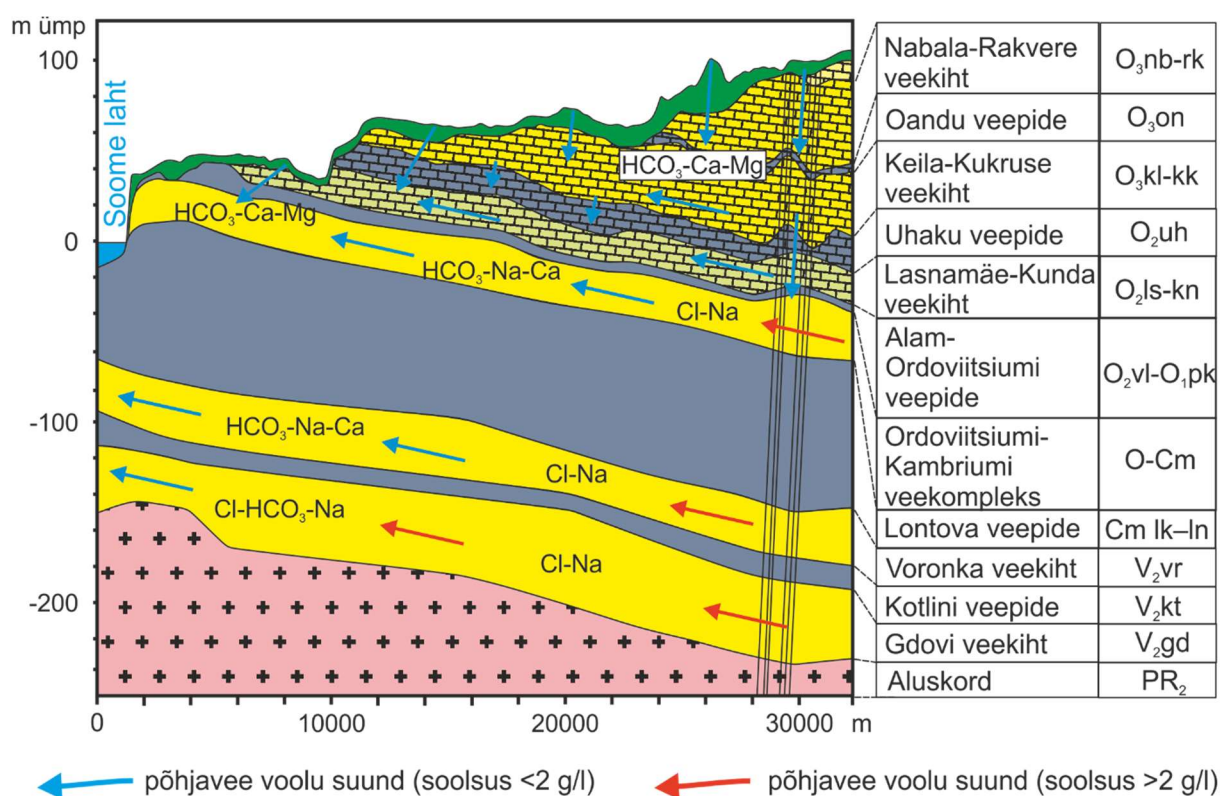
2.1.1 Hüdrogeoloogiline kirjeldus

Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogum nr 7 ja Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogum nr 6 on moodustatud Ordoviitsiumi põhjaveekompleksi veekihtidest, seega hüdrogeoloogiliselt on tegemist terviksüsteemiga ning seetõttu leiavad aruandes ühtset käsitlemist. Administratiivselt paiknevad põhjaveekogumid pea tervenisti Ida-Viru maakonnas (joonis 10). Põhjaveekogumi nr 7 piirid on määratletud põlevkivikaevandamise ja -tööstuse tegevuspiirkonnaga, kus tuleb arvestada kaevanduste, karjääride, keemia- ning energeetikatööstuse ettevõtete ning nende jäätmeladestuste mõjuga põhjaveele. Seda ala ümbritseb põhjaveekogum nr 6, mille välispiir on määratletud Ordoviitsiumi veekihi avamusala, administratiivsete ja riiklike piiridega.



Joonis 10. Ordoviitsiumi põhjaveekogumite nr 6 ja 7, Ordoviitsiumi-Kambriumi põhjaveekogumi nr 5a ning Kvaternaari Vasavere põhjaveekogumi nr 27 asukoht ja piirid

Ordoviitsiumi põhjaveekogumite nr 6 ja 7 paksused suurenevad lõuna suunas 8 – 10 m Põhja-Eesti klindil kuni 80 – 90 meetrini Peipsi järve põhjakaldal (joonis 11). Põhjaveekogumite vettandvateks kivimiteks on karbonaatkivimid, Kunda lademest kuni Porkuni lademeni, mis on kohati tugevasti karstunud ja lõhelised (eriti 20 m paksune maapinnalähedane osa). Vesi saab liikuda valdavalt vettandvate kivimite lõhedes ja karstivormides, mille pindalaline ja vertikaalne levik on ebaühtlane (Hang jt, 2012). Lisaks kuuluvad kogumi koosseisu ka karbonaatkivimitel lasuvad Kvaternaari põhjaveekihtid, v.a Vasavere ürgoru kvaternaarisetetes leviv põhjavesi, kuhu on moodustatud Kvaternaari Vasavere põhjaveekogum nr 27 (joonis 10).



Joonis 11. Kirde-Eesti hüdroteoloogilise läbilõike skeem (Nurk, 2019 järgi)

Kirde-Eestis paiknevad Ordoviitsiumi põhjaveekogumid on hästi uuritud ning neis eristatakse järgmisi hüdroteoloogilisi üksusi. Nabala-Rakvere põhjaveekiht (O₃nb-rk), mis esineb Nabala ja Rakvere lademete lõhelistes, kavernoossetes, kohati dolomiidistunud ja karstunud lubjakivides (joonis 11). Selle veekihi lamamiks on Oandu lademe savikas lubjakivi ja mergel (O₃on), mis toimib kui veepide. Maapinnalt järgmine Keila-Kukuruse põhjaveekiht (O₃kl-kk) esineb Keila, Haljala ja Kukuruse lademete lõhelistes ja kohati kavernoossetes dolomiidistunud lubjakivides. Keila-Kukuruse veekihi lamavaks veepidemeks on Uhaku lademe savikas ja tihed lubjakivi (O₂uh). Uhaku veepideme lamamiks on omakorda Lasnamäe-Kunda põhjaveekiht (O₂ls-kn), mis esineb Lasnamäe, Aseri ja Kunda lademete lubjakivides ja dolomiitides (Savitski, 2000). Ordoviitsiumi põhjaveekogumite nr 6 ja 7 lamavaks

veepidemeks on Ordoviitsiumi regionaalne veepide (O₂vl-O₁pk), mis algab Volhvovi lademest ja ulatub Pakerordi lademe ülemisse ossa, esindatud on argilliit, savi, glaukoniitliivakivi ja savikate vahekihtidega glaukoniitlubjakivi (Perens jt, 2012).

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

Põhjaveekogumite nr 6 ja 7 karbonaatkivimite veejuhtivus on võrdlemisi muutlik ja oleneb suuresti veekihi lasumissügavusest. Ülemises, kuni 20 m paksuses osas on filtratsioonikoefitsient 5 – 80 m/ööp, sügavusvahemikus 20 – 50 m 3 – 6 m/ööp ning sügavamal kui 50 m 0,1 – 3 m/ööp (Perens ja Vallner, 1997; Savitski jt, 2000; Perens jt, 2012). Kihtidevahelise, transversaalse põhjavee liikumise kiiruseks on hinnatud 0,001 – 1 m/ööp. Kaevandatavates piirkondades on nii vettandvate kui pidavate kivimite füüsikalised omadused märkimisväärselt muutunud. Suurenenud on kivimite üldine poorsus ja muutunud on maapinna mikroreljeef, mis on mõjutanud nii pindmist äravoolu kui ka pinnavete infiltratsiooni (Perens jt, 2012).

Põhjaveekogumite nr 6 ja 7 lamamiks oleva Ordoviitsiumi regionaalse veepideme isolatsioonivõime on üsna hea (vertikaalne filtratsioonikoefitsient on $\sim 10^{-6}$ m/ööp; Perens ja Vallner, 1997), kuid veepideme paksus küünib vaid paari meetrini. Seetõttu võivad puurkaevude puurimisel tehtud veepideme lokaliseerimise valearvestused luua hüdrodünaamilise seose Ordoviitsiumi ja Ordoviitsiumi-Kambriumi põhjaveekomplekside vahel.

Põhjaveekogumid nr 6 ja 7 toituvad avamusel läbi pinnakatte infitreeeruvast sademeveest ja idaosas Kesk-Alam-Devoni põhjaveekogumi veest. Polikarpus jt (2022) näitab modelleerimise tulemuste põhjal, et Pandivere kõrgustiku hüdrodünaamiline mõju ei ulatu ida poole Kunda ürgorgu ning peamisteks põhjavee toitealadeks on Ida-Virumaal Jõhvi kõrgustik ning Kurtna mõhnastik. Lisaks sellele mõjutavad hüdrogeoloogilisi tingimusi aluspõhja lõikunud ürgorud ja tektoonilised rikkevööndid. Mattunud ürgorud on looduslikes tingimustes põhjavee täiendavateks toitealadeks, tektoonilised rikkevööndid on aga pigem lateraalset põhjavee voolamist takistavateks veepidemeteks

(Savitski, 2000; Perens jt, 2010), kuid võivad soodustada põhjavee vertikaalset liikumist. Ulatuslikke maapealseid karstivorme esineb põhjaveekogumites Erra ja Purtse jõgede ümbruses (Uhaku karstiaala).

Tänapäeval on põhjaveekogumite nr 6 ja 7 põhjavete looduslikud voolusuunad oluliselt mõjutatud kaevandustegevusest, sõltudes kaevandusalal toimuvast põhjavee väljapumpamisest või suletud kaevanduste veega täitumisest või nende väljavooludest. Maapinnalähedase Nabala-Rakvere veekihi põhjavesi on valdavalt surveta ja veetase jälgib kohalikku reljeefi, jäädes enamasti 0,3–6,0 m sügavusele maapinnast. Kaevetööde mõjupiirkonnas on aga veetase tunduvalt sügavamal, kuni 30 m maapinnast (Savitski, 2000; Perens jt, 2012). Keila-Kukruse põhjaveekihi alumise osa ehk põlevkivi tootsa kihindi on töötavad kaevandused täielikult dreeninud. Ka mõjutavad Keila-Kukruse veekihi survetasemeid juba suletud ja üle ujutatud kaevandused. Lasnamäe-Kunda põhjaveekiht on valdavalt survealine ja selle survepind on lasuva Keila-Kukruse veekihi tasemest 2–6 m madalamal (Perens jt, 2012). Vee väljapumpamise tulemusena on töötavate kaevanduste ümber kujunenud ulatuslikud veetaseme alanduslehtid, mis maapinnalt esimeses, Nabala-Rakvere veekihis ulatuvad 0,5–2 km, Keila-Kukruse veekihis 5–7 km ja Lasnamäe-Kunda veekihis isegi kuni 25 km kaevandustööde piirist (Perens jt, 2010; Perens jt, 2012). Kaevanduste mõju aluspõhjaliste põhjaveekihtide veerežiimile on olnud erinev. Maapinnalähedastes põhjaveekihtides (Nabala-Rakvere põhjaveekiht) korvab infiltratsioon maapinnalt veeärastusest tingitud veetaseme alanemise kiiremini (Perens jt, 2012) kui sügavamates kihtides.

Aktiivse veevahetuse võösse kuulub valdavalt vaid põhjaveekogumite nr 6 ja 7 ülemine osa (Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihid). Nende veekihtide vete $\delta^{18}\text{O}$ väärtused (-11,3 kuni -13,8‰; Savitskaja jt, 1997, 1998; Pärn jt, 2019) on põhjaveekogumite põhjaosas sarnased tänapäeva Eesti ala sademete isotoopkoostisega (Raidla jt, 2016). Põhjaveekogumite Keila-Kukruse põhjaveekihi lõuna osas leidub aga ka vett, mille isotoopkoostis (-15 kuni -18‰) viitab vanema, viimasest jääajast pärineva põhjavee suurele osakaalule (Raidla ja Truu, 2023). Uhaku veepidemega kaitstud Lasnamäe-Kunda põhjaveekiht kuulub aga pigem mõõduka või aeglase veevahetuse võösse (Jõelet ja Polikarpus, 2018; Raidla ja Truu, 2023) ning vaid avamusel, kus Uhaku veepide puudub või on tugevalt kahjustunud, vastab põhjavee isotoopkoostis tänapäevaste sademete isotoopkoostisele (Raidla ja Truu, 2023).

2.1.2 Põhjavee keemiline koostis

Põhjaveekogumis nr 7 võib eristada kolme põhjavee keemilist tüüpi. **Ca-HCO₃-tüüpi põhjavesi** levib valdavalt kaevandamata aladel Keila-Kukruse ja Nabala-Rakvere veekihtides ning on iseloomulik piirkonna aktiivsesse veevahetustsooni jäävatele põhjavetele, mis on kaevandustegevusest mõjutamata. Karbonaatset tüüpi põhjaveega aladel on $\delta^{18}\text{O}$ väärtused valdavalt positiivsemad kui -14‰.

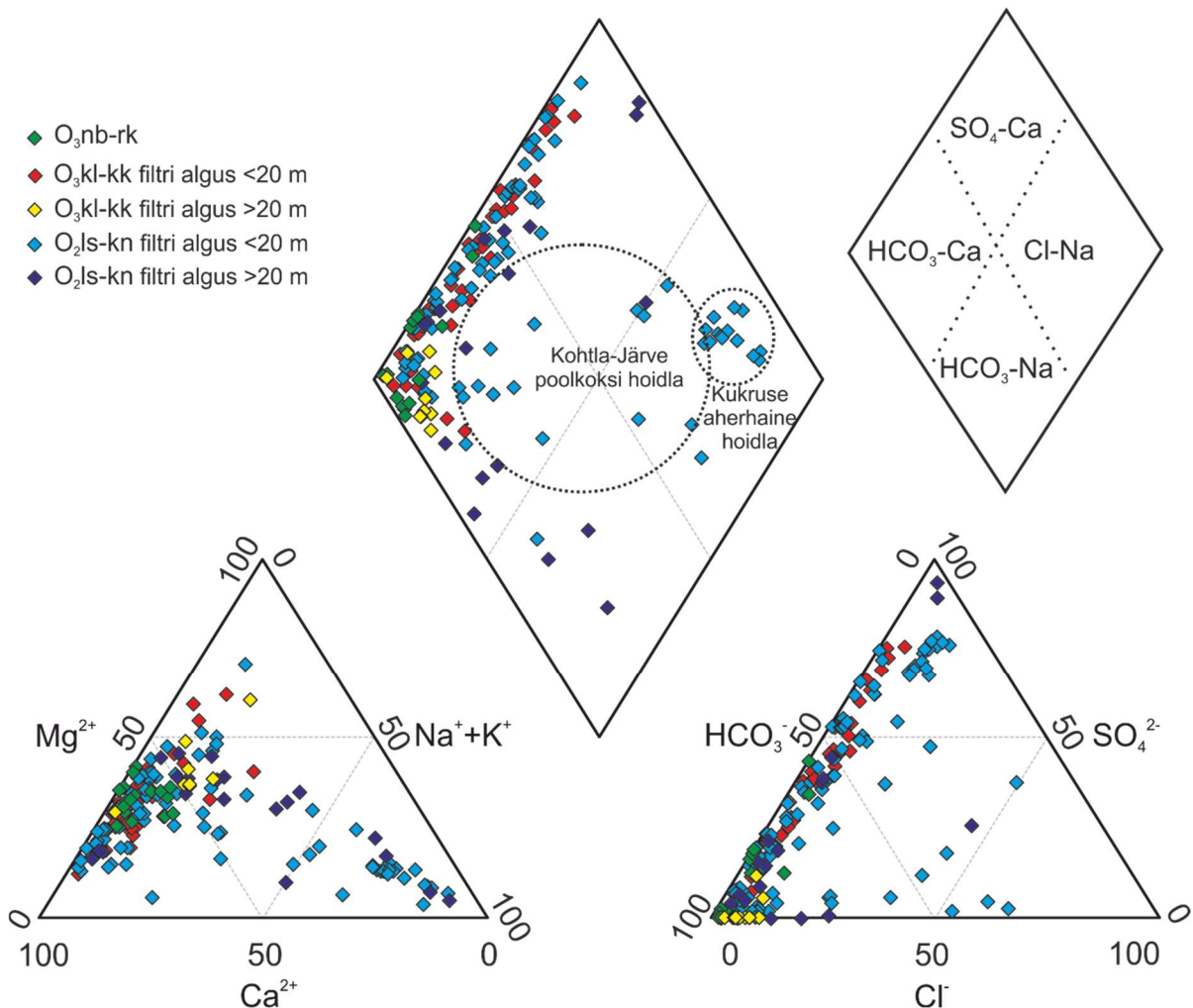
Na-HCO₃-tüüpi põhjavesi levib Lasnamäe-Kunda veekihi sügavamas osas. Vähesel määral on see põhjaveetüüp esindatud ka Keila-Kukruse veekihi kaguosas (Kuningaküla piirkond). Veetüübile on iseloomulik tänapäevastest sademetest märksa negatiivsemad $\delta^{18}\text{O}$ väärtused (<-14‰), mis näitavad selle vee täielikku või osalist pärinemist viimase jääaja paleovetest. Kui suurema Na⁺ sisaldusega on kaasnenud ka suurem Cl⁻ sisaldus ning vee $\delta^{18}\text{O}$ väärtused on positiivsemad kui -14‰, võib tegemist olla hoopis maanteede hooldusest pärineva mõjuga. Looduslikust märgatavalt suuremate SO₄²⁻ sisalduste (>50 mg/l) esinemisel Na-HCO₃-tüüpi põhjavees võib kahtlustada tehnogeense ja paleovee segunemist, kas läbi puurkaevu manteltoru lekete või kahjustatud veepidemete. Sellist seguvett esineb eelkõige ülejutatud altkaevandatud aladel.

Ca-SO₄-HCO₃-tüüpi põhjavesi levib kaevandatud ja põlevkivikeemiajääkide ladustusalade lähistel, kuid soojuselektriamaade tuhamägede ümbruses on Ca-SO₄-HCO₃-tüüpi põhjavesi küllaltki haruldane. Ca-SO₄-HCO₃-tüüpi põhjaveega piirkondades on $\delta^{18}\text{O}$ valdavalt positiivsemad kui -14‰, mis viitab aktiivsele veevahetusele. Enamus läviväärtusi ületavate orgaaniliste toksiinide (nt fenoolid, PAH-id, benseen) leiududest põhjavees jäävad valdavalt Ca-SO₄-HCO₃-tüüpi põhjavee levikualale.

Nii Ca-HCO₃- kui Ca-SO₄-HCO₃-tüüpi põhjavees võib esineda suuri kaaliumi sisaldusi (K⁺ > 20 mg/l). Sellised põhjaveed on enam levinud poolkoksi ja põlevkivi aheraine ladestusalade lähikonnas. Ka elektriamaade tuhamägede ümbruses on kaaliumi sisaldused suured, kuid SO₄²⁻ sisaldused jäävad seal alla 10 mg/l. Suuri kaaliumi sisaldusi (kuni 46 mg/l) on saadud ka põllumajanduse piirkondadest, kuhu kaevandus ega muu tööstuslik mõju ulatuda ei tohiks ja need võivad olla seotud väetiste kasutamise ja põllumajandusliku hajukoormusega.

Põhjaveekogumite nr 6 ja 7 põhjavee looduslikku keemilist koostist on eelkõige mõjutanud karbonaatkivimite lahustumine, mille tulemusel on kujunenud põhjaveele iseloomulikult suured HCO₃⁻, Ca²⁺ ja Mg²⁺ sisaldused ning suur karedus. Tingituna soode levikust on NH₄⁺ (kuni 3,1 mg/l), Fe_{üld} (kuni 8,55 mg/l) ja KHT_{Mn} (kuni 20,7 mg/l O₂) väärtused (Marandi jt, 2019) kohati joogiveele kehtestatud piirsaldustest suuremad (Sotsiaalministri 24.09.2019 määrus nr 61). Lasnamäe-Kunda veekihile

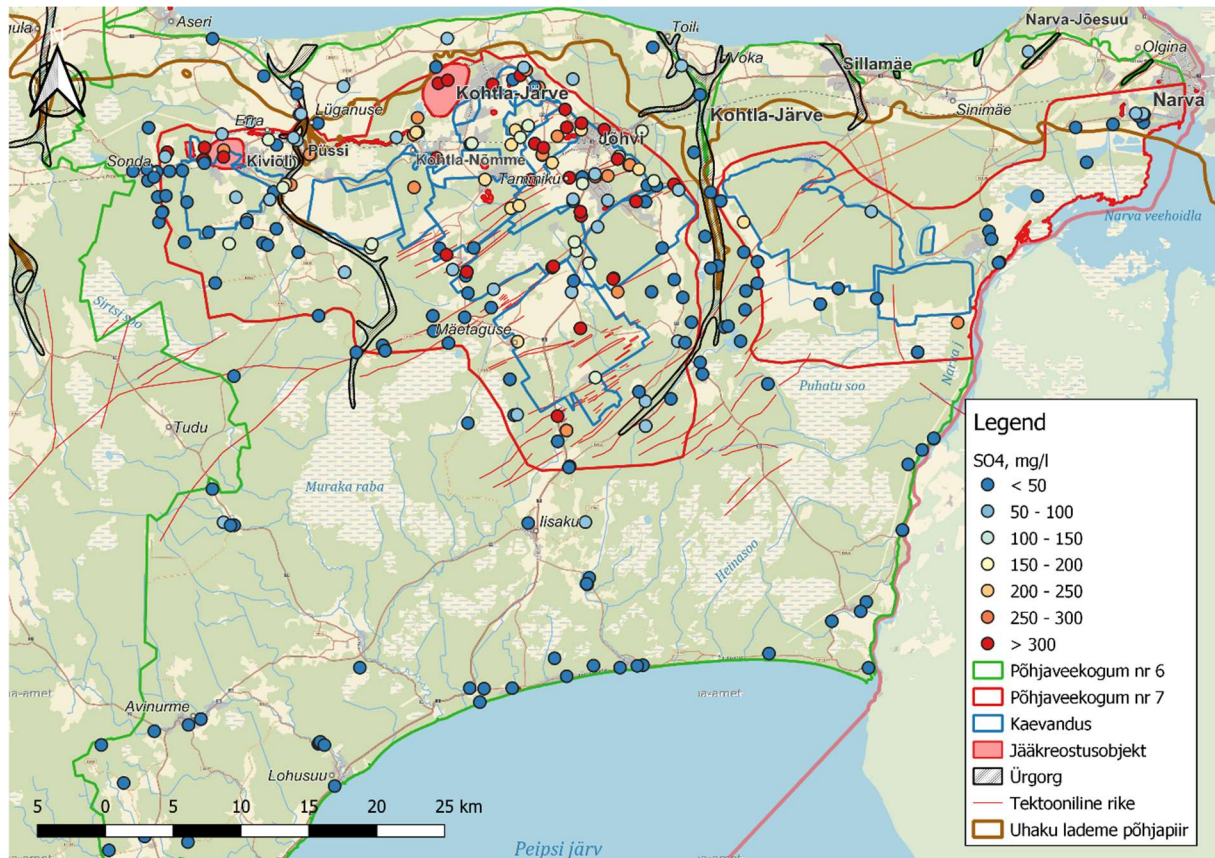
omased suured raua sisaldused (kuni 10 mg/l) on seotud kivimis levivate raudiididega. Lasnamäe-Kunda veekihi sügavuse kasvuga hakkab suurenema Na^+ ionide sisaldus vees, mis viitab aeglasemale veevahetusele ning kationvahetuse protsessidele, mille käigus vees lahustunud Ca^{2+} asendub Na^+ -ga ning Ca-HCO_3 -tüüpi vesi muutub enam Na-HCO_3 -tüüpi põhjaveeks (joonis 12).



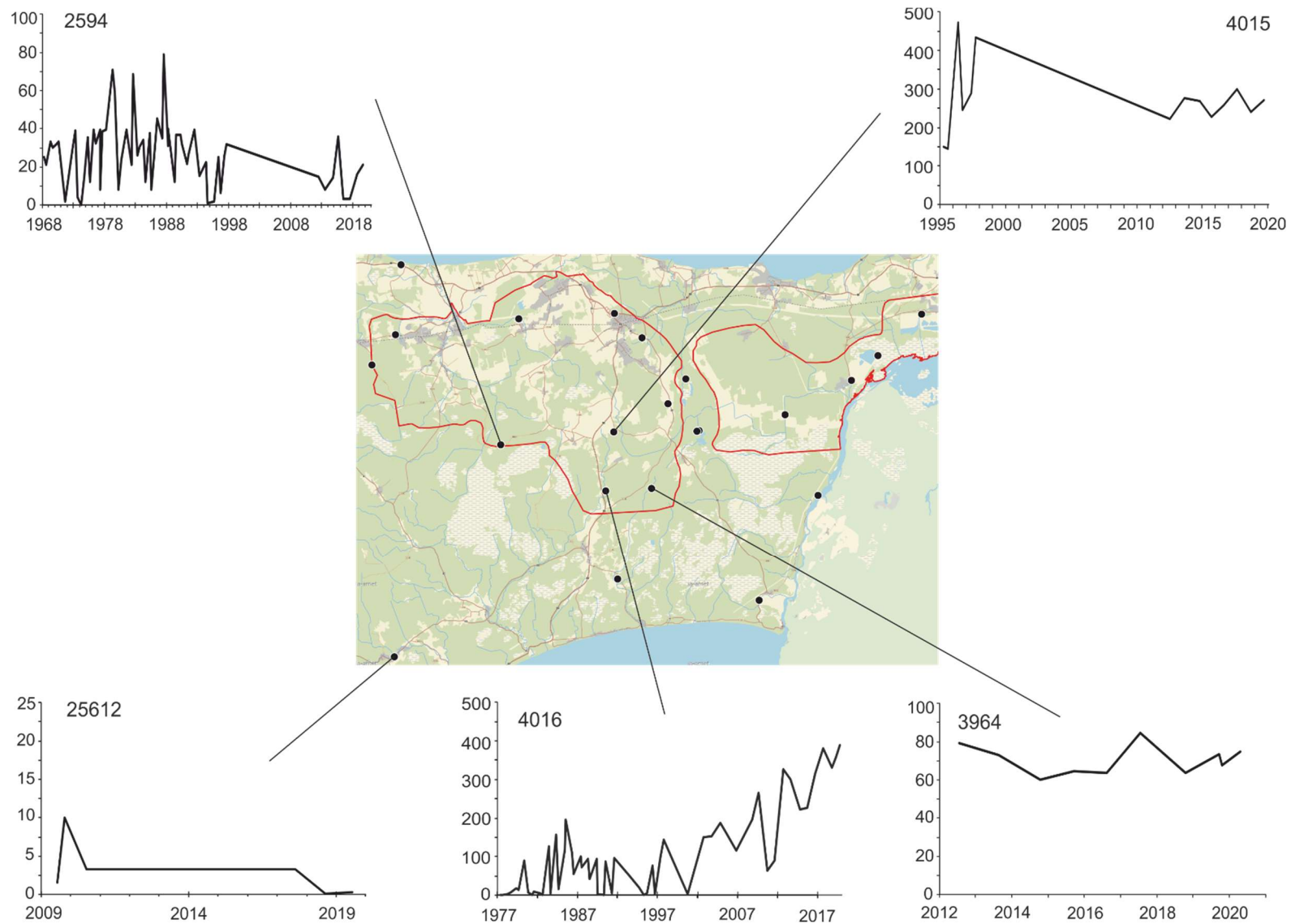
Joonis 12. Põhjaveekogumi nr 7 puurkaevude veetüüpide jaotus Piperi diagrammil

Põhjaveekogumi nr 7 vee keemilist koostist on oluliselt mõjutanud põlevkivi kaevandamine ja töötlemine, mistõttu taustatasemest (22 mg/l; Marandi jt, 2019) suuremaid SO_4^{2-} sisaldusi on täheldatud just põlevkivikarjäärde, -kaevanduste ja poolkoksiladestute läheduses (joonis 13). Kaevandustegevus on oluliselt laiendanud aeratsioonivööd ning soodustanud õhuhapniku juurdepääsu varem anaeroobsetes tingimustes olnud kivimitele. Koos veetasemete muutustega on see põhjustanud laialdase püriidi oksüdatsiooni, mille tulemusena on SO_4^{2-} sisaldused põhjaveekogumis nr 7 ajalises lõikes varieerunud ja kasvanud kuni 800 mg/l (joonised 14, 15 ja 16). Suletud kaevanduste veega täitumisel võivad sulfaadi sisaldused lühiajaliselt suurendada sisaldusteni >1000 mg/l (Erg, 2005; Perens jt, 2012). Sulfaadi kontsentratsioonide suurenemisega on kaasnenud ka raua sisalduse ja

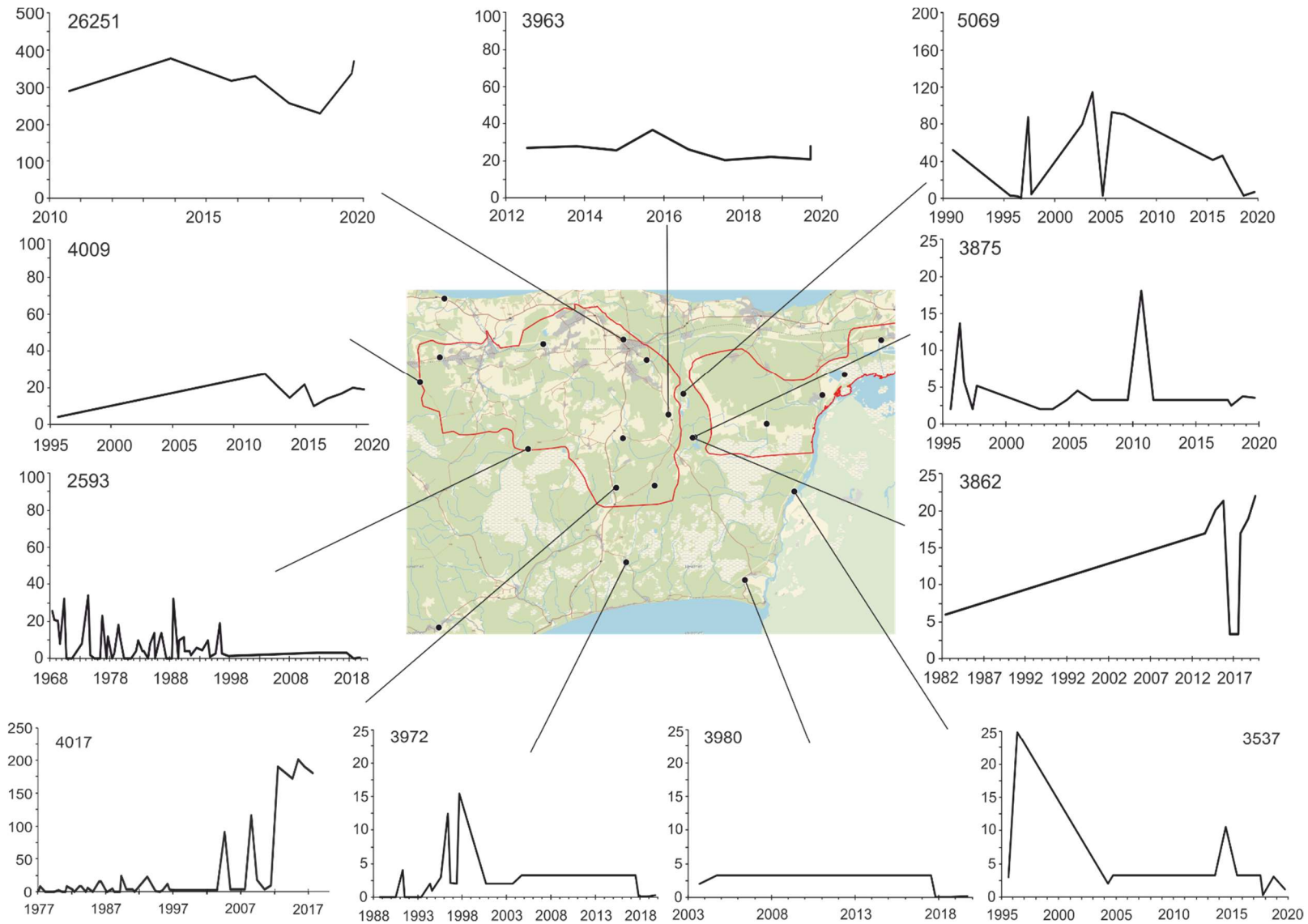
põhjavee üldine mineraalsuse kasv. Samuti on suurenenud vee karedus looduslikelt väärtustelt 6 – 8 mg-ekv/l kuni väärtusteni 10 – 20 mg-ekv/l (Perens jt, 2012). Eespool nimetatud protsesside tagajärjel on vesi põhjaveekogumis nr 7 kohati muutunud $\text{Ca-HCO}_3\text{-SO}_4\text{-}$ või $\text{Ca-SO}_4\text{-}$ tüüpi veeks (joonis 12). Kaevandustest toimuva veeärastuse tulemusena võib sulfaadirikas põhjavesi sattuda ka ümbruskonna pinnaveekogudesse ning sealt taas põhjavette (Raidla ja Truu, 2021, 2023). Vooluvete vahendusel võib sulfaadirikas vesi kanduda ka põhjaveekogumi nr 6 alale ja infiltrereeruda jõgedelähedastesse puurkaevudesse.



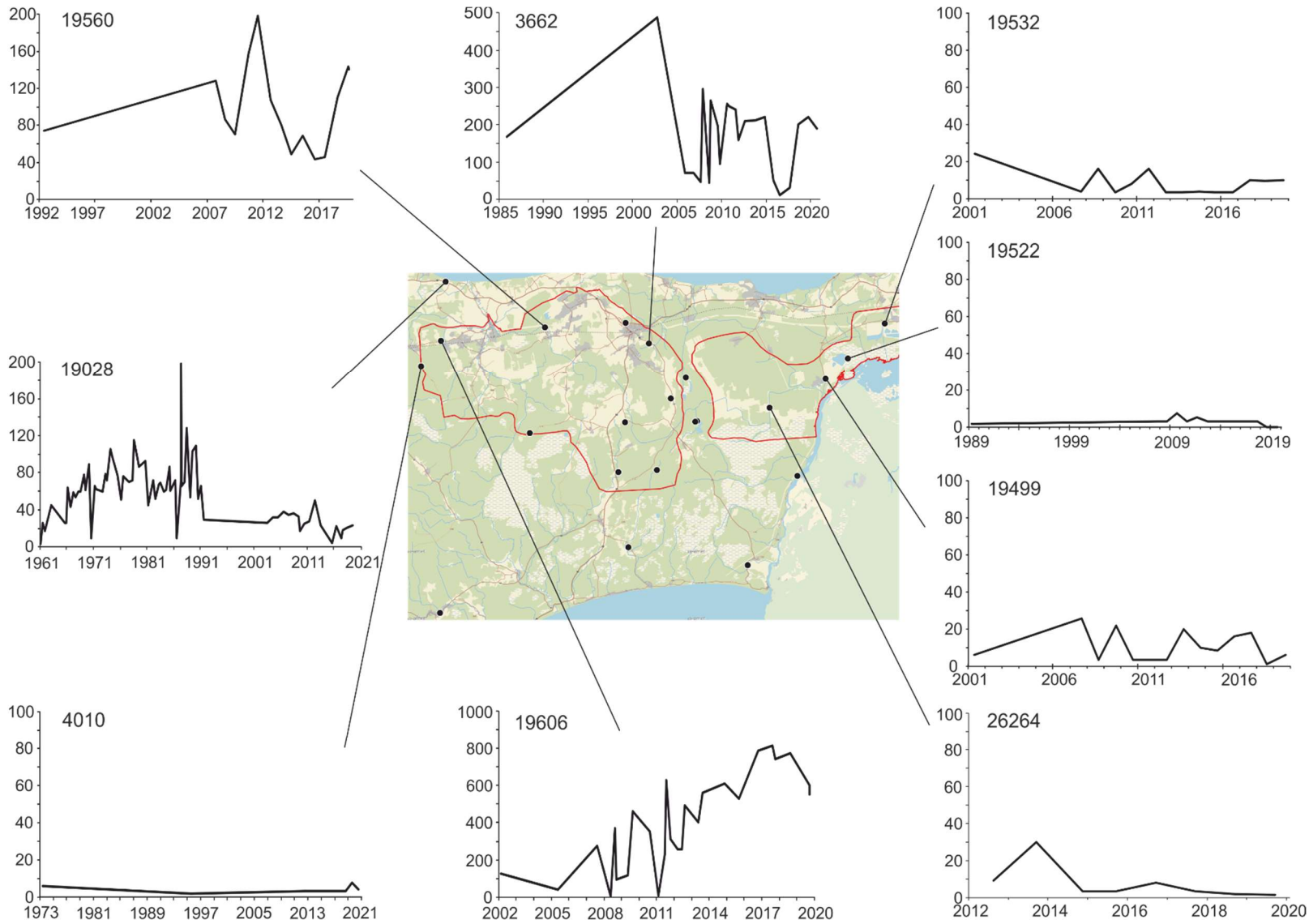
Joonis 13. Sulfaadi sisaldused põhjaveekogumites nr 6 ja 7 aastatel 2000 – 2020



Joonis 14. Sulfaadi sisalduste (mg/l) ajalised muutused põhjaveekogumite nr 6 ja 7 Nabala-Rakvere veekihi riiklikes seirekaevudes (graafikutel on kirjas vastava kaevu katastri number)



Joonis 15. Sulfaadi sisalduste (mg/l) ajalised muutused põhjaveekogumite nr 6 ja 7 Keila-Kukuruse veekihi riiklikes seirekaevudes (graafikutel on kirjas vastava kaevu katastri number)



Joonis 16. Sulfaadi sisalduste (mg/l) ajalised muutused põhjaveekogumite nr 6 ja 7 Lasnamäe-Kunda veekihi riiklikes seirekaevudes (graafikutel on kirjas vastava kaevu katastri number)

Põhjaveekogumi nr 7 põhjavees leviva maapinnalähedase orgaanilise reostuse (fenoolid, naftasaadused, benseen, PAH) põhjustajaks on valdavalt peetud kolme allikat: väljatavad kaevandusveed, elektriijaamade tuhaladestus ja põlevkivi keemiatööstuse jäätmeladestud (Erg, 2005; Tamm, 2010; Perens jt, 2010). Viimaste aastate riikliku põhjaveeseire ja teiste uuringute käigus ei ole olulisi ohtlike ainete sisaldusi täheldatud. Vaid kohati on põhjaveekogumi vees tuvastatud vastavatest piirnormidest suuremaid fenoolide (>1 µg/l) ja PAH-ide (>0,1 µg/l) kontsentratsioone (Erg ja Tamm, 2018; Kõrgmaa jt, 2020; Raidla ja Truu, 2021).

Põlevkivikaevandustest pärinevad veed suunatakse kraavide, kanalite ja ojade kaudu Erra, Purtse, Ojamaa, Narva ja Mustajõe jõgedesse aga valdavaks kaevandusvee suublaks on hetkel Rannapungerja jõgi, võttes vastu ligi 75% kaevandusvee (Estonia kaevandus) heitest (Hendrikson & Ko OÜ, 2018). Kaevandustest väljatava vee kogused on küll suured, kuid mitmete saastavate ainete sisaldused kaevandusvetes (nt lahustunud orgaanika, üldfosfori ja üldlämmastiku sisaldus) on lähedased keskmisele jõevee koostisele. Kaevandusveega satub loodusesse ka suurtes kogustes sulfaati ja heljumit, mis ei ole aga vesikeskkonnale otseselt ohtlikud saasteained (Rätsep jt, 2003; Maves AS, 2014). Samas võib veekogude setetesse akumulerev SO_4^{2-} kujutada endast ökoloogilist riski, sest sulfaatiooni redutseerimisel moodustub vee-elustikule ohtlik H_2S (Liblik jt, 2005). Kaevandusvetega kaasneb pigem pinna- ja põhjavee naftareostus, aga leitud on ka fenoolid (Tamm ja Teinmaa, 2020), kuigi kaugeltki mitte sellistes kogustes kui keemiatööstuse jäätmeladestutes. EKUK (2018) hindab kaevandustest lähtuvaks fenoolide heitkoguseks ligikaudu 10 kg/aastas. Kaevandustest väljatavast veest leitud PAH-id (Laht jt, 2018) võivad pärineda kaevandustes kasutatavate diiselsõidukite heitgaasidest. Arvestades kaevanduste vähest ventilatsiooni võivad muidu väikese PAH-i emissiooniga diiselmootorid osutada kaevandustes oluliseks PAH-ide allikateks (Sørensen jt, 2004). Teiseks PAH-ide hajusreostuse allikaks kaevandustes võivad olla kaevanduskäikude põlengud, mida on Eestis toimunud mitmeid kordi, eelkõige 1960-ndatel. Viimane suurem põleng toimus 1988. aastal Estonia kaevanduses.

Kolde- ja lendtuhaga kokku puutunud vesi sisaldab leostustestide põhjal ohtlikke PAH-e (Irha jt, 2015), mille lahustumisele võib aidata kaasa põlevkivi tuha kõrge pH, 12 – 13 (Pöyry, 2000; Pöyry Enec AS, 2009). Põlevkivi tuhas ühe- ega kahealuselisi fenoolid leitud ei ole (Sørli jt, 2004), kuid nii lihtfenooli kui m,p-kresooli on tuvastatud tuhamägede settetiikide vees kui ka tuhavälja väljalasus heitvees (Laht jt, 2018). Ilmselt leidub fenoolid väga väikeses koguses ka tuhas ja tänu fenoolide heale lahustuvusele leostuvad need kiiresti nõrgvette. Kuna tuhas levivad leelismetallid settivad kiiresti, moodustades tuhavälja tiikide ja kanalite põhja ulatusliku tsementeerunud kivimikihi, siis eeldatakse, et sealsete vete infiltreerumine ümbritsevasse looduskeskkonda on takistatud (Puura ja Kõue, 2011). Neis veekogudes

on fenoolid ja PAH-id UV-kiirguse mõjule avatud ja lagundatakse päevadega fotolüütiliste reaktsioonide käigus ning suurt keskkonnaohtu endast kujuta ei tohiks.

Kõige tuntumad orgaanilise reostuse allikad põhjaveekogumis nr 7 on **keemiatööstuse poolkoksi ladestud Kohtla-Järvel ja Kiviõlis** (Otsa ja Tang, 2003; Trikkel jt, 2004; Sørli jt, 2004; Orupõld jt, 2008). Kuna mõlemad ladestusalad asuvad kogumi nr 7 põhjapiiril ohustavad nad ka põhjaveekogumit nr 6.

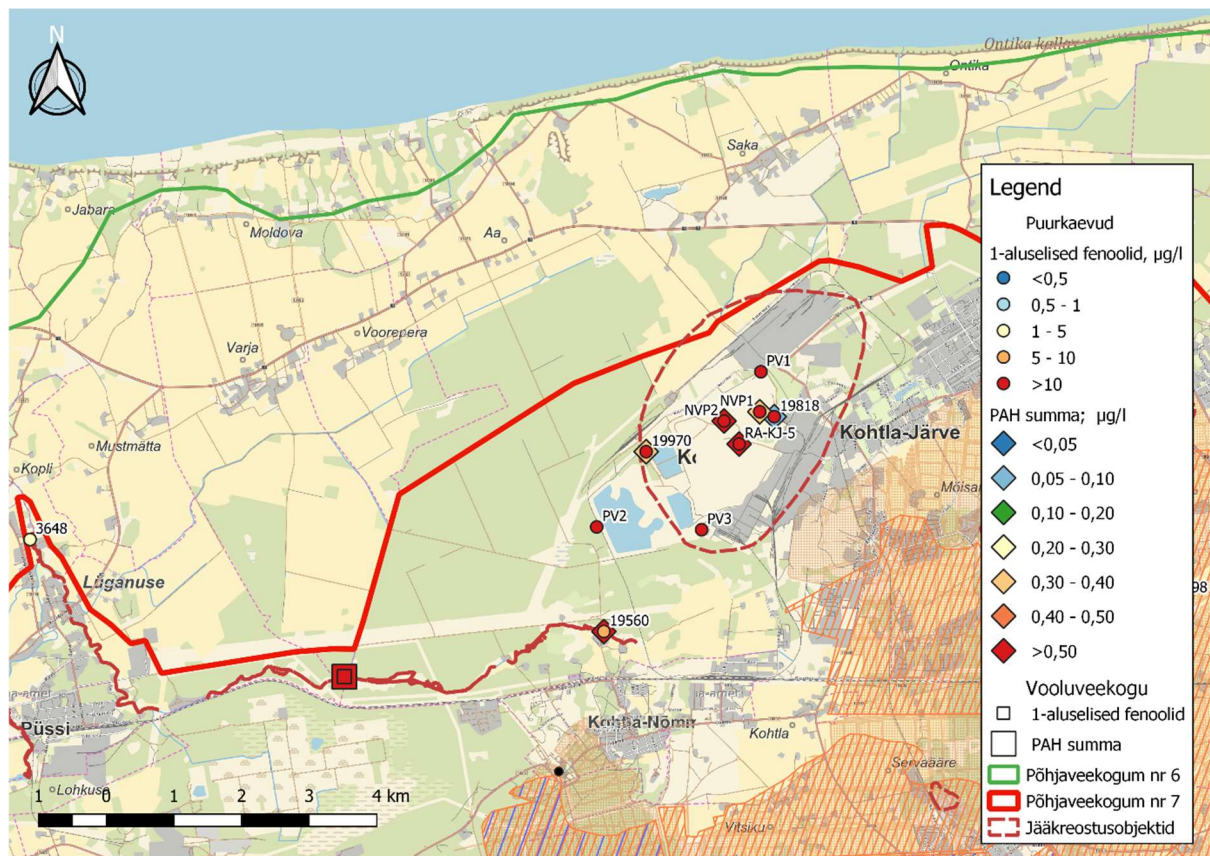
Poolkoks koosneb mineraalsest ja orgaanilisest osast. Mineraalne osa koosneb peamiselt kaltsiidist (CaCO_3), dolomiidist, kvartsist, kaaliumpäevakivist ja savi mineraalidest (põhiliselt illiit). Samuti esineb värskes poolkoksis CaS koos FeS jääkidega (Mõtlep jt, 2007). Poolkoksi orgaanilise koostisega on küsitavusi. Otsa ja Tang (2003) esitatud analüüsid näitavad, et madalmolekulaarseid orgaanilisi saasteaineid (fenoolid, PAH-id, õlisaadused jm) värskes poolkoksis olulistes kontsentratsioonides ei esine. Samas Sørli jt (2004) ja Reinik jt (2015) leidsid Kohtla-Järvel poolkoksist nii 4-metüülfenooli, 2,4-dimetüülfenooli, 2,3-dimetüülfenooli kui ka 3,4-dimetüülfenooli ning PAH-idest suuremas koguses fluoranteeni, püreeni, benzo(a)antratseeni. Seda on seletatud PAH-ide sisalduste suurenemisega poolkoksi vananedes (Vallner jt, 2015). Ka eksperimentaalselt on näidatud PAH-i leostumise intensiivsuse kasvu poolkoksi vananemisel, viie aasta jooksul 36 – 151 $\mu\text{g/l}$ värskes poolkoksis ja 19 – 315 $\mu\text{g/l}$ vananenud poolkoksis (Jefimova jt, 2014). Peamiseks viisiks, kuidas erinevad ühendid poolkoksi ladestutest keskkonda sattuvad, on sadevete äravool, mis leostab poolkoksist välja rohkelt fenooli ja väheses koguses PAH-e (Reinik jt, 2015). Seetõttu sõltub orgaaniliste ühendite esinemine veeproovides sademete hulgast, aastaajast, proovi võtmise sügavusest ning ka poolkoksi vanusest.

Kõige levinumad fenoolid poolkoksi nõrgvees on lihtfenool ja p-kresool, mis aga lagunevad keskkonnas suhteliselt kiiresti (Kahru ja Põllumaa, 2006; Reinik jt, 2015). Kuigi leostises esineb PAH-e suhteliselt madalates kontsentratsioonides (Kohtla-Järve prügila poolkoksi nõrgvees 0,32 $\mu\text{g/l}$; Sørli jt, 2004), on probleemiks nende ajas akumulatsioon tulenevalt PAH-ide suurest keemilisest stabiilsusest. Peamiselt esinesid Kohtla-Järve poolkoksihoidla seirekaevudes madalmolekulaarsed ühendid (molaarmassiga <200 g/mol; tabel 3) nagu fenantreen, naftaleen, atsenaftüleen ja antratseen. Need ühendid on vees paremini lahustuvad ja sellest tulenevalt ka keskkonnas liikuvamad. Ohtlikumatest ühenditest olid levinumad benzo(a)antratseen ja püreen (Sørli jt, 2004).

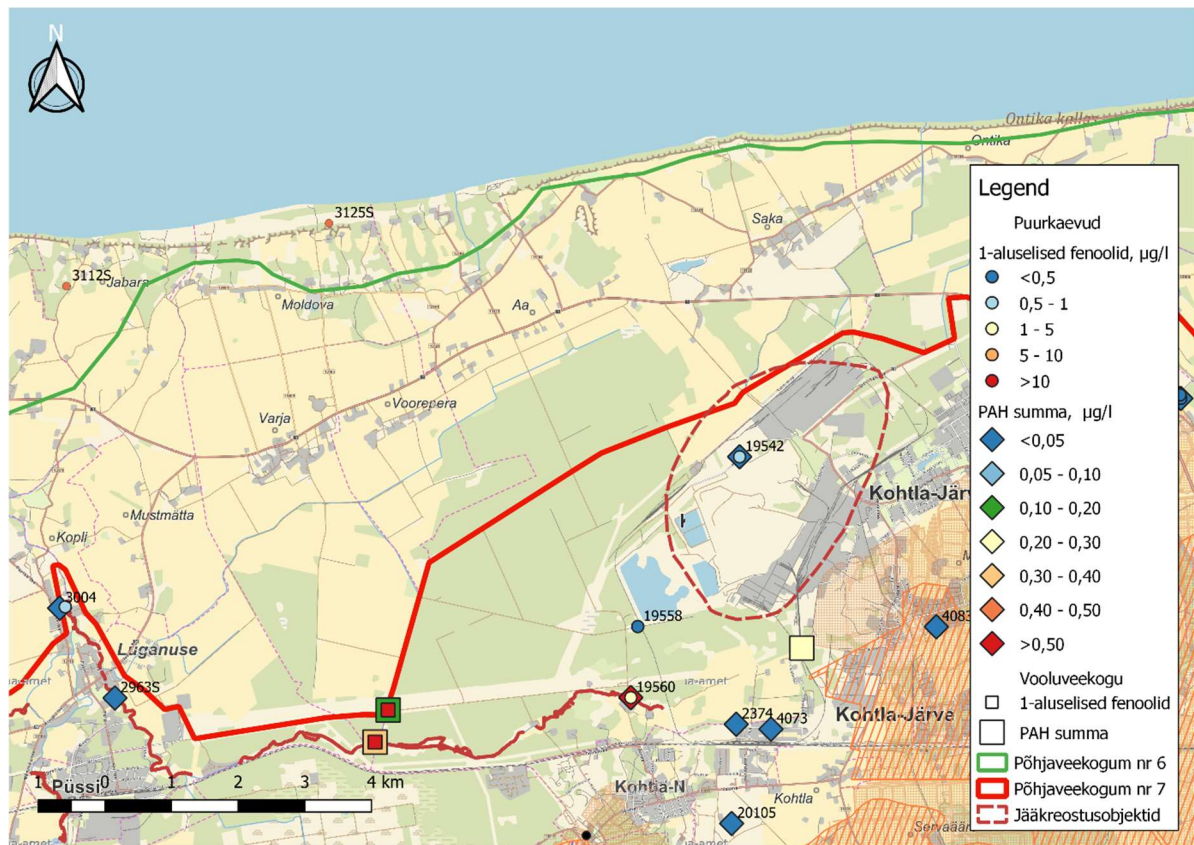
Läbi aastakümnete ladustati keemiatööstuse jääke isolatsiooni tingimusi jälgimata või suunati heitmed otse loodusesse (nt Erra ja Kohtla jõgedesse), mis põhjustas veekogudes ulatusliku fenooli reostuse (Ritso jt, 2008). Alates 2002. aastast lõpetati nii poolkoksi laialiuhumine veega kui ka fuuside saatmine Kohtla-Järve poolkoksimaale ning enne keskkonda jõudmist läbib defenoleeritud tööstus- või nõrgvesi regionaalse puhasti (Laht jt, 2018) või suunatakse fenoolveed kateldesse põletamiseks. Otsa ja Tang

(2003) peavad tõenäoliseks, et oluline fenooli reostus jõuab põhjavette peamiselt poolkoksihoidlaid ümbritsevate kraavide nõrgveest, kuna kraavid lõikavad läbi suure osa kaitsvast pinnakattest. Reostuse levikut läbi 50 – 100 meetri paksuse tihenenud jäätmelasundi ja selle all oleva pinnase peeti vähetõenäoliseks. Seetõttu on soovitatud hoida kraavide veetase madalamal vabapinnalisest põhjaveetasemest. Poolkoksihoidlate nõrgvett vastu võtavad kraavid omavad/omasid ühendust Erra ja Kohtla jõgedega, mis kandsid/kannavad reostuse läbi Purtse jõe Soome lahte.

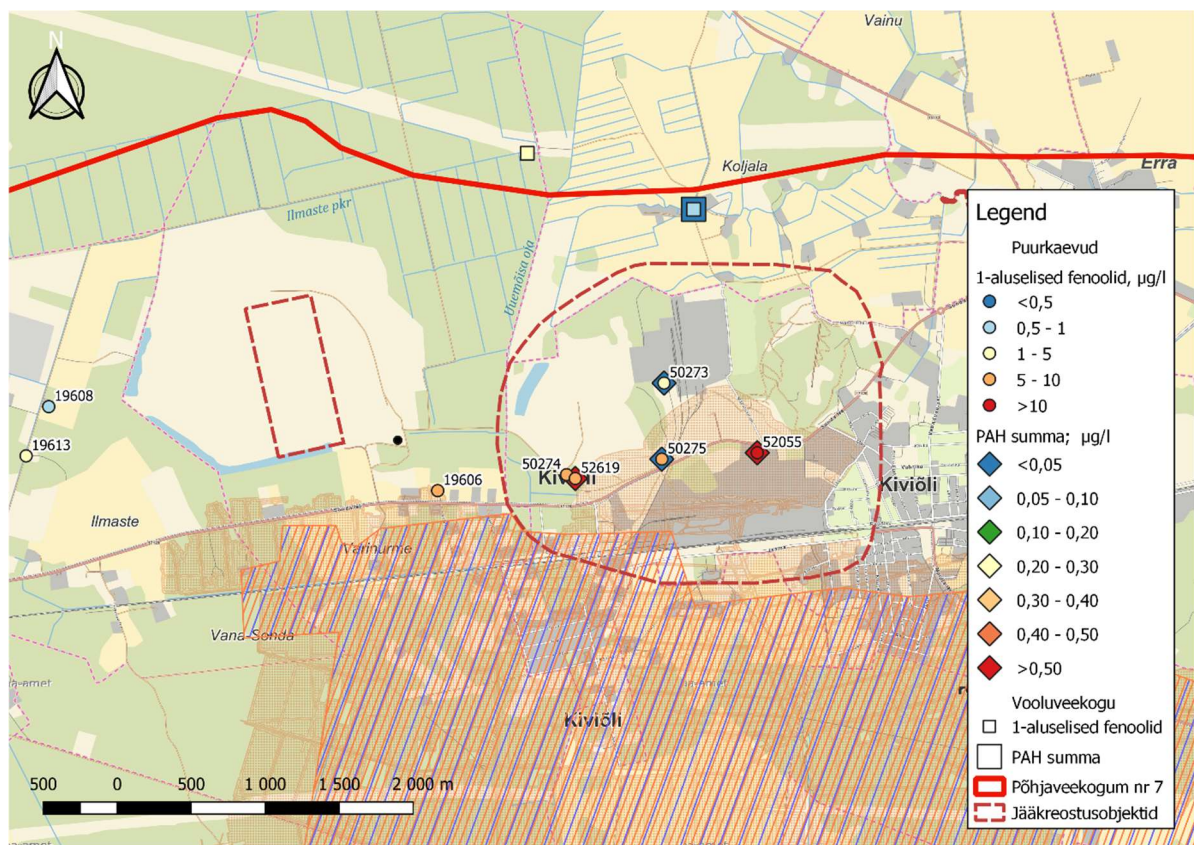
Kuigi mõlema poolkoksi ladestu lähistelt on põhjaveest tuvastatud märkimisväärses koguses fenooli, on Kiviõlis nende sisaldused jäänud kordades madalamaks kui Kohtla-Järvel (joonised 17, 18, 19 ja 20). Keemiatööstuse fenoolide koguheide pinnavette on aasta-aastalt vähenenud (Rätsep jt, 2005). Viimati hinnati põlevkivikeemiatööstuse fenooli reostuse hulgaks pinnavette ligikaudu 400 kg/aastas (n=3; Laht jt, 2018). Probleemiks on jäänud varasema saastega Kohtla jõe ülemjooksu pinnas, kust orgaanilised toksiinid leostuvad endiselt vette (Ritso jt, 2008; Kõrgmaa jt, 2020).



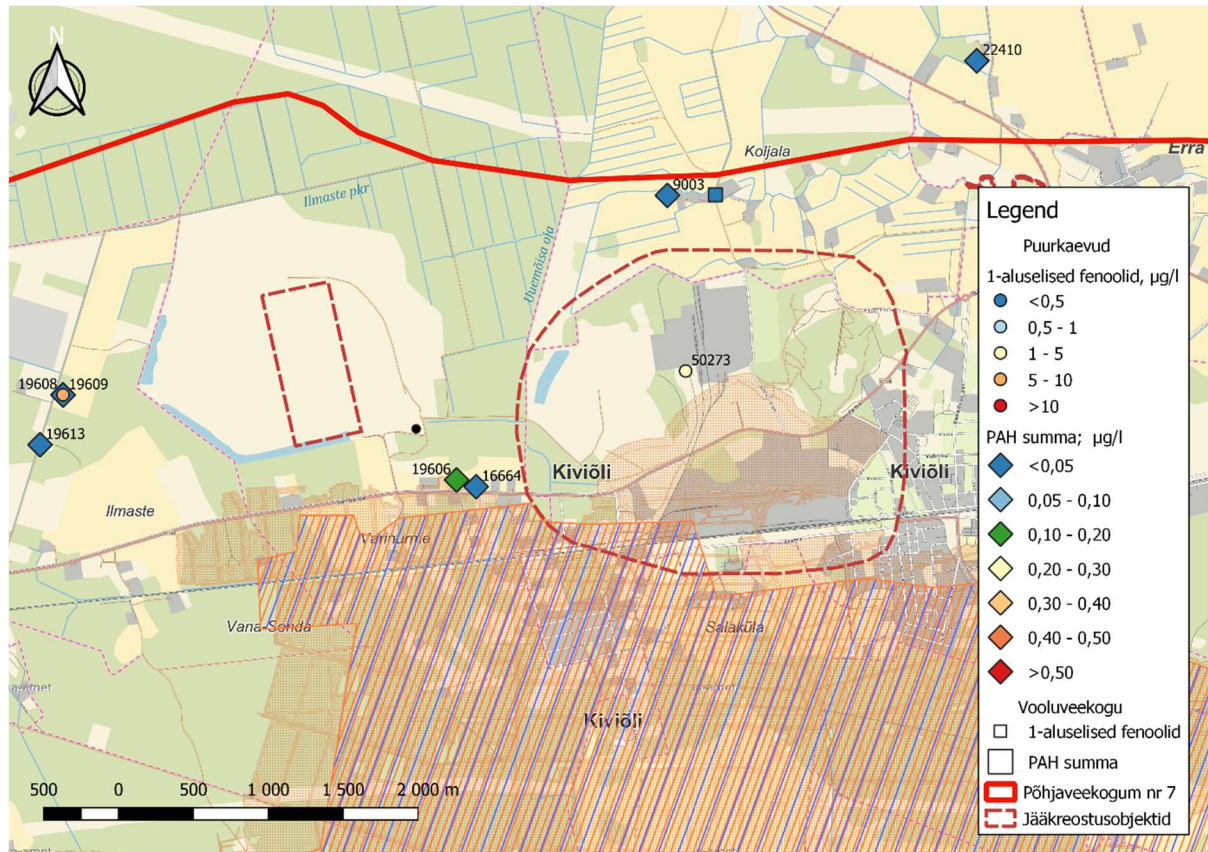
Joonis 17. Fenoolide ja PAH summad Kohtla-Järve jäätmeoidla ja ümbriku puurkaevudes aastatel 2010 – 2015 (viirutus tähistab alkaevandatud ala)



Joonis 18. Fenoolide ja PAH summad Kohtla-Järve jäätmeoidla ja ümbruse puurkaevudes aastatel 2015 – 2020 (viirutus tähistab altkaevandatud ala)

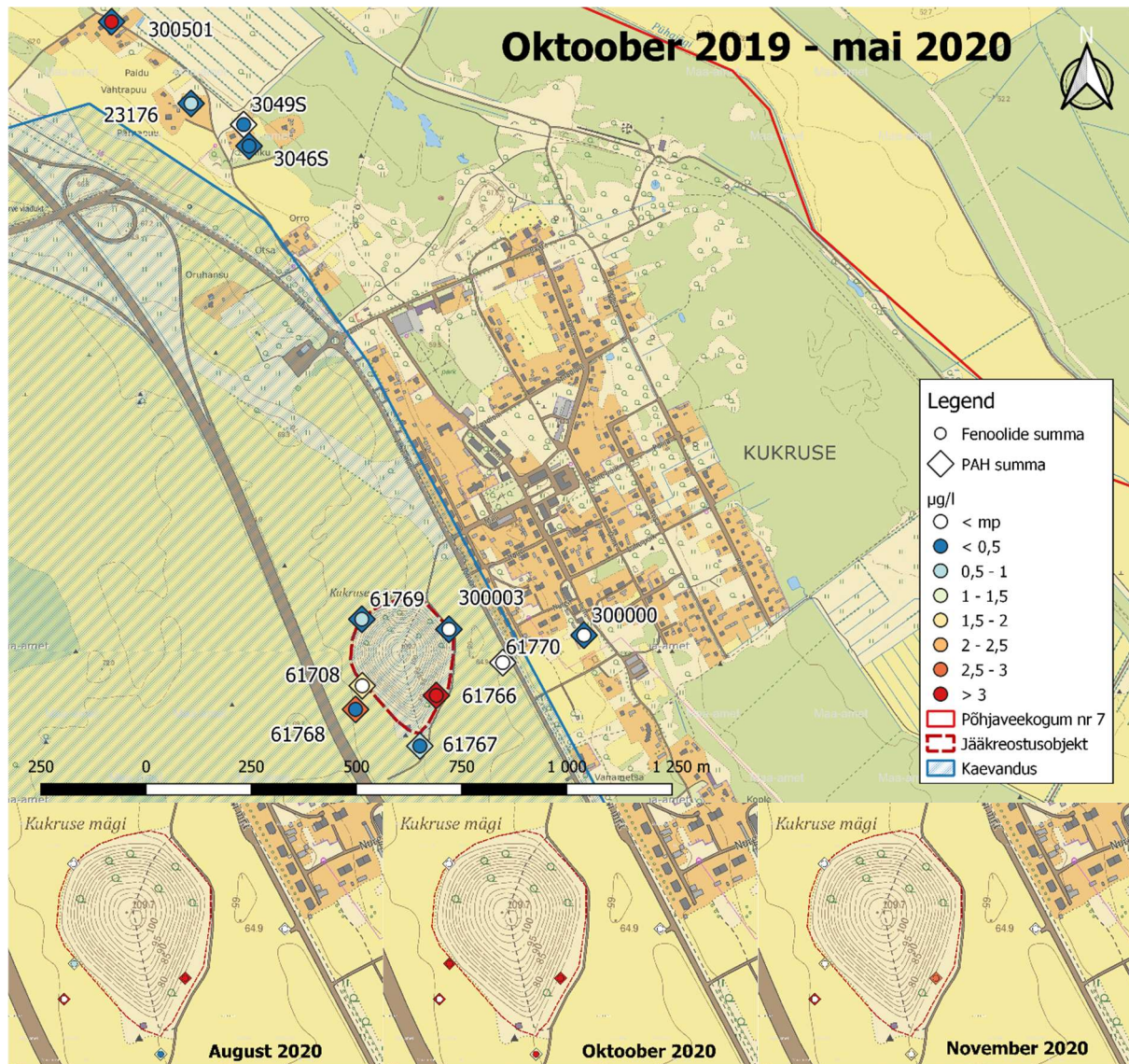


Joonis 19. Fenoolide ja PAH summad Kiviõli poolkoksi ladestuse ja ümbruse puurkaevudes aastatel 2010 – 2015 (viirutus tähistab altkaevandatud ala)



Joonis 20. Fenoolide ja PAH summad Kiviõli poolkoksi ladestuse ja ümbruse puurkaevudes aastatel 2015 – 2020 (viirutus tähistab altkaevandatud ala)

Varasemalt on põlevkivitööstuse suurimaks riskiks looduskeskkonnale peetud aherainepuistangute võimalikku isesüttimist ja selle käigus tekkivate ohtlike ühendite (valdavalt fenoolid ja PAH-id) levimist vesikeskkonda. Kaasaegsed ladestamistehnoloogiad (lamepuistangud) on neid riske oluliselt vähendanud (Osjamets jt, 2021) ning aherainepuistangud ei nõua enam kõrgendatud tähelepanu (Tamm jt, 2020). Siiski näitab Osjamets jt (2021), et Kukuruse aherainehoidla emiteerib endiselt märkimisväärses koguses fenoolide ja PAH-e ümbritsevasse põhjavette ning tegemist on ohtliku jääkreostusobjektiga, kuigi ladestust enam kui 250 m kaugusel ülesvoolu paiknevates tarbekaevudes ei ole reostust tuvastatud (joonis 21). Samas ei selgu uuringus, mis suunas ja kui kaugemale võiksid levida keemiliselt inertsed ja väga toksilised PAH-id.



Joonis 21. Fenoolide ja PAH summad Kukuruse aheraineladestu ümbruses ja seirekaevudes aastatel 2019 – 2020 (Kõrgmaa jt, 2020 ja Osjamets jt, 2021 andmetel)

2.2 Probleemsete seirekaevude kirjeldused

2.2.1 Seirekaevu katastri nr 3662 kirjeldus

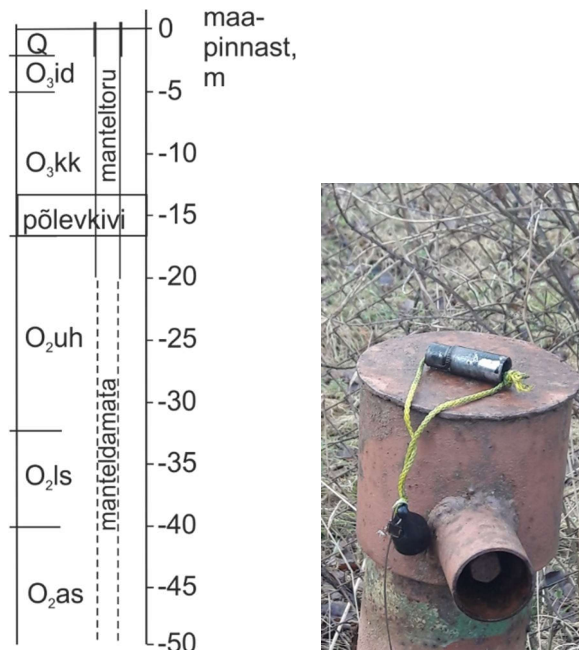
Seirekaev nr 3662 kuulub riiklikusse põhjaveekogumite seirevõrku (keskkonnaregistri kood PRK0003662, katastri nr 3662, seirejaama kood SJA9829000) ja käesolevas aruandes nimetatakse kaevu järgnevalt – seirekaev nr 3662. Kõikide aruandes kasutamist leidvate kaevude puhul kasutatakse nende numeratsioonina vastava kaevu katastri numbrit.

Seirekaev nr 3662 asub Jõhvi vallas Kose külas Orliku kinnistul (katastriüksuse tunnus 25201:008:0500; joonised 22 ja 16), Jõhvi-Kose teest umbes 130 m kaugusel majapidamise juures. Keskkonnaregistri andmetel on kaevu sügavus 49,7 m ([Veka; keskkonnainfo.ee](http://veka.keskkonnainfo.ee)), avades Ordoviitsiumi Lasnamäe-Kunda veekihti. Samasse riiklikku seirekaevude gruppi kuulub ka Keila-Kukruse veekihti avav puurkaev nr 3667. Mõlemad seirekaevud kuuluvad Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogumisse. Skeem seirekaevu nr 3662 puurimisandmetel põhinevast konstruktsioonist ja läbilõikest on esitatud joonisel 23.

Riiklikusse põhjaveetaseme seiresse kuulub seirekaev nr 3662 alates 2011. aastast ja Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteemi (KESE) andmetel on põhjavee keemilise koostise muutusi jälgitud alates 2003. aastast. Aastatel 2000 – 2011 jälgiti seirekaevu nr 3662 ja ka 3667 veetaset ka ettevõtteseire raames. Rajamisaegne (1984. a) põhjaveetaseme seirekaevus nr 3662 oli absoluutkõrgusel 39,6 m. Aastaks 2001 tõusis veetaseme seirekaevus absoluutkõrgusele 45 – 46 m ja viimased 20 aastat on püsinud suhteliselt stabiilsena, absoluutkõrgusel 44 – 46 m. Seirekaevu nr 3662 vees on täheldatud sulfaadi sisalduse suurt varieeruvust (11,9 – 486,4 mg/l, joonis 16).



Joonis 22. Seirekaevu nr 3662 asukoht (koordinaadid: X = 6583013 m ja Y = 696795 m)



Joonis 23. Seirekaevu nr 3662 konstruktsiooni ja läbilõike skeem ning foto (11.02.2020, Merle Truu)

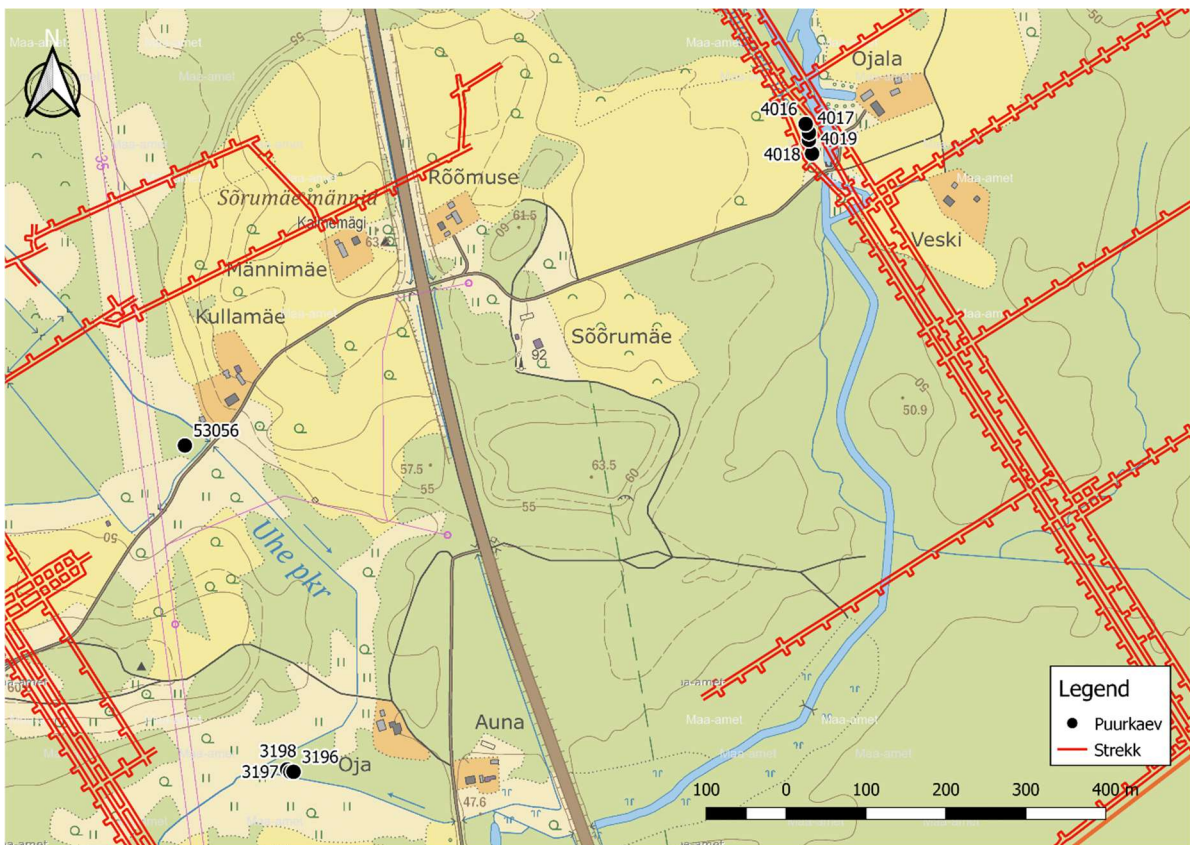
2.2.2 Seirekaevude katastri nr 4016 ja 4017 kirjeldus

Seirekaevud nr 4016 (Keskkonnaregistri kood PRK0004016, katastri nr 4016, seirejaama kood SJA1690000) ja nr 4017 (Keskkonnaregistri kood PRK0004017, katastri nr 4017, seirejaama kood SJA4667000) kuuluvad riiklikusse põhjaveekogumite seirevõrku. Seirekaevud asuvad Alutaguse vallas Sõrumäe külas Ülase kinnistul (katastriüksuse tunnus 22401:001:0348), Rannapungerja jõe ääres (joonised 24, 14 ja 15). Keskkonnaregistri andmetel on seirekaevu nr 4016 puurimisaegseks sügavuseks 19,3 m ([Veka \(keskkonnainfo.ee\)](http://veka.keskkonnainfo.ee)), avades Ordoviitsiumi Nabala-Rakvere veekihti. Seirekaevu nr 4017 puurimisaegseks sügavuseks on antud 56,7 m ([Veka \(keskkonnainfo.ee\)](http://veka.keskkonnainfo.ee)), avades Ordoviitsiumi Keila-Kukruse veekihti. Mõlemad seirekaevud kuuluvad Ordoviitsiumi Ida-Viru põlevkivibasseini põhjaveekogumisse.

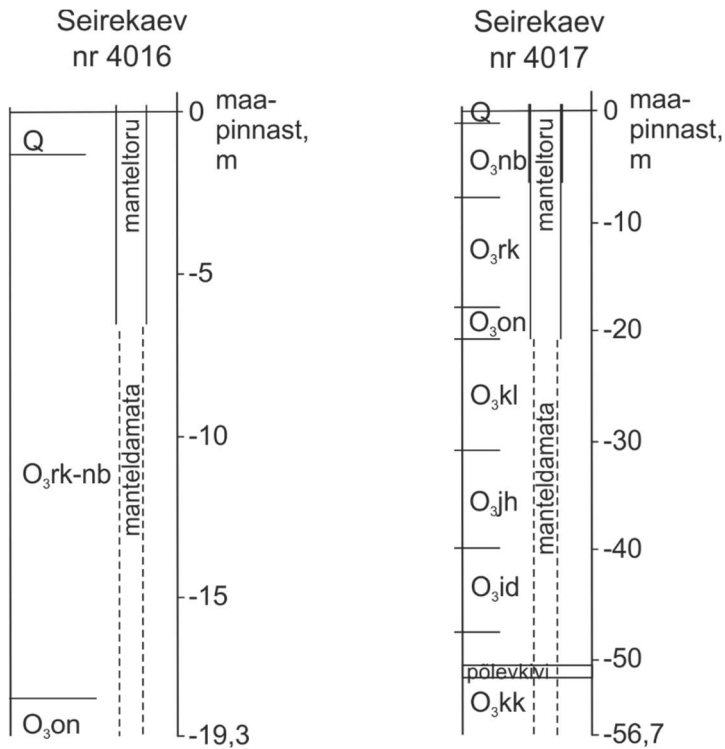
Seirekaevud nr 4016 ja 4017 kuuluvad Estonia kaevanduse mäeeraldisel asuvasse seirekaevude gruppi, kus on ka Voronka (nr 4018) ja Ordoviitsiumi-Kambriumi (nr 4019) veekihte avavad seirekaevud. Aastal 2012 rajati piirkonda Estonia kaevanduse strekid, mille käigus jäid kõik neli seirekaevu strekikäikude vahelisse tervikusse (joonis 25). Skeem seirekaevude nr 4016 ja 4017 puurimisandmetel põhinevast konstruktsioonist ja läbilõikest on esitatud joonisel 26.



Joonis 24. Seirekaevude nr 4016 ja 4017 asukoht (koordinaadid vastavalt: X = 6563496 m ja Y = 692168 m; X = 6563485 m ja Y = 692172 m)



Joonis 25. Seirekaevude nr 4016 ja 4017 paiknemine Sõrumäe külas, allmaakaevanduse strekkide suhtes (Raidla jt, 2020)



Joonis 26. Seirekaevude nr 4016 ja 4017 konstruktsiooni ja läbilõike skeem ning foto geofüüsikalistest töödest seirekaevude grupil (19.03.2020, Merle Truu)

Riiklikusse põhjaveetaseme seiresse kuuluvad kaevud nr 4016 ja 4017 alates 1975. aastast ja põhjavee keemilise koostise muutusi on neis jälgitud alates 1977. aastast. Rajamisaegne (1975. a) põhjaveetaseme seirekaevus nr 4016 oli absoluutkõrgusel 49,19 m ja seirekaevus nr 4017 absoluutkõrgusel 48,64 m. Seirekaevudes veetasemed püsisid stabiilsed kuni 2003. aastani, kui algas veetaseme ühtlane alanemine. Põhjaveetaseme Keila-Kukruse veekihti avavas seirekaevus nr 4017 on alates 2003. aastast alanenud umbes 17 m, intensiivsem alanemine (~4 m) leidis aset 2012. aastal. Nabala-Rakvere veekihti avava seirekaevu nr 4016 veetaseme on alates 2003. a alanenud umbes 9 m. Mõlema seirekaevu vees on alates 2003 – 2004. aastast täheldatud sulfaadi sisalduse kasvu (joonised 14 ja 15).

2.2.3 Seirekaevu katastri nr 19498 kirjeldus

Puurkaev nr 19498 kuulus riiklikusse põhjaveekogumite seirevõrku (keskkonnaregistri kood PRK0019498, katastri nr 19498, seirejaama kood SJA6799000). Seirekaev nr 19498 asub Jõhvi vallas Sompä külas Veeaugu kinnistul (katastriüksuse tunnus 25201:002:0145; joonised 27 ja 35) metsas, ühtlasi ka altkaevandatud alal. Keskkonnaregistri andmetel on kaevu sügavus 28 m ([Veka \(keskkonnainfo.ee\)](http://veka.keskkonnainfo.ee)), avades Ordoviitsiumi Keila-Kukruse veekihti. Seirekaevu läbimõõt on umbes 1 m ning asub betoonrõngastega ümbritsetud kuni 3 m laiuses šurfis. Seirekaevu puurimisaegse konstruktsiooni kohta info puudub, aga keskkonnaregistri andmetel põhinev orienteeruv läbilõige on esitatud joonisel 28. Kohaliku elaniku väidetel avaneb kaev kaevandusvete kogumisbasseini, millest kunagi võeti kastmisvett kohalikele põldudele. Kogu niisutussüsteemi taristu lammutati 90-ndate aastate alguses. Kaevu nr 19498 vahetus naabruses asub ka teine analoogne konstruktsiooniga kaev, mis pole keskkonnaregistrisse kantud (käesolevas aruandes kui kaev nr 300001).



Joonis 27. Seirekaevu nr 19498 asukoht (koordinaadid: X = 6585931 m ja Y = 689345 m)



Joonis 28. Seirekaevu nr 19498 oletatav läbilõike skeem ja fotod (03.09.2019, Merle Truu).

Vasakpoolsel fotol on ~3 m läbimõõduga šurfid, milles asuvad kaevud nr 19498 ja 300001. Parempoolsel fotol on vaade šurfi põhjas paiknevale ~1 m läbimõõduga puuraugule, mis on kaetud kolmeaugulise kattega.

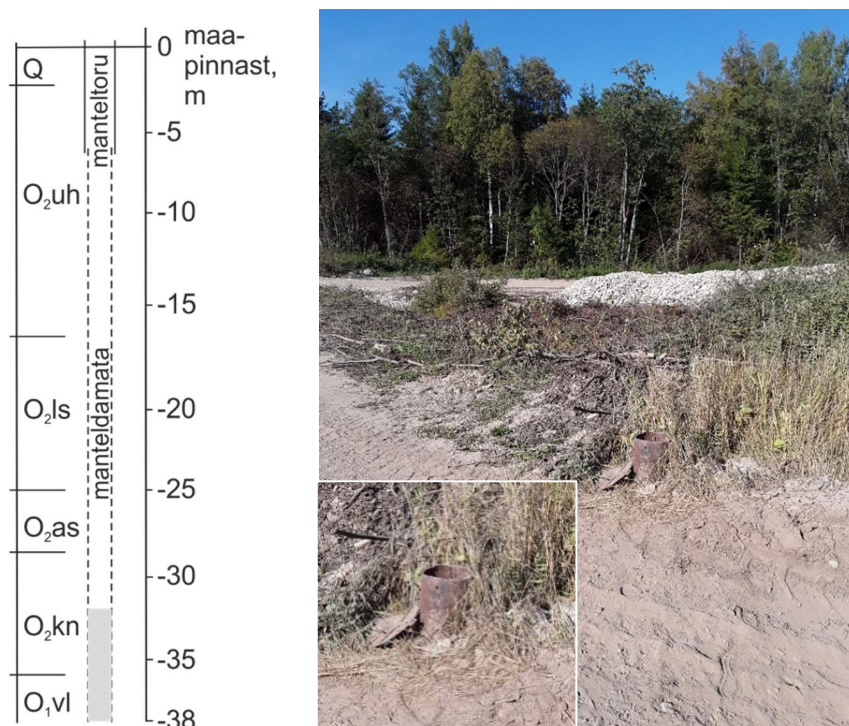
Seirekaevus nr 19498 on veetaseme ja keemilise koostise muutuseid jälgitud 1975. kuni 2012. aastani. Rajamisaegne (1975. a) põhjaveetase seirekaevus nr 19498 oli absoluutkõrgusel 50,5 m. Seirekaevus veetase tõusis, püsidis 1980-ndatest kuni 2012. aastani absoluutkõrgustel 51,3 – 52,6 m. Käesoleva uuringu ajaks (03.09.2019) oli veetase mõnevõrra alanenud, absoluutkõrgusele 50,9 m. Seirekaevu nr 19498 vees on riikliku põhjaveeseire käigus täheldatud sulfaadi sisalduse suurt varieeruvust (120 – 690 mg/l).

2.2.4 Seirekaevu katastri nr 19560 kirjeldus

Seirekaev nr 19560 kuulub riiklikusse põhjaveekogumite seirevõrku (keskkonnaregistri kood PRK0019560, katastri nr 19560, seirejaama kood SJA5693000). Seirekaev nr 19560 asub Toila vallas Roodu külas Roodu tee kinnistul (katastriüksuse tunnus 32001:001:0297; joonised 29 ja 16), Kohtla jõest umbes 35 m kaugusel. Keskkonnaregistri andmetel puuriti seirekaev sügavuseni 38 m ning hiljem on puurkaevu põhjaosa tamponeeritud sügavuseni 32,1 m ([Veka \(keskkonnainfo.ee\)](http://veka.keskkonnainfo.ee)). Seirekaev avab põhjaveekogumi nr 7 Ordoviitsiumi Lasnamäe-Kunda veekihti. Skeem seirekaevu nr 19560 puurimisandmetel põhinevast konstruktsioonist ja läbilõikest on esitatud joonisel 30.



Joonis 29. Seirekaevu nr 19560 asukoht (koordinaadid: X = 6585437 m ja Y = 681087 m)



Joonis 30. Seirekaevu nr 19560 konstruktsiooni ja läbilõike skeem ning foto (27.08.2019, Merle Truu)

Riiklikusse põhjaveetaseme seiresse kuulub seirekaev nr 19560 alates 2011. aastast ja Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteemi (KESE) andmetel on põhjavee keemilise koostise

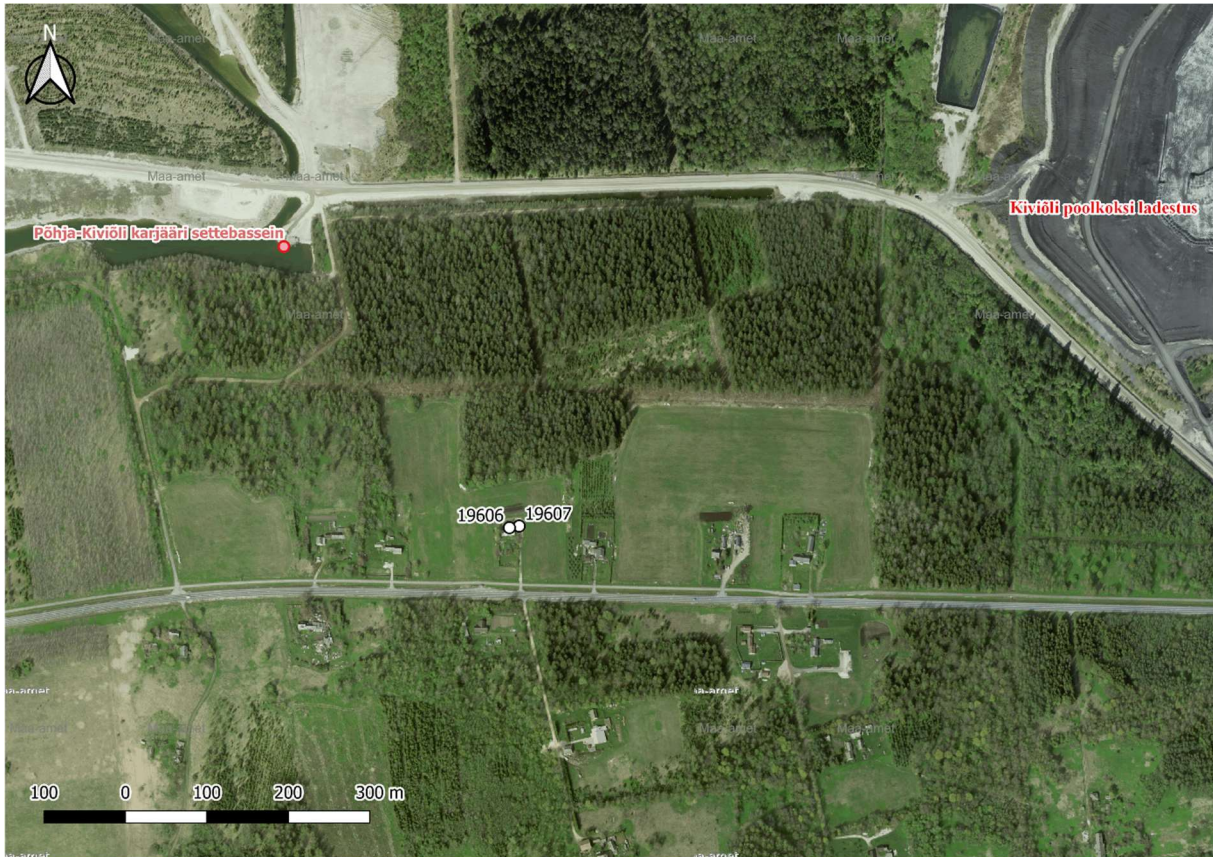
muutusi jälgitud alates 2007. aastast. Seire algusaastatel (2011 – 2012) jäi põhjaveetaseme seirekaevus nr 19560 absoluutkõrgusele 45,8 – 47 m. Pärast seda on näha veetaseme kergelt langust, viimased kaks aastat (2020 – 2021) on püsinud põhjaveetaseme absoluutkõrgusel 45,3 – 46,4 m. Seirekaevu nr 19560 vees on täheldatud sulfaadi sisalduse suurt varieeruvust (43,2 – 197,5 mg/l, joonis 16). Türk 2014 seisundihinnangus on välja toodud, et seirekaevus nr 19560 on täheldatav naftasaaduste oluline kasvusuundumus aastatel 2012 – 2013 (sisaldus on tõusnud 20 µg/l-lt 85 µg/l-ni).

2.2.5 Seirekaevu katastri nr 19606 kirjeldus

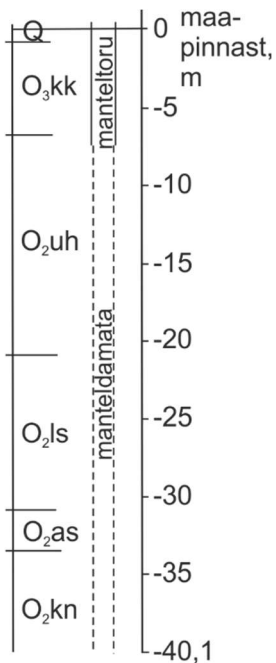
Puurkaev nr 19606 kuulub riiklikusse põhjaveekogumite seirevõrku (keskkonnaregistri kood PRK0019606, katastri nr 19606, seirejaama kood SJA5513000). Seirekaev nr 19606 asub Lüganuse vallas Varinurme külas Sonda tee 8 kinnistul (katastriüksuse tunnus 75101:001:0079; joonis 16). Kaev jääb majapidamise õuealale, asudes eluhoonest umbes 4 m kaugusel ning on kasutuses majapidamise veevarustuses (joonis 31). Seirekaev jääb veega täitunud altkaevandatud ala (Kiviõli kaevandus) ja Kiviõli poolkoki ladestu vahelisele alale. Kaevanduskäigud ulatuvad seirekaevu vahetusse naabrusse. Keskkonnaregistri andmetel on kaevu sügavus 40,1 m ([Veka \(keskkonnainfo.ee\)](http://veka.keskkonnainfo.ee)), avades Ordoviitsiumi Lasnamäe-Kunda veekihti. Skeem seirekaevu puurimisandmetel põhinevast konstruktsioonist ja läbilõikest on esitatud joonisel 32. Seirekaev nr 19606 kuulub hüdrokeoloogilise uuringu puurkaevude gruppi, kus on ka Keila-Kukruse veekihti avav puurkaev nr 19607.

Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteemi (KESE) andmete kohaselt on seirekaevus jälgitud vee keemilise koostise muutusi alates 2007. aastast ja põhjaveetaseme muutusi 2011. aastast. Rajamisaegne (2002. a) põhjaveetaseme seirekaevus nr 19606 oli absoluutkõrgusel 44,4 m. Seirekaevus läbi viidud veetaseme vaatlused näitavad, et aastatel 2011 – 2016 on aset leidnud veetaseme tõus, absoluutkõrguste vahemik 43,4 – 45,5 m. Viimastel aastatel on veetaseme püsinud stabiilsena, jäädes vahemikku absoluutkõrgusel 44,5 – 45,5 m.

Seirekaevu nr 19606 vees on tuvasatud sulfaadi sisalduse kasv (joonis 16) ning lisaks on aastatel 2007 – 2012 registreeritud ka suur muutlikus kaltsiumi ja kloriidi sisaldustes. Seirekaevu vee keemilist koostist on analüüsitud Erg ja Tarros (2017), kuid selgeid põhjuseid keemilistele muutustele pole välja toodud. Türk 2014 seisundihinnangus on välja toodud, et seirekaevus nr 19606 on täheldatav naftasaaduste oluline kasvusuundumus. KESE andmete kohaselt on aastatel 2009 – 2013 naftasaaduste sisaldus väga varieeruv, <20 µg/l kuni 270 µg/l.



Joonis 31. Seirekaevu nr 19606 asukoht (koordinaadid: X = 6583401 m ja Y = 665379 m)



Joonis 32. Seirekaevu nr 19606 konstruktsiooni ja läbilõike skeem ning foto (21.08.2019, Maile Polikarpus)

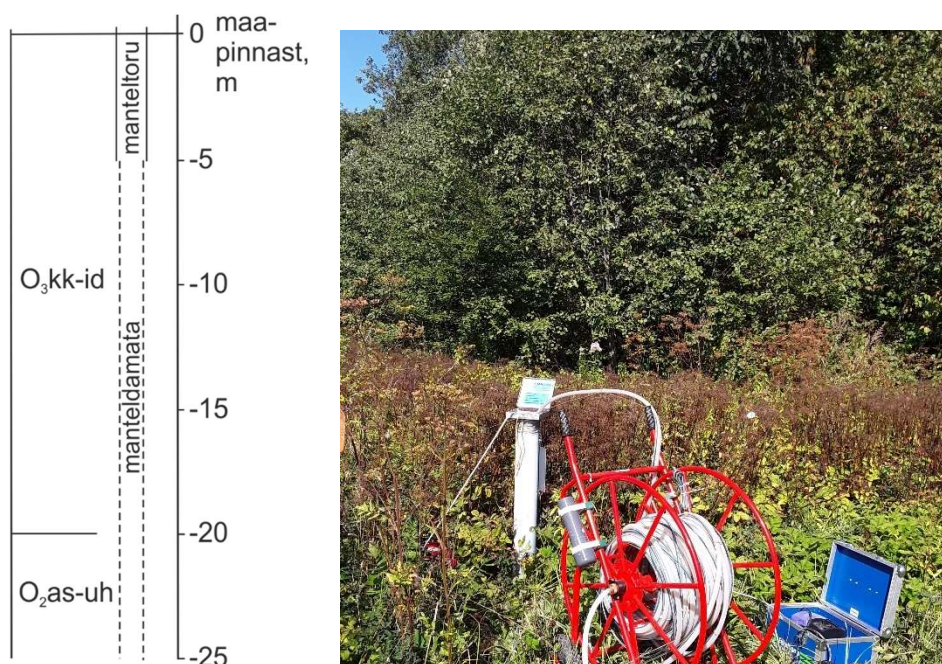
2.2.6 Seirekaevu katastri nr 26251 kirjeldus

Puurkaev nr 26251 kuulub riiklikusse põhjaveekogumite seirevõrku (keskkonnaregistri kood PRK0026251, katastri nr 26251, seirejaama kood SJA9721000). Seirekaev nr 26251 asub Jõhvi vallas Edise külas Piiri kinnistul (katastriüksuse tunnus 25101:001:0326), jäädes Tallinn-Narva maanteest umbes 50 m kaugusele (joonised 33 ja 15). Keskkonnaregistri andmetel on kaevu sügavus 25 m ([Veka \(keskkonnainfo.ee\)](http://veka.keskkonnainfo.ee)), avades Ordoviitsiumi Idavere-Kukuruse veekihti (põhjaveekogum nr 7). Seirekaev kuulub riiklikku seirekaevude gruppi, kus on ka Ordoviitsiumi-Kambriumi veekihti avav puurkaev nr 26252 (põhjaveekogum nr 5a). Skeem seirekaevu nr 26251 puurimisandmetel põhinevast konstruktsioonist ja läbilõikest on esitatud joonisel 34.

Riiklikusse põhjaveetaseme seiresse kuulub seirekaev nr 26251 alates 2011. aastast ja Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteemi (KESE) andmete kohaselt on seirekaevus nr 26251 jälgitud vee keemilise koostise muutumist alates 2013. aastast. Rajamisaegne, 2010. a, põhjaveetaseme seirekaevus nr 26251 oli absoluutkõrgusel 51 m. Veetaseme on seireperioodi (2011 – 2020) kestel püsinud praktiliselt sama, absoluutkõrgustel 50,5 – 52,0 m.



Joonis 33. Seirekaevu nr 26251 asukoht (koordinaadid: X = 6586114 m ja Y = 693274 m)



Joonis 34. Seirekaevu nr 26251 konstruktsiooni ja läbilõike skeem ning foto (28.08.2019, Merle Truu)

Seirekaevu nr 26251 vees on täheldatud suuri sulfaadi sisaldusi (230 – 377,3 mg/l; joonis 15), mis on peaaegu alati ületanud põhjaveele kehtestatud saasteaine läviväärtust (Keskkonnaministri 01.10.2019 määrus nr 48). Varasemalt on seirekaevus läbi viidud tehnilise seisukorra uuring, mis tunnistas puurkaevu seire läbiviimiseks kõlblikuks (Erg ja Tarros, 2017).

3. Metoodika

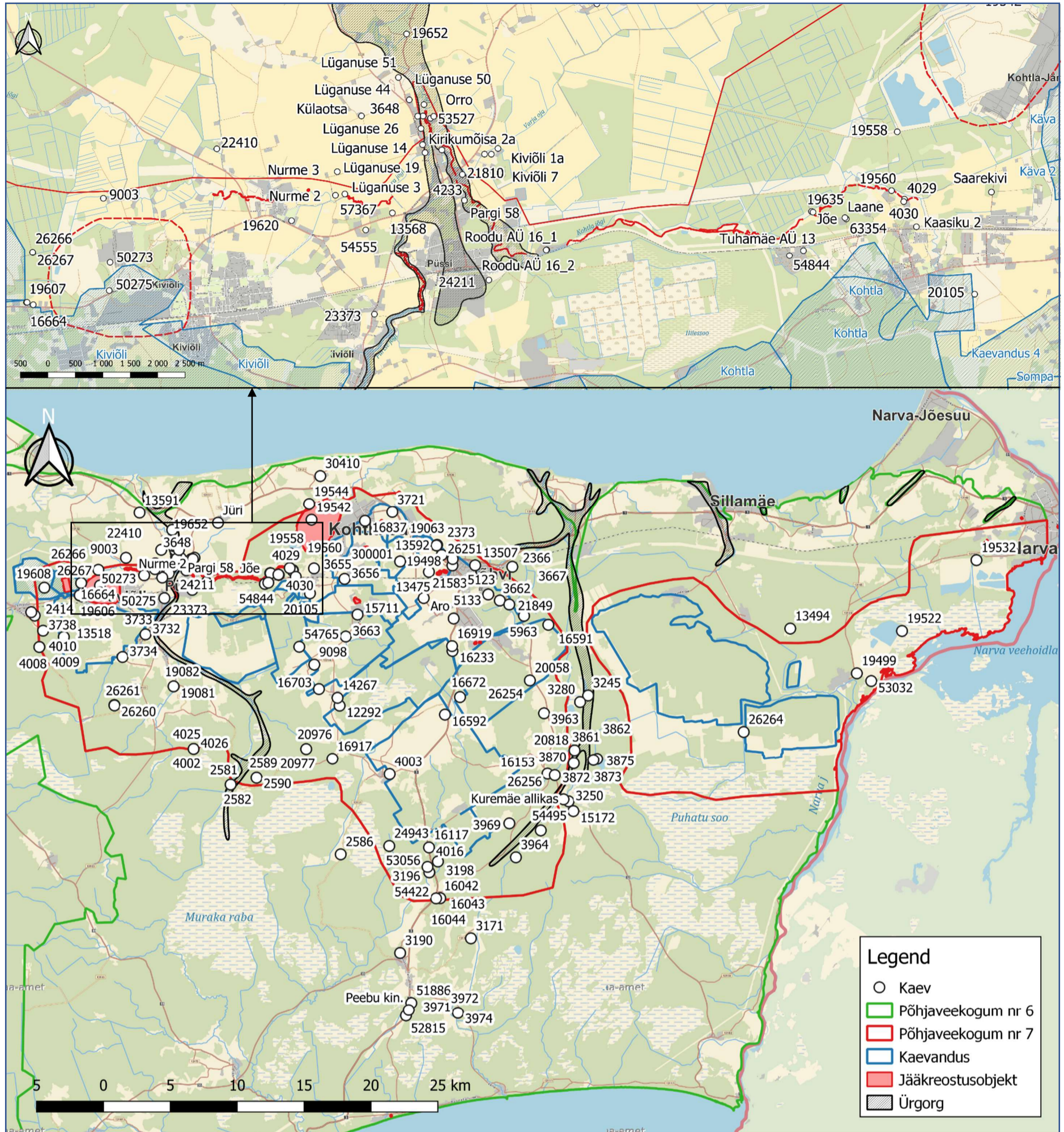
3.1 Andmete kogumine ja uuringute läbiviimise metoodika

Põhjaveekogumi nr 7 uuringute läbiviimiseks koguti 2019. – 2022. aastal veeproove 160 põhjavee ja 11 pinnavee proovivõtukohtast (joonis 35, tabel 4; valim sisaldab kõiki põhjaveekogumi nr 7 proovivõtukohtasid ning osaliselt põhjaveekogumite nr 6, 5a ja 27 proovivõtukohtasid). Põhjavee proovivõtukohtadeks olid enamasti tarbe- ja seirepuurkaevud, aga proove võeti ka üksikutest salvkaevudest ja allikatest. Puurkaevude valikul lähtuti mitmetest asjaoludest. Kogu põhjaveekogumit nr 7 puudutavate teemade nagu fenoolide ja metallide (As, Hg ja Ba) levik ning põhjavee kvaliteedi muutlikus, kasutatavus ja mõju teistele põhjaveekogumitele puhul püüti luua proovivõtukohtade võrgustik, mis tagaks esindusliku ruumilise katvuse põhjaveekogumi ulatuses. Lisaks pindalalisele katvusele püüti proovivõtukohtasid valida ka nii, et esindatud oleksid erinevad põhjaveekogumisse jäävad veekihiid. Hindamaks põhjaveekogumi nr 7 mõju põhjaveekogumitele nr 6 ja 5a moodustati pindalaliselt põhjaveekogumi nr 7 erinevatesse piirkondadesse seitse puurkaevude rühma (polügoonid), kuhu kuulus igast kogumist vähemalt üks puurkaev. Uuringusse valitud puurkaevude võrgustik on tihedam aladel, kus tuli uuringutega täpsemalt vaadelda üksikute seirekaevude põhjavee keemilisi probleeme (nt SO_4^{2-} suur sisaldus riiklike seirekaevude nr 26251, 3662, 4016, 4017, 19606 ja 19498 lähipiirkonnas või naftasaaduste esinemise põhjused riiklike seirekaevude nr 19560 ja 19606 lähikümnuses). Riiklike seirekaevude piirkondlike hüdroteoloogiliste uuringute läbiviimiseks valiti veeproovide võtmiseks seire- ja tarbepuurkaevu, mis avasid uuritava seirekaevuga sama kui ka lasuvaid ja lamavaid veekihte. Tihedam puur- ja salvkaevude võrgustik on ka Erra ja Lügänu alevike Uhaku karstiaala juures ning Roodu külas, kus tuli hinnata ennekõike Ordoviitsiumi Lasnamäe-Kunda veekihi kasutamise võimalusi joogiveeallikana. Ka viimati nimetatud piirkondades vaadeldi lisaks uuritava veekihi lasuvate ja lamavate veekihtide keemilist koostist.

LIFE IP CleanEST projekti välitööde käigus määrati puurkaevudes põhjavee väliparameetrid – vee elektrijuhtivus, pH, hapniku sisaldus ja temperatuur, mis mõõdeti EGT multimeetritega WTW Multi 3630, YSI Pro Plus nr 19L101721 ja YSI Pro Plus nr 13L101287. Kogutud veeproovidest määrati Eesti Keskkonnauuringute Keskuse OÜ laboris üldanalüüsid (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , $\text{Fe}_{\text{üld}}$, Fe^{2+} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Mn^{2+} , vaba CO_2 ja SiO_2 sisaldused ning KHT_{Mn} (keemiline hapnikutarve), pH, elektrijuhtivus, üldkaredus, kuivjääk, värvus, läbipaistvus, hägusus ja lõhnaläve indeks). Põhjavee isotoopsuhted ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) määrati Picarro analüsaatoriga Läti Ülikooli Geoloogiliste protsesside uurimis- ja modelleerimiskeskuses. Lisaks võeti mitmetest puurkaevudest veeproovid PAH-ide (atsenaftüleen; atsenaften; antratseen; benso(a)antratseen; benso(a)püreen; benso(b)fluoranteen;

benso(k)fluoranteen; benso(g,h,i)perüleen; krüseen; dibenso(a,h)antratseen; fluoranteen; fluoreen; indeno(1,2,3-cd)püreen; naftaleen; fenantreen; püreen), fenoolide (2,3-dimetüülfenool; 2,5-dimetüülresortsinool; 2,6-dimetüülfenool; 3,4-dimetüülfenool; 3,5-dimetüülfenool; 5-metüülresortsiin; fenool; p/m-kresool; o-kresool; resortsiin), naftasaaduste, trikloroeteeni, tetrakloroeteeni, triklorometaani, benseeni, metallide (As, Ba, Hg, Cd, Ni, Zn ja Cu) ja 156 erineva pestitsiidi määramiseks. Enne veeproovide võtmist teostati puurkaevude (v.a tarbekaevud) läbipumpamine ja kui võimalik, fikseeriti staatiline veetase. Lisaks LIFE IP CleanEST projekti raames kogutud veeproovide tulemustele kasutati põhjaveekogumi nr 7 uuringute jaoks erinevatest andmebaasidest kokku kogutud veetasemete ja keemiliste analüüside andmeid, samuti varasemate uuringuaruannete tulemusi (Erg ja Tarros, 2017; Kõrgmaa jt, 2020; Tamm, 2017). Kasutatud andmebaasid: Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteem (KESE, 2023); EGT hüdrokeoloogiline andmebaas (EGT, 2023) ja Keskkonnaagentuuri (KAUR) poolt hallatav Eesti Looduse Infosüsteem (EELIS andmekogu, VEKA veebileht; EELIS, 2023; VEKA, 2023). Käesolevas uuringus kasutati põhiliselt joonistel 35 ja 36 esitatud seire- ja tarbekaevude andmeid. Projekti LIFE IP CleanEST raames kogutud veeproovide tulemused on koondatud lissasse 1. Aruandes kasutamist leidnud puurkaevude puhul kasutatakse tekstis, joonistel ja tabelites nende numeratsioonina vastava kaevu katastri numbrit. Kui puurkaevul puudub katastri number, siis kasutatakse kaevu kirjena kinnistu nime, millel kaev asub.

Aruandes esitatud kaartide koostamisel on aluseks olnud ruumiandmed järgmistest allikatest: Maaameti WMS kaarditeenus seisuga jaanuar 2021 ja aprill – oktoober 2023; EELIS-e (Eesti Looduse Infosüsteem) WFS teenused; põhjaveekogumite piiride kirjeldamise ja kontseptuaalsete mudelite koostamise aruande andmestik (Marandi jt, 2019); Virumaade hüdrokeoloogilise mudeli andmekogu (Jõelet ja Polikarpus, 2018); Eesti geoloogilised kaardid mõõtkavas 1:400 000 ja 1:50 000. Kaartide kujundamiseks kasutati kaarditarkvara QGIS. Põhjaveekihtide veetaseme kaartide loomisel on alusena kasutatud Virumaade hüdrokeoloogilist mudelit (Jõelet ja Polikarpus, 2018). Mudeliga loodud veekihtide hüdriisohüpsed on korrigeeritud käesoleva uuringu käigus mõõdetud veetaseme andmete põhjal.



Joonis 35. Põhjavee proovivõtukohtad, millest LIFE IP CleanEST projekti raames aastatel 2019 – 2022 koguti veeproove põhjaveekogumi nr 7 uuringute läbiviimiseks

Tabel 4. Põhjaveekogumi nr 7 uuringute proovivõtukohtad, kust LIFE IP CleanEST projekti raames koguti veeproove

| Kat. nr | KKR kood | Puurkaevu aadress | L-EST_X, m | L-EST_Y, m | veekiht | Avatud osa | |
|---------|------------|--|---------------|---------------|-------------------------------------|--------------|-------|
| | | | | | | algus | lõpp |
| | | | | | | m maapinnast | |
| 2366 | PRK0002366 | Linna küla, Vikoondi kinnistu | 6585531 | 697730 | O ₂ ls-O ₁ lt | 10,3 | 38,0 |
| 2373 | PRK0002373 | Edise küla, Edovaldi kinnistu | 6586413 | 692454 | O-Cm | 55,1 | 85,0 |
| 2414 | PRK0002414 | Sonda alevik, Kauge tn 6 | 6581889 | 662019 | O-Cm | 68,0 | 90,0 |
| 2581 | PRK0002581 | Tarumaa küla, Oja kinnistu | 6569233 | 676676 | O ₃ kk | 27,0 | 40,0 |
| 2582 | PRK0002582 | Tarumaa küla, Oja kinnistu | 6569240 | 676671 | O ₂ ls-kn | 44,3 | 75,0 |
| 2586 | PRK0002586 | Metsküla k., Mäeserva kinnistu | 6564033 | 684900 | O ₃ kl-kk | 24,9 | 71,7 |
| 2589 | PRK0002589 | Tarumaa küla, Vainu kinnistu | 6569755 | 678608 | O ₂ ls-kn | 50,7 | 84,1 |
| 2590 | PRK0002590 | Tarumaa küla, Vainu kinnistu | 6569753 | 678608 | O ₃ kl-kk | 32,5 | 49,7 |
| 3171 | PRK0003171 | Varesmetsa k., Pumbajaama kin | 6557764 | 694635 | O-Cm | 115,5 | 139,0 |
| 3190 | PRK0003190 | Iisaku alevik, Iisaku metskond 65 | 6556671 | 689341 | O ₃ nb-id | 38,0 | 85,0 |
| 3196 | PRK0003196 | Sõrumäe küla, Oja kinnistu | 6562686 | 691527 | O ₃ nb-rk | 5,0 | 18,0 |
| 3198 | PRK0003198 | Sõrumäe küla, Oja kinnistu | 6562689 | 691519 | O ₂ ls-kn | 67,2 | 100,4 |
| 3245 | PRK0003245 | Vasavere küla, Ahtme metskond 25, veehaare | 6575927 | 703399 | Q | 28,0 | 61,0 |
| 3250 | PRK0003250 | Kuremäe k., Pumbamaja kin | 6567989 | 701936 | O ₃ kl-kk | 41,8 | 80,0 |
| 3280 | PRK0003280 | Vasavere k., Ahtme metskond 25 | 6575438 | 702796 | O ₃ kl-kk | 21,3 | 38,9 |
| 3648 | PRK0003648 | Lüganuse a-k, Lüganuse tee 26 | 6586796 | 672603 | O ₂ ls-O ₁ lt | 13,5 | 23,0 |
| 3655 | PRK0003655 | Servaaäre küla | 6584627 | 685187 | O ₃ kl-kk | 4,5 | 20,0 |
| 3656 | PRK0003656 | Servaaäre küla | 6584627 | 685188 | O ₂ ls-kn | 16,8 | 51,3 |
| 3662 | PRK0003662 | Kose küla, Orliku kinnistu | 6583013 | 696795 | O ₂ ls-kn | 20,1 | 49,7 |
| 3663 | PRK0003663 | Ereda küla, Teeääre kinnistu | 6580326 | 685277 | O ₂ ls-kn | 27,0 | 58,6 |
| 3667 | PRK0003667 | Kose küla, Orliku kinnistu | 6583012 | 696795 | O ₃ kl-kk | 3,0 | 19,9 |
| 3721 | PRK0003721 | Peeri küla, Kohtla-Järve – Kukruse – Tammiku tee ääres | 6589631 | 688761 | O ₂ ls-kn | 18,0 | 49,0 |
| 3732 | PRK0003732 | Hirmuse k., Karjamõisa kinnistu | 6580488 | 670308 | O ₂ ls-kn | 19,2 | 47,1 |
| 3733 | PRK0003733 | Hirmuse k., Karjamõisa kinnistu | 6580490 | 670306 | O ₃ kl-kk | 4,5 | 14,5 |
| 3734 | PRK0003734 | Soonurme küla, Sope kinnistu | 6578799 | 668591 | O ₂ ls-kn | 31,6 | 57,0 |
| 3738 | PRK0003738 | Nüri küla, Pikavõhma kinnistu | 6580763 | 662648 | O ₂ ls-kn | 33,7 | 58,2 |
| 3861 | PRK0003861 | Konsu küla, Ahtme metskond 29 | 6571178 | 704069 | Q | 3,3 | 18,5 |
| 3862 | PRK0003862 | Konsu küla, Ahtme metskond 29 | 6571175 | 704069 | O ₃ kl-kk | 18,6 | 39,6 |
| 3870 | PRK0003870 | Konsu k., Raudi kalmistu laiendus | 6570849 | 702324 | Q | 17,0 | 23,0 |

| Kat. nr | KKR kood | Puurkaevu aadress | L-EST_X, m | L-EST_Y, m | veekiht | Avatud osa | |
|---------|------------|---|---------------|---------------|----------------------|--------------|-------|
| | | | | | | algus | lõpp |
| | | | | | | m maapinnast | |
| 3872 | PRK0003872 | Konsu k., Raudi kalmistu laiendus | 6570848 | 702323 | O ₃ id-kk | 26,1 | 45,4 |
| 3873 | PRK0003873 | Konsu küla, Konsu järve ääres | 6571095 | 703792 | Q | 13,0 | 17,0 |
| 3875 | PRK0003875 | Konsu küla, Järveveere kinnistu, Konsu järve ääres | 6571094 | 703796 | O ₃ kl-kk | 24,8 | 36,0 |
| 3963 | PRK0003963 | Kurtina küla | 6574598 | 700101 | O ₃ kl-kk | 3,8 | 38,0 |
| 3964 | PRK0003964 | Ongassaare küla, Alajõe metskond 31 | 6563811 | 697997 | O ₃ nb-rk | 5,6 | 18,2 |
| 3969 | PRK0003969 | Ongassaare küla, Volli kinnistu | 6566343 | 697507 | O ₂ ls-kn | 70,6 | 102,0 |
| 3971 | PRK0003971 | Pootsiku küla, Vanapagana kin | 6552181 | 693667 | O ₂ ls-kn | 93,2 | 117,0 |
| 3972 | PRK0003972 | Pootsiku küla, Vanapagana kin | 6552181 | 693662 | O ₃ kl-kk | 46,7 | 89,1 |
| 3974 | PRK0003974 | Pootsiku küla, Vanapagana kin | 6552179 | 693665 | O ₃ nb-rk | 11,3 | 38,5 |
| 4002 | PRK0004002 | Rääsa küla, Maidla metskond 5 | 6571935 | 673904 | O-Cm | 83,6 | 104,4 |
| 4003 | PRK0004003 | Mäetaguse alevik, Lillemäe kin | 6570027 | 688558 | O ₃ nb-rk | 3,5 | 15,0 |
| 4008 | PRK0004008 | Nüri küla, Vihamalle kinnistu | 6579546 | 662371 | O ₃ kl-kk | 4,3 | 18,3 |
| 4009 | PRK0004009 | Nüri küla, Vihamalle kinnistu | 6579548 | 662371 | O ₃ kl-kk | 20,6 | 38,0 |
| 4010 | PRK0004010 | Nüri küla, Vihamalle kinnistu | 6579546 | 662367 | O ₂ ls-kn | 44,0 | 68,6 |
| 4016 | PRK0004016 | Sõrumäe küla, Ülase kinnistu | 6563496 | 692168 | O ₃ nb-rk | 6,6 | 19,3 |
| 4025 | PRK0004025 | Rääsa küla, Maidla metskond 5 | 6571938 | 673908 | O ₂ ls-kn | 58,0 | 82,6 |
| 4026 | PRK0004026 | Rääsa küla, Maidla metskond 5 | 6571938 | 673901 | O ₃ id-kk | 32,9 | 53,1 |
| 4029 | PRK0004029 | Roodu küla, Jõeluha kinnistu | 6585282 | 681323 | O-Cm | 38,0 | 68,1 |
| 4030 | PRK0004030 | Roodu küla, Tamme kinnistu | 6585238 | 681309 | O ₂ ls-kn | 5,5 | 38,0 |
| 4233 | PRK0004233 | Lüganuse alevik, Kiviõli tee 17 | 6585736 | 673318 | O ₂ ls-kn | 7,6 | 24,0 |
| 5123 | PRK0005123 | Pargitaguse k., Leete kinnistu, Ahtme EJ tuhamäe vaatluskaev | 6583470 | 695930 | O ₃ kl-kk | 4,0 | 15,2 |
| 5133 | PRK0005133 | Pargitaguse k., Leete kinnistu, Ahtme EJ tuhamäe vaatluskaev | 6583465 | 695931 | O ₂ ls-kn | 20,0 | 53,0 |
| 5963 | PRK0005963 | Kose küla, Ahtme metskond 16, Ahtme EJ tuhamäe vaatluskaev | 6581872 | 698606 | O ₂ ls-kn | 12,0 | 40,9 |
| 9003 | PRK0009003 | Koljala küla, Tooma kinnistu | 6585303 | 666780 | O ₂ ls-kn | 7,7 | 34,0 |
| 9098 | PRK0009098 | Võrnu küla, Pumpla kinnistu | 6578230 | 682923 | O-Cm | 75,0 | 95,0 |
| 12292 | PRK0012292 | Kiikla küla, Alliku kinnistu | 6575167 | 684815 | O ₂ ls-kn | 49,6 | 77,5 |
| 13475 | PRK0013475 | Edise küla, Edise tee 27 | 6585149 | 691494 | O ₂ ls-kn | 37,6 | 63,0 |
| 13494 | PRK0013494 | Mustanina k., Naaritsa kinnistu | 6580921 | 718510 | O-Cm | 45,6 | 66,0 |

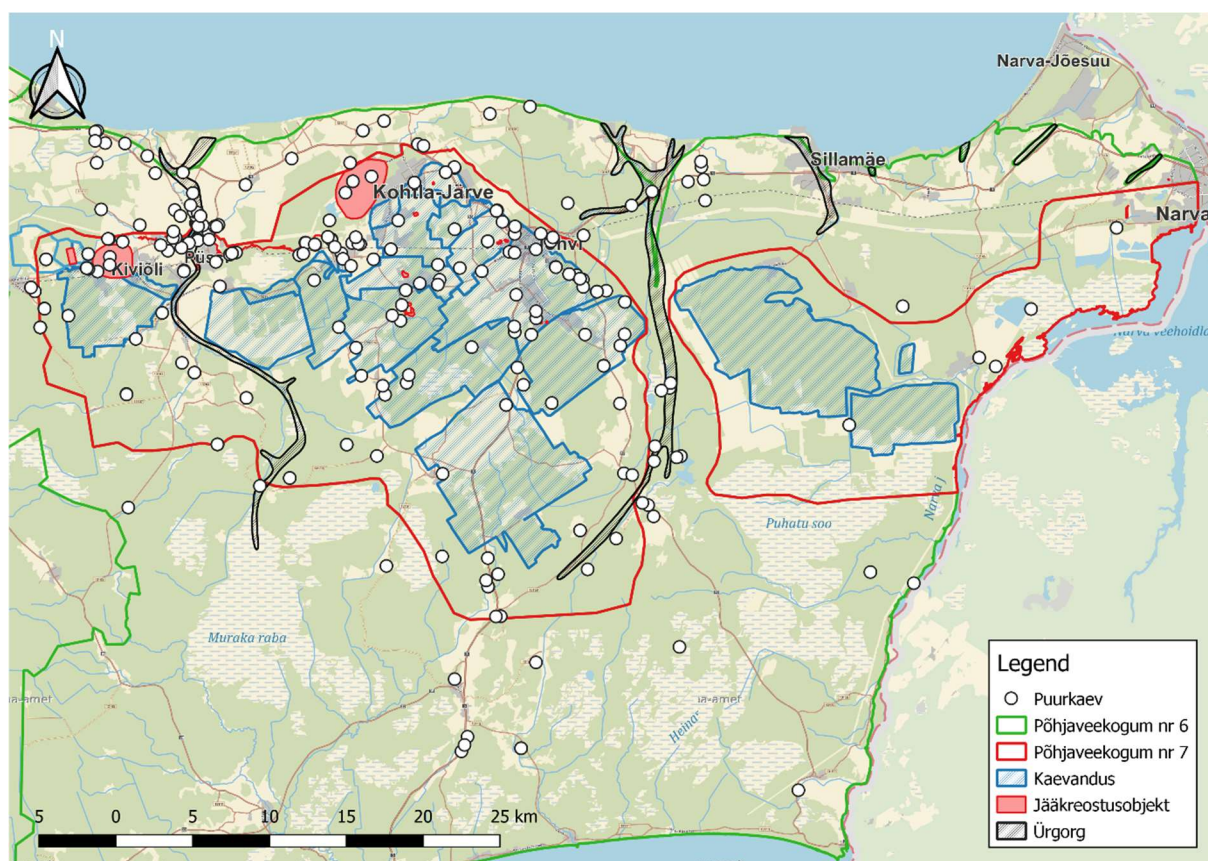
| Kat. nr | KKR kood | Puurkaevu aadress | L-EST_X, m | L-EST_Y, m | veekiht | Avatud osa | |
|---------|------------|--|---------------|---------------|-------------------------------------|--------------|-------|
| | | | | | | algus | lõpp |
| | | | | | | m maapinnast | |
| 13507 | PRK0013507 | Jõhvi linn, Kirde tn 24 | 6585642 | 694950 | O ₂ uh | 4,5 | 10,5 |
| 13518 | PRK0013518 | Nüri küla, Metsaveeru kinnistu | 6580300 | 664198 | O ₂ ls-kn | 21,0 | 42,5 |
| 13568 | PRK0013568 | Lüganuse a-k, Kiviõli tee 18 | 6585037 | 672045 | O ₂ ls-kn | 9,6 | 30,0 |
| 13591 | PRK0013591 | Purtse küla, Tuvikese kinnistu | 6589577 | 669861 | O ₂ ls-O ₁ lt | 3,8 | 11,8 |
| 13592 | PRK0013592 | Edise küla, Revino kinnistu | 6587166 | 692108 | O-Cm + O ₂ ls-kn | 21,0 | 57,0 |
| 14267 | PRK0014267 | Kiikla küla, Pumpla kinnistu | 6575751 | 684662 | O-Cm | 83,0 | 95,5 |
| 15172 | PRK0015172 | Kuremäe küla, Pumba kinnistu | 6567257 | 702293 | O-Cm | 113,0 | 125,0 |
| 15711 | PRK0015711 | Sompa linnaosa, Rutiku 15 | 6581965 | 686159 | O ₂ ls-kn | 37,5 | 64,0 |
| 16042 | PRK0016042 | Jõuga küla, Silla kinnistu | 6560766 | 692335 | O ₂ ls-kn | 75,0 | 106,0 |
| 16043 | PRK0016043 | Jõuga küla, Silla kinnistu | 6560763 | 692338 | O ₃ kl-kk | 28,0 | 74,5 |
| 16044 | PRK0016044 | Jõuga küla, Silla kinnistu | 6560760 | 692341 | O ₃ nb-rk | 23,6 | 27,5 |
| 16117 | PRK0016117 | Väike-Pungerja k., Paju kinnistu | 6564546 | 691501 | O ₃ nb-rk | 4,5 | 20,0 |
| 16153 | PRK0016153 | Illuka küla, Raudi kinnistu | 6570061 | 700361 | O ₃ kl-kk | 7,5 | 36,0 |
| 16233 | PRK0016233 | Puru küla, Kolmnurga kinnistu | 6579252 | 693255 | O ₂ ls-kn | 50,6 | 74,0 |
| 16391 | PRK0016391 | Kurtna küla, Kaevu kinnistu | 6575737 | 700261 | O-Cm | 82,9 | 105,0 |
| 16591 | PRK0016591 | Vasavere küla, Kose ümbersõidu tee ääres, Ahtme kaeveväli | 6581201 | 700423 | O ₃ kl-kk | 5,0 | 15,5 |
| 16592 | PRK0016592 | Pagari küla | 6574501 | 692693 | O ₂ ls-kn | 70,2 | 95,0 |
| 16664 | PRK0016664 | Varinurme küla, Sonda tee 6 | 6583360 | 665503 | O ₂ ls-kn | 9,3 | 35,0 |
| 16672 | PRK0016672 | Jõetaguse küla, Luha, Ahtme kv | 6575810 | 693818 | O ₃ kl-kk | 55,0 | 57,8 |
| 16703 | PRK0016703 | Kiikla k., Pähkli kin, Sompa kv | 6576407 | 683270 | O ₃ kl-kk | 10,5 | 32,5 |
| 16749 | PRK0016749 | Sonda alevik, Sepa tn. 3 | 6582144 | 661765 | O ₂ ls-kn | 17,5 | 50,0 |
| 16837 | PRK0016837 | Järve linnaosa, Järveküla tee 52b | 6588964 | 686719 | O ₂ ls-kn | 14,1 | 35,0 |
| 16917 | PRK0016917 | Arvila küla, Rongapesa kinnistu | 6571185 | 684282 | O ₃ kl-jh | 11,0 | 30,0 |
| 16919 | PRK0016919 | Puru k., Sikluseääre, Tammiku kv | 6579611 | 693225 | O ₃ kl-kk | 4,5 | 41,0 |
| 19063 | PRK0019063 | Edise küla, Revino kinnistu | 6587122 | 692064 | O ₃ kl-kk | 4,5 | 20,0 |
| 19081 | PRK0019081 | Mehide küla, Päeva kinnistu | 6576606 | 672407 | O ₃ kl-kk | 4,1 | 30,9 |
| 19082 | PRK0019082 | Mehide küla, Päeva kinnistu | 6576609 | 672404 | O ₂ ls-kn | 33,5 | 58,0 |
| 19498 | PRK0019498 | Sompa k., Veeaugu, Kukruse kv | 6585931 | 689345 | O ₃ kl-kk | | 28,0 |
| 19499 | PRK0019499 | Auvere k., Eesti Elektriijaam ter. | 6577580 | 723485 | O ₂ ls-kn | 14,5 | 50,0 |
| 19522 | PRK0019522 | Auvere k., Eesti Elektriijaam ter. | 6580741 | 726863 | O ₂ ls-kn | 19,7 | 37,5 |

| Kat. nr | KKR kood | Puurkaevu aadress | L-EST_X, m | L-EST_Y, m | veekiht | Avatud osa | |
|---------|------------|---|---------------|---------------|----------------------|--------------|------|
| | | | | | | algus | lõpp |
| | | | | | | m maapinnast | |
| 19532 | PRK0019532 | Narva l., Balti Elektriijaama ter. | 6586026 | 732430 | O ₂ ls-kn | 20,5 | 26,5 |
| 19542 | PRK0019542 | Järve linnaosa, Kivi tee 2 | 6589046 | 682719 | O ₂ ls-kn | 4,0 | 17,8 |
| 19544 | PRK0019544 | Saka küla, Sutermu tee ääres | 6590243 | 682542 | O ₂ ls-kn | 5,0 | 25,0 |
| 19558 | PRK0019558 | Aa küla, Kohtla metskond 80 | 6586502 | 681191 | O ₂ ls-kn | 9,8 | 35,0 |
| 19560 | PRK0019560 | Roodu küla, Roodu tee | 6585437 | 681087 | O ₂ ls-kn | 6,0 | 32,1 |
| 19606 | PRK0019606 | Varinurme küla, Sonda tee 8 | 6583401 | 665379 | O ₂ ls-kn | 7,0 | 40,1 |
| 19607 | PRK0019607 | Varinurme küla, Sonda tee 8 | 6583403 | 665391 | O ₃ kl-kk | 1,2 | 7,0 |
| 19608 | PRK0019608 | Ilmaste küla, Kendi kinnistu | 6583973 | 662743 | O ₂ ls-kn | 6,5 | 41,0 |
| 19620 | PRK0019620 | Erra alevik, Salu tn. 6 | 6584897 | 670208 | O ₂ ls-kn | 6,3 | 23,7 |
| 19635 | PRK0019635 | Roodu küla, Jõe kinnistu | 6585060 | 679632 | O ₂ ls-kn | 5,0 | 36,6 |
| 19652 | PRK0019652 | Kopli küla, Kalmistu kinnistu | 6588285 | 672303 | O ₂ kn-vl | 13,6 | 17,4 |
| 20058 | PRK0020058 | Kurtna küla, Luha kinnistu | 6577050 | 699042 | O ₂ ls-kn | 53,0 | 78,0 |
| 20105 | PRK0020105 | Kohtla küla, Niinepuu kinnistu | 6583550 | 682599 | O ₂ ls-kn | 31,8 | 39,0 |
| 20818 | PRK00818 | Konsu küla, Margarita kinnistu | 6571823 | 702385 | O ₃ jh-id | 27,2 | 40,0 |
| 20976 | PRK0020976 | Arvila küla, Ojamaa kv | 6571922 | 682316 | O ₃ kl-kk | 8,5 | 37,0 |
| 20977 | PRK0020977 | Arvila küla, Ojamaa kv | 6571924 | 682321 | O ₂ ls-kn | 40,5 | 71,5 |
| 21583 | PRK0021583 | Jõhvi linn, Rakvere tn. 38b | 6585629 | 693252 | O ₃ kl-kk | 7,5 | 15,0 |
| 21810 | PRK0021810 | Lüganuse alevik, Kiviõli tee 9a | 6586104 | 673723 | O ₂ ls-kn | 3,1 | 20,0 |
| 21849 | PRK0021849 | Kose küla, Nõmme kinnistu | 6582716 | 697502 | O ₂ ls-kn | 22,5 | 40,0 |
| 22410 | PRK0022410 | Vainu küla, Koka kinnistu | 6586201 | 668847 | O ₂ ls-kn | 5,3 | 26,0 |
| 23373 | PRK0023373 | Irvala küla, Irvala tee 8 | 6583188 | 671718 | O ₂ ls-kn | 7,0 | 15,0 |
| 24211 | PRK0024211 | Püssi linn, Männiku tn 16 | 6583809 | 673802 | O ₂ ls-kn | 6,4 | 27,0 |
| 24943 | PRK0024943 | Väike-Pungerja küla, Mäetaguse metskond 27 | 6564656 | 688530 | O ₃ kl-kk | 30,0 | 60,0 |
| 26251 | PRK0026251 | Edise küla, Piiri kinnistu | 6586114 | 693274 | O ₃ kl-kk | 5,0 | 25,0 |
| 26254 | PRK0026254 | Puru küla, Meteoväljaku kinnistu | 6581669 | 693345 | O ₃ id-kk | 25,0 | 45,0 |
| 26256 | PRK0026256 | Edivere küla, Koke kinnistu | 6569949 | 700905 | O ₃ kl-kk | 25,0 | 75,0 |
| 26260 | PRK0026260 | Sirtsu küla, Maidla metskond 14 | 6575220 | 667978 | O ₃ kl-jh | 5,0 | 25,0 |
| 26261 | PRK0026261 | Sirtsu küla, Maidla metskond 14 | 6575185 | 667984 | O ₃ id-kk | 30,0 | 55,0 |
| 26264 | PRK0026264 | Mustanina küla | 6573201 | 715028 | O ₂ ls-kn | 30,0 | 55,0 |
| 26266 | PRK0026266 | Varinurme k., Sonda metskond 6 | 6584312 | 665495 | O ₃ kl-kk | 3,0 | 15,0 |
| 26267 | PRK0026267 | Varinurme k., Sonda metskond 6 | 6584322 | 665492 | O ₂ ls-kn | 20,0 | 40,0 |

| Kat. nr | KKR kood | Puurkaevu aadress | L-EST_X, m | L-EST_Y, m | veekiht | Avatud osa | |
|----------------------|---------------|---|---------------|---------------|----------------------|--------------|-------|
| | | | | | | algus | lõpp |
| | | | | | | m maapinnast | |
| 30410 | PRK0030410 | Saka küla, Sireli kinnistu | 6592342 | 683373 | O | | 12,0 |
| 50273 | PRK0050273 | Kiviõli linn, Sonda tee 17 | 6584132 | 666902 | O ₃ kk | 1,4 | 6,4 |
| 50275 | PRK0050275 | Kiviõli linn, Sonda tee 17 | 6583618 | 666887 | O ₃ kk | 2,5 | 10,5 |
| 51886 | PRK0051886 | Alliku küla, Kaasiku kinnistu | 6552929 | 690179 | O ₃ nb-kl | 24,0 | 50,0 |
| 52815 | PRK0052815 | Sälliku küla, Aasa kinnistu | 6551976 | 689783 | O ₃ nb-rk | 14,0 | 40,0 |
| 53032 | PRK0053032 | Auvere k., Jäätmeheidla kinnistu | 6577006 | 724562 | O-Cm | 52,0 | 61,2 |
| 53056 | PRK0053056 | Sõrumäe k., lisaku metskond 201 | 6563094 | 691391 | O-Cm | 105,2 | 126,6 |
| 53527 | PRK0053527 | Kopli küla, Sillaotsa kinnistu | 6586756 | 672740 | O-Cm | 23,6 | 40,0 |
| 54422 | PRK0054422 | Jõuga küla, lisaku metskond 197 | 6560747 | 692031 | O-Cm | 112 | 130 |
| 54495 | PRK0054495 | Kaidma k., Väike-Kello kinnistu | 6565818 | 699856 | O ₃ nb-id | 17,0 | 40,0 |
| 54555 | PRK0054555 | Lüganuse alevik, Kiviõli tee 57 | 6584728 | 671559 | O ₂ ls-kn | 8,0 | 25,0 |
| 54765 | PRK0054765 | Võrnu küla, Vanamõisa kinnistu | 6579561 | 681802 | O-Cm | 65,5 | 88,0 |
| 54844 | PRK0054844 | Roodu küla, Automobilisti AÜ 1 | 6584254 | 679231 | O ₂ ls-kn | 12,0 | 30,0 |
| 57367 | PRK0057367 | Erra alevik, Nurme tn 4 | 6585381 | 671179 | O ₂ ls-kn | 11,0 | 30,0 |
| 63354 | PRK0063354 | Roodu küla, Laanesoo kinnistu | 6584925 | 680265 | O ₂ ls-kn | 17,0 | 35,0 |
| 300001 | puurauk | Sompa k., Veeaugu, Kukruse kv | 6585929 | 689342 | O | | 29,3 |
| Aro | puurkaev | Pauliku küla, Aro kinnistu | 6583200 | 691106 | O | | 43,8 |
| Jõe | puurkaev | Roodu küla, Jõe kinnistu | 6585047 | 679659 | O ₂ uh | | 6,83 |
| Jüri | puurkaev | Varja küla, Jüri kinnistu | 6588820 | 675728 | O ₂ ls-kn | | |
| Kaasiku tn 2 | puurkaev | Kohtla-Nõmme alev, Kaasiku tn 2 | 6584782 | 681540 | O ₃ kl-uh | | |
| Kirikumõisa tee 2a | salvkaev | Lüganuse alevik, Kirikumõisa tee 2a | 6586180 | 672945 | Q | | 7,8 |
| Kiviõli tee 1a | puurkaev | Lüganuse alevik, Kiviõli tee 1a | 6586207 | 673968 | O ₂ ls-kn | | 14? |
| Kiviõli tee 7 | puurkaev | Lüganuse alevik, Kiviõli tee 7 | 6586103 | 673847 | O ₂ ls-kn | | |
| Kuremäe küla allikas | | Kuremäe küla, Piibehehe kinnistu | 6568137 | 701560 | O ₃ kl | | |
| Külaotsa kinnistu | puurkaev | Matka küla, Külaotsa kinnistu | 6586797 | 671482 | O ₂ ls-kn | | 17,0 |
| Laane kinnistu | puurkaev nr 1 | Roodu küla, Laane kinnistu | 6584947 | 680240 | O ₂ uh | | 6? |
| Lüganuse tee 14 | salvkaev | Lüganuse alevik, Lüganuse tee 14//Saamu | 6586569 | 672566 | O ₂ ls | | 4,6 |
| Lüganuse tee 19 | salvkaev | Lüganuse alevik, Lüganuse tee 19 | 6586276 | 672595 | O ₂ ls | | 7-9? |

| Kat. nr | KKR kood | Puurkaevu aadress | L-EST_X, m | L-EST_Y, m | veekiht | Avatud osa | |
|---|----------|--|---------------|---------------|----------------------|--------------|------|
| | | | | | | algus | lõpp |
| | | | | | | m maapinnast | |
| Lüganuse tee 26 puurkaev | | Lüganuse alevik, Lüganuse tee 26 | 6586792 | 672505 | O ₂ ls | | 6,5 |
| Lüganuse tee 3 salvkaev | | Lüganuse alevik, Lüganuse tee 3 | 6586131 | 672640 | Q | | 3,1 |
| Lüganuse tee 44 puurkaev | | Lüganuse alevik, Lüganuse tee 44 | 6587090 | 672353 | O ₂ ls | | 10? |
| Lüganuse tee 50 allikas | | Lüganuse a-k, Lüganuse tee 50 | 6587004 | 672620 | | | |
| Lüganuse tee 51 puurkaev | | Lüganuse alevik, Lüganuse tee 51 | 6587495 | 672154 | O-Cm | | 20? |
| Nurme tn 2 puurkaev | | Erra alevik, Nurme tn 2 | 6585358 | 671008 | O ₂ uh-ls | | 10,8 |
| Nurme tn 3 puurkaev | | Erra alevik, Nurme tn 3 | 6585786 | 671041 | O ₂ uh-ls | | 20? |
| Orro kinnistu salvkaev | | Kopli küla, Orro kinnistu | 6586790 | 672798 | Q | | 5? |
| Pargi tn 58 puurkaev | | Lüganuse alevik, Pargi tn 58 | 6585266 | 673357 | O ₂ ls-kn | | |
| Peebu kinnistu puurkaev | | Alliku küla, Peebu kinnistu | 6552394 | 689986 | O ₃ nb-rk | | 21,9 |
| Roodu AÜ 16 puurkaev nr 1 | | Lüganuse alevik, Roodu AÜ 16 | 6584369 | 674857 | O ₂ uh-ls | | 11,5 |
| Roodu AÜ 16 puurkaev nr 2 | | Lüganuse alevik, Roodu AÜ 16 | 6584364 | 674847 | O-Cm | | 50? |
| Saarekivi kinnistu puurkaev 1 | | Roodu küla, Saarekivi kinnistu | 6585411 | 682904 | O ₂ ls-kn | | |
| Tuhamäe AÜ 13 puurkaev | | Roodu küla, Tuhamäe AÜ 13 | 6584348 | 679485 | O ₂ uh-ls | | 20? |
| Alajõe metskond 31 kraav | | Ongassaare küla, Alajõe metskond 31 | 6563803 | 698001 | pinnavesi | | |
| Alajõe metskond 31 tiik | | Ongassaare küla, Alajõe metskond 31 | 6563825 | 697988 | pinnavesi | | |
| Edise kraav | | Kotinuka küla, Selliku kinnistu | 6586098 | 693552 | pinnavesi | | |
| EEJ settetiik | | Auvere k., Jäätmehoidla kinnistu | 6577036 | 724544 | pinnavesi | | |
| Erra jõgi (Jõe tn 7 juures) | | Erra alevik, Jõe tn 7 | 6585265 | 670064 | pinnavesi | | |
| Kohtla jõgi (Kohtla metskond 80 kinnistu) | | Aa küla, Kohtla metskond 80 | 6585465 | 681142 | pinnavesi | | |
| Kohtla jõgi (Papli tn 24c kinnistu juures) | | Lüganuse alevik, Papli tn 24c | 6586256 | 672992 | pinnavesi | | |
| Konsu järv_2 | | Konsu küla, Ahtme metskond 29 | 6571187 | 704046 | pinnavesi | | |
| Purtse jõgi | | Lüganuse alevik (Kopli sillatee juures) | 6586794 | 672642 | pinnavesi | | |

| Kat. nr | KKR kood | Puurkaevu aadress | L-EST_X, m | L-EST_Y, m | veekiht | Avatud osa | |
|--------------------------------|----------|---|---------------|---------------|-----------|-----------------------|------|
| | | | | | | algus m maapinnast | lõpp |
| Purtse jõgi 1 (Püssi paisjärv) | | Püssi linn (Mäealuse kinnistu juures) | 6584300 | 672132 | pinnavesi | | |
| Purtse jõgi 2 | | Lüganuse alevik (Papli tn 32 kinnistu juures) | 6586188 | 672735 | pinnavesi | | |



Joonis 36. Uuringus kasutatud põhjaveekogumite nr 6 ja 7 proovivõtukohtade asukohad

3.2 Lähteandmete ja keemilise analüüsi kvaliteedi hindamine

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

Täpsustamist ja parandamist vajasis 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 andemete analüüsimisel poolt määramispiiri väärtust. See tähendab, et alla määramispiiri olevate näitajate väärtustelt eemaldati „<“ märk ja arvuline väärtus jagati kahega. Ainult keemiliste näitajate aegrea joonistele ja tulpdiagrammidele kanti alla määramispiiri olevad väärtused konkreetse näitaja määramispiirile vastavalt.

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

Laengutasakaalu arvutamiseks teisendati laboratoorsed analüüsi tulemused ekvivalentideks (mekv/l; $[\text{mg/l kontsentratsioon} \times \text{laengu suurus}] / \text{molaarmass}$, vt ka tabel 5). Vee keemilise analüüsi laengutasakaalu viga arvutati järgnevalt:

$$\text{Laengutasakaalu viga (\%)} = \frac{\sum \text{kat} + \sum \text{an}}{\sum \text{kat} - \sum \text{an}} \times 100\% \quad (\text{võrrand 16}),$$

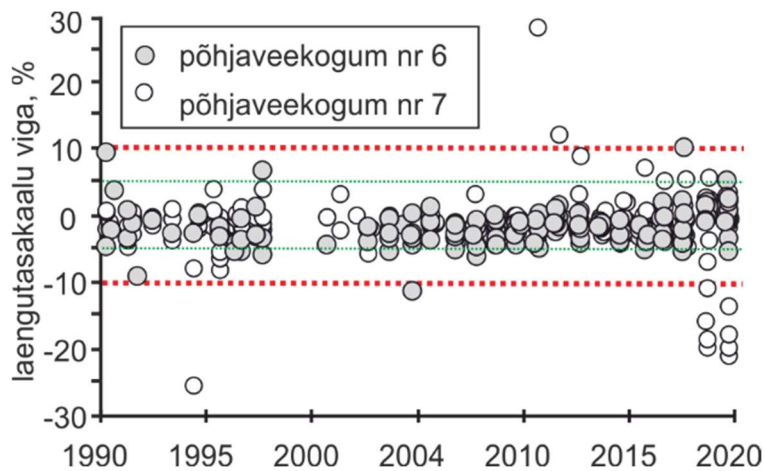
kus $\sum \text{kat}$ – katioonide ekvivalentide summa ja $\sum \text{an}$ – anioonide ekvivalentide summa.

Tabel 5. Laengutasakaalu näidisarvutus

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

Kuni 2%-list laengutasakaalu viga loetakse paratamatuks. Kui aga viga on suurem kui 5%, võib mingi olulineioon olla määramata, mis mõjutaks laengutasakaalu arvutust, või on antud proovi keemiline analüüs vigane. Igal juhul on soovitatav kontrollida analüüsi protseduure ja vajadusel teha uuesti kordusproov. Hea laengutasakaalu saavutamise madala mineraalsusega vetes, näiteks pinnavees, võib

olla keeruline, kuna kontsentratsioonid lähenevad avastamispiirile. Raskusi tekitavad ka väga kõrge mineraalsusega või kõrge orgaanilise aine sisaldusega veed, kuid ka sellistes vetes ei tohiks probleemiks olla väiksema kui 10% laengutasakaalu vea saavutamine. Üheks vea allikaks võib olla ka keemilise analüüsi tulemuste vigane sisestamine protokollidesse või andmebaasidesse. Eelmainitud eksimused pole sugugi haruldased, millele viitavad ka põhjaveekogumite nr 6 ja 7 riikliku põhjaveekogumite keemilise seire tulemused (joonis 37).



Joonis 37. Põhjaveekogumite nr 6 ja 7 keemilise seire tulemuste laengutasakaalud aastatel 1990 – 2020

Käesolevas uuringus hinnati kuni 10%st laengutasakaalu viga vastuvõetavaks kuna põhjaveekogumi nr 7 vete puhul võib orgaanilise aine sisaldus olla väga kõrge. Põhjaveekogumi nr 7 keemilise seire (riikliku põhjaveekogumite seire andmestik) puurkaevudest kogutud andmete kvaliteeti võib laengutasakaalu arvutuste põhjal hinnata heaks kuni aastani 2017 (joonis 37). Hilisemates proovides võib olla toimunud kas mingite ionide üle- või alahindamine, mis kajastub laengutasakaalus.

3.3 Taustataseme arvutamine

Arseni, elavhõbeda ja baariumi looduslike taustatasemete arvutamisel lähtuti BRIDGE meetodikast (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 10%;
- puurkaevud, mille tuvastati inimõju (nt. jääkreostuskolle vm) või mille keemiline ja isotoopandmestik viitas erinevate veekihtide segunemisele tulenevalt puurkaevu ehitusest.

Andmestikust eemaldati 2013. aastast varasemad arseeni ja elavhõbeda veeanalüüside tulemused kuna meetodiliste erinevuste tõttu oli nende määramispiir suurusjärgude võrra kõrgem kui hilisematel aastatel. Arseni taustataseme arvutamisel eemaldati andmestikust ka sellised 2013. a hilisemate aastate väärtused, mille määramispiiriks oli $<6 \mu\text{g/l}$, juhul kui samast puurkaevust oli olemas täpsem määrang ning taustataseme arvutusse võeti väiksema määramispiiriga tulemus. Ainult juhul kui puurkaevul puudus täpsem määrang jäeti taustataseme arvutusse sisse väärtus $<6 \mu\text{g/l}$.

Metoodikast lähtudes jagati kõik alla labori määramispiiri jäävad tulemused kahega ning iga puurkaevu analüüsid keskmistati. Lõppvalimisse jäi arseni loodusliku taustataseme arvutamiseks 86, elavhõbedal 82 ja baariumi puhul 79 puurkaevu andmed. Lõppvalimisse jäänud tulemuste põhjal arvutati 90 protsentiil ehk elemendi looduslik taustatase vastab arvutatud 90 protsentiili väärtusele.

3.4 Geofüüsikalised uuringud

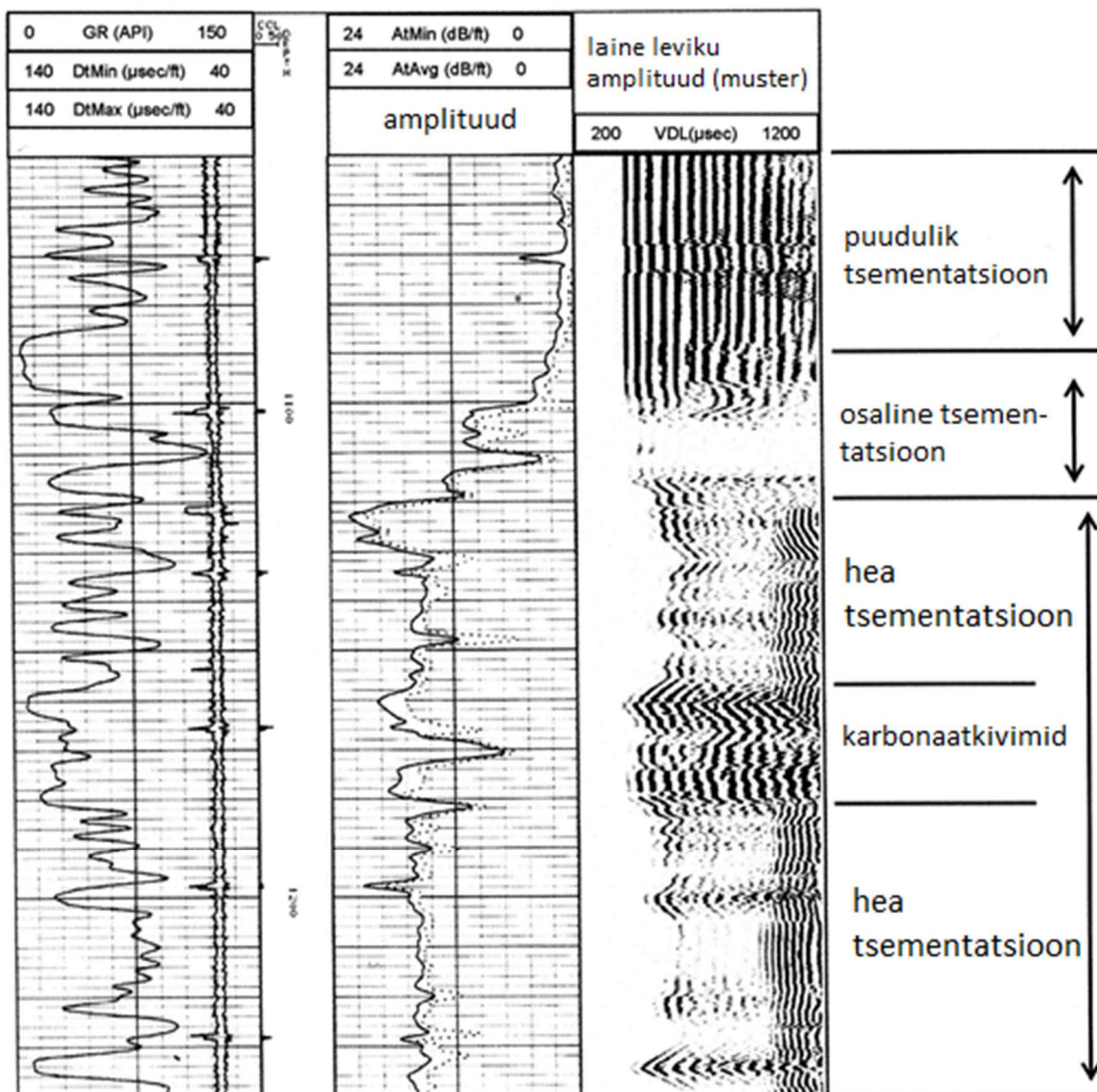
Riikliku põhjaveekogumite keemilise seire seirekaevudes nr 3662, 4016, 4017, 19560 ja 26251 viidi läbi geofüüsikalised uuringud Robertson-Geo poolt toodetud sondidega, et hinnata puurkaevu tehnilist seisukorda ning sobivust seirekaevuna kasutamiseks. Kõik geofüüsikaliste mõõtmiste andmed salvestati Robertson-Geo tarkvaradega WinLogger, OPTV ja HiRAT ning andmete töötlemisel ja jooniste koostamisel kasutati tarkvara WellCAD 5.6. Geofüüsikalisteks uuringuteks kasutati: optilist kaamerat (*optical televiwer*), akustilist kaamerat (ATV) ehk kajalokatsiooni (*acoustic televiwer*), seisimokustilist sondi (*full waveform sonic*) ning vee temperatuuri ja elektrijuhtivuse sondi. Varasemalt on seirekaevudes nr 3662, 4016, 4017, 19560 ja 26251 tehtud geofüüsikalised mõõtmised kavernomeetria, loodusliku gammakiirguse ja kivimi tiheduse sondidega ning voolukiiruse mõõtjaga (tiivik; Erg ja Tarros, 2017). Kõik geofüüsikaliste sondidega saadud mõõtmistulemused on aruandes esitatud maapinna suhtes.

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

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

tekib kujutis puurkaevu sisepinna tekstuurst ja lõhedest. Sond töötab ainult vees, kuna ultrahelisignaali sumbub kiiresti gaasilises keskkonnas (atmosfääris).

Seismoakustiline sondeerimine (FWS) – puuraugus mõõdetakse 20 kHz sagedusega helilaine ehk piesoakustilise resonatori tekitatud peegeldust. Sondiga on võimalik hinnata manteloru detaguse tsementatsiooni kvaliteeti (CBL – *Cement Bond Log*). Peegeldunud helilaine suur amplituud ja ühtlaselt tihe lainemuster viitab osalisele või puuduvale tsementatsioonile manteloru taga (joonis 38). Võimalik on eristada ka olukorda, kus tsement kinnitub küll manteloru külge aga pole kivimiga seotud. Väiksem amplituud ning muutuv ja hajusam laine muster viitab heale manteloru detagusele tsementeeritusele ehk logilt on näha signaali kandumine edasi kivimisse.



Joonis 38. Tsementatsiooni logi interpretatsiooni näited. Tulbad vasakult paremale – gammakiirgus, manteloru ühendused, laineleviku amplituudi ja esimese saabuva P-laine aja alusel arvatud amplituud ning lainete leviku amplituud (VDL – *variable density log*; Patterson jt, 2007).

Kavernomeeter – mõõdab kolme sensoriga puuraugu diameetri muutust, mis võimaldab kontrollida puurkaevu manteloru 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 ja HRD) mõõdavad radioaktiivsest kiirgusallikast tuleneva gammakiirguse tagasi peegeldumist kivimite pinnalt. LSD (*long spaced density*) mõõtmise vertikaalne resolutsioon on umbes 30 cm ja HRD-I (*high resolution density*) umbes 20 cm. Mida tihedam on kivim, seda tugevam on tagasi peegeldunud gammakiirguse signaal, põhjustatuna Comptoni efektist. Mõõtmised võimaldavad eristada erineva tihedusega kivimikihtide piire ning hinnata mantelortagust tsementatsiooni.

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

Voolukiiruse mõõtmised võimaldavad määrata puurkaevu telgmist vee liikuvust, mille kaudu saab hinnata, kust toimub vee sisse- või väljavool puurkaevu. Sondi otsas oleva tiiviku pöörlemine mõõdab ühe minuti jooksul tehtud pöörete arvu (RPM) ning positiivsete ja negatiivsete näitude järgi saab kindlaks teha, kas vee liikumine toimub puurkaevus ülevalt alla (positiivsed väärtused) või alt ülesse (negatiivsed väärtused). Mõõtmised viiakse läbi puurkaevu konstruktsioonist sõltuvalt valitud sügavusel ühe minuti kestel.

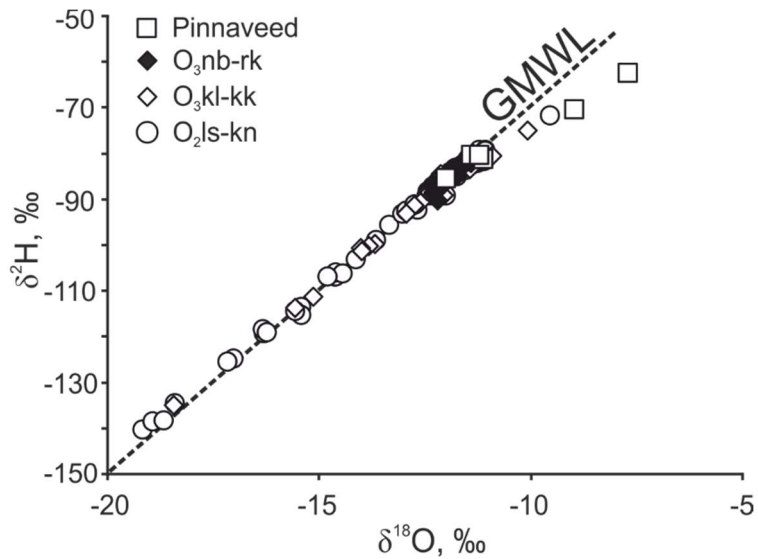
Geofüüsikaliste mõõtmistega tuvastati kaevu sügavus ja täpsustusid puurkaevu puurimisaegsed andmed. Seirekaevude nr 3662, 4016, 4017, 19560 ja 26251 konstruktsioonid on koostatud tuginedes VEKA-s (EELIS, 2023) esitatud andmetele ning täiendatud vastavalt kavernomeetria sondi, akustilise ja optilise kaamera mõõtmistele.

4. Tulemused ja arutelu

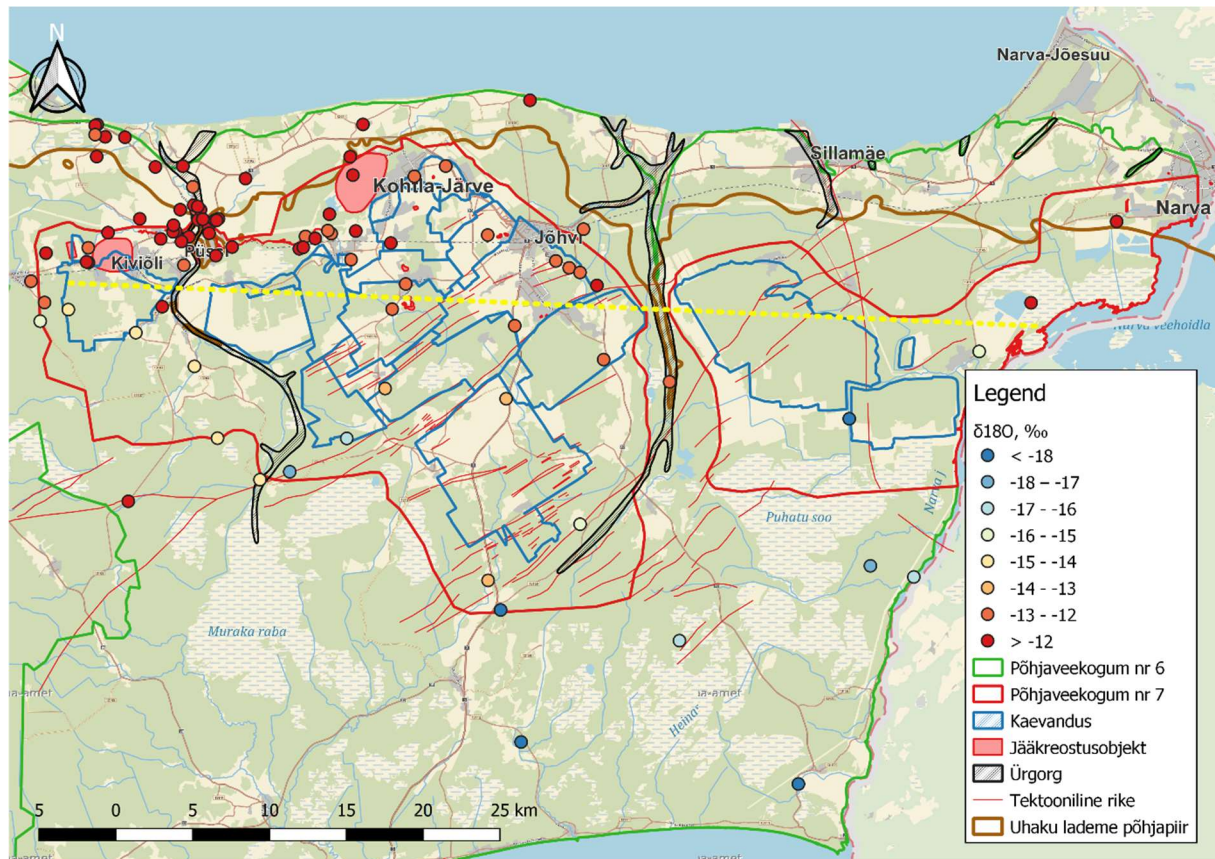
4.1 Hüdrokeokeemiline üldhinnang põhjaveekogumile nr 7

Põhjaveekogumi nr 7 uuringute tarbeks koguti üldanalüüsiks (sh osaline üldanalüüs) proove 153 puurkaevust, 2 allikast, 5 salvkaevust ja 8 pinnaveekogust. Aruandes kasutatud valimi hulka kuuluvad kõik projekti Life IP CleanEST raames võetud veeproovid põhjaveekogumist nr 7, teiste põhjaveekogumite (nr 6, 5a ja 27) hulgast on valimisse valitud ainult üksikud kaevud, mis on vajalikud põhjaveekogumite omavahelise seoste ning lokaalsete uuringualade (nt seirekaevude, Roodu küla, Lüganuse ja Erra alevike piirkonnad) kirjeldamiseks. Kõigi valimisse valitud veeproovide keemiliste ja isotoopanalüüside tulemused on esitatud lisas 1. Lisaks on käesolevas töös ülevaatlikuma hinnangu saamiseks kasutatud ka varasemate Life IP CleanEST uuringute tulemusi (Karro jt, 2021; Raidla ja Truu, 2022; Raidla jt, 2023) ning teiste peatükis 3.1 nimetatud aruannete ning andmebaaside andmestikku.

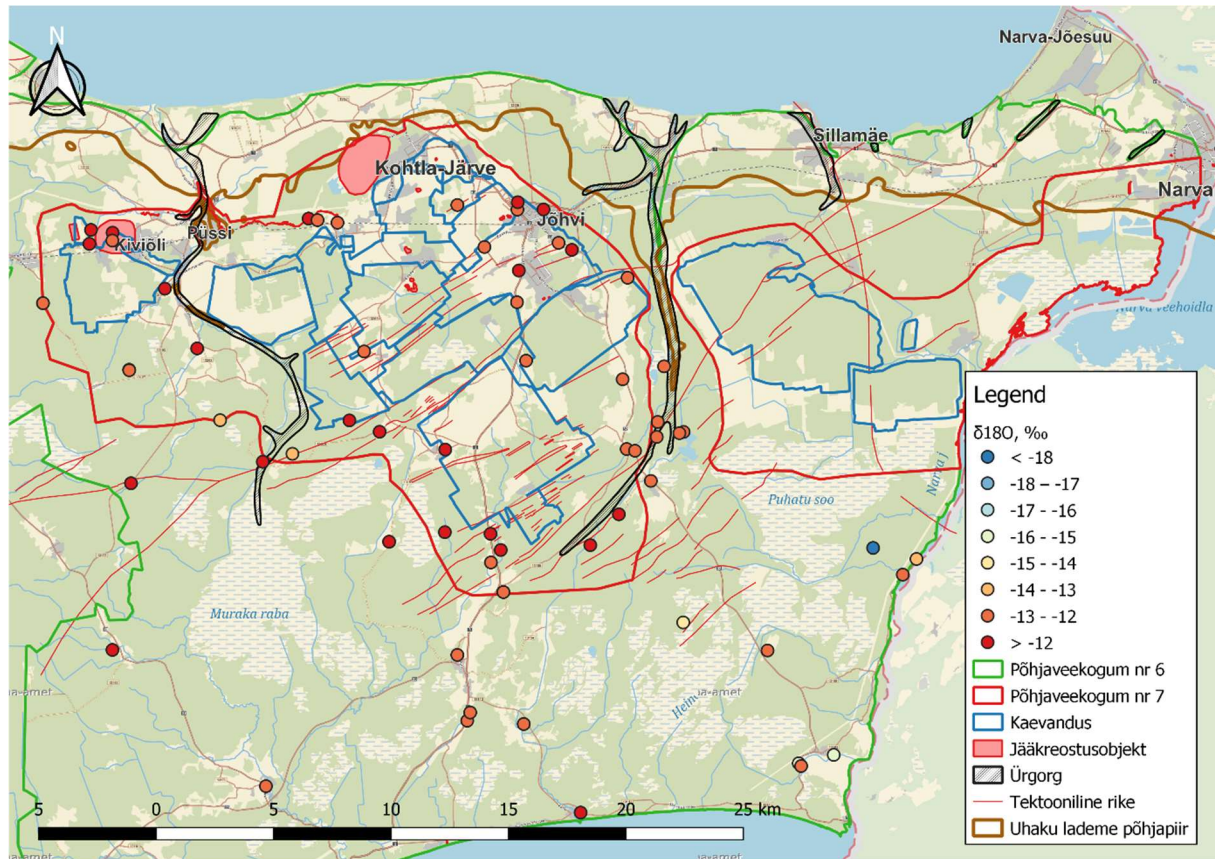
Kogutud põhjavee proovide vee isotoopkoostis on lähedane globaalsele sademete joonele (*Global Meteoric Water Line* – GMWL). Vaid -10‰ positiivsemad $\delta^{18}\text{O}$ väärtused hälbisid sellest joonest paremale, mis viitab prooviks võetud vee mõjutatusele aurumisest (joonis 39). Sademete joonelt hälbivad veeproovid pärinevad pinnaveekogudest ja põlevkivituha settebasseinide lähedastest seirekaevudest. Kogutud põhjavee isotoopandmestik näitab, et põhjaveekogumi nr 7 vee isotoopkoostis muutub lõuna suunas lasumissügavuse kasvuga negatiivsemaks (joonis 40), viidates põhjavee viibeaja pikenemisele maapõues (enam kui 10 000 aastale). See on täheldatav eelkõige Lasnamäe-Kunda põhjaveekihi lõunaosas, kus Ca-HCO_3 - või Ca-SO_4 -tüüpi põhjavesi asendub Na-HCO_3 -tüüpi põhjaveega. Sarnane trend on jälgitav ka põhjaveekogumi nr 6 lõunaosa Keila-Kukruse veekihi (Jaama küla, Kuningaküla; Raidla jt, 2023; joonised 41 ja 42). Põhjavee hapniku isotoopkoostise ($\delta^{18}\text{O}$) erinevused Ordoviitsiumi põhjaveekihtide avamuse ja lõunapoolse sügavama osa vahel küündisid kuni 7‰-ni. Looduslikult jääb Lasnamäe-Kunda veekihi aeglase veevahetuse tsoon ($\delta^{18}\text{O} < -14\%$; Pärn, 2018) mõttelisest Sonda-Auvere joonest lõuna poole. Erandlik on Vasavere ürgoru piirkond, kus ürgorg lõikab läbi Uhaku veepideme, mis muidu takistaks oluliselt vertikaalsuunalist põhjaveevoolu ning nii on aktiivse veevahetuse tsoon Lasnamäe-Kunda veekihi jälgitav kuni Kuremäe külani. Lisaks võib eri veekihtide vete segunemist ja veevahetust puurkaevude vahel soodustada ka Ahtme rikkevöönd (Jõelett ja Polikarpus, 2018).



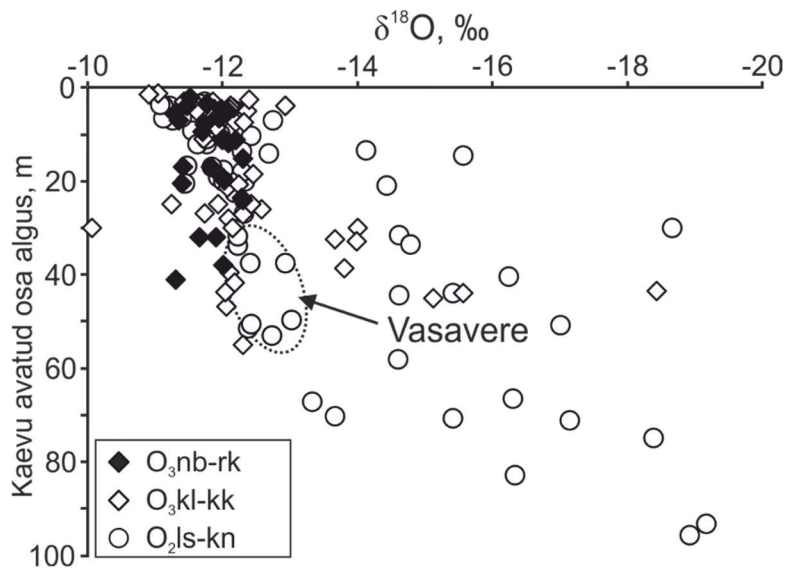
Joonis 39. Projekti LIFE IP CleanEST käigus kogutud põhja- ja pinnavee proovide isotoopkoostis põhjaveekogumites nr 6 ja 7



Joonis 40. Lasnamäe-Kunda veekihi põhjavee isotoopkoostis. Kollane katkendjoon tähistab Sonda-Auvere joont, millest lõuna pool kuulub Lasnamäe-Kunda põhjaveekiht aeglasesse veevahetuse tsooni.



Joonis 41. Keila-Kukruse ja Nabala-Rakvere veekihtide põhjavee isotoopkoostis



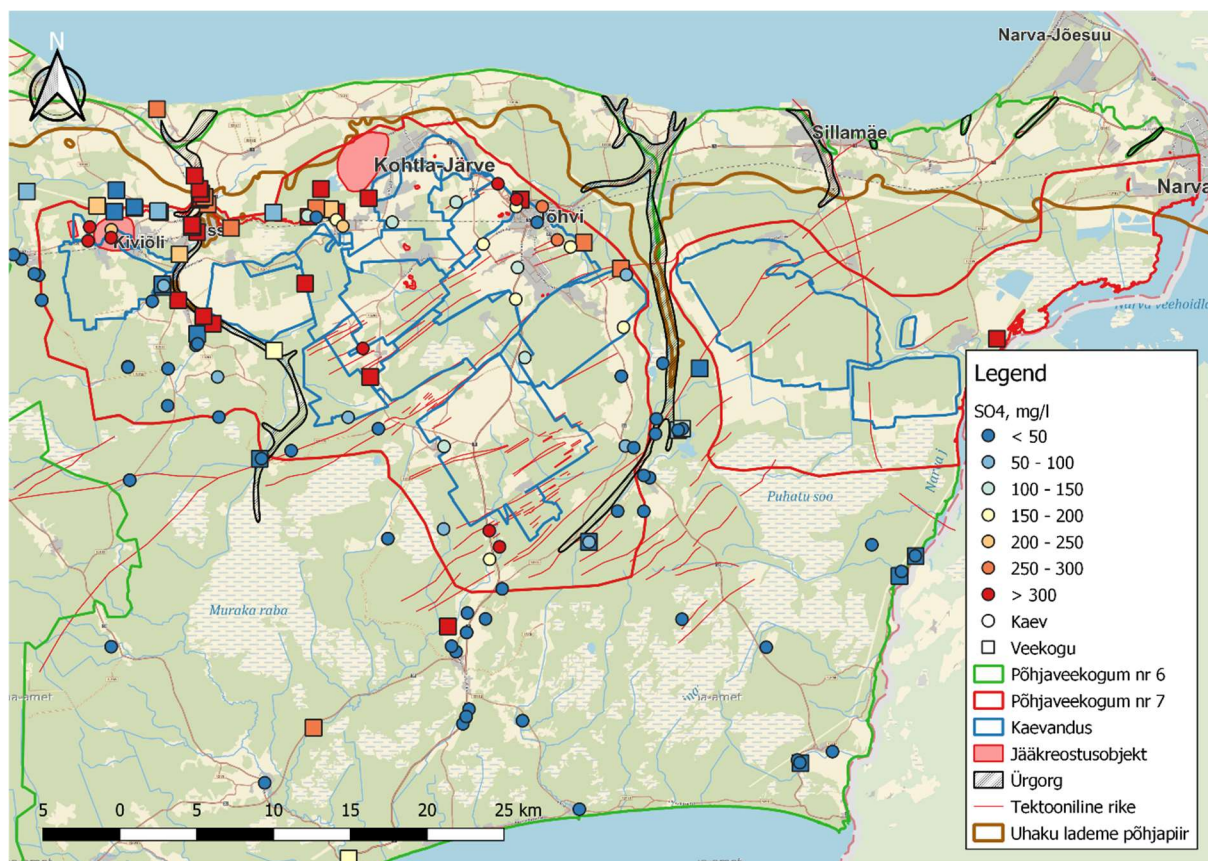
Joonis 42. Ida-Virumaa Ordoviitsiumi põhjaveekihtide põhjavee isotoopkoostise sõltuvus lasumissügavusest

Altkaevandatud aladel on täheldatav kaevandustegevuse oluline mõju veekihi hüdroteoloogilisele režiimile. Nimelt on jooniselt 40 näha, et -14‰ negatiivsemate $\delta^{18}\text{O}$ väärtustega põhjavett altkaevandatud alade Lasnamäe-Kunda veekihis ei esine. Isotoopväärtuste erisuse põhjuseks võib olla puurkaevude vigastatud mantelitorude kaudu toimuv Keila-Kukruse veekihi sulfaadirikka vee

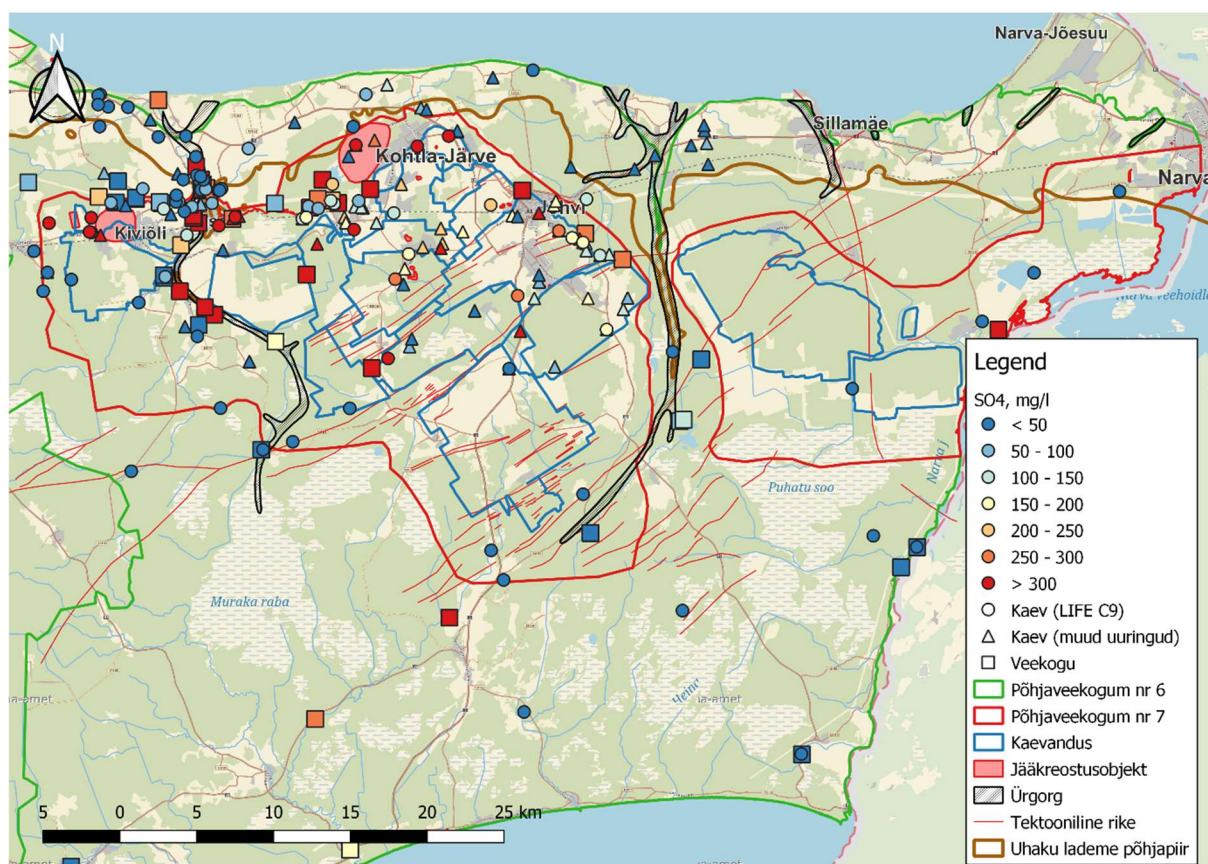
segunemine vanema (Lasnamäe-Kunda) põhjaveega. Keila-Kukruse ja Lasnamäe Kunda veekihtide põhjavete segunemist võib soodustada ka kaevandustegevuse tagajärjel tekkinud ulatuslikud lekked Uhaku veepidemes (nt kuivendusstrekide ja settebasseinide rajamine Uhaku veepidemesse).

Tänu kaevandustegevusele on sulfaadi sisaldused põhjaveekogumi nr 7 vetes looduslikust tasemest kõrgemad pea kogu põhjaveekogumi ulatuses, välja arvatud kogumi edelanurgas, kus aktiivset kaevandustegevust seni veel ei toimu. Piirkondlikult esineb põhjavees joogiveele kehtestatud piirsisaldust (250 mg/l) ületavaid sulfaadi kontsentratsioone (nt kaevandatud ala põhjaosa), kus sulfaadi sisaldused võivad küündida enam kui 400 mg/l (joonised 43 ja 44). Neilt aladelt võib sulfaadirikas põhjavesi levida ka põhjaveekogumisse nr 6.

Põhjaveekogumi nr 7 uuringute tarbeks valitud valimi kohaselt (lisa 1) määrati naftasaaduseid 64 puurkaevust, ühest allikast ja viiest salvkaevust ning neid leiti vaid ühest Ordoviitsiumi Keila-Kukruse veekihi puurkaevust nr 2590 (90 µg/l) ja ühest Ordoviitsiumi-Kambriumi puurkaevust (Roodu AÜ 16, puurkaev nr 2; 85 µg/l). Tri- ja tetrakloroeteeni määrati 24 puurkaevu ning triklorometaani 22 puurkaevu veeproovist ja kõik sisaldused jäid alla labori määramispiiri. Benseeni analüüsi 52 puurkaevu, ühe allika ja viie salvkaevu veest ning kuuest pinnaveepunktist (Erra, Kohtla ja Purtse jõgi). Benseeni sisaldused jäid valdavalt alla labori määramispiiri (<0,06 µg/l), vaid kahest



Joonis 43. Sulfaadi levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides



Joonis 44. Sulfaadi levik Lasnamäe-Kunda veekihi

Kohtla jõe läheduses asuvast puurkaevust nr 4030 ja 19560 (põhjaveekogum nr 7) tuvastati 2021. aastal sisaldused vastavalt 0,06 µg/l ja 0,51 µg/l. Ka ühest Kohtla jõe proovivõtukohtast saadi samal aastal benseeni sisalduseks 0,13 µg/l (lisa 1). Lisaks määrati 156 erinevat pestitsiidi 25 puurkaevus, mis kuuluvad põhjaveekogumitesse nr 6, 7 ja 5a. Vaid Lasnamäe-Kunda veekihti avavas puurkaevus nr 3198 (põhjaveekogum nr 7) leiti 0,54 µg/l kloridasoon-desfenüüli (lisa 1). Tegemist on Eestis müügipiirangutega herbitsiidi kloridasooni laguproduktiga. PAH-ide ja fenoolide tulemusi analüüsitakse peatükkides 4.2 ja 4.3.

Põhjaveekogumi nr 7 uuringute tarbeks määrati ka baariumi 99, elavhõbedat 98 ja arseeni 98 proovivõtukohtast, täpsem tulemuste analüüs on peatükis 4.4. Lisaks uuriti Erra ja Lügänu alevike ning Roodu küla piirkondades 25 (v.a nikkel, n=29) puurkaevu, ühe allika, viie salvkaevu ja kuue pinnaveepunkti kaadmiumi, nikli, tsingi ja vase sisaldusi. Valdavalt jäid eespool loetletud kuue metalli (v.a baarium) kontsentratsioonid tunduvalt madalamaks kui põhjaveele kehtestatud ohtlike ainete künnisarvud. Ainult arseeni sisaldused Lügänu aleviku kahes puurkaevus (nr 3648 (O₂Is-kn) – 16 µg/l ja Lügänu tee 51 (O-Cm veekiht) – 11 µg/l) ja kahes salvkaevus (Kirikumõisa tee 2a (Kvaternaari veekiht) – 11 µg/l ja Lügänu tee 19 (O₂Is-kn) – 9,8 µg/l) ning vase sisaldus Lügänu alevikus Orro kinnistu salvkaevus (150 µg/l) ületasid kehtestatud künnisarvud (arsen – 5 µg/l ja vask – 15 µg/l);

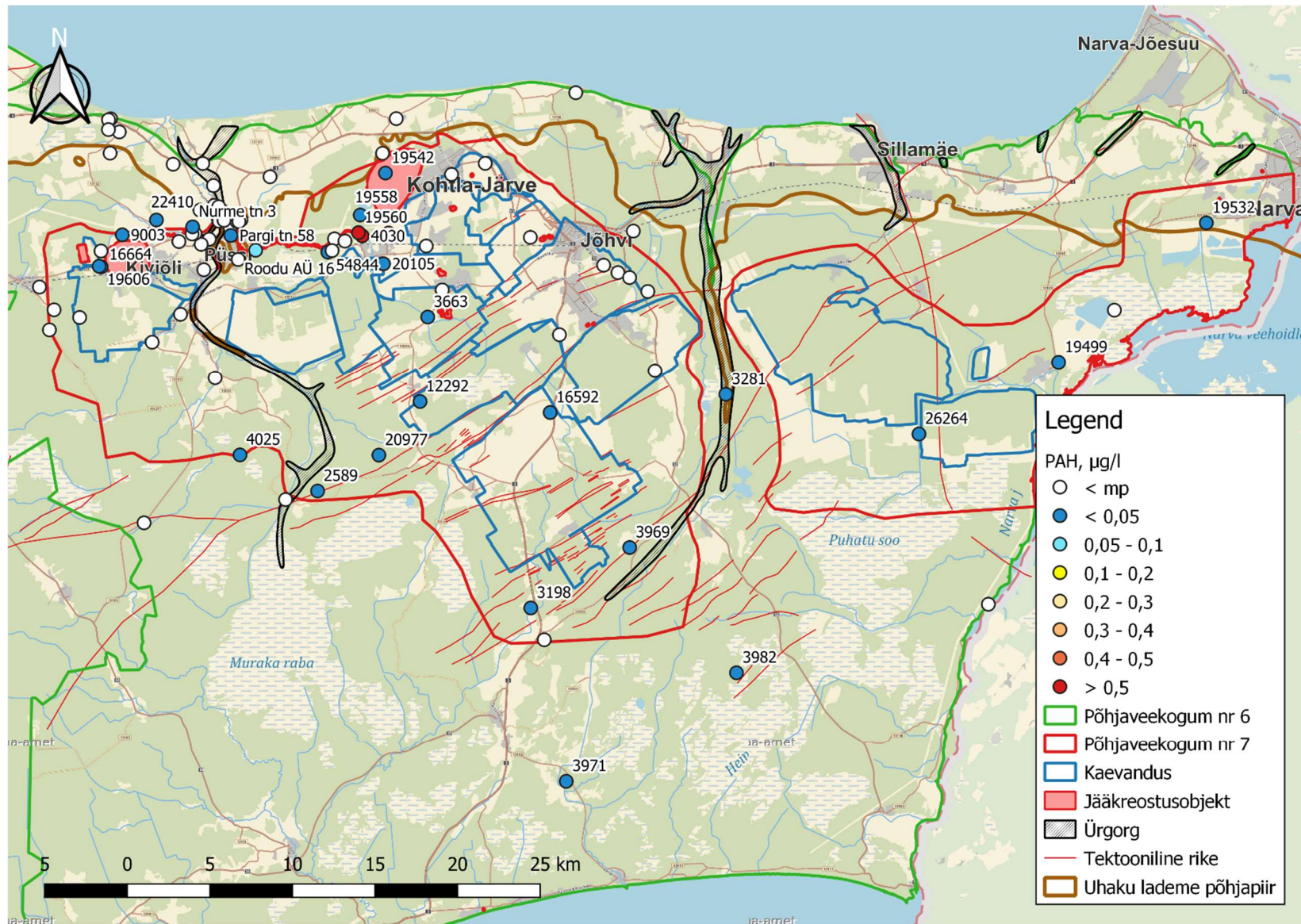
lisa 1; arseenist täpsemalt peatükis 4.4.2). Käesoleva uuringu raames põhjaveekogumist nr 7 võetud veeproove analüüsid on täheldatavad ka joogiveele kehtestatud piirsaldustest suuremad raua, mangaani ja KHT_{Mn} sisaldused põhjavees (lisa 1). Põhjaveekogumi nr 7 puurkaevudest võetud 128st veeproovist ületasid joogivee piirsaldust 83% raua, 40% mangaani ja 37% KHT_{Mn} veeproovidest.

4.2 PAH-id põhjaveekogumis nr 7

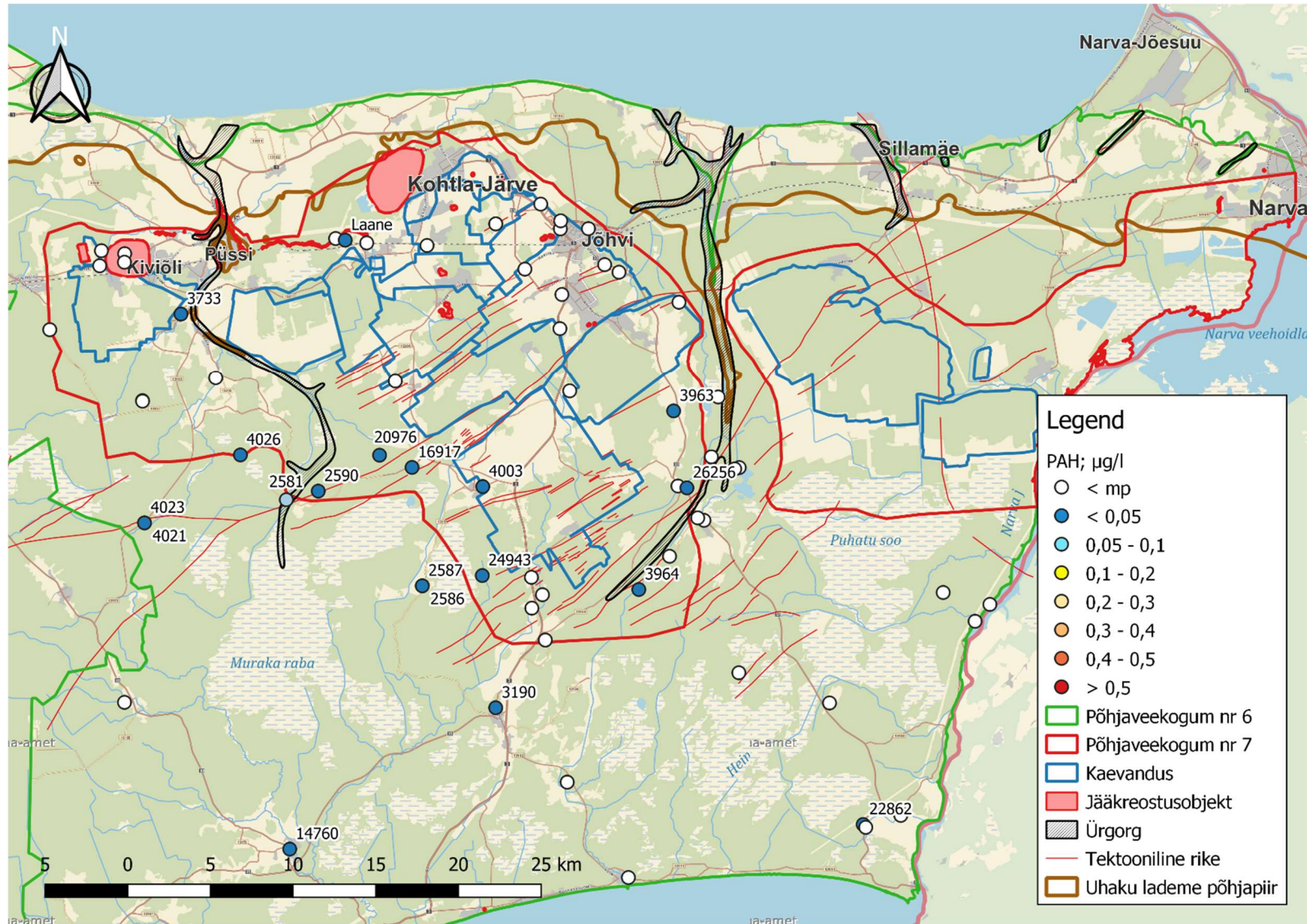
Põhjaveekogumi nr 7 uuringute tarbeks valitud valimi kohaselt (lisa 1) määrati PAH-e 129 puurkaevust, kahest allikast, viiest salvkaevust ja 4 pinnaveekogust. PAH-e leiti 42 Ordoviitsiumi veekihte avavast puurkaevust. Neist 42-st puurkaevust jäävad 35 põhjaveekogumi nr 7 ja seitse põhjaveekogumi nr 6 alale. Viimasest on käesolevasse aruandesse valitud ainult need kaevud, mis on vajalikud põhjaveekogumite nr 6 ja 7 omavaheliste seoste hindamiseks.

Joogiveele ja põhjaveele kehtestatud summaarse PAH-ide piirsaldusest ja läviväärtusest (0,1 µg/l) suuremaid sisaldusi leiti vaid kahest põhjaveekogumi nr 7 alale jäävast Lasnamäe-Kunda veekihti avavast puurkaevust (nr 4030 ja 19560; joonis 45; lisa 1). Summaarne PAH-ide sisaldus oli puurkaevude vees järgnev: nr 4030 – 5,06 µg/l; nr 19560 – 0,77 µg/l ja 10,34 µg/l (viimasest võeti veeproov kahel erineval aastal). Põhjaveekogumi nr 7 alale jäävate ülemiste veekihtide (Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse) puurkaevudes jäid PAH-ide leiud alla 0,05 µg/l (joonis 46). PAH-e leiti ka kõigist Erra, Kohtla ja Purtse jõgede proovivõtukohtadest (summaarne PAH-ide sisaldus oli vahemikus 0,02 – 0,15 µg/l; lisa 1). Nende jõgede kaudu on aastakümneid juhitud keemiatööstuse heitvett merre, mille tulemusena on reostunud nii jõgede sängid kui ka ulatuslikud alad lammidel (joonised 45 ja 47; vt ka peatükke 4.5 ja 4.8.5). Viimastel aastatel on olukord paranenud tänu parematele jäätmekäitlusnõuetele ja läbi viidud puhastustöödele Kohtla, Erra ja Purtse jõgedes.

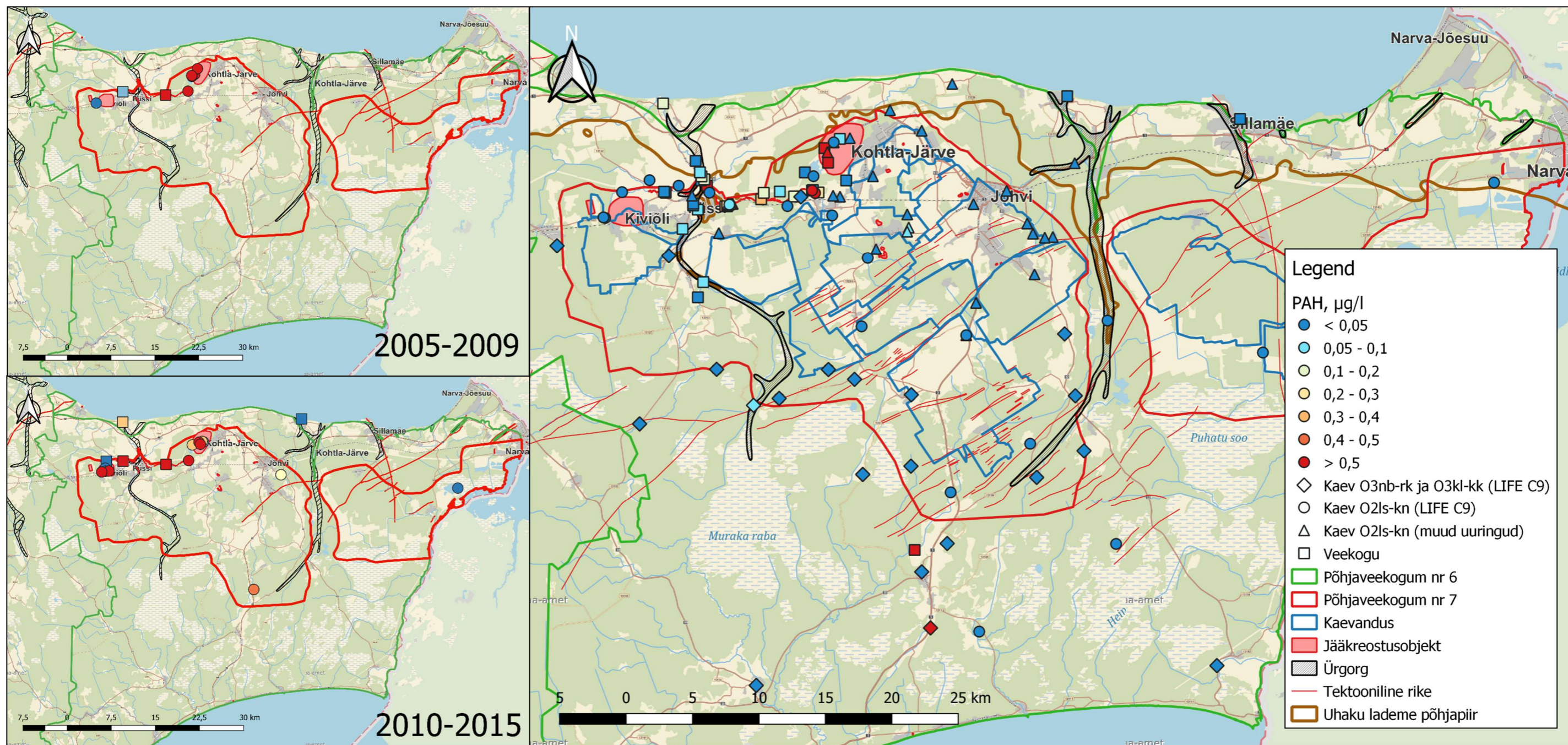
Ordoviitsiumi veekihtide puurkaevudest neljas leiti nii PAH-e kui fenooli, kuid korrelatsiooni nende vahel ei esinenud. PAH-ide puhul ilmnisid seosed puurkaevu avatud osa ja $\delta^{18}O$ väärtustega, kuid Ordoviitsiumi põhjaveekogumite peamiste inimõjumarkeritega, SO_4^{2-} ja K^+ , selged seosed puudusid (joonised 48 ja 49). Siiski tuleb märkida, et valdavalt jäid suurema sulfaadi sisaldusega (>50 mg/l) põhjavees PAH-ide sisaldused väga madalaks või puudusid üldse (v.a jääkreostusobjektid nagu Kohtla ja Erra jõgede lähiümbrus).



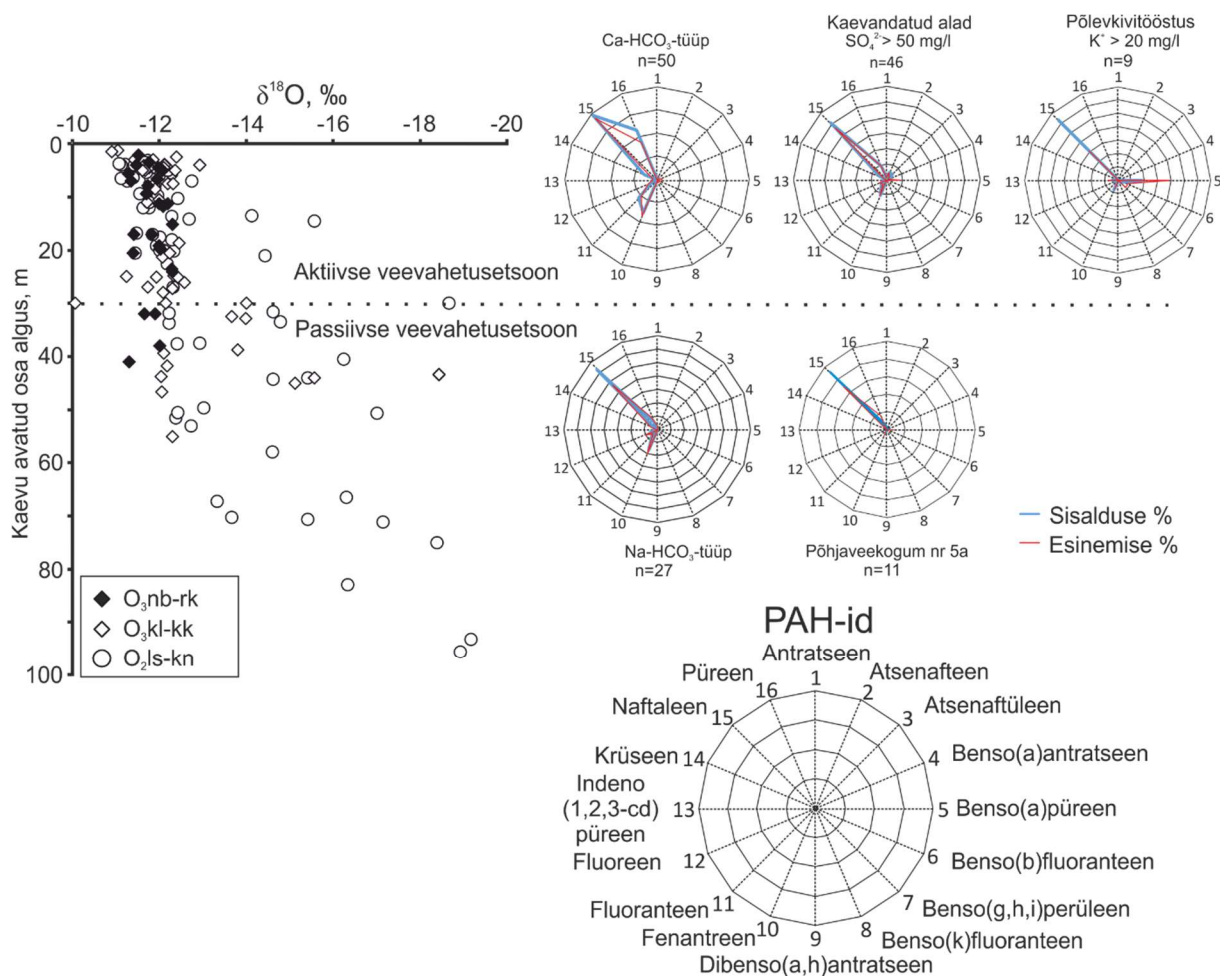
Joonis 45. Käesoleva uuringu käigus aastatel 2019 – 2022 põhjaveekogumite nr 6 ja 7 Lasnamäe-Kunda veekihi proovivõtukohtadest kogutud PAH-ide tulemused



Joonis 46. Käesoleva uuringu käigus aastatel 2019 – 2022 põhjaveekogumite nr 6 ja 7 Nabala-Rakvere ning Keila-Kukuruse veekihtide proovivõtukohtadest kogutud PAH-ide tulemused

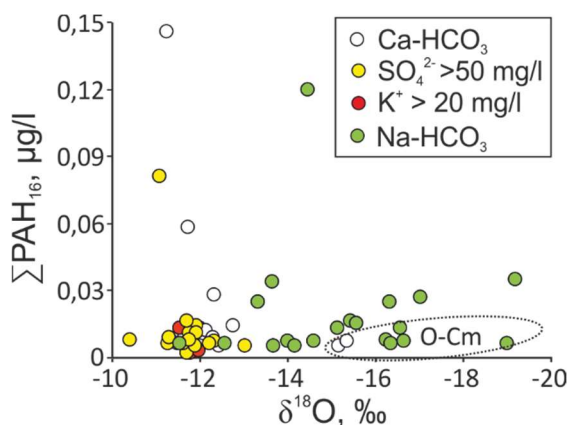


Joonis 47. PAH-ide leiud (summa PAH) pinnavees ja põhjaveekogumite nr 6 ja 7 põhjavees aastatel 2016 – 2022 ja varem (2016. aastast varasematel joonistel ei ole ülemisi ja alumisi veekihte välja eraldatud)



Joonis 48. PAH-ide jaotus tähtdiagrammil ja protsentuaalne jaotus põhjaveekogumites nr 5a, 6 ja 7 vastavalt põhjavee keemilisele tüübile.

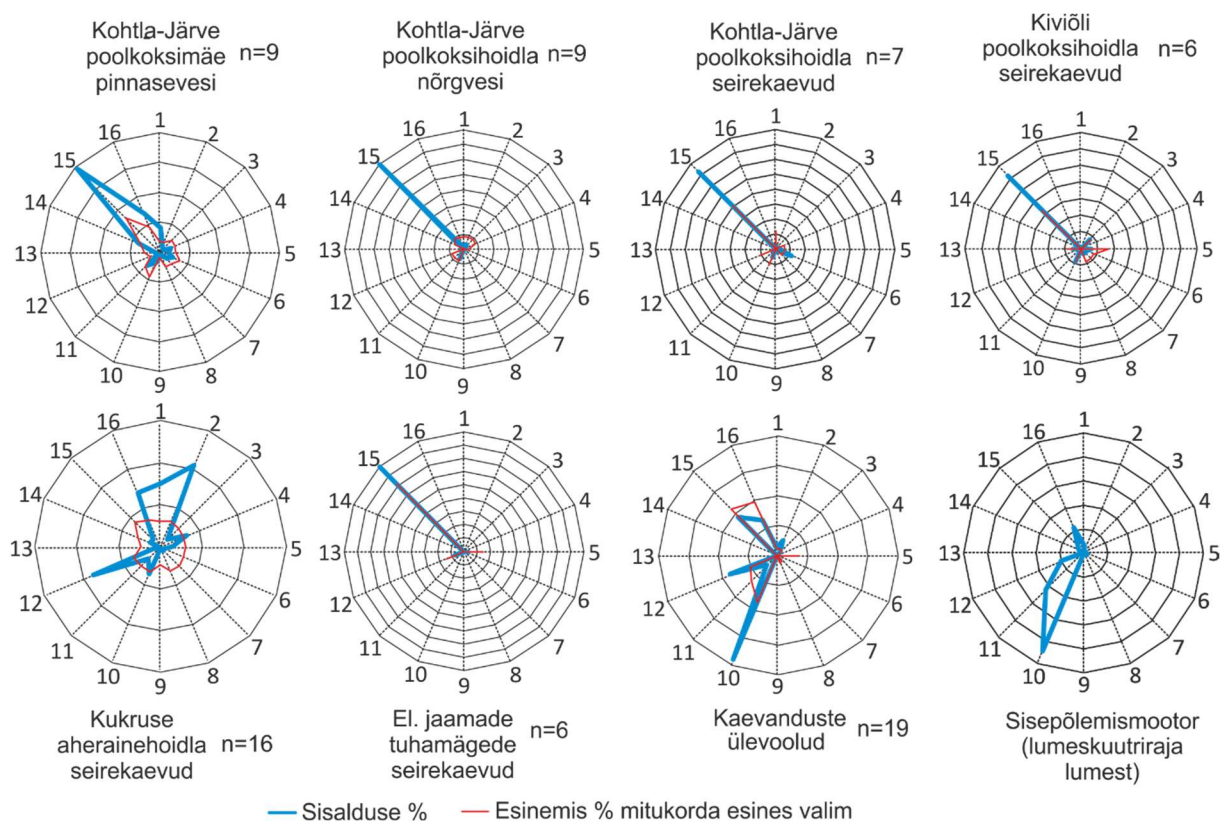
Sisalduse % – PAH-i osakaal kogu valimi PAH-ide kogukaalust. Esinemise % – PAH-i esinemise osakaal valimis. Üks tähtdiagrammi ühik vastab 10%. n – valimi moodustamisel kasutatud proovide arv.



Joonis 49. PAH-ide summa ja põhjavee isotoopkoostised põhjaveekogumites nr 5a, 6 ja 7 koos veetüüpidega

Ida-Virumaa Ordoviitsiumi põhjaveekihtides on kõige levinumad PAH-id naftaleen ja püreen, kuid ka fenantreen, fluoranteen ja fluoreen pole haruldased (joonis 48). Viimased neli on ka kõige enam esindatud PAH-ide sisepõlemismootorite heitgaasides (joonis 50). Poolkoksi ja aheraine ladestute lähikonnas on oluliselt esindatud ka antratseen, atsenafteen ja atsenaftüleen. Suure molaarmassiga

PAH-e nagu näiteks benzo(a)püreeni ja benzo(a)antratseeni leitakse valdavalt vaid jääkreostusega alade madalatest kaevudest. PAH-e on korduvalt leitud ka põhjaveekogumi nr 5a veest, kuid väga väikestes kogustes (PAH-ide summa on valdavalt alla 0,1 µg/l; Raidla ja Truu, 2022) ning esindatud on peamiselt vaid naftaleen ja püreen (joonis 48).



Joonis 50. PAH-ide protsentuaalne jaotus põhjaveekogumi nr 7 territooriumile jäävate erinevate reostusallikate juures olevates pinna- ja põhjavetes.

Sisalduse % – PAH-i osakaal kogu valimi PAH-ide kogukaalust. Esinemise % – PAH-i esinemise osakaal valimis.

Üks tähtdiagrammi ühik vastab 10%. n – valimi moodustamisel kasutatud proovide arv. Andmed lumeskuutriraja lumest saadud Anna-Kaisa Ronkanenilt (Soome Keskkonna instituut).

Viimastel aastatel on põhjaveekogumis nr 7 registreeritud PAH-e põhjavees märksa laialdasemalt kui varasemalt (joonis 47), kuid PAH-ide sisaldused on jäänud enamasti alla läviväärtuse 0,1 µg/l (lisa 1; Kõrgmaa jt, 2020). Põhjuseks on ilmselt laborite parem analüütiline võimekus (aparatuur), võimaldades määrata varasemast väiksemaid PAH-ide sisaldusi. Ka käesoleva uuringu käigus tuvastati PAH-e mitmetes põhjaveekogumi nr 7 puurkaevudes, mis ruumiliselt jaotuvad lõunapoolseks ja põhjapoolseks grupiks (joonised 45 ja 46). Põhjapoolsed PAH-ide leiud põhjaveest seostuvad jääkreostusobjektidega nagu aherainemäed ja poolkoksi ladestud ning tööstusjäätmetega reostunud jõgede ja viimaste lammidega, kus PAHid on valdavalt tehnogeenset päritolu.

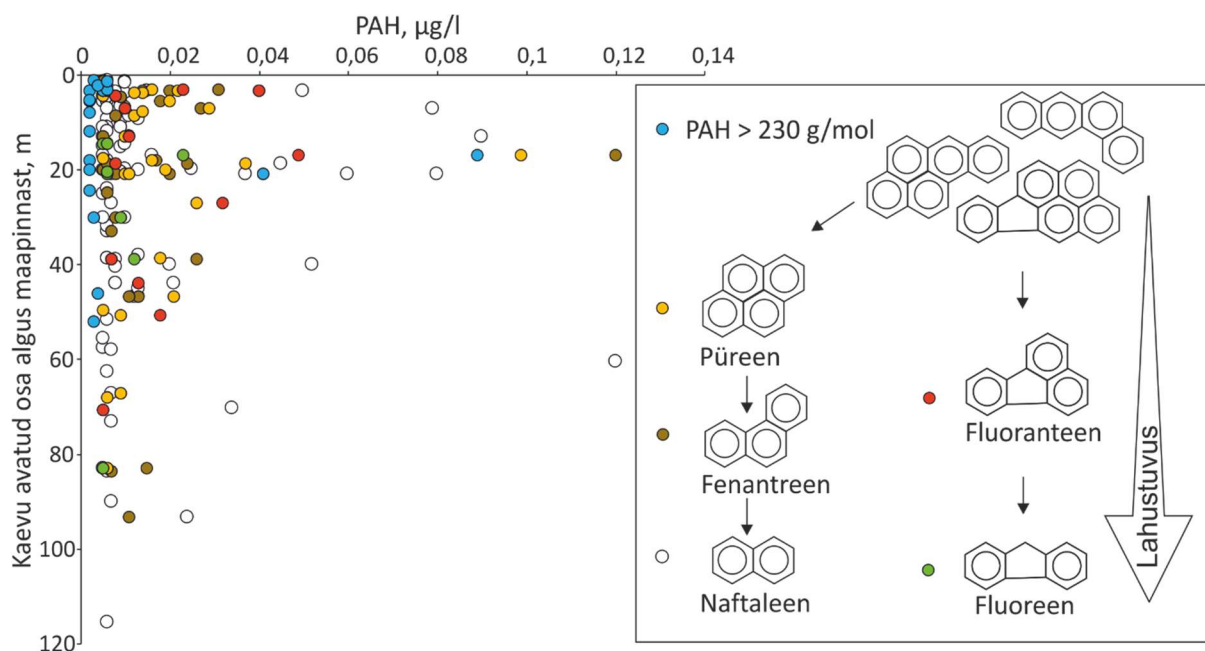
Ka Jõhvi linnas ja selle ümbruses on varasemalt korduvalt PAH-e leitud, nii Keila-Kukuruse kui Lasnamäe-Kunda põhjaveekihtide veest (Kõrgmaa jt, 2020), kuid LIFE IP CleanEST projekti välitööde ajal (aastad

2019 – 2022) kogutud veeproovidest neid ei tuvastatud (joonised 45, 46 ja 47). Samuti on PAH-e leitud põhjaveekogumi nr 7 idapoolsel osal, Eesti ja Balti Elektriijaamade tuhaväljade naabruses paiknevates puurkaevudes, kuid sealsed sisaldused on olnud väga väikesed, jäädes alla 0,04 µg/l (lisa 1).

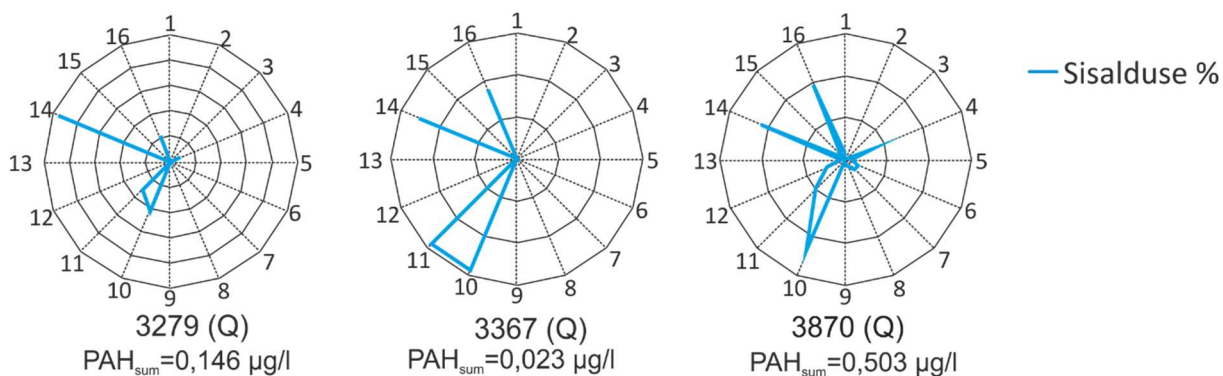
Enamik käesoleva uuringu PAH-ide leidudest jäid aga hoopis põhjaveekogumi nr 7 lõunaossa (PAH-ide summaarne sisaldused valdavalt <0,04 µg/l), kus Lasnamäe-Kunda põhjaveekihi domineerib aeglane veevahetus ($\delta^{18}\text{O} < -14\text{‰}$; joonised 40, 48 ja 49) ning PAH-e kui eeldatavaid inimtegevuse indikaatoreid ei tohiks esineda. Kõrgmaa jt (2020) näitab üksiktulemusena naftaleeni esinemist isegi väga hästi isoleeritud Kambriumi-Vendi paleopõhjavees. Mitmetes teadusartiklites on viidatud PAH-ide suurele keemilisele inertsusele ja püsivusele isoleeritud keskkondades (põhjavesi, igikelts), mis võimaldaks neid kasutada aastatuhandete taguste sündmuste ja looduskoosluste uurimisel (nt Enell jt, 2004; Vasil'chuk jt, 2020). Võimalik, et ka põhjaveekogumites nr 6 ja 7 esineb PAH-e, mis pärinevad palju kaugemast ajast kui industriaalnepööre ning tegemist on looduslike PAH-idega, mis pärinevad ammustest metsapõlengutest ja/või vulkaanipursetest. Kuigi loodusliku foonväärtuse fikseerimine nõuaks laiemat uuringut, määratleti käesoleva materjali taustal esialgseks summaarseks PAH-ide foonväärtuseks 0,04 µg/l (vt ka joonis 49).

Looduslike PAH-ide päritolu ja täpsemad allikad põhjaveekogumis nr 7 pole üheselt tuvastatavad, kuid siiski võib esile tuua mõned üldistused:

- PAH-ide sisaldused ja esindatus on kõige suuremad sügavuseni 20 m, mis kattub lubjakivide lõhevööndiga (joonis 51). Sellest sügavusest allpool hakkavad PAH-ide sisaldused kiirelt kahanema.
- PAH-ide sisaldused põhjavees muutuvad sügavuse kasvuga üha väiksemaks ning samas muutub ka PAH-ide koostis molaarmassilt üha kergemaks (joonis 51).
- Projekti LIFE IP CleanEST Vasavere põhjaveekogumi uuringust (Karro jt, 2021) selgus, et naftaleen, mis on kõige levinum PAH teistes Ida-Virumaa põhjaveekogumites, Vasavere põhjaveekogumis puudus või on esindatud väga väikeses koguses (0,005 µg/l; joonis 52). See eest leiti Vasavere piirkonna puurkaevudest raskemaid PAH-e ka 50 m sügavuselt, mida teistes põhjaveekogumites aga nii sügaval praktiliselt ei esine.
- Projekti LIFE IP CleanEST tegevuse C.8 põlevkivikaevanduste väljavoolude uuring (Tamm, 2021) näitas ilmselget PAH-ide esinemise sesoonsust. Valdavalt saadi kaevanduste väljavooludest PAH-e vaid kevadise suurvee ajal (aprill) ning nende koostis oli küllaltki sarnane looduslikes põhjavetes levivatele PAH-idele. Sealhulgas PAH-ide koostis ja kontsentratsioonid korduvalt põlenud Küttejõu karjääris, ei erinenud oluliselt teiste kaevanduste väljavooludest (Tamm, 2021).



Joonis 51. Põhjaveekogumite nr 6, 7 ja 5a PAH-ide esinemine sõltuvalt puurkaevude avatud osa paiknemisest. Paremalt on esitatud joonise tingmärgid ja skemaatiline PAH-ide lagunemisahel, mille käigus tütarelementide vees lahustuvus järjest suureneb.



Joonis 52. PAH-ide jaotus Vasavere põhjaveekogumi puurkaevudes

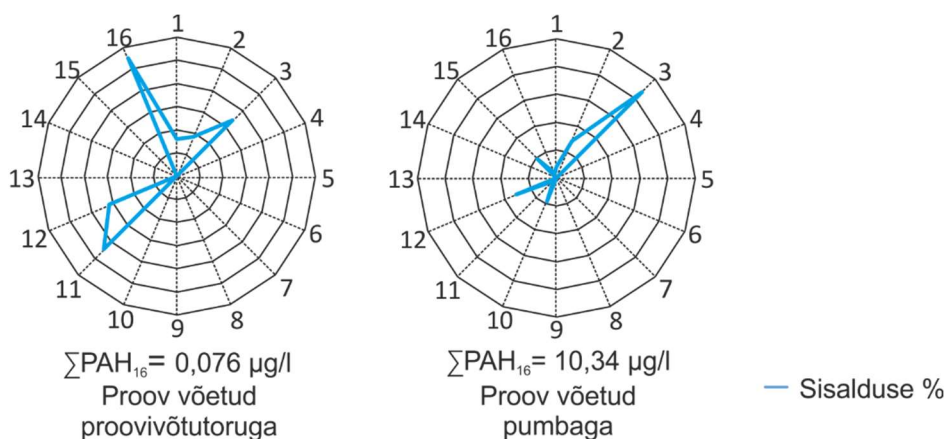
PAH-id pärinevad valdavalt põlemise või kuumutamise protsessidest, kust nad paiskuvad atmosfääri (Manahan, 2000). Kuna PAH-id on suure molaarmassiga, sadenevad need atmosfäärist peagi välja ning satuvad pinnasesse, kus tänu oma vähesele veelahustuvusele ja heale absorptsioonivõimele seotakse huumuskihti. Kevadiste suurvetega kantakse neist osa siiski sügavamatesse kivimitesse nii pinnasest kui ka lumikattest. See selgitaks ka kaevanduste väljavoolude suuri PAH-ide sisaldusi just kevadise suurvee ajal. Kuna kaevandamise tagajärjel maapind deformeerub ja lõheneb, pääsevad PAH-id kiiresti põhjavette, kus neil on sobivad tingimused pikemaajaliseks säilumiseks.

Ilmselt toimub PAH-ide sügavamale migreerumine läbi adsorbeerumise ja desorbeerumise protsesside. Desorbeerumine saab võimalikuks suure hulga happelise sademetevee sissekandel, substraadi lagunemisel või PAH-i enese lagunemisel väiksema molaarmassiga ühenditeks, mis katkestab seose substraadiga. Võimalik, et valdavalt on pinnases esindatud suurema molaarmassiga PAH-id, mis

lagunevad mikrobioloogilise tegevuse tagajärjel väiksema molaarmassiga ühenditeks. Seega väikese molaarmassi ja poolestusajaga (pinnases 0,28 päeva; Rogers jt, 2002) naftaleeni puudumine Vasavere piirkonna põhjavees viitab värsketele, pindmisele PAH-ide sissekandele. Vasavere piirkonnale on iseloomulik vaid mõne sentimeetri paksune huumuskiht ning vihma ja sulavete infiltreerumine toimub valdavalt läbi kehva adsorbtsiooni võimega silikaatse pinnase, mis selgitab ka suure molaarmassiga PAH-ide esinemise sügavamal põhjavees. PAH-ide kandumisel sügavamatesse kivimitesse ja lagunemisel lihtsamateks PAH-ideks suureneb nende üldine lahustuvus ning üha enam PAH-e paikneb pinnaselt ümber vette.

Erinevate projekti LIFE IP CleanEST uuringute käigus on kujunenud küllaltki esinduslik põhjavees levivate PAH-ide andmestik, mille põhjal võib arvata, et PAH-ide näol võib olla tegemist potentsiaalse hüdrokeemilise markeriga, millega oleks võimalik määratleda reostusallikaid ja jälgida põhjavete dünaamilisi seoseid. Samas pole PAH-e mitte alati samast kaevust saadud (põhjuseks võib olla nende levimise sesoonsus), mis võib muuta nende kasutamise markeritena ebakindlaks ja kalliks. Ka on ühest ja samast kaevust saadud mõnepäevase vahega väga erinevaid tulemusi (Kõrgmaa jt, 2020).

Projekti LIFE IP CleanEST käigus viidi läbi ka katsed, võttes veeproove enne pumpamist proovivõtutoruga ja hiljem pärast proovipumpamist pumbaga. Proovivõtutoruga võttes oli summaarne PAH-ide sisaldus puurkaevus nr 19560 enam kui 100 korda madalam kui pumbaga proovi võttes ning ka PAH-ide koostis oli oluliselt erinev (joonis 53). Kahest kaevust ei saadud PAH-e ei pumbaga ega peelega võttes ning puurkaevust (nr 26267) saadi väga väikeses koguses naftaleeni vaid pumbaga proovi võttes. Tulemuste suur erinevus puurkaevus nr 19560 sõltuvalt proovivõtu meetodikast võib tuleneda PAH-ide suurest adsorbtsioonivõimest. Ilmselt aktiveeritud veevooluga kaevus rebitakse PAH-ide substraadilt (kivimi ja manteltoru pind) lahti, kuhu need on veesamba passiivses olekus sadestunud. Seega võib PAH-ide sisaldus proovis sõltuda mitte ainult proovivõtul kasutatud meetodist vaid ka pumba võimsusest.



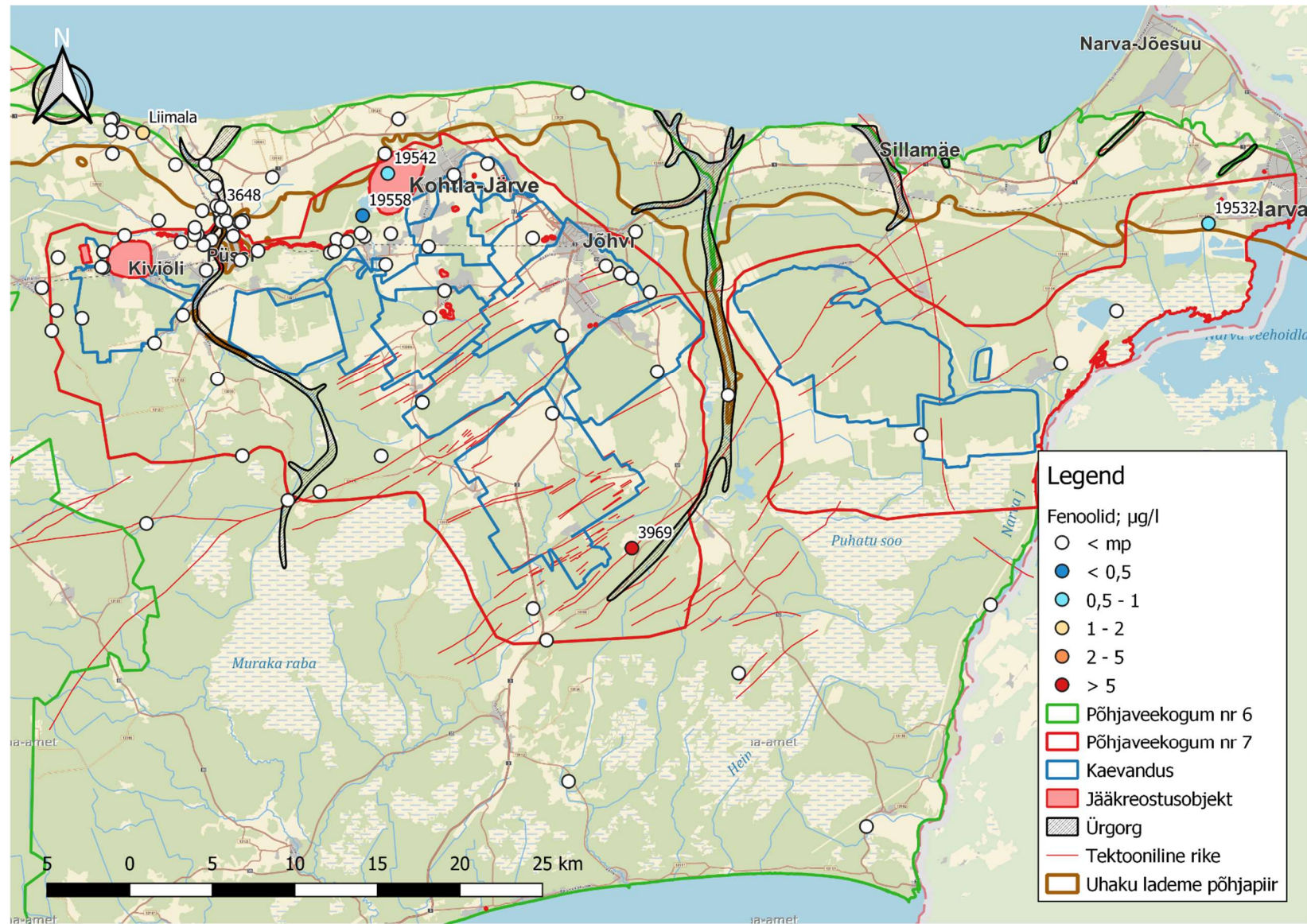
Joonis 53. PAH-ide proovivõtu võrdluskatse tulemused seirekaevust nr 19560

4.3 Fenoolid põhjaveekogumis nr 7

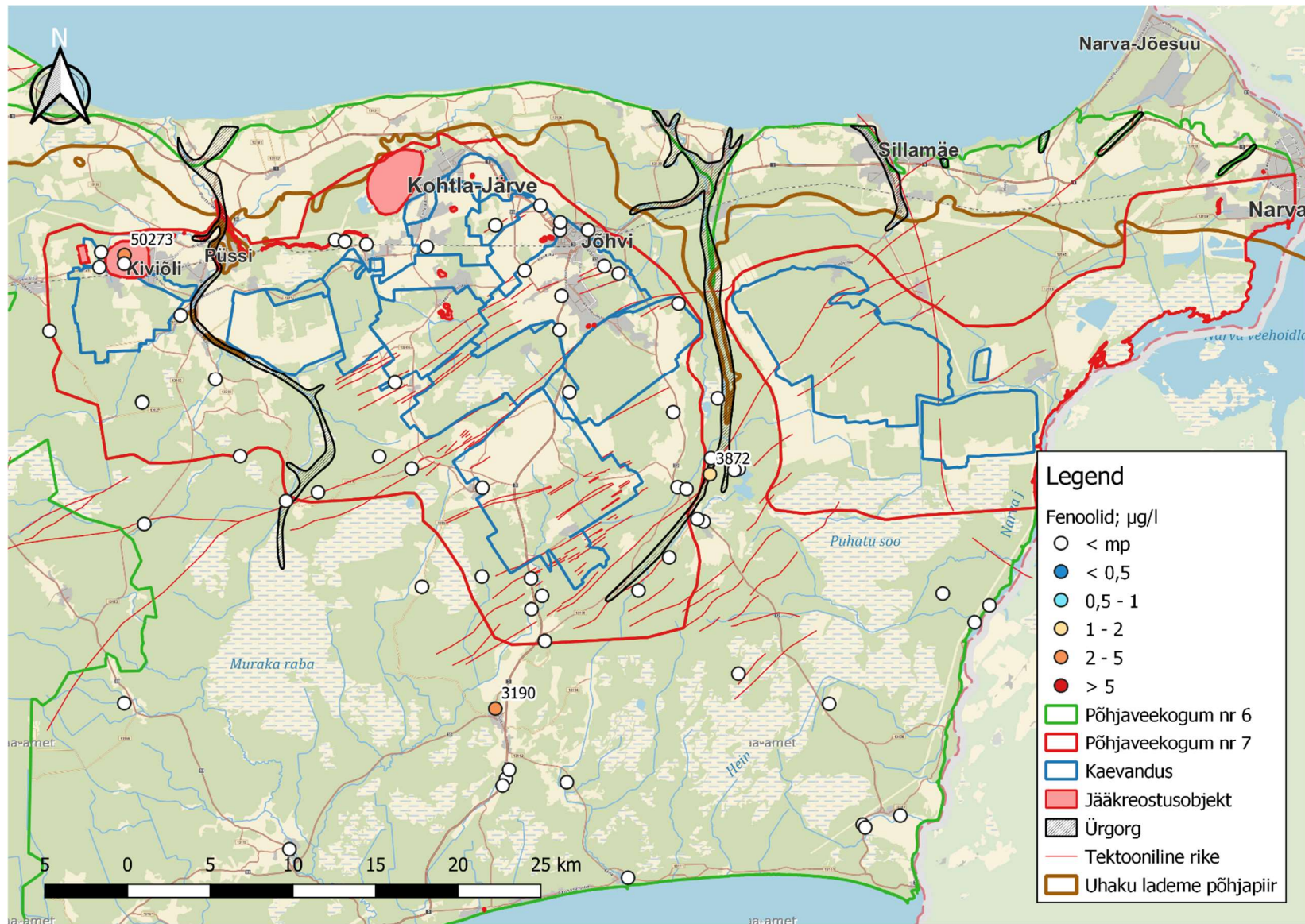
Põhjaveekogumi nr 7 uuringute tarbeks valitud valimi kohaselt (lisa 1; valimisse kuuluvad valdavalt põhjaveekogumi nr 7, aga osaliselt ka kogumite nr 6, 5a ja 27 proovivõtukohtad, mis aitavad hinnata põhjaveekogumite vahelisi seoseid) võeti 1- ja 2-aluseliste fenoolide määramiseks veeproove 114 puurkaevust, ühest allikast, viiest salvkaevust ja neljast pinnaveekogust. Fenoolide leiti kaheksast valimisse valitud Ordoviitsiumi veekihte avavast puurkaevust (kuus asuvad põhjaveekogumi nr 7 alal). Kahe põhjaveekogumi nr 7 ja kahe põhjaveekogumi nr 6 puurkaevu vees ületas 1-aluseliste fenoolide summa põhjaveele kehtestatud saasteainesisalduse läviväärtust $1 \mu\text{g/l}$ (lisa 1). Valdavalt on 1-aluselitest fenoolidest puurkaevude vees esindatud lihtfenool, mille sisaldused jäid vahemikku $0,38 - 10 \mu\text{g/l}$. Ühes põhjaveekogumi nr 7 puurkaevu vees esines ka 2-aluselisi fenoolide – resortsiini ja 2,5-dimetüülresotsinooli. Seoseid fenoolide sisalduste ja anorgaaniliste ühendite vahel ei ilmnenud.

Põhjaveekogumi nr 7 põhjaosas tuvastati fenoolide Kiviõli ja Kohtla-Järve poolkoksiladestute juures asuvate puurkaevude (vastavalt nr 50273 ja 19542), Purtse jõe kaldal paikneva puurkaevu (nr 3648) ning Kohtla-Järve poolkoksiladestu ja Kohtla jõe vahelisele alale jääva puurkaevu (nr 19558) vees (joonised 54 ja 55). Lihtfenooli ($0,56 \mu\text{g/l}$) leiti ka Lügänu alevikus Papli tn 24c juurest võetud Kohtla jõe veeproovist. Läviväärtust (1-aluseliste fenoolide summa – $1 \mu\text{g/l}$) ületav fenoolide sisaldus leiti vaid puurkaevust nr 50273 (aastal 2020 – $3,2 \mu\text{g/l}$ ja aastal 2021 – $18,7 \mu\text{g/l}$), mis asub Kiviõli poolkoksiladestuse alal. Fenooliallika määramine neis puurkaevudes kasutades PAH-e kui keemilisi markereid oli keeruline, kuna PAH-e fenoolidega ei kaasnenud või oli esindatud vaid naftaleen, mis on PAH-idest kõige levinum. Erandiks oli puurkaev nr 19542, kus koos 3,5-dimetüülfenooliga esines lisaks naftaleenile ka fluoreeni. Kumbki ühend, nii 3,5-dimetüülfenool kui fluoreen, ei ole tüüpiline poolkoksiladestuste, kuid väga suured K^+ sisaldused (300 mg/l) ei jäta kahtlust, et puurkaevu nr 19542 vesi on mõjutatud poolkoksiladestust.

Läviväärtusest madalam lihtfenooli sisaldus ($0,53 \mu\text{g/l}$) koos vähesel naftaleeni sisaldusega ($0,009 \mu\text{g/l}$) leiti ka Balti elektrijaama tuhamägede naabruses paiknevas puurkaevus nr 19532 (joonis 54). See leid viitab võimalikule fenoolide väljaleostumisele põlevkivienergeetika heitmetest ja migreerumisele ümbritsevasse keskkonda, mida on varem peetud vähe tõenäoliseks (ÅF-Estivo AS, 2007; Puura ja Kõue, 2011). Põhjaveekogumi nr 6 uuringute käigus leiti fenoolide ($>1 \mu\text{g/l}$) ka Liimala allikast (joonis 54), mis paikneb Tallinn-Narva maanteest 100 m põhja pool (regionaalsest põhjavee voolust allavoolu). Allikas esinevad fenoolid ei pärine ilmselt lõuna poole jäävatest jääkreostusaladelt (põhjaveekogumist nr 7), vaid pigem mootorsõidukite heitgaasidest ja/või lehekõdust, mida leidis ohtralt allika väljavoolus.



Joonis 54. Käesoleva uuringu käigus aastatel 2019 – 2022 põhjaveekogumite nr 6 ja 7 Lasnamäe-Kunda veekihi kogutud fenooliproovide tulemused



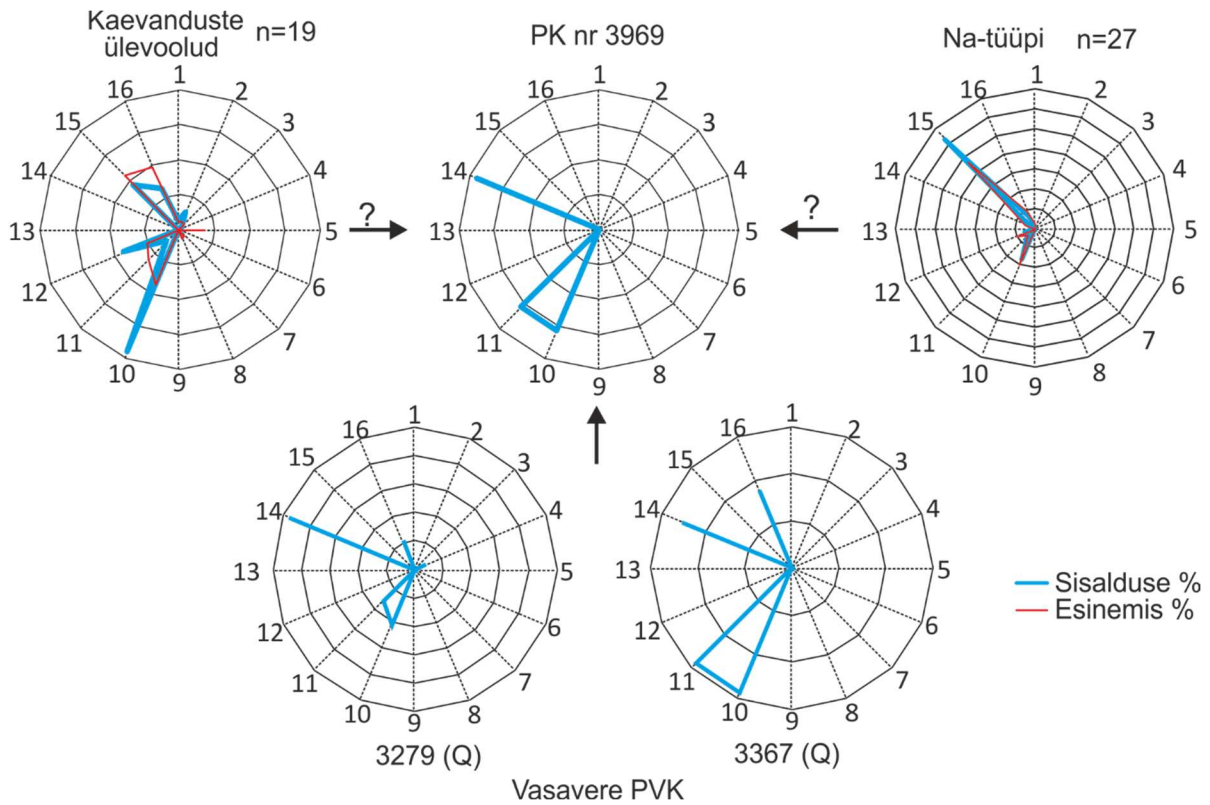
Joonis 55. Käesoleva uuringu käigus aastatel 2019 – 2022 põhjaveekogumite nr 6 ja 7 Nabala-Rakvere ja Keila-Kukuruse veekihtidest kogutud fenooliproovide tulemused

Põhjaveekogumite nr 6 ja 7 lõunapoolsest osast leiti läviväärtust ületavas koguses fenoolide kolmest puurkaevust (joonised 54 ja 55). Puurkaevus nr 3190 (lisaku alevik, põhjaveekogum nr 6) oli lihtfenooli 3,6 µg/l, kuid PAH-idest oli esindatud vaid naftaleen, mis ei võimaldanud kasutada PAH-e fenooli allika määramisel. Kuigi puurkaevu avatud osa algus jääb 38 m sügavusele maapinnast, paikneb manteloru täies pikkuses kruusaseguses liivas, mis võimaldaks maapinnalt pärineval reostusel hõlpsasti levida puurkaevu avatud osani. Puurkaev paikneb männisalus ning lähiümbruses võimalikke reostuskoldeid ei paiknenud. Kuigi ei saa välistada inimtekkelist reostust (lähim elamu paikneb 200 m kaugusel puurkaevust), võib fenooli allikaks pidada pigem fenoolirikast männivarist puurkaevu lähiümbrusest kui ka asulat ümbritsevatest soodest pärinevat fenoolirikast vett.

Puurkaevuga nr 3190 mõneti sarnane olukord on ka põhjaveekogumi nr 6 Keila-Kukruse veekihti avava puurkaevuga nr 3872 (joonis 55), mille manteloru paikneb täies pikkuses kruusaseguses liivas (Kvaternaari setted kuni 25,4 m maapinnast, avatud osa algus 26,1 m maapinnast). Puurkaevu nr 3872 veest leiti lihtfenooli 0,95 µg/l ja p/m-kresooli 1 µg/l. PAH-e samal ajal veeproovist ei määratud. Orgaanilisi toksine, nii fenoolide kui PAH-e, määrati aga puurkaevu nr 3872 kõrval paiknevast Kvaternaari veekihti avavast puurkaevust nr 3870 ning viimase tulemused viitavad märkimisväärsele pinnase reostusele (lisa 1). Kvaternaari veekihi puurkaevu veeproovis olid esindatud pea kõik PAH-id, teiste hulgas ka antratsen ja kõik benso ühendid (seda küll väikeses koguses), mis on iseloomulikud poolkoksühendite ja jääkreostusobjektide lähistel levivatele põhjavetele. Puurkaevude nr 3872 ja 3870 naabruses levib männimets ja ühtki tööstusobjekti piirkonnas ei ole. Küll aga on metsa alla ladustatud olmeprahti, kust võibki lähtuda kaevudes registreeritud orgaaniline reostus.

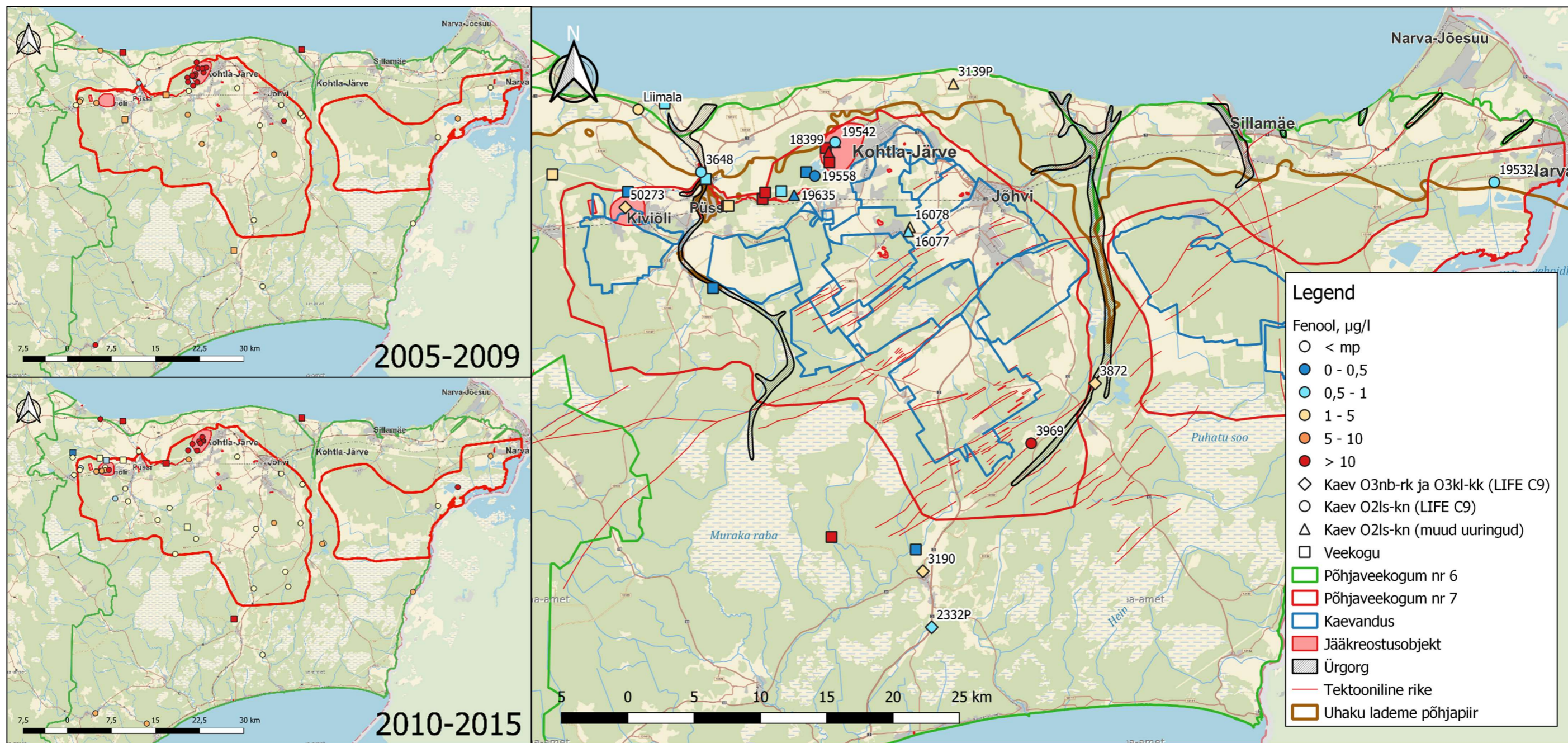
Märksa olulisem fenoolireostus (1- ja 2-aluseliste fenoolide summa kokku oli 17,6 µg/l) ilmnes aga Lasnamäe-Kunda veekihti avavas puurkaevus nr 3969 (põhjaveekogum nr 7; joonis 54), mis asub võimalikest pindmistest reostuskolletest eemal, hõreasustus piirkonnas, aastakümneid tagasi hüljatud talu hoovil. Kuna puurkaev nr 3969 asub altkaevandatud alal (Estonia kaevandus), võib fenoolireostus pärineda ka kaevanduskäikudest, kuigi kaevandusvete väljavooludest nii suuri fenooli sisaldusi pole registreeritud (Tamm jt, 2020). Ka on puurkaevu vee SO_4^{2-} sisaldus väga madal (5 mg/l), mis pole omane kaevandusvetele, kuid raua sisaldus (31 mg/l) on ilmselgelt veekihi looduslikust raua sisaldusest hälbiv. Puurkaevu manteloru on maapinnaga tasa, mis teeb võimalikuks suurveeaegse taimsete fenoolide sissekande huumuskihist puurkaevu. Maapinnalt pärinevale sissevoolule vastandub aga puurkaevu vee isotoopkoostis ($\delta^{18}\text{O} = -15\text{‰}$) ja Na-HCO₃-tüüpi vee keemiline koostis, mis viitab pigem veekihi aeglasele veevahetusele selles piirkonnas. Puurkaevust leitud PAH-id on üsna sarnased Vasavere Kvaternaari puurkaevudest saadud PAH-idega (joonis 56). Seetõttu võiks antud juhul siiski eeldada

maapinnalt lähtuvat reostust, kuid suure fenooli sisalduse põhjus võib olla ka meetodiline, kuna proov ei ole võetud pumba vaid proovivõtutoruga.

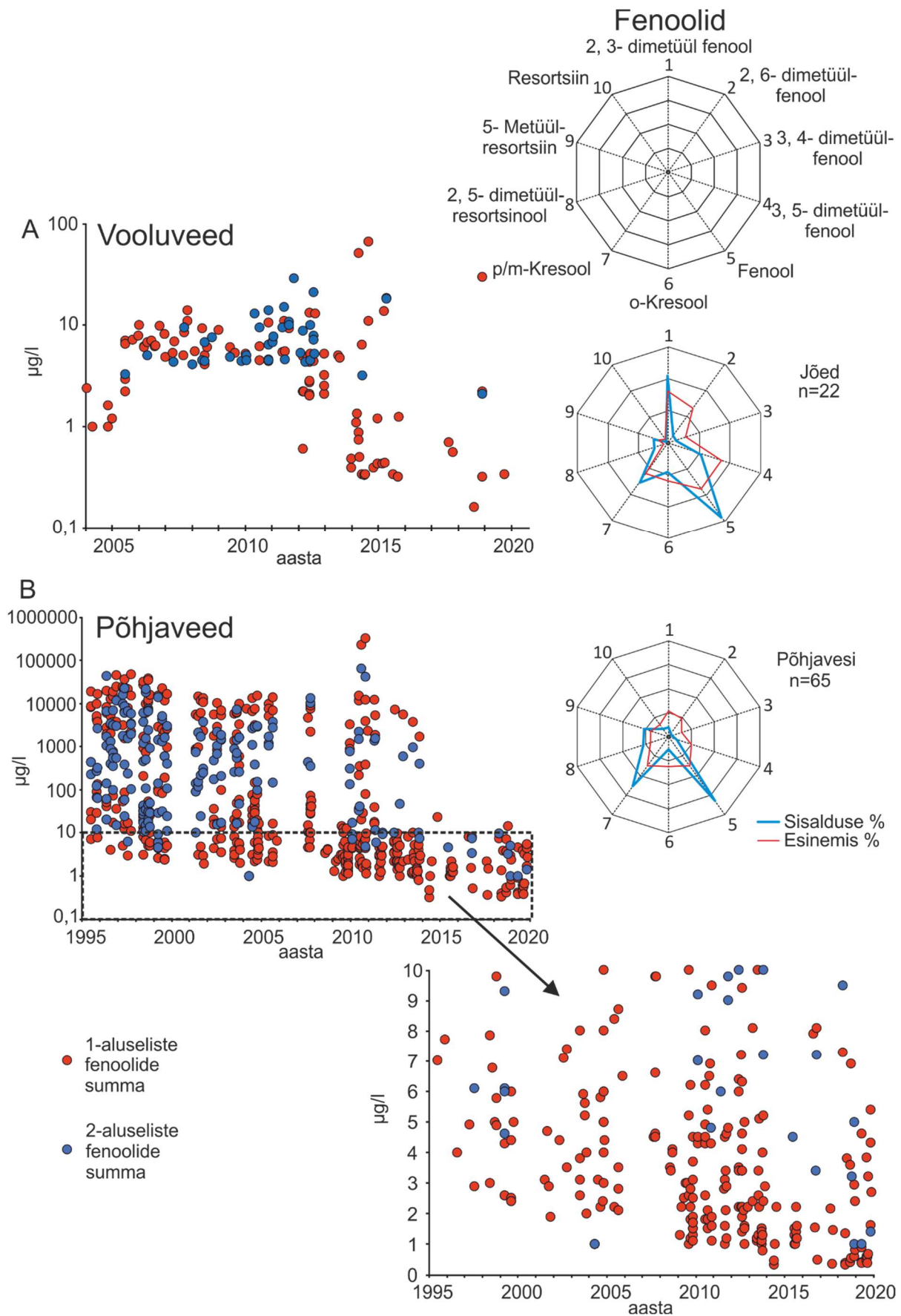


Joonis 56. Puurkaevu nr 3969 PAH-ide jaotuse võrdlus kaevanduste ülevooludest ja Na-tüüpi põhjaveest ning Vasavere põhjaveekogumi puurkaevudest nr 3279 ja 3367 leitud PAH-idega

Aruande koostamiseks kokku koondatud varasem andmestik fenooli sisaldustest Ida-Virumaa Ordoviitsiumi põhjavetes näitab ulatusliku fenoolireostuse taandumist viimastel aastatel (joonis 57) ning fenoolide sisalduste järsku langust vooluveses (joonis 58A). Fenoolide sisalduste langus põhjaveeproovides ei ole kaugeltki mitte nii hüppeline kui orgaanikarikkamates vooluveses (joonis 58B). Tegemist on pigem meetodilise kui looduslike protsesside või paranenud jäätmeäitlust peegeldava muutusega. Ilmselt on varasem meetodika tugevalt üle hinnanud fenoolide koguseid veeproovides ning vooluvete suurem heljumi ja orgaanilise aine sisaldus on oluliselt mõjutanud fenoolide määranguid. Ka on varasematel aastatel fenoolide määratud 1- ja 2-aluseliste fenoolide summana, kuid alates 2014. aastast pigem üksik-fenoolidena (seitse 1-aluselist ja kolm 2-aluselist fenooli).



Joonis 57. Fenoolide (1- ja 2-aluseliste fenoolide summa) leiud pinnavees ning põhjaveekogumite nr 6 ja 7 põhjavees aastatel 2016 – 2022 ja varem (2016. aastast varasematel joonistel ei ole ülemisi ja alumisi veekihte välja eraldatud)



Joonis 58. Fenoolide esindatus ning esinemise muutlikus Ida-Virumaa vooluvetes (A) ja põhjaveekogumite nr 6 ja 7 põhjavetes (B)

Arvestades biogeokeemilisi tingimusi põhjaveekogumis nr 7 on siiski üllatav niivõrd ulatuslik fenoolivaba põhjavee esinemine, kuna mujal maailmas on looduslikuks fenooli taustatasemeks hinnatud 0,01 – 2 µg/l (Ałowicz ja Duda, 2004). Samal ajal on Ida-Virumaa maapõues ja pealmises pinnases mitmeid looduslikke fenooliallikaid nagu põlevkivi, kuivendatavad turbasood ja turbamullaga metsaalad, mis võiksid emiteerida olulises koguses fenooli nii pinna- kui põhjavette. Ka kaevanduste väljavooludest, kus põlevkivist lähtuv fenooli signaal võiks olla tavaline, on fenooli registreeritud väga harva (Tamm ja Teinmaa, 2020). Riikliku põhjaveeseire käigus määratakse vaid kümnet fenooli ühendit, mille põhjal antakse hinnang fenoolide üldisele levimusele kohalikus hüdrofääris, kuid juba looduslikke fenooli on teada tuhandeid.

Kokkuvõtvalt võib tõdeda, et fenooli esineb poolkoksihoidlate lähikonnas ning mujal on tegemist üksikreostusallikatega, mille tuvastamine ja põhjusliku seose leidmine võib olla problemaatiline. Fenooli allika määramisel võib abi olla vee põhiioonide ja PAH-i analüüsist. Lisaks viidi LIFE IP CleanEST käigus läbi meetodiline katse, millega tuvastati, et enne pumpamist proovivõtutoruga ja pärast proovipumpamist pumbaga veeproovi võttes oli fenooli analüüsi tulemustes suur erinevus. Proovivõtutoruga võttes oli proov fenoolivaba, kuid pumbaga saadi puurkaevust nr 50273 1-aluseliste fenoolide summaks 18,7 µg/l (lisa 1). Katse tulemust ja käesoleva aruande tarbeks kogutud andmestikku analüüsides tekkis küsimus, kas on võimalik proovi saastumine proovivõtu käigus. Paljud veeproovid tuleb koguda kasutades elektrigeneraatoreid, mis on ise fenoolide ja PAH-ide allikad.

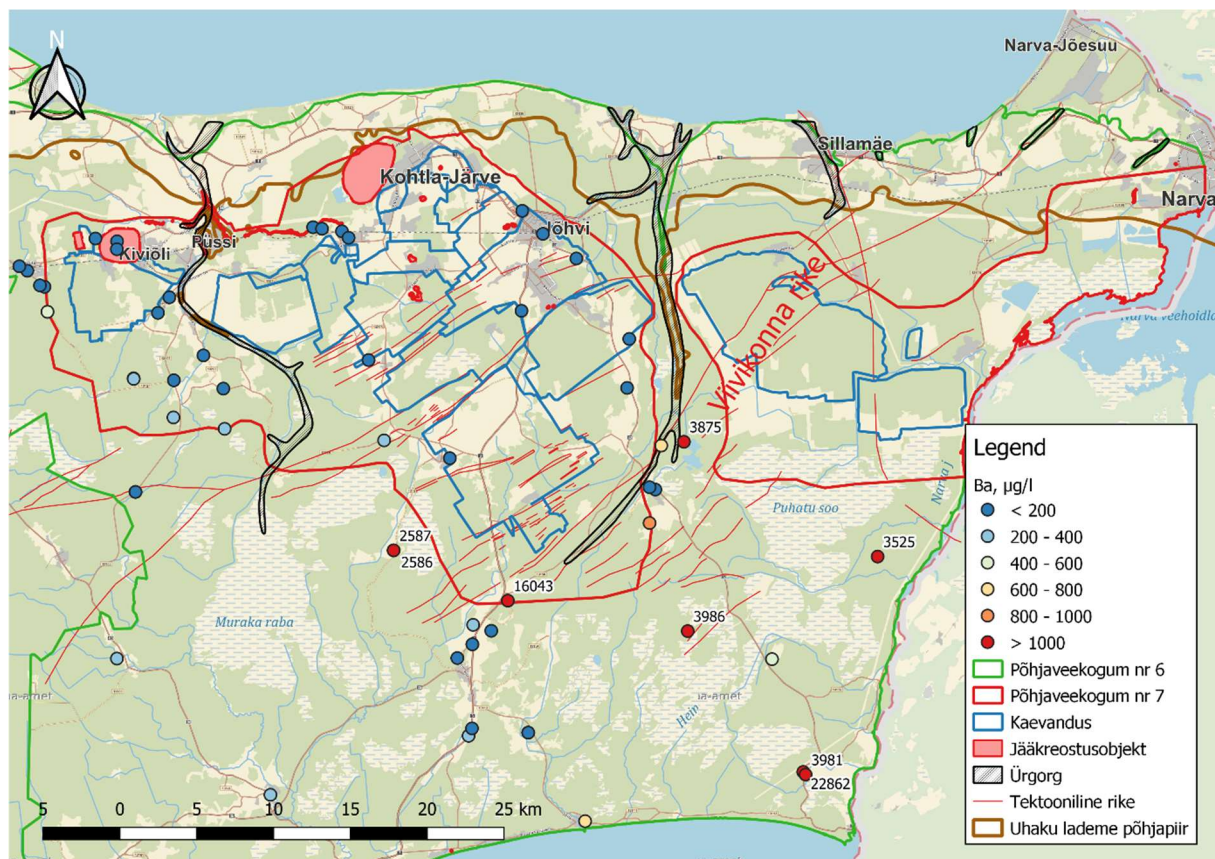
4.4 Mikrokomponendid põhjaveekogumis nr 7

4.4.1 Baarium põhjaveekogumis nr 7

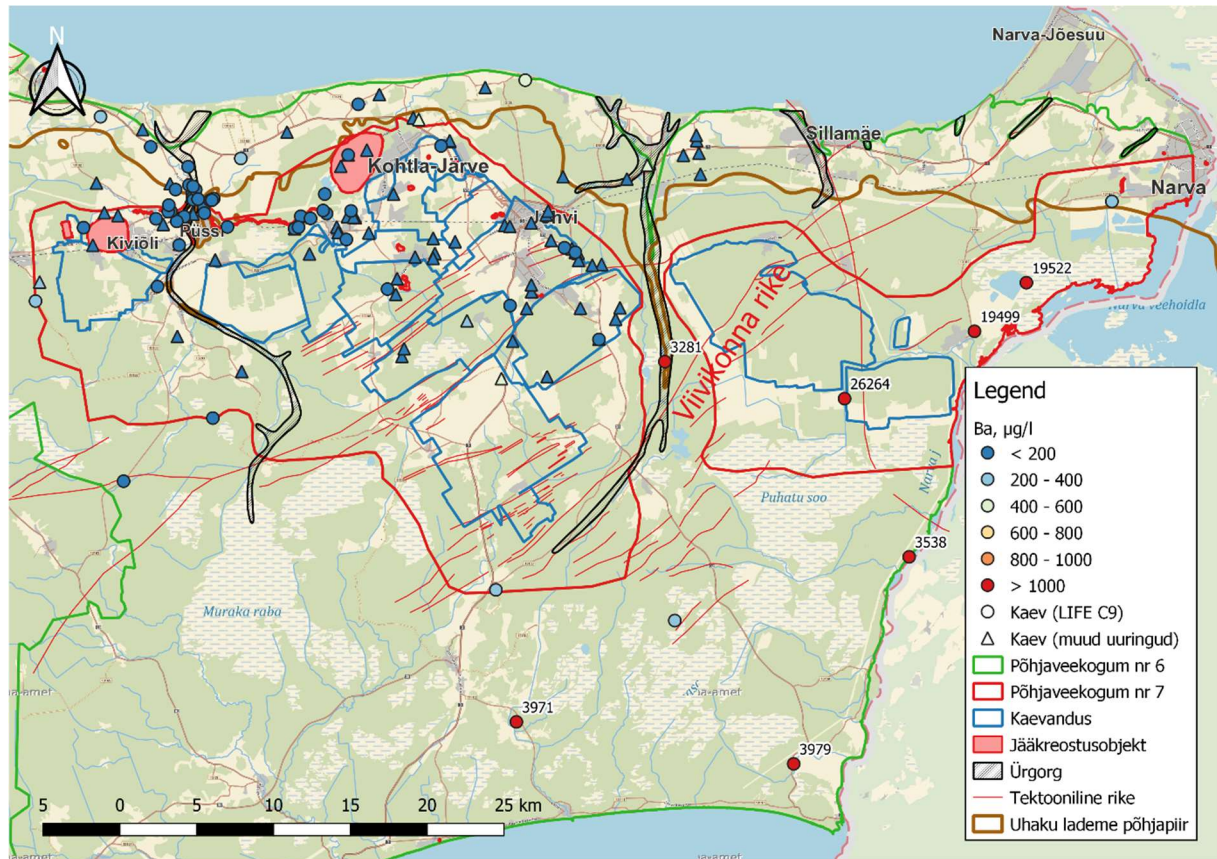
Uuringusse haaratud mikrokomponentidest on põhjaveekogumites nr 6 ja 7 kõige laiemal levikuga Ba²⁺. LIFE IP CleanEST projekti raames põhjaveekogumi nr 7 proovivõtukohtadest määratud 61 veeproovi baariumi sisaldused varieerusid vahemikus 1,9 – 4400 µg/l (lisa 1; mediaan 100 µg/l). Toetudes ka varasemale andmestikule (Kõrgmaa jt, 2020; KESE 2023) võib tõdeda, et valdavalt ei küüni Ba²⁺ sisaldused põhjaveekogumi nr 7 lääneosas üle 400 µg/l, kuid Ordoviitsiumi põhjaveekogumite nr 6 ja 7 idaosas levib põhjavesi, kus baariumi sisaldused on tihtipeale üle 1000 µg/l (joonised 59 ja 60). Ka põhjaveekogumi nr 5a uuringus ilmnisid suuremad baariumi sisaldused just nimelt Ida-Virumaa idaosas (Raidla ja Truu, 2022). Nii nagu põhjaveekogumite nr 5a ja 6 uuringutes, ei leitud ka põhjaveekogumi nr 7 uuringus selgeid seoseid baariumi ja teiste määratud ionide vahel, seda nii suurema kui väiksema baariumi sisaldusega alal. Joonis 61 näitab, et põhjaveekogumi nr 7 põhjavees

esineb suuri Ba^{2+} sisaldusi nii $Ca-HCO_3^-$ kui $Na-HCO_3^-$ tüüpi põhjavees. Küllaltki tavapärane on, et suured baariumi sisaldused esinevad vaid neis vetes, kus sulfaadi sisaldused jäävad alla 10 mg/l (joonis 62A), kuna suured SO_4^{2-} sisaldused viivad barüüdi ($BaSO_4$) settimiseni. Ka esineb ekstreemselt suuri baariumi sisaldusi ($>2000 \mu\text{g/l}$) valdavalt vaid aeglase veevahetustsoonis, kus $\delta^{18}\text{O}$ väärtused jäävad väiksemaks kui -14‰ (joonis 62A). Seega, suurte baariumi sisalduste esinemine Ida-Virumaa Ordoviitsiumi põhjaveekogumite vetes kattub suuresti aeglase veevahetuse tsooniga, kuigi on mitmeid piirkondi, kus suured baariumi sisaldused on esindatud ka noortes põhjavetes.

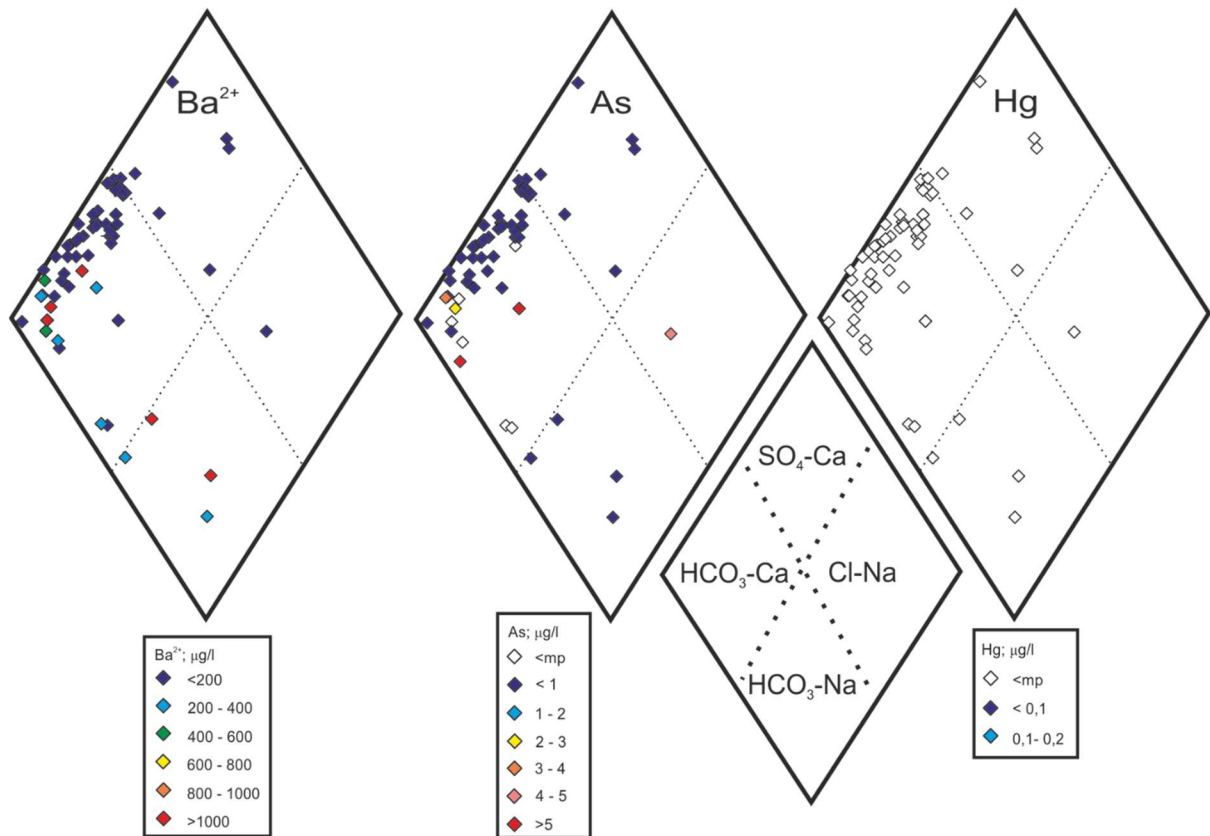
Enamasti jäävad baariumi suuremad leiud kõigis kolmes Ida-Virumaa põhjaveekogumis (nr 5a, 6 ja 7) Viivikonna tektoonilisest rikkest lõuna poole, kuid 1000 $\mu\text{g/l}$ suuremaid baariumi sisaldusi tuli ette ka rikkevööndist põhja pool (joonised 59 ja 60; vt ka Raidla ja Truu, 2022 joonist nr 22). Seega võiks võimalikuks baariumi allikaks olla tektooniliste lõhede hüdrotermaalsed täited, kust erinevatel aegadel infiltreerunud liustikuveed on välja lahustanud baariumi (joonis 63A). Mandriliustiku taandumisel 15 000 aastat tagasi muutus põhjavee lõunasuunaline voolusuund põhjasuunaliseks ning nii levis baariumirikas vesi ka Viivikonna tektoonilisest rikkest põhja poole (joonis 63B).



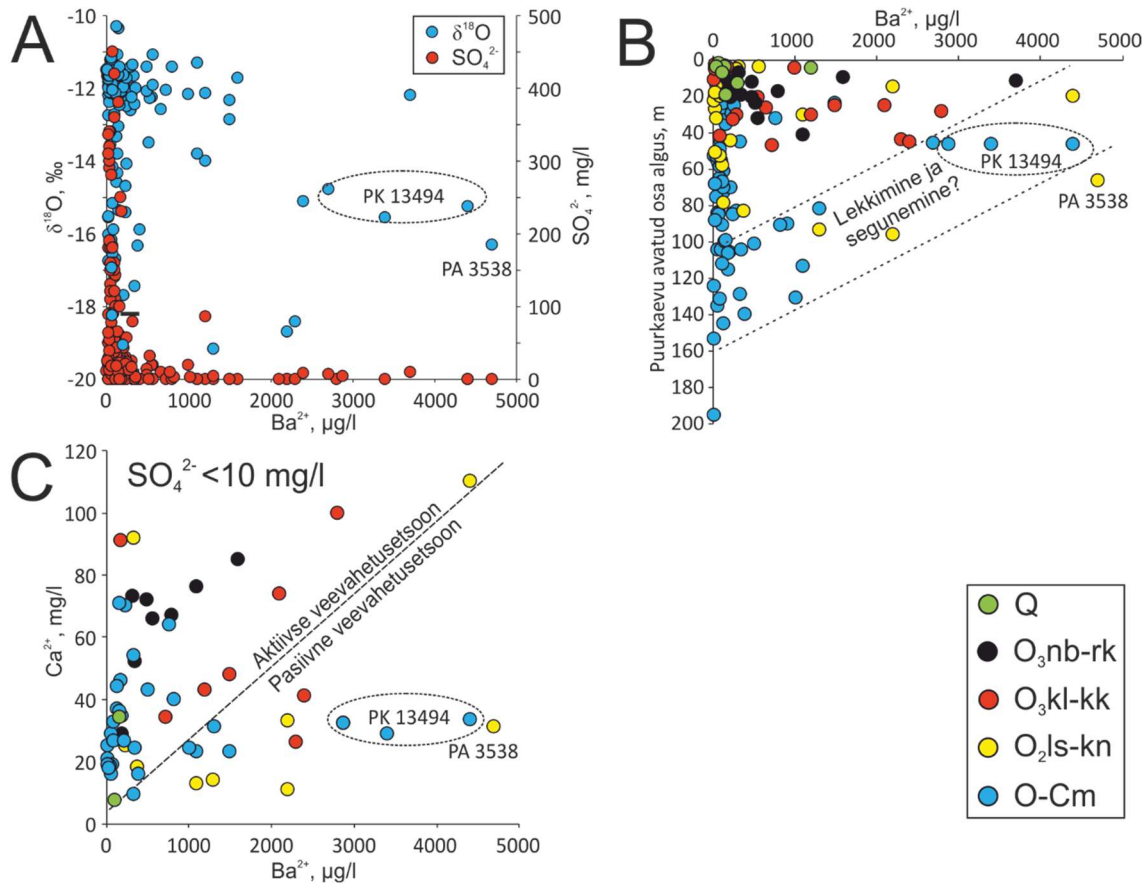
Joonis 59. Baariumi levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukuruse veekihtides



Joonis 60. Baariumi levik Lasnamäe-Kunda veekihis

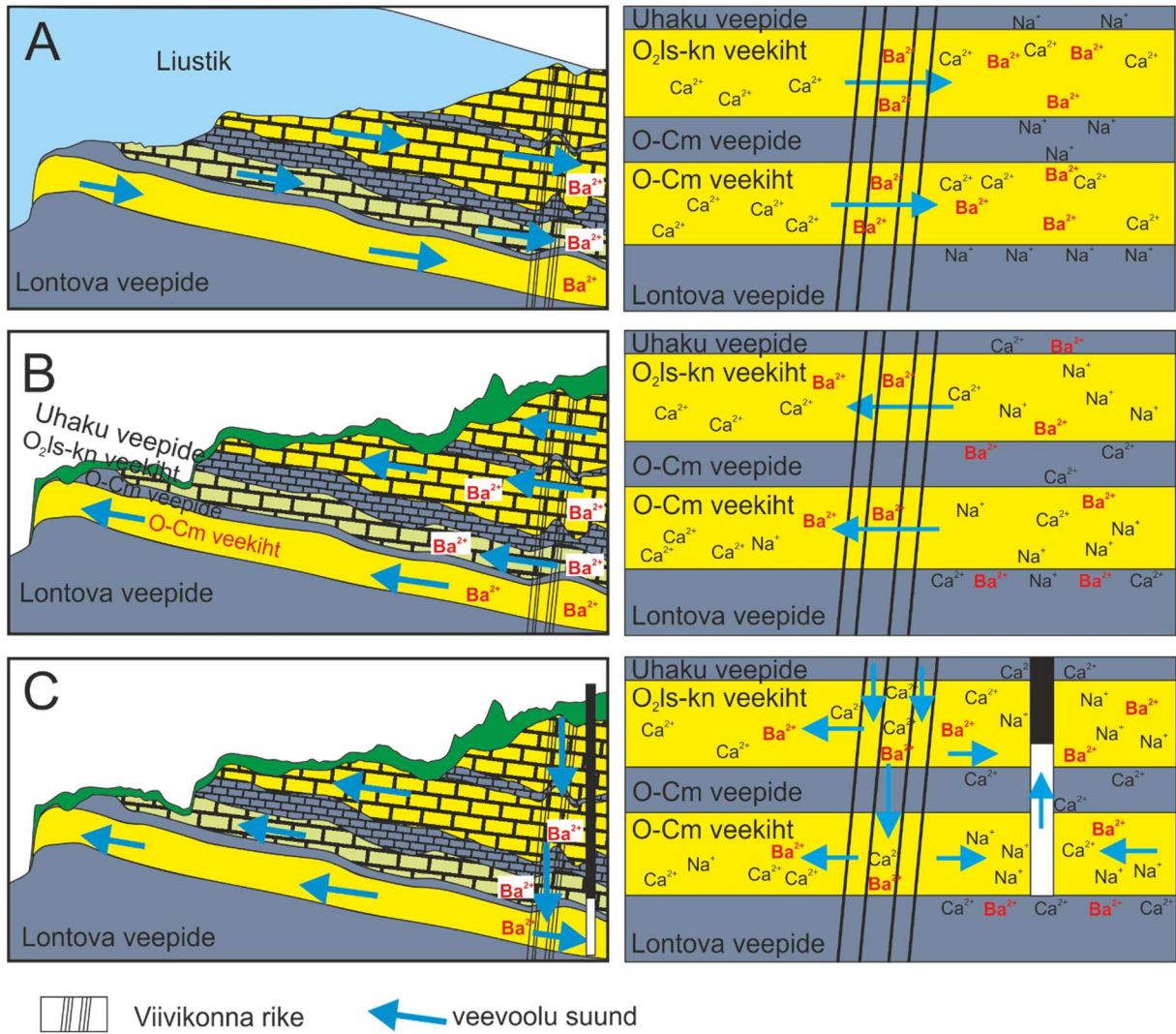


Joonis 61. Mikrokomponentide esinemine erinevates põhjaveekogumi nr 7 veetüüpides lähtudes Piperi diagrammist



Joonis 62. Baariumi geokeemilised seosed Ida-Virumaa Ordoviitsiumi ja Ordoviitsium-Kambriumi veekihtides. A – seos vee isotoopkoostise ja SO_4^{2-} sisaldusega põhjavees; B – seos puurkaevu avatud osa algusega; C – seos Ca^{2+} sisaldusega põhjavees.

Suured baariumi sisaldused esinevad eelkõige Ida-Virumaa Ordoviitsiumi põhjaveekogumite Lasnamäe-Kunda ja Keila-Kukruse veekihtides (joonis 62B), kuid Ordoviitsiumi-Kambriumi veekihist on saadud väga suuri baariumi sisaldusi ($>2000 \mu\text{g/l}$) valdavalt vaid puurkaevust nr 13494. Puurkaevu nr 13494 vee isotoopkoostis ja keemilised näitajad on ajas märkimisväärselt muutunud ning võib kahtlustada, et puurkaevu pääseb ka Lasnamäe-Kunda põhjaveekihi vett. Joonise 62B põhjal võib oletada, et suuremad baariumi sisaldused O-Cm veekihti avavates puurkaevudes võivad olla põhjustatud hüdrodünaamilistest seostest O-Cm ja Ordoviitsiumi veekihtide vahel, mis võimaldab baariumirikal Lasnamäe-Kunda veekihi veel infiltreeruda O-Cm põhjaveekihti. Hüdrodünaamiline seos veekihtide vahel võib olla tekkinud kas läbi tektooniliste rikete või mattunud ürgorgude. Oluline on ka puurkaevu rajamise protsess, kuna Ordoviitsiumi veepide on piirkonnas vaid 1–2 m paks ning selle vigastamine puurkaevu rajamisel või puurkaevu avatud osa vale paiknemine veepideme suhtes, võib samuti luua hüdrodünaamilise seose veekihtide vahel. Üldiselt on aga baariumi sisaldused O-Cm põhjaveekogumi nr 5a paleopõhjaveses madalad (joonis 62B; Raidla ja Truu, 2022).



Joonis 63. Skemaatiline joonis ioonvahetusprotsessidest põhjavee ja savipinna vahel viimase 20 000 aasta jooksul

Nagu eelnevalt mainitud, võib Ida-Virumaa põhjavete baariumi sisalduste kujunemine olla keerukas ja mitmesammuline protsess. Kui andmevalimist eemaldada suure SO_4^{2-} sisaldusega ($> 10 \text{ mg/l}$) proovid, kus baariumi sisaldused jäävad enamasti alla $400 \mu\text{g/l}$ (põhjuseks kas Ba^{2+} settimine barüüdina või algse sisalduse lahendumine noore põhjaveega), joondub välja kaksiksüsteem (joonis 62C). Aktiivse veevahetuse tsoonis ($\delta^{18}\text{O} > -14\text{‰}$) kaasnevad suuremate Ba^{2+} sisaldustega ka suuremad Ca^{2+} (samuti HCO_3^-) sisaldused, mis annaks just kui alust oletada baarium pärinemist kaltsiidi (CaCO_3) ja viteriidi (BaCO_3) üheaegselt lahustumisest. Seevastu passiivses veevahetustsoonis ($\delta^{18}\text{O} < -14\text{‰}$) baariumi ja kaltsiumi vahelist seost ei ilmne ning ka väga suurte baariumi sisalduste puhul jäävad kaltsiumi sisaldused mõõdukaks või madalaks ($< 40 \text{ mg/l}$). Võimalik, et väga mageda ja keemiliselt agressiivse liustikuvee infiltrerumisel omandas vesi esialgu kogu Viivikonna rikketsooni põhjaveesüsteemis väga suured baariumi sisaldused (joonis 63A). Aktiivse veevahetuse tsoonis asendus baariumirikas liustikuvesi aegamisi sademetest pärineva põhjaveega. Passiivses tsoonis hakkas baariumi sisaldus aga langema tänu kationvahetusprotsessidele. Kationvahetus on geokeemiline protsess, mis on

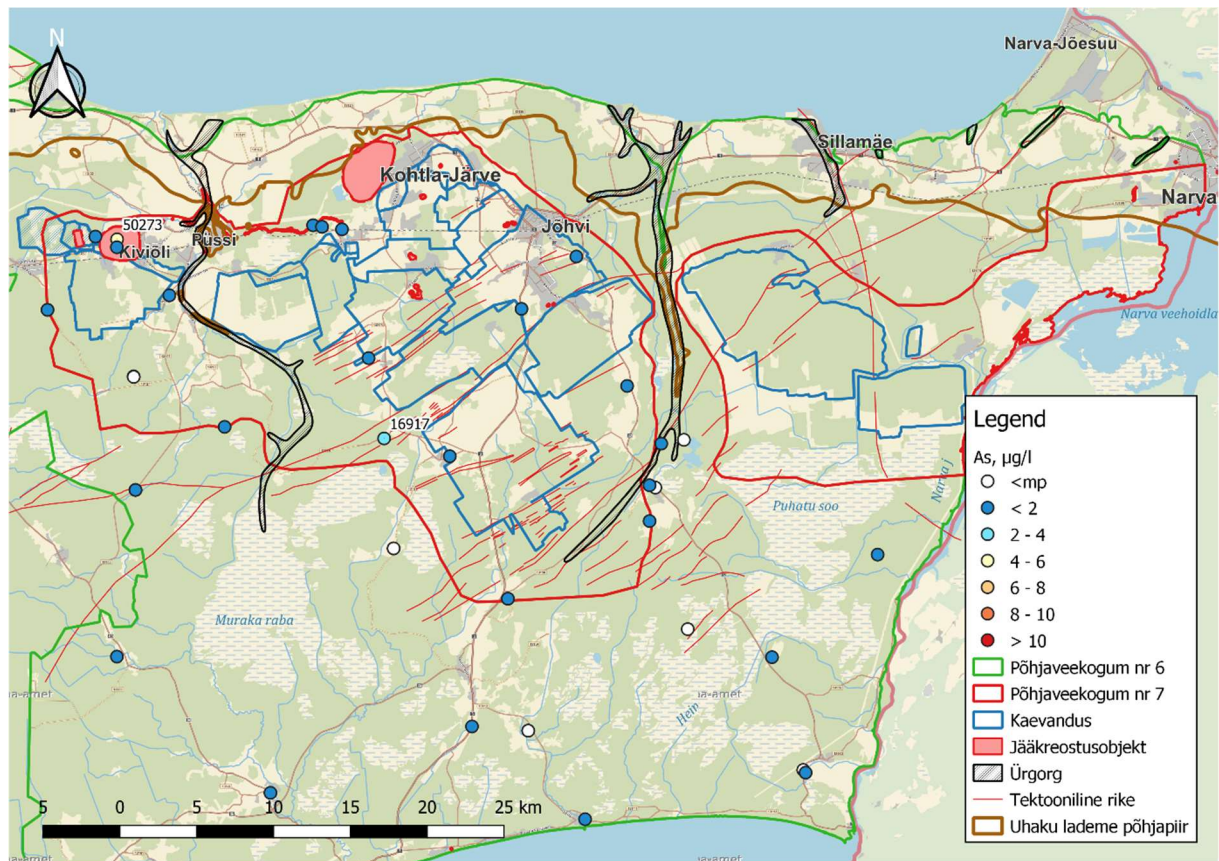
iseloomulik suure sorptsioonivõimega pindadele (savid, orgaanika; Appelo ja Postma, 2005). Savimineraalid omandavad formeerumisel nõrgalt negatiivse laengu, mille tulemusena hakkavad mineraalide pindadel ladestuma või kristallstruktuuris asenduma positiivse laenguga ioonid (joonis 63A ja B). Eelistatumad on suurema laenguga ioonid nagu Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , mille esinemine lahuses toob endaga kaasa savipindadelt väiksema laenguga ionide (Na^+ , K^+) väljatõrjumise. Selle tulemusena väheneb lahuses (põhjavees) Ca^{2+} Mg^{2+} ja Ba^{2+} ning tõuseb Na^+ ja K^+ sisaldus (joonis 63B).

Ordoviitsium-Kambriumi veekihi võisid katioonvahetusprotsessid toimuda intensiivsemalt kuna põhjaveekiht omab ulatuslikku kontakti sinisavi lasundiga. Valdavalt karbonaatkivimitest koosnevates Ordoviitsiumi veekihtides jäi eelkirjeldatud settimisprotsess tagasihoidlikumaks ning sealsetes hüdrodünaamiliselt suletumates osades säilisid suuremad baariumi sisaldused. Katioonvahetusprotsesside esinemisel Ida-Virumaa Ordoviitsiumi lubjakivides võib toimuda ka baariumi välja tõrjumine absorptsioonipindadelt kui Ca-HCO_3 -tüüpi vesi tungib reliktsesmasse Na-HCO_3 -tüüpi põhjaveesüsteemi (joonis 63C). See on ilmselt juhtunud puurkaevudes nr 13494 ja 3538, kus varasemad uuringud on tuvastanud ulatuslikud lekkes põhjaveekihtide vahel (Raidla ja Truu, 2022; Raidla jt, 2023).

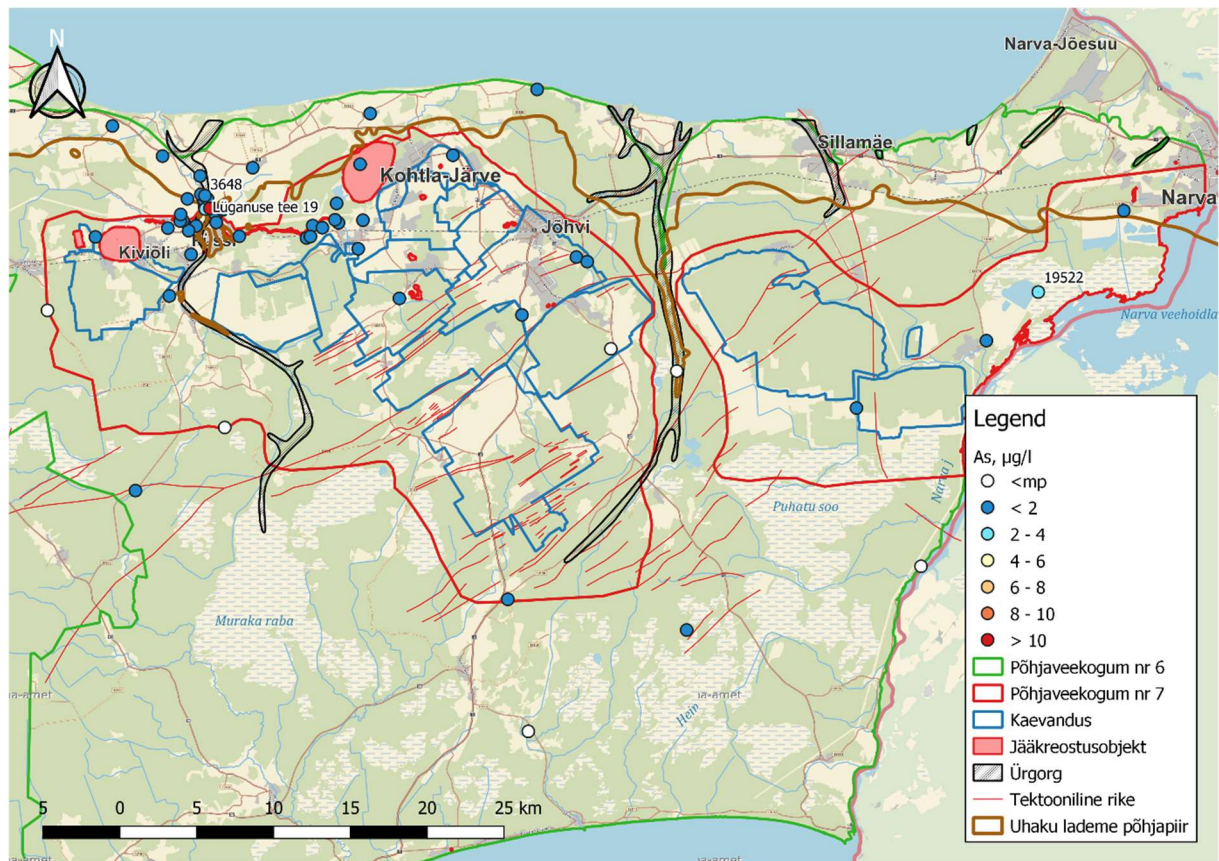
Baariumi looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 7 arvatati $318 \mu\text{g/l}$. Arvestada tuleb, et lokaalselt võivad looduslikud baariumi sisaldused põhjavees olla kõrgemad kui arvatatud taustatase, eriti põhjaveekogumi nr 7 ida- ja lõunaosas.

4.4.2 Arseen põhjaveekogumis nr 7

Põhjaveekogumist nr 7 kogutud 60 veeproovi põhjal küündisid arseeni sisaldused kuni $16 \mu\text{g/l}$, kuid jäid valdavalt alla $0,89 \mu\text{g/l}$ (lisa 1; mediaan $0,23 \mu\text{g/l}$). Suuremad arseeni sisalduse leiud ($>1 \mu\text{g/l}$; $n=5$) esinesid valdavalt põhjaveekogumi nr 7 loodeosas (joonised 64 ja 65). Kindla arseeni allikaga võiks seostada veeproue, mis võeti Lüganuse aleviku, Lüganuse tee 19 salvkaevust (arseeni sisaldus 2020. a – $16 \mu\text{g/l}$ ja 2022. a – $14 \mu\text{g/l}$) ja puurkaevust nr 3648 (2021. a – $9,5 \mu\text{g/l}$ ja 2022. a – $9,8 \mu\text{g/l}$). Lüganuse alevik asub Purtse ja Kohtla jõe kallastel ning Kohtla jõkke on juhitud keemiatööstuse väävlahiiba, mille eemaldamisel on kasutatud arseeni ühendeid. Seetõttu on arseeni esinemine nende jõgede setetes küllaltki tavaline (Ritso jt, 2008). Arseeni levikut Lüganusel käsitletakse täpsemalt peatükis 4.5. Ka on suurem arseeni sisaldus tuvastatud puurkaevus nr 50273 ($4,6 \mu\text{g/l}$), mis asub Kiviõli poolkoksi ladestusalal ja Arvila külas puurkaevus nr 16917 ($3,8 \mu\text{g/l}$). Põhjaveekogumi nr 7 idapoolsel alal leiti Eesti Elektri jaama põlevkivituha settebasseini juurest seirekaevust nr 19522 arseeni $2,3 \mu\text{g/l}$. Kolme viimati nimetatud kaevu arseeni sisaldused jäävad alla põhjaveele kehtestatud künnisarvu – $5 \mu\text{g/l}$.



Joonis 64. Arseni levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukuruse veekihtides

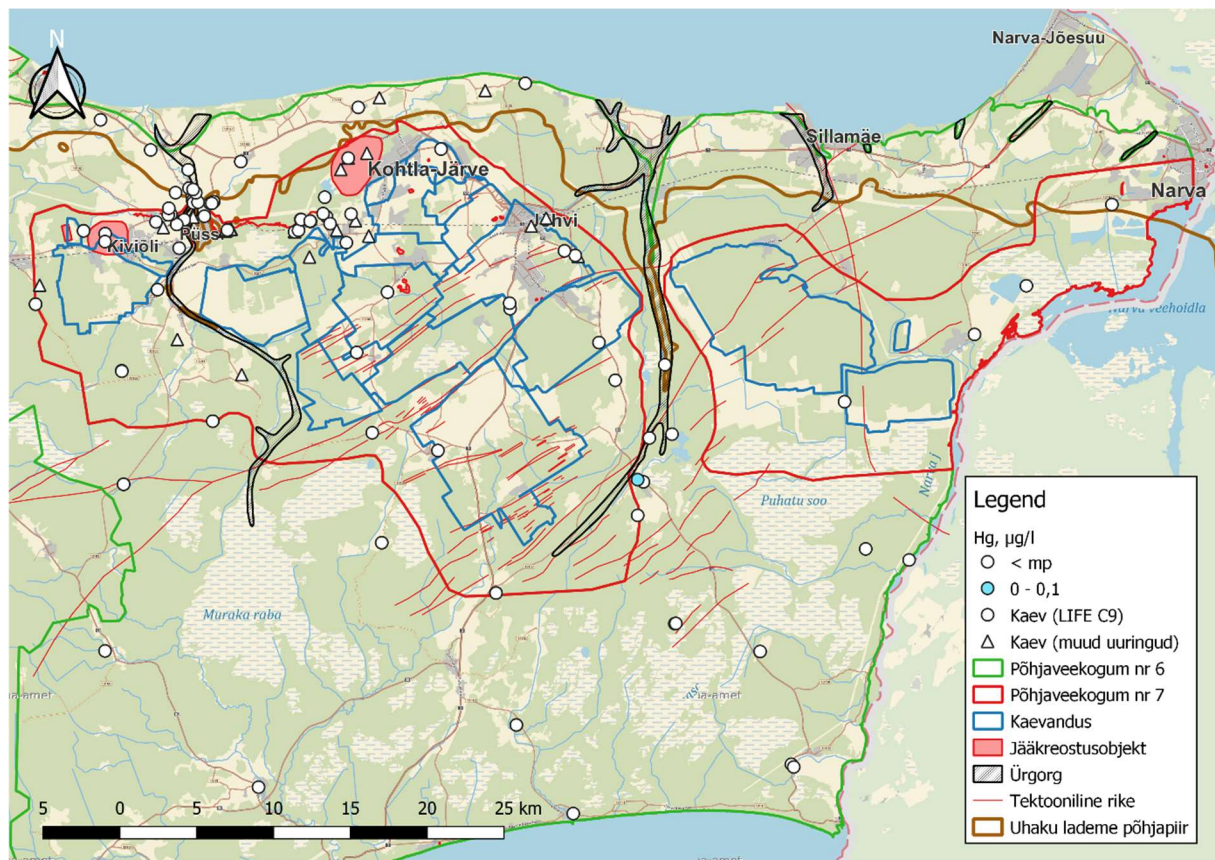


Joonis 65. Arseni levik Lasnamäe-Kunda veekihtis

Arseeni looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 7 arvatati 1,05 µg/l. Selget seost arseni ja põhjavee keemilise tüübi vahel ei ilmnunud (joonis 61).

4.4.3 Elavhõbe põhjaveekogumis nr 7

Põhjaveekogumi nr 7 uuringute käigus võetud 58 veeproovist elavhõbedat ei leitud, kõik sisaldused jäid alla analüütilise määramispiiri – 0,005 µg/l (lisa 1; joonis 66).



Joonis 66. Elavhõbeda levik põhjaveekogumites nr 6 ja 7

Elavhõbeda looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 7 arvatati 0,0075 µg/l. Seost elavhõbeda ja põhjavee keemilise tüübi vahel ei ole võimalik leida, kuna elavhõbeda sisaldused jäid kõikides proovides alla labori määramispiiri (joonis 61). Seetõttu on arvatatud looduslik taustatase määratletud uuringutes kasutatud aparatuuri täpsusest.

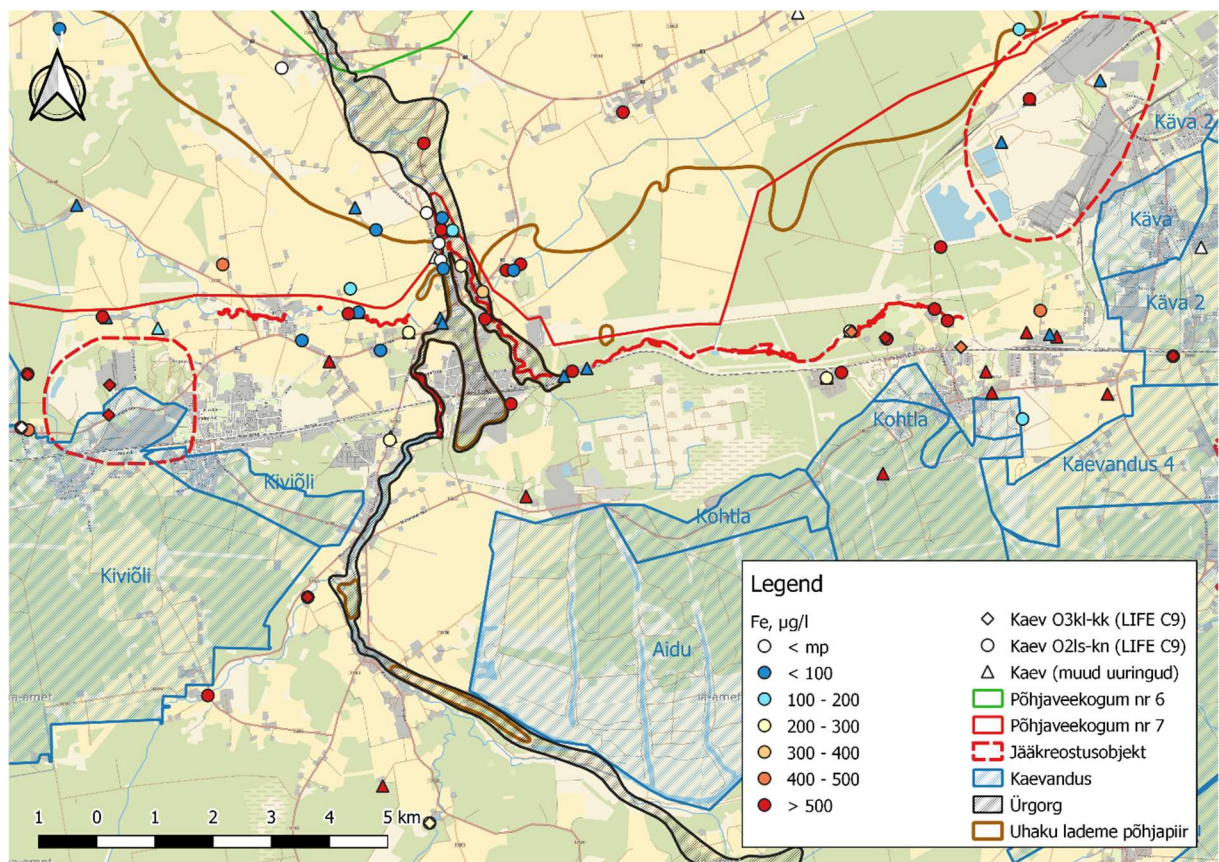
Erra jõkke on aastakümneid suunatud Kiviõli põlevkivitööstuse heitvett ning Kiviõli kraavist allavoolu on Erra jõe põhjasetted reostunud raskmetallide, PAH-ide, fenoolide ja naftasaadustega. Horisontaalselt on reostus levinud mööda vooluveekogu, ning ladestunud suurveega kallastel ja madalamatel lammialadel moodustades „pigi“välju ja -tiike. Jõe sängis algab reostus settekihi pealispinnast ulatudes enamasti 0,3 m sügavusele. Reostunud settekihi all on valdavalt paas. Kallastel on reostus tavaliselt levinud 0,05 – 0,2 m paksuse kihina, mille alla jääb kuni 0,7 m reostunud pinnase kiht. Üsna suure tõenäosusega on reostus kandunud ka maa alla karstisüsteemidesse (Ritso jt, 2008; Metsur jt, 2015). Aastal 2022 alustati Erra jõest ja lähialalt reostunud pinnase eemaldamist, kuid karstilõhedes leviv reostus jääb ilmselt veel pikaks ajaks mõjutama kohalikku põhjavee kvaliteeti.

Ida poolt Purtse jõkke suubuv Kohtla jõgi on kuni Vahtsepa kraavini valdavalt kuiv kuna põhjavee veetase ja voolusuunad on põlevkivi kaevandamise mõjul tugevalt muudetud. Suletud allmaakaevanduste Käva, Käva 2 ja Kukruse vesi suunatakse isevoolselt Vahtsepa kraavi kaudu Kohtla jõkke. Vahtsepa kraavist allavoolu on Kohtla jõgi käänuline ja konkreetse (kohati mitme) vooluteljega. Üksikute kitsaste lammide ja sootidega. Vooluveekogu põhi on liivane või paepealne. Vahtsepa kraavist allavoolu on Kohtla jõe põhjasetted reostunud põlevkivitööstuse heitvetest kantud ühenditega (raskmetallid, PAH-id, naftasaadused ja fenoolid). Reostus algab sette pealispinnast, ulatudes keskmiselt 0,6 m ja mõnel juhul kuni meetri sügavusele (Metsur jt, 2015).

Erra-Lüganuse piirkonna maapinnalt esimene aluspõhjaline veekiht on Ordoviitsiumi lõhelistes ja karstunud karbonaatkivimitest koosnev Lasnamäe-Kunda veekiht koos lõhenenud Uhaku veepidemega, kus lõhedes ja maapinnalähedastes karstiõõnsustes esineva põhjavee liikumise kiirus on suur. Levivad katkendlikud 1 – 2 m paksused, kihilisusega paralleelsed, enamasti suhteliselt tugevasti lõhestunud võõndid, mille kaudu põhjavesi liigub lateraalsuunas puurkaevudesse (Suuroja jt, 2007). Lasnamäe-Kunda põhjaveekihti eraldab alumisest O-Cm veekihist Alam-Ordoviitsiumi veepide, mille parema veepidavusega Türisalu kihistu (graptoliitargilliit) paksus on piirkonnas vaid 1 – 1,5 m.

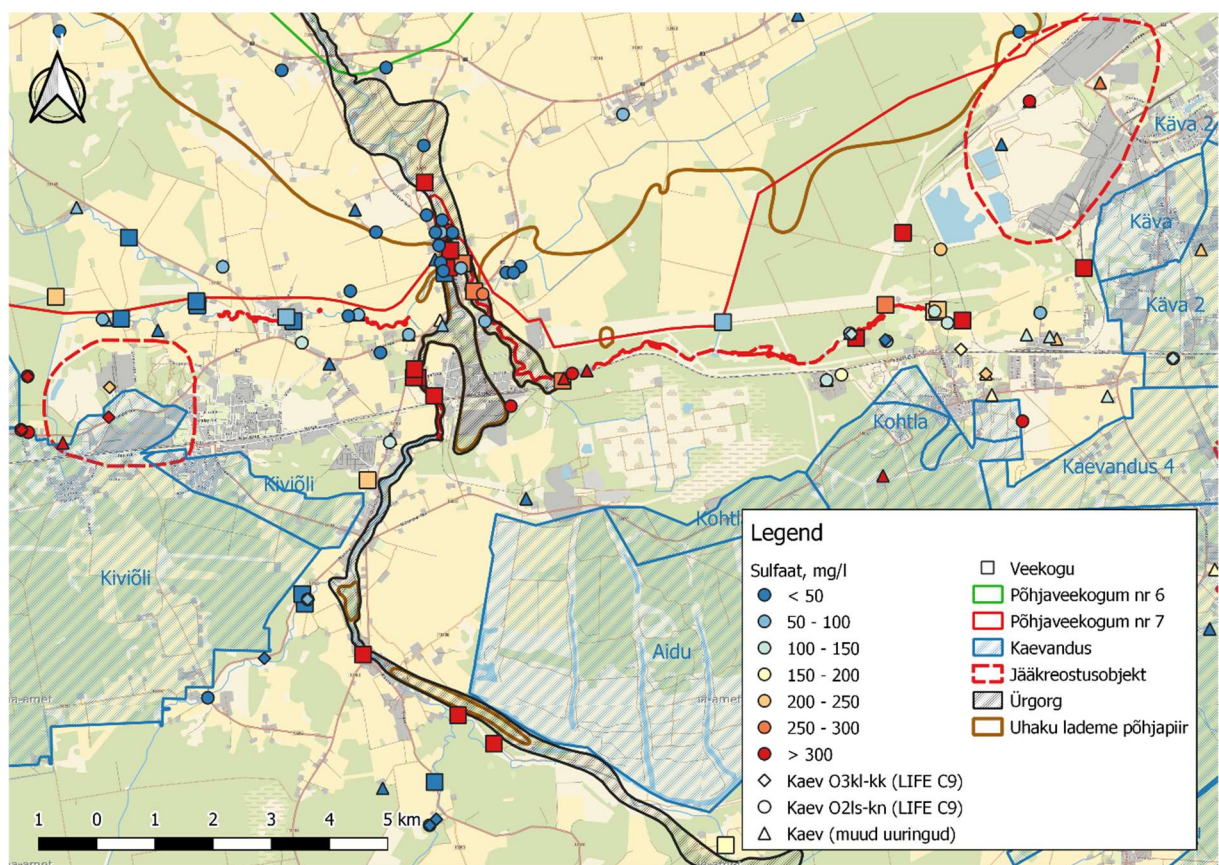
Erra-Lüganuse piirkonna ühisveevarustuseks kasutatakse peamiselt Kambriumi-Vendi ja Ordoviitsiumi-Kambriumi veekihtide põhjavett (põhjaveekogumid nr 1 ja 5a). Lisaks kasutab Kiviõli Keemiatööstus ulatuslikult põhjaveekogumi nr 5a vett tootmisveena, vältimaks põhjavee survetaseme tõusu ja ettevõtte territooriumil leviva reostuse laialikandumist (Savitski ja Savva, 2001). Piirkonna Ordoviitsiumi põhjaveekihid (Lasnamäe-Kunda veekiht ja lõhenenud Uhaku veepide) on tugevasti mõjutatud põlevkivi kaevandamisest ja jääkreostusest, mistõttu neid ühisveevarustuses ei kasutata. Lasnamäe-Kunda veekihi suure rauasisaldusega vett (joonis 68) tarbitakse vaid üksikmajapidamistes, valdavalt alla 30 m sügavuste salv- ja puurkaevudega. Laialdasemalt leiab Lasnamäe-Kunda veekihi põhjavesi kasutust Lüganuse aleviku Purtse jõe läänekaldal, kus ühisveevärk puudub ning on rajatud

hulgaliselt kuni 10 m sügavusi salv- ja puurkaeve. Varasemalt olid Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondade ja nende lähiümbruse Ordoviitsiumi veekompleksi suurimateks „veetarbijateks“ põhjaveekogumi nr 7 põhjapoolsed põlevkivi karjäärid ja kaevandused. Tänapäevaks on enamus neist ülejutanud ning toimub põhjavee isevoolne valgumine suletud kaevandustest Lasnamäe-Kunda veekihti. Vastavalt kaevanduste sulgemisele on muutunud ka Lasnamäe-Kunda veekihi vee kvaliteet (Tamm, 2017; vestlused kohalike elanikega). Ka Lüganuse alevikus asuvast põhjaveekogumi nr 5a seirekaevust nr 19016 on saadud väga suure rauasisaldusega vett (kuni 18 mg/l 2000. a suurvee ajal). Seirekaevule on veel iseloomulik suur SO_4^{2-} sisalduse muutlikkus (alla määramispiiri kuni 178,2 mg/l; KESE, 2023), mis viitaks aktiivsele veevahetusele. Samas $\delta^{18}\text{O}$ väärtus $-15,5\text{‰}$ (Pärn jt, 2016) on iseloomulik aeglase veevahetusega põhjaveele. Võimalik, et suurveega toimub sulfaadirikka Purtse jõe vee valgumine seirekaevu nr 19016 läbi maapinna lähedase manteltoru vigastuse. Teisalt on naaberpuurkaevus nr 3648 (Lasnamäe-Kunda veekiht) registreeritud vee $\delta^{18}\text{O}$ väärtus $-14,1\text{‰}$ (ümbruskonnas valdavalt -12‰) koos looduslikust märksa suurema sulfaadi sisaldusega. Nimetatud puurkaevude avatud osad kattuvad 23 m sügavusel ning ilmselt toimub O-Cm põhjavee valgumine seirekaevu nr 3648 proovivõtueelsel pumpamisel.

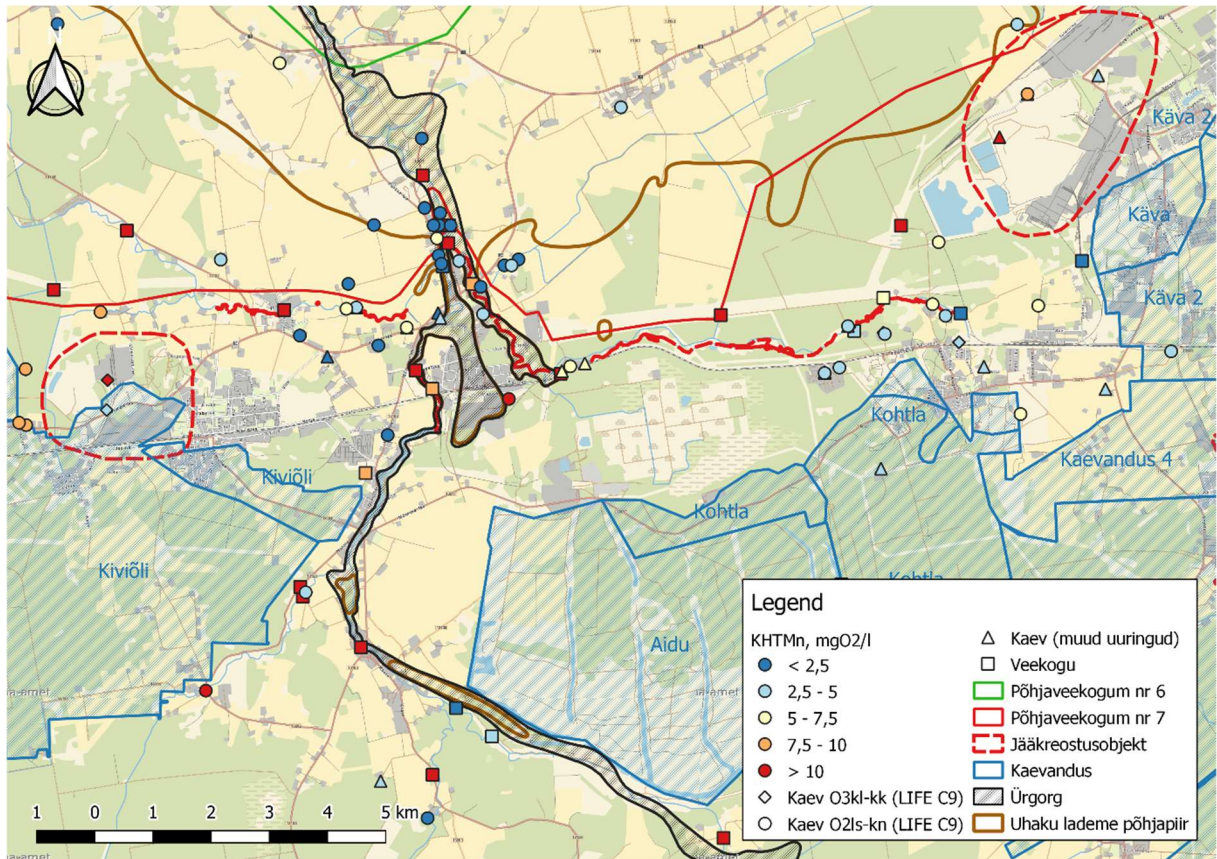


Joonis 68. Rauda levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades

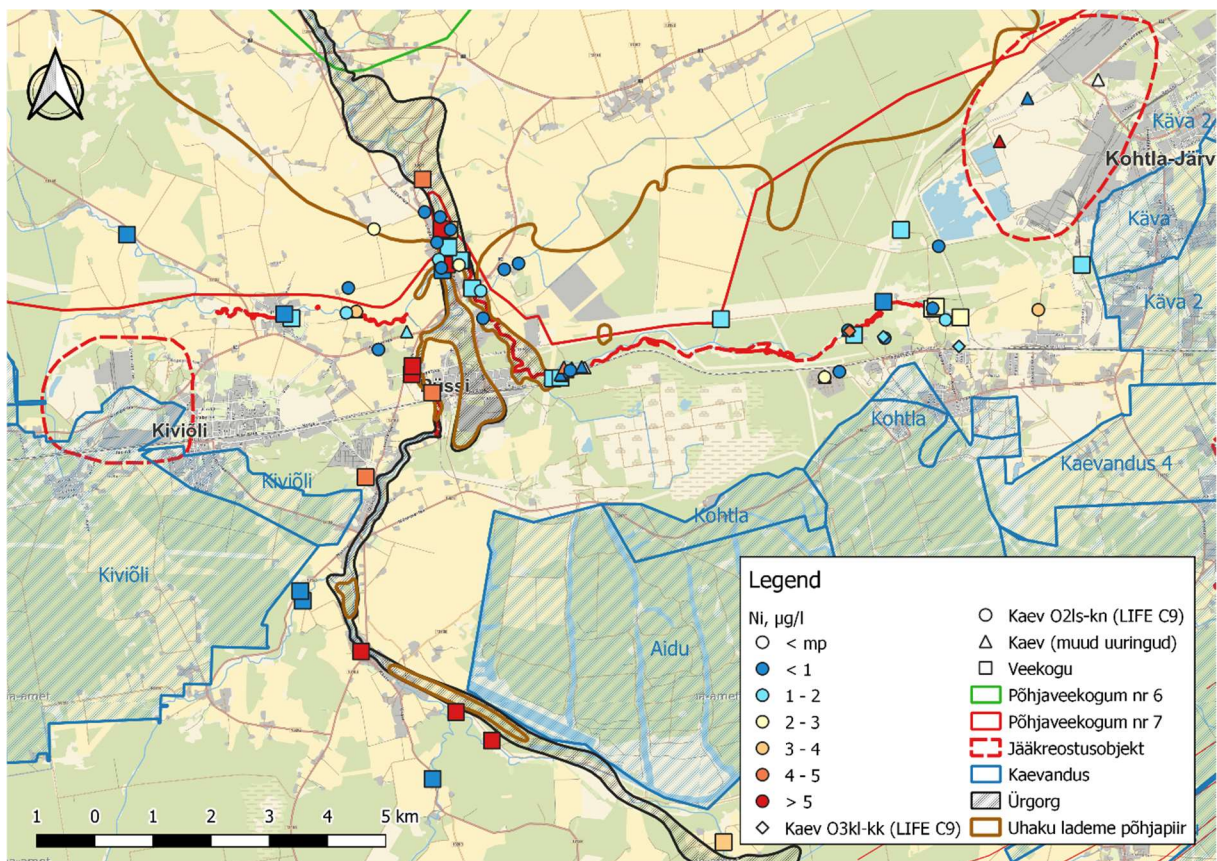
Uuritavas piirkonnas kulgevale Purtse jõe veele on omased suured KHT_{Mn} väärtused (5 – 50 mgO_2/l) ja sulfaadi sisaldus (100 – 500 mg/l), mis pärinevad suletud kaevanduste ja töötava Ojamaa kaevanduse väljavooludest. Lisaks on jõe vees suured ka nikli sisaldused (1,0 – 8,5 $\mu g/l$), mida on seostatud Aidu karjääri väljavooluga (Tamm jt, 2022). Kaldaäärsetes kaevudes jäävad nii sulfaadi, KHT_{Mn} kui nikli sisaldused palju madalamaks, mis näitab et olulist jõevee sissekannet põhjavette ei toimu (joonised 69, 70, 71). Erandiks on Purtse jõe ja Kohtla jõe vaheline lammiala, kus üksikutes kaevudes esineb ka suuremaid sulfaadi ja nikli sisaldusi. Ka kaaliumi väärtused nimetatud lammiala kaevudes on märksa suuremad kui piirkonna põhja- ja jõevees (joonis 72), mis võib viidata lammil akumulatsioonile tööstusreostuse levimisele nii jõkke kui põhjavette. Fenoole, PAH-e ja benseeni lammil asuvatest kaevudest ei leitud, kuid olid esindatud jõelõigu vees (joonised 73, 74, 75).



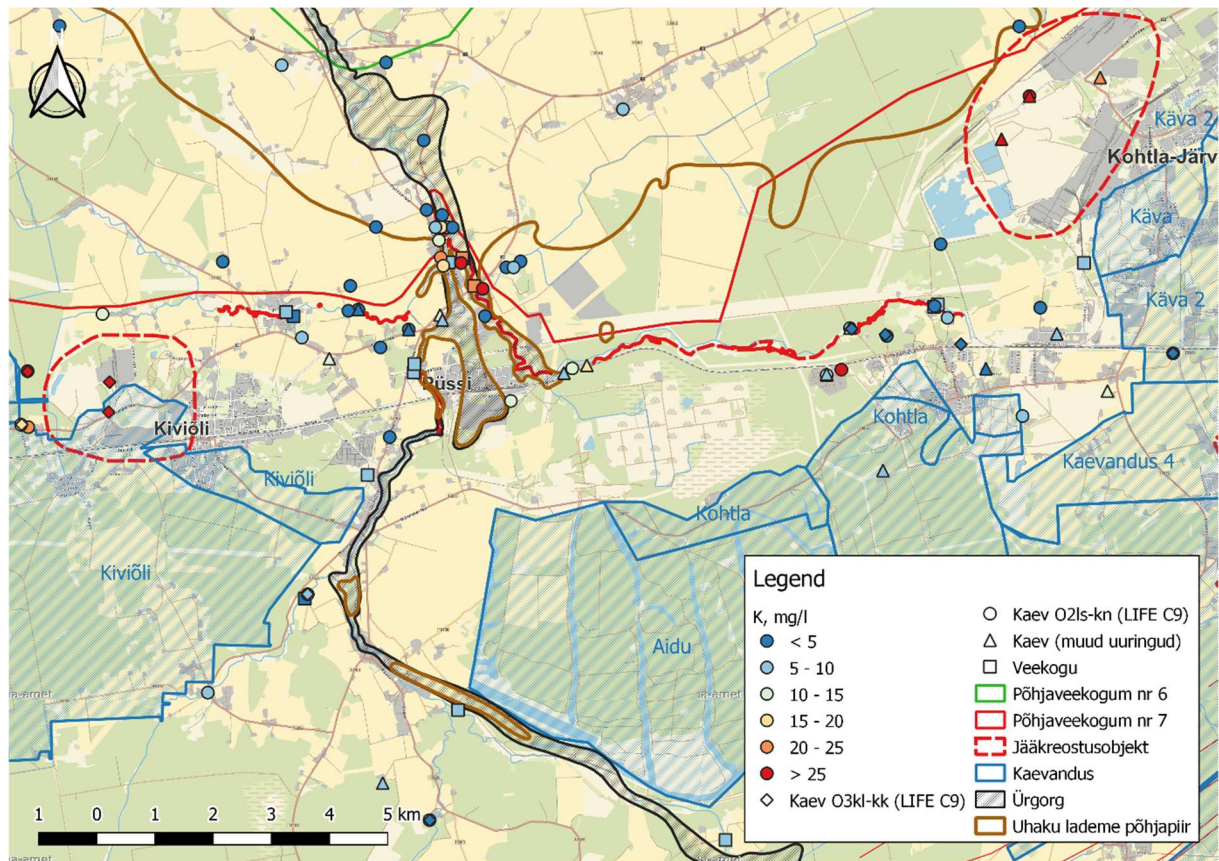
Joonis 69. Sulfaadi levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkonnades



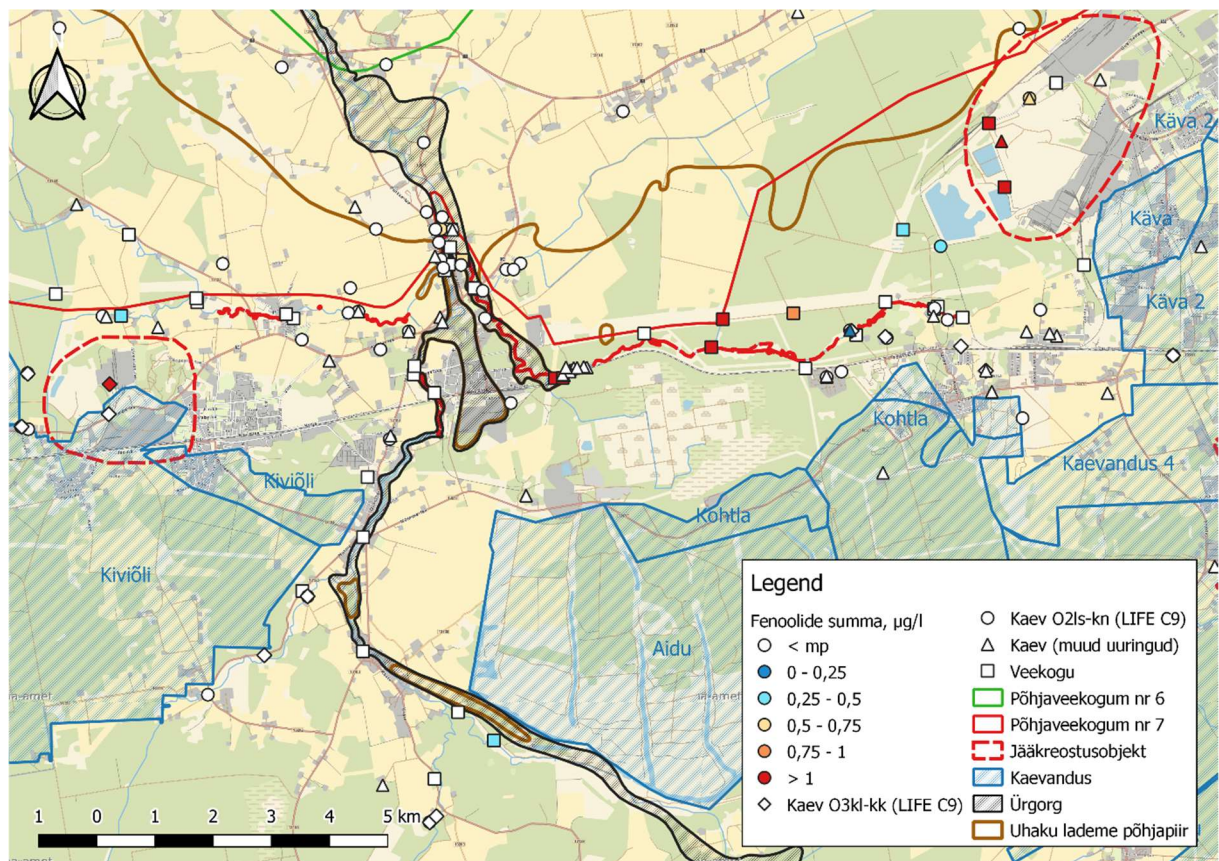
Joonis 70. KHTM_n levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades



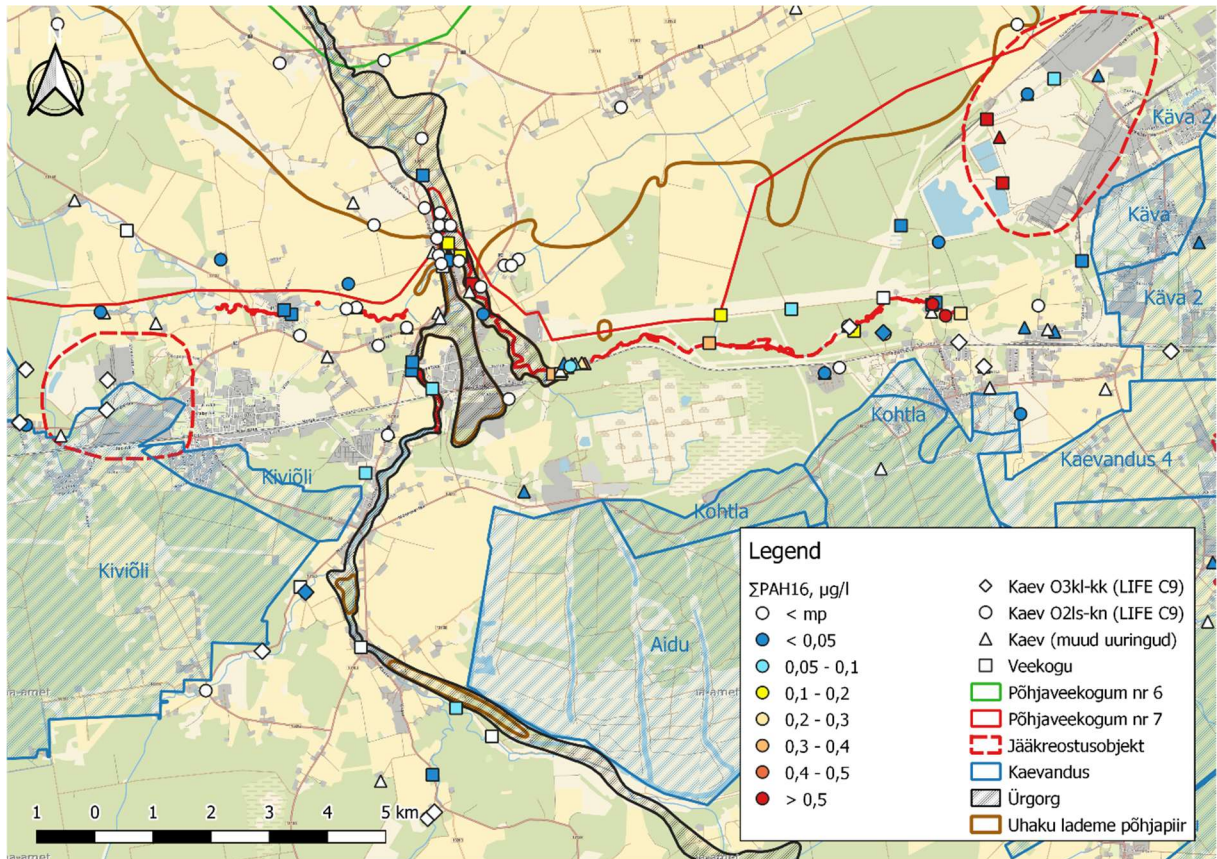
Joonis 71. Nikli levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades



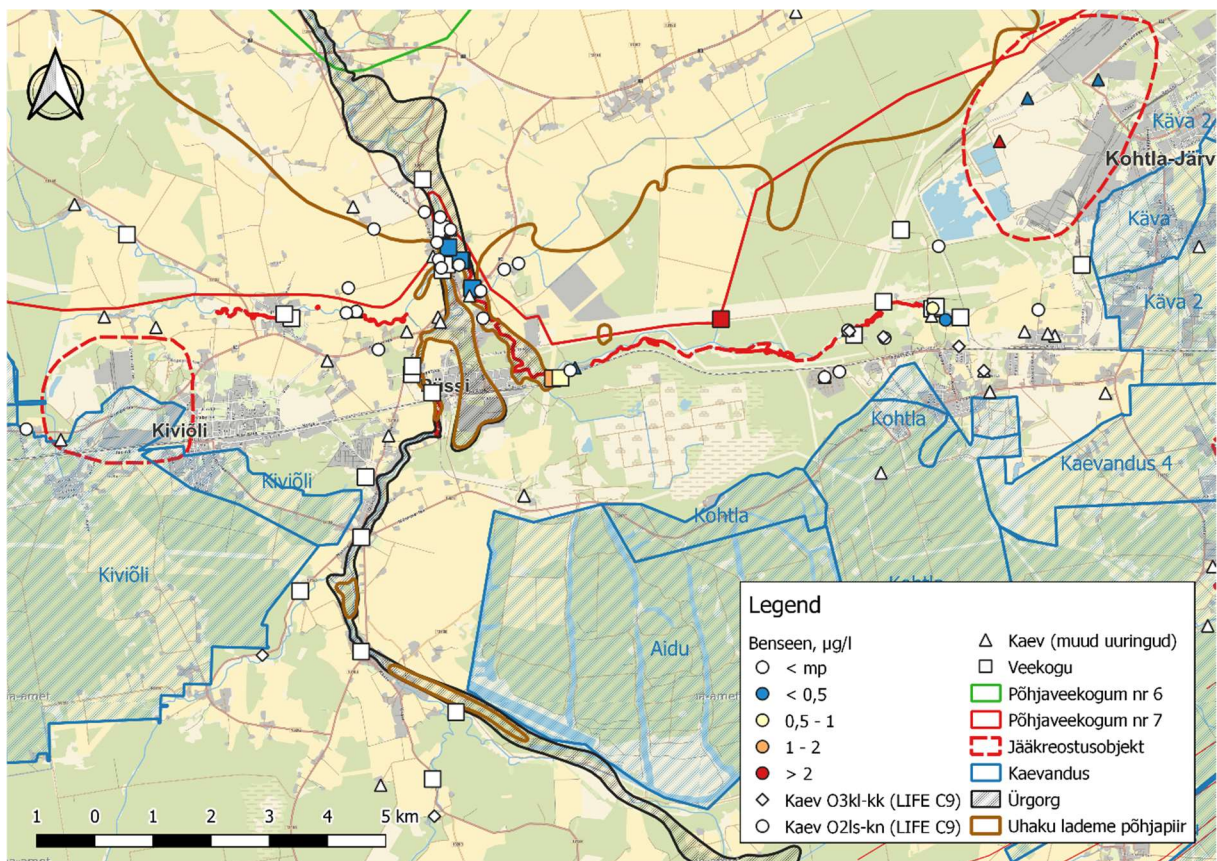
Joonis 72. Kaaliumi levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades



Joonis 73. Fenoolide levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades



Joonis 74. PAH-ide levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades

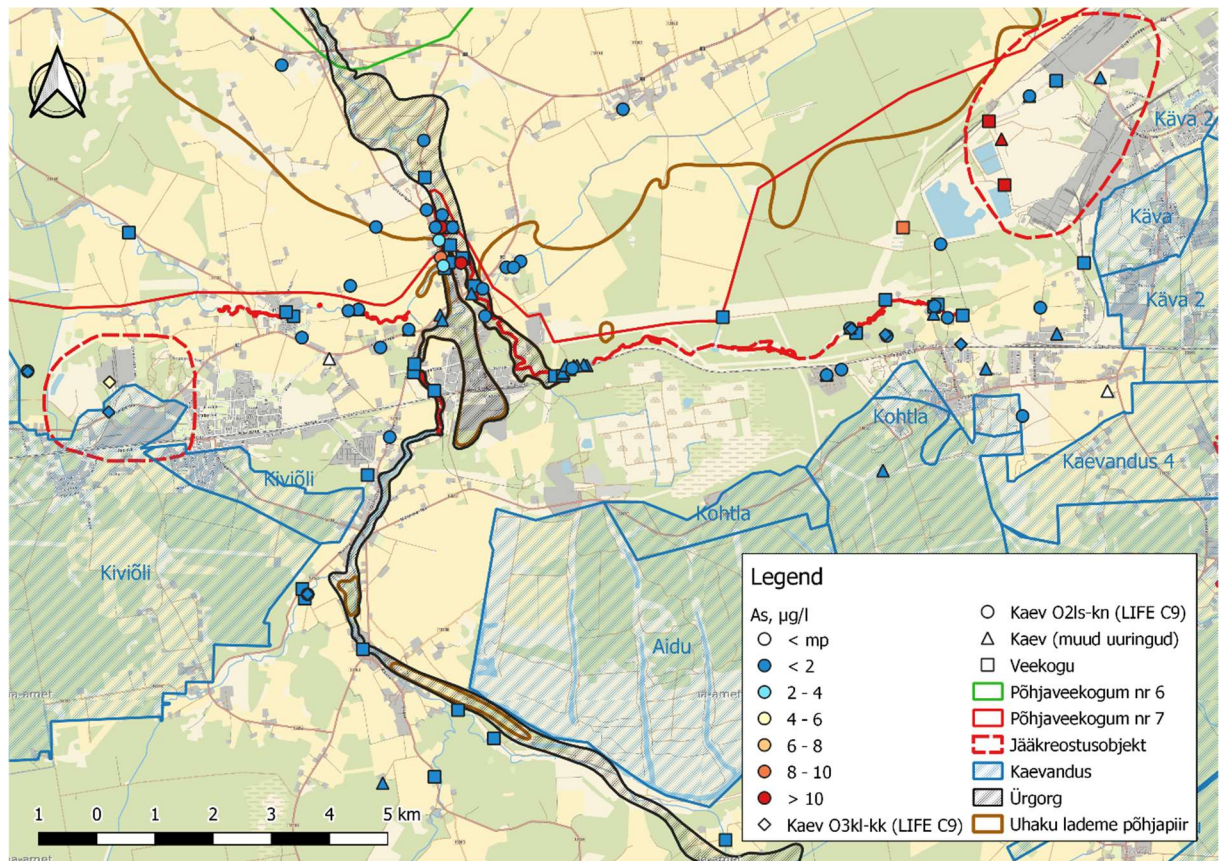


Joonis 75. Benseeni levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades

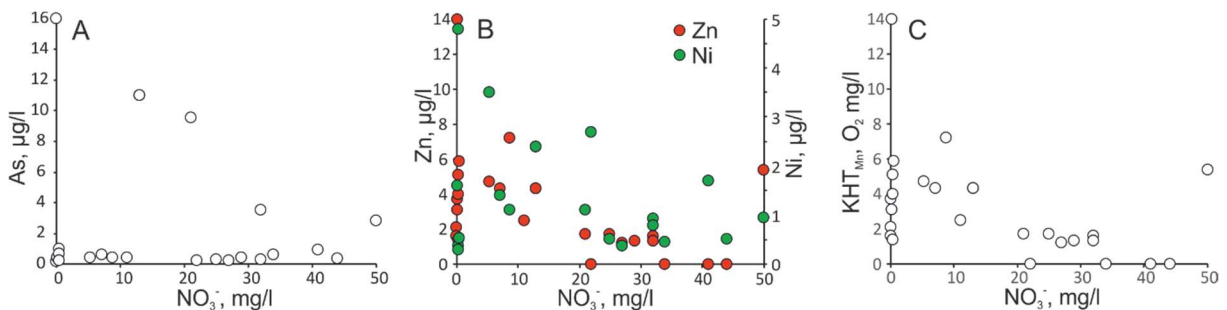
Orgaanilisi toksine on korduvalt leitud ka Roodu AÜ suvilapiirkonna jõevees ning kaevudes enne ja ka pärast jõesängi puhastust (Tamm jt, 2017; KESE, 2023). Roodu AÜ suvilate juurest Kohtla jõelõigu puhastamise järgesest põhjavee proovist (Roodu AÜ 16 puurkaev nr 1) leiti tööstusreostusele iseloomulikke PAH-e (atsenafteni, atsenaftüleen ja fluoreeni kogusummas 0,081 µg/l). Nimetatud PAH-e on leitud ka Roodu AÜ 6 puurkaevust, kuid nende sisaldused kaevuvees on peale puhastustid vähenenud (KESE, 2023). Teisi orgaanilisi toksine Roodu AÜ puurkaevu nr 1 veest ei leitud, kuid endiselt ületasid joogiveele kehtestatud norme sulfaadi sisaldus ja ka KHT_{Mn} väärtus (lisa 1). Tamm jt (2017) on põhjendanud piirkonna suuri sulfaadi sisaldusi veega täitunud Aidu karjäärast pärineva vee liikumisega Roodu AÜ puurkaevudesse. See selgitaks ka varasemaid nikli leide Roodu AÜ suvilapiirkonna puurkaevude vetes. Seega võib eeldada, et Roodu AÜ puurkaevude suured sulfaadi sisaldused ja KHT_{Mn} väärtused on püsiv probleem. Kuigi orgaaniliste toksinide sisaldused on pärast Kohtla jõe puhastust jõe- ja põhjaveest oluliselt vähenenud, ei saa nende suuremate sisalduste esinemist jõearsetes kaevudes välistada kõrgveeperioodidel kui toimub intensiivsem põhjavee vool Aidu karjääri suunalt, mis võib kaasa haarata ka orgaanilist reostust pinnasest. Naftaprodukte Lüganuse-Erra piirkonna pinna- ja põhjaveest ei leitud.

Arseeni väärtused jäid Erra-Lüganuse piirkonnas enamasti allapoole joogivee piirsaldust – 10 µg/l (joonis 76). Siiski tuleks tähele panna, et piirsalduse lähedaste arseeni väärtuste esinemist tugevalt karstunud Kõrgekalda jõelõigul, kus toimub Erra jõe valgumine allikatena Purtse jõkke. Ka eelmainitud Kohtla ja Purtse jõgede vahelisel lammialal esinevad põhjavees suuremad arseeni sisaldused kui piirkonnale iseloomulik (joonis 76). Nikli, vase, kaadmiumi ja tsingi sisaldused piirkonna põhjavees jäävad märgatavalt joogiveele kehtestatud piirsaldustest allapoole. Vase ja tsingi maksimum väärtused (vastavalt 150 µg/l ja 30 µg/l) registreeriti Orro kinnistu salvkaevust. Kaadmiumi maksimum 0,06 µg/l Nurme tn 3 kinnistu puurkaevust.

Erra-Lüganuse piirkonnas on täheldatav arseeni, nikli ja tsingi seos nitraadiga (joonis 77A ja B). Piirkonna Lasnamäe-Kunda põhjavesi eristub ülejäänud põhjaveekogumite nr 6 ja 7 vetest suuremate nitraadi sisalduste poolest (joonis 78), mille põhjuseks on põllumajanduse viljelemine tugevalt karstunud alal. Põllumajanduse reostusele viitab ka Eesti Keskkonnauuringute Keskuse joogivee uuring, mis tuvastas piirkonnas ulatusliku mikrobioloogilise reostuse (max Coli-laadsete kolooniate arv >10 000; Kõrgmaa jt, 2020).



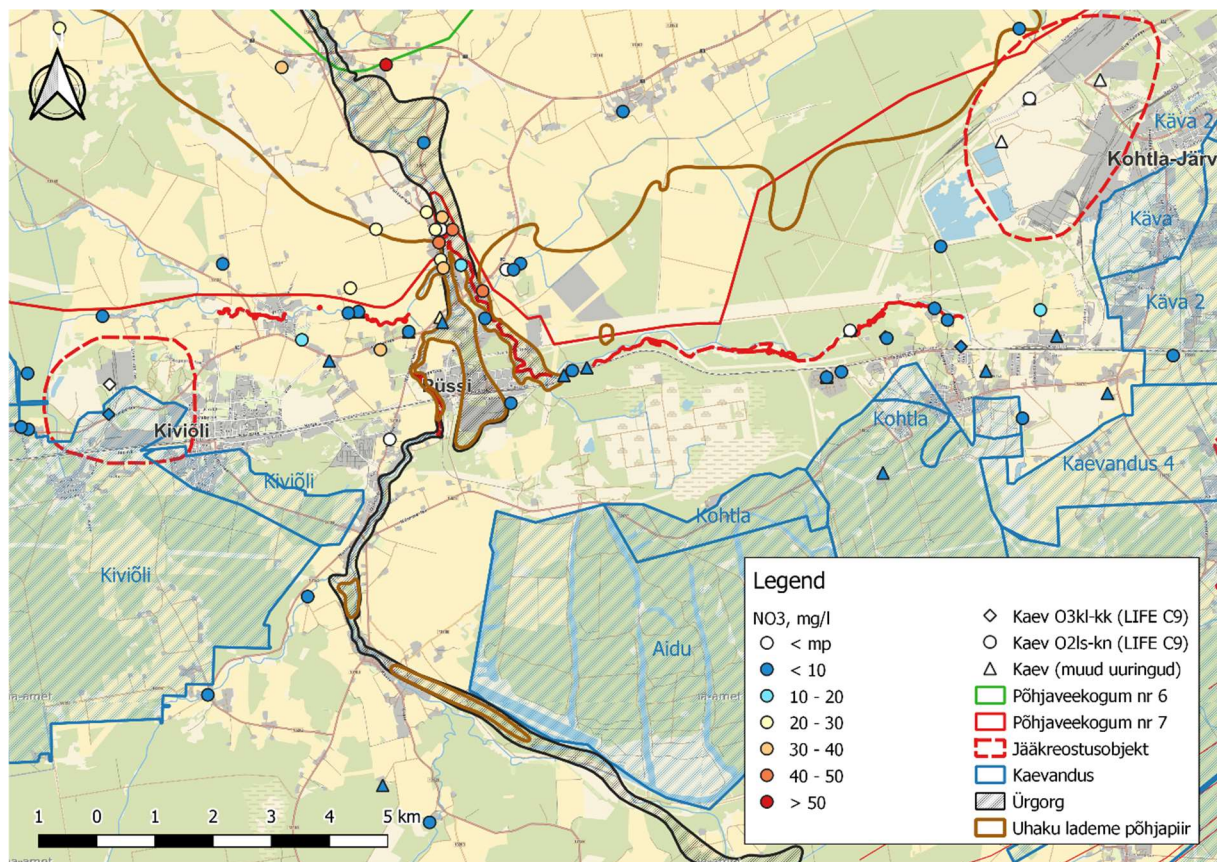
Joonis 76. Arseni levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkonnas



Joonis 77. Raskmetallide seos nitraatidega Erra-Lüganuse piirkonnas

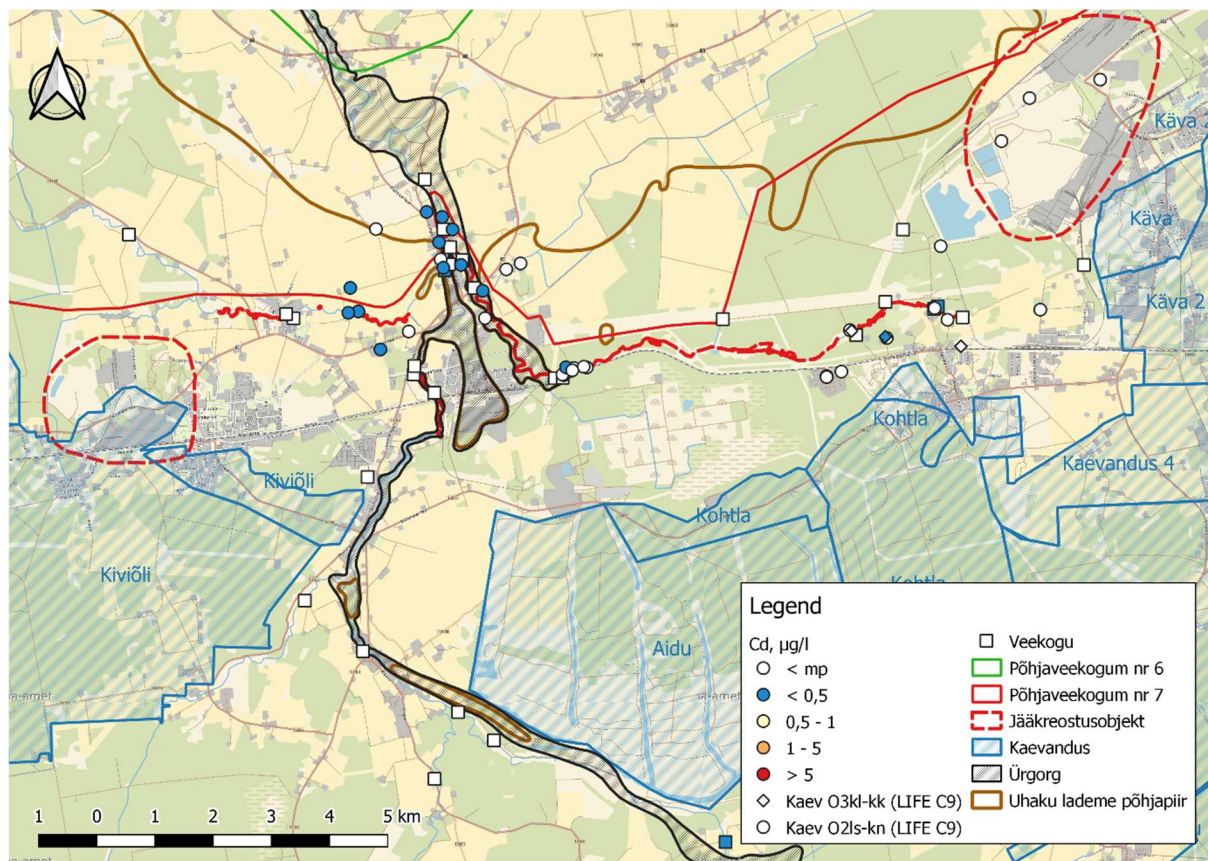
Nitraadi sissekandel põhjavette ja hilisem nitraadi denitrifikatsioon võib põhjustada raua oksüdeerumise (võrrand 11), mille käigus tekkinud raudoksiidide pinnad on sobilikud arseni ja teiste raskmetallide sorbeerumiseks. Teisalt on piirkonnas ka kaev, kus vee KHT_{Mn} (eeldatavalt põllumajandusest pärinevad fekaalsed väetised) ületab joogivee piirsaldust ning võib toimuda sissekantud orgaanika lagundamine juba anaeroobsetes tingimustes, esmalt läbi nitraadi ning selle ammendumisel raudoksiidide redutseerimise teel (joonis 77C). Selle käigus raudoksiidid lagunevad ning neile sorbeerunud raskmetallid vabanevad põhjavette. Seega kui nitraadi reostus võib soosida arseni ja raskmetallide sorbeerimist, siis orgaaniline reostus võib põhjustada oksüdeerivate tingimuste asendumise redutseerivate tingimustega ning viia raskmetallide vabanemisele raudoksiididelt.

Keskonnatingimuste kiire vaheldumine Kõrgkalda karstunud piirkonnas võib põhjustada arseeni suuremate sisalduste esinemise selles piirkonnas. Kohalikud elanikud kurtsidki vee kvaliteedi olulist halvenemist kõrgvee perioodidel (aprill, mai) kui võib toimuda Uhaku karstialal leviva orgaanilise jääkreostuse sissekanne sügavamatest karstilõhedest. Arseni allikas pole üheselt selge. Arseni on leitud Erra jõe setetest (Ritso jt, 2008; Metsur jt, 2015), kuid ulatuslikku jõevee valgumist piirkonna põhjavette pole täheldatud. Seevastu on üsna teadmata Uhaku karstiala (Erra jõe maaalune lõik) lõhedes leviva reostuse ulatus ja koostis. Lisaks on Purtse jõe läänekaldal teada mitu tektoonilist riket (Heinsalu, 1978), kus arseen võib olla esindatud lõhetäidetes sulfiididena.



Joonis 78. Nitraadi levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades

Ka kaadmiumi suuremad sisaldused (joonis 79) kattusid ruumiliselt suuremate nitraadi väärtustega, kuid korrelatsioon nende vahel jääb nõrgaks. Põhjuseks võib olla kahe vastassuunalise kaadmiumi sisaldust kontrolliva protsessiga. Kaadmiumi sisaldused põhjavees ja pinnases kalduvad kasvama koos väetamisega kuna tegemist on soovimatu fosforväetise kaaselemendiga (Bigalke jt, 2017). Teiselt võib nitraatväetis läbi denitrifikatsiooni viia eelkirjeldatud viisil kaadmiumi settimisele raudoksiididel.

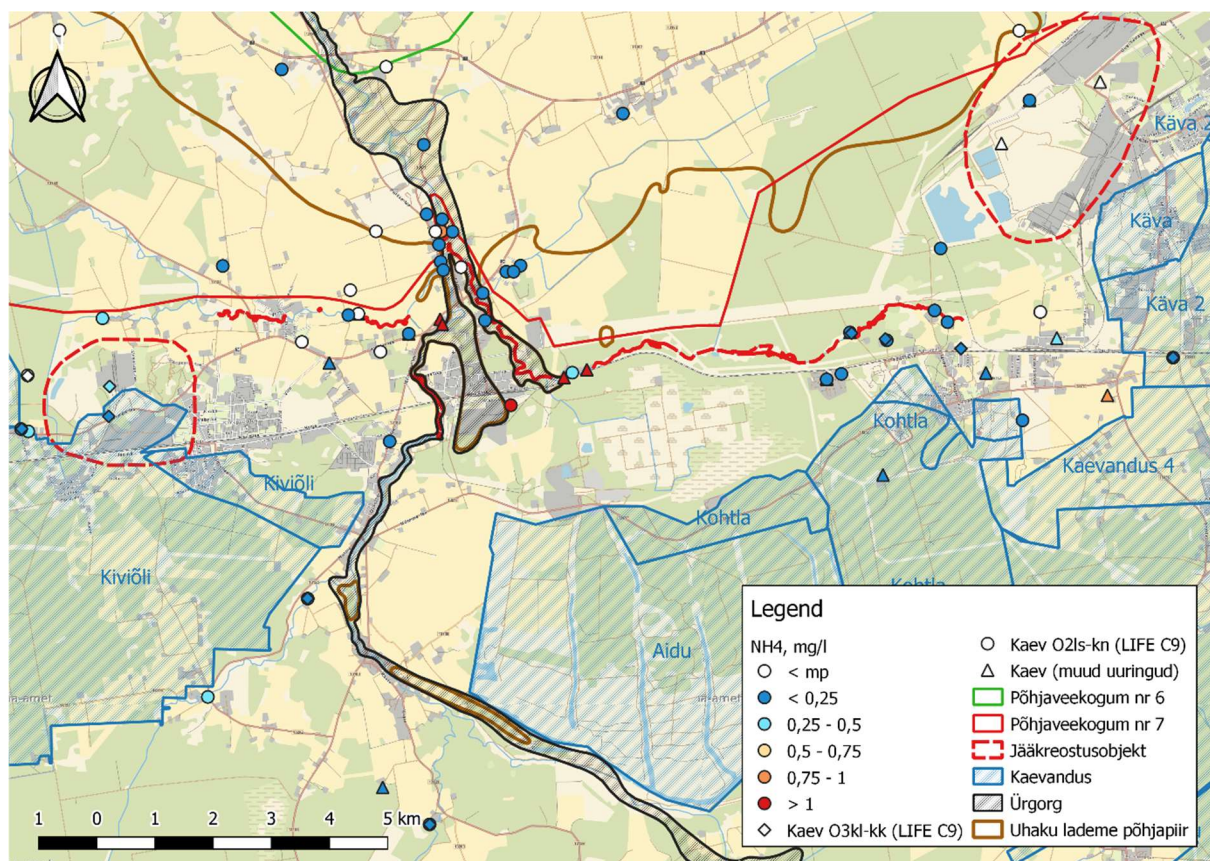


Joonis 79. Kaadmiumi levik Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkondades

Kuigi Erra-Lüganuse piirkond on tugevalt mõjutatud põlevkivitööstusest, lähtub peamine oht piirkonna põhjaveele hoopis põllumajanduse reostusest (suured nitraadi sisaldused ja fekaalne reostumine). Piiratult võivad need tegurid põhjustada ka ajutisi arseeni piirsalduse ületusi. Tööstusest põhjustatud jääkreostust võib täheldada vaid Purtse-Kohtla jõgede lammil asuvates kaevudes. Roodu AÜ alal on põhjavesi seevastu tugevalt mõjutatud kaevandustegevusest, mistõttu ületavad Lasnamäe-Kunda põhjavesi joogivee piirsaldusi NH_4^+ , SO_4^{2-} ja KHT_{Mn} (joonised 69, 70 ja 80,) ning tööstuslikust jääkreostusest, mistõttu võib kaevude vees esineda tööstuslikke PAH-e. Kuna raskmetallide sisaldused on piirkonnas väga madalad, siis on nende päritolu käesoleva uuringuga raske määratleda. Erra-Lüganuse piirkonna Lasnamäe-Kunda veekihi puurkaevude vee kvaliteedi võib hinnata halvaks – ei sobi joogiveena kasutamiseks, ning kohati ka tervist ohustavaks (võimalikud sesoonsed arseeni, PAH-ide ja fenoolide suuremad sissekanded puurkaevudesse).

Alternatiivne oleks Erra-Lüganuse piirkonnas kasutada veevarustuses O-Cm põhjavett, mis ei asu oluliselt sügavamal kui Lasnamäe-Kunda veekiht, kuid on üsna hästi kaitstud maapinnalt lähtuva reostuse eest (tabel 6). Eelkõige võiks O-Cm veekihi arvelt lahendada Purtse jõe lääne kalda joogivee probleemid. Eelnevalt tuleks aga kindlasti likvideerida eelkirjeldatud hüdrodünaamiline seos puurkaevude nr 19016 ja nr 3648 vahel, et vältida Purtse jõest lähtuva reostuse levimist O-Cm veekihti

suuremal veevõtul. Ilmselt piisaks puurkaevu nr 3648 põhja mõnemeetrise tamponimisest. Lügänu tee 51 puurkaevus (O-Cm veekiht) ületab joogivee piirsaldust küll arseen, samas pole puurkaevu täpne sügavus teada (puurkaevu pass puudub, lähtuti omaniku ütlustest) ning võimalik, et tegemist on hoopiski Lasnamäe-Kunda veekihti avava puurkaevuga. Roodu AÜ piirkonnas on juba olemas kaks O-Cm puurkaevu, millede vee kvaliteet vastab joogivee piirsaldustele. O-Cm veekihi vees ületab joogivee piirsaldust vaid raud (tabel 6), mille sisaldust on aga võimalik rauaärastusseadmeid ja filtreid kasutades vähendada.



Joonis 80. Ammooniumi levik Erra-Lügänu ja Roodu küla piirkondades

Tabel 6. Erra-Lügänu ja Roodu küla piirkondade Ordoviitsium-Kambriumi veekihti avavate puurkaevude keemiline ja isotoopkoostis

| Kat.nr | 4029 | 4121 | 19016 | 53527 | 19630 | 19630 | - | - |
|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| Asukoht | Roodu k., Tamme talu juures | Maidla k., Lutsuoja tn 5 | Lügänu, Lügänu tee 26 | Lügänu, Sillaotsa | Lügänu, Roodu suvilad | Lügänu, Roodu suvilad | Lügänu, Roodu AÜ 16, pk nr 2* | Lügänu, Lügänu tee 51* |
| Kuupäev | 07.07. 2021 | 07.09. 2021 | 02.10. 2014 | 16.06. 2021 | 11.09. 1987 | 13.06. 2017 | 16.06. 2021 | 14.06. 2021 |
| O ₂ , mg/l | 0,5 | 0,4 | | 0,3 | | 0,1 | | 0,3 |
| pH | 7,6 | 7,2 | 9,1 | 7,1 | | 7,9 | 8,1 | 7,1 |
| δ ¹⁸ O, ‰ | -15,0 | -14,2 | -15,5 | -12,5 | | | -18,2 | -12,1 |

| Kat.nr | 4029 | 4121 | 19016 | 53527 | 19630 | 19630 | - | - |
|---|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| Asukoht | Roodu k., Tamme talu juures | Maidla k., Lutsuoja tn 5 | Lüganuse, Lüganuse tee 26 | Lüganuse, Sillaotsa | Lüganuse, Roodu suvilad | Lüganuse, Roodu suvilad | Lüganuse, Roodu AÜ 16, pk nr 2* | Lüganuse, Lüganuse tee 51* |
| K ⁺ , mg/l | 8,9 | 9,9 | 15 | 13 | | 7,5 | 9,0 | 5,8 |
| Na ⁺ , mg/l | 83 | 74 | 66 | 43 | | 104 | 130 | 12 |
| Ca ²⁺ , mg/l | 32 | 34 | 43 | 120 | 28 | 23,4 | 22 | 95 |
| Mg ²⁺ , mg/l | 18 | 16 | 15 | 49 | 13 | 19 | 12 | 26 |
| HCO ₃ ⁻ , mg/l | 350 | 350 | 287 | 730 | 275 | 330 | 310 | 390 |
| Cl ⁻ , mg/l | 6,6 | 13 | 27 | 6,4 | 72 | 60 | 80 | 18 |
| SO ₄ ²⁻ , mg/l | 22 | 18 | 56 | 8 | 25 | 25 | 15 | 32 |
| NO ₃ ⁻ , mg/l | < 0,09 | 0,16 | < 0,4 | 0,52 | | < 0,04 | < 0,09 | 0,39 |
| NH ₄ ⁺ , mg/l | 0,03 | 0,62 | 0,57 | 1,10 | | 0,30 | 0,27 | 0,92 |
| Fe _{üid} , µg/l | 1300 | 3300 | | 4500 | | 690 | 270 | 3500 |
| As, µg/l | | 0,27 | < 6 | 0,12 | | < 0,05 | 0,063 | 11 |
| KHT _{Mn} , mgO ₂ /l | 1,0 | < 1 | | 4,7 | | 0,7 | 1,0 | 1,2 |

Paksus kirjas väärtus tähistab joogiveele kehtestatud piirsalduse ületamist.

* puurkaevu täpne sügavus ja avatud osa paiknemine on teadmata.

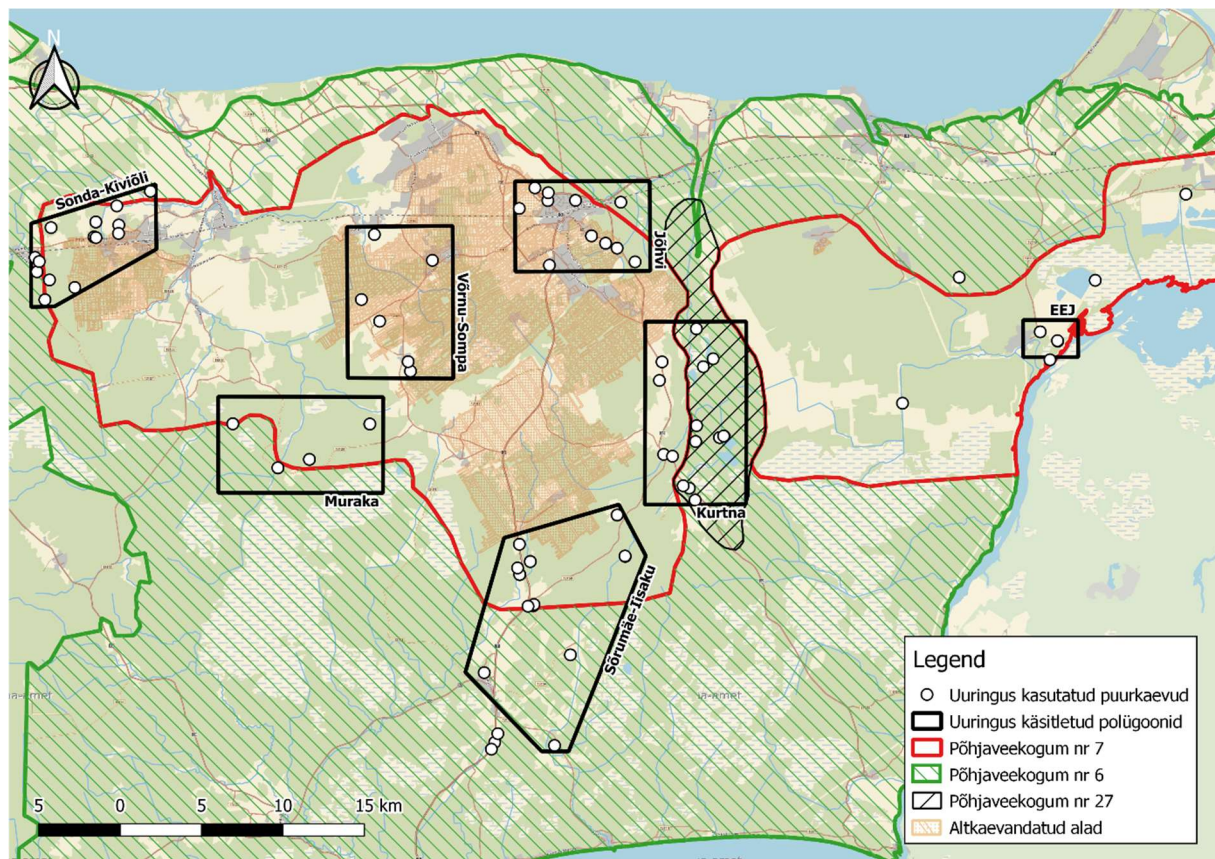
Roodu küla asub Kohtla jõe ülemjooksul, Uhaku veepideme ja Keila-Kukuruse veekihi avamustel (joonis 67). Kohtla jõkke on aastakümneid juhitud põlevkivi keemiatööstuse jäätmeid, mistõttu on jõesängi ja lammiala pinnas tugevalt reostunud orgaaniliste tosiinide ja raskmetallidega (Ritso jt, 2008; Metsur, 2015). Ka jõeäärsete kaevude vesi on orgaaniliste toksiinidega (valdavalt PAH-id) reostunud ning maitseomadustelt vastuvõetamatu (autori isiklik tähelepanek). Kohtla jõest eemal oli summaarne PAH-ide sisaldus enam kui 0,05 µg/l vaid Laane kinnistu puurkaevus, kuid sealsete PAH-ide koostis erines märgatavalt Kohtla jõe äärsetest kaevudest leitud PAH-idest. Tegemist peaks antud juhul olema mingi väga lokaalse reostusallikaga. Raskmetallide sisaldused jäid puurkaevudes joogiveele kehtestatud piirsaldustest märgatavalt madalamaks. Kuna Roodu küla asub üleujutatud Kohtla kaevandusest põhja pool, regionaalsest veevoolusuunast n-ö allavoolu, on Roodu küla Lasnamäe-Kunda veekihti avavatele kaevudele iseloomulikud suured sulfaadi sisaldused ja KHT_{Mn} väärtused, mis mõnel juhul ületavad ka joogiveele kehtestatud piirsaldusi (joonised 69 ja 70). Märksa laialdasemaks probleemiks on Roodu küla kaevudes suur raua sisaldus, mis ületas joogivee piirsaldust pea kõikides kaevudes (joonis 68). Võimalik põllumajandusest tulenev Lasnamäe-Kunda veekihi põhjavee kvaliteedi halvenemine (NO₃⁻ ja NH₄⁺) pole Roodu külas täheldatav. Roodu küla piirkonna hüdroteoloogia leiab käsitlemist ka peatükis 4.8.5.

Roodu küla Lasnamäe-Kunda veekihi puurkaevude vee kvaliteedi joogiveena võib hinnata rahuldavaks,

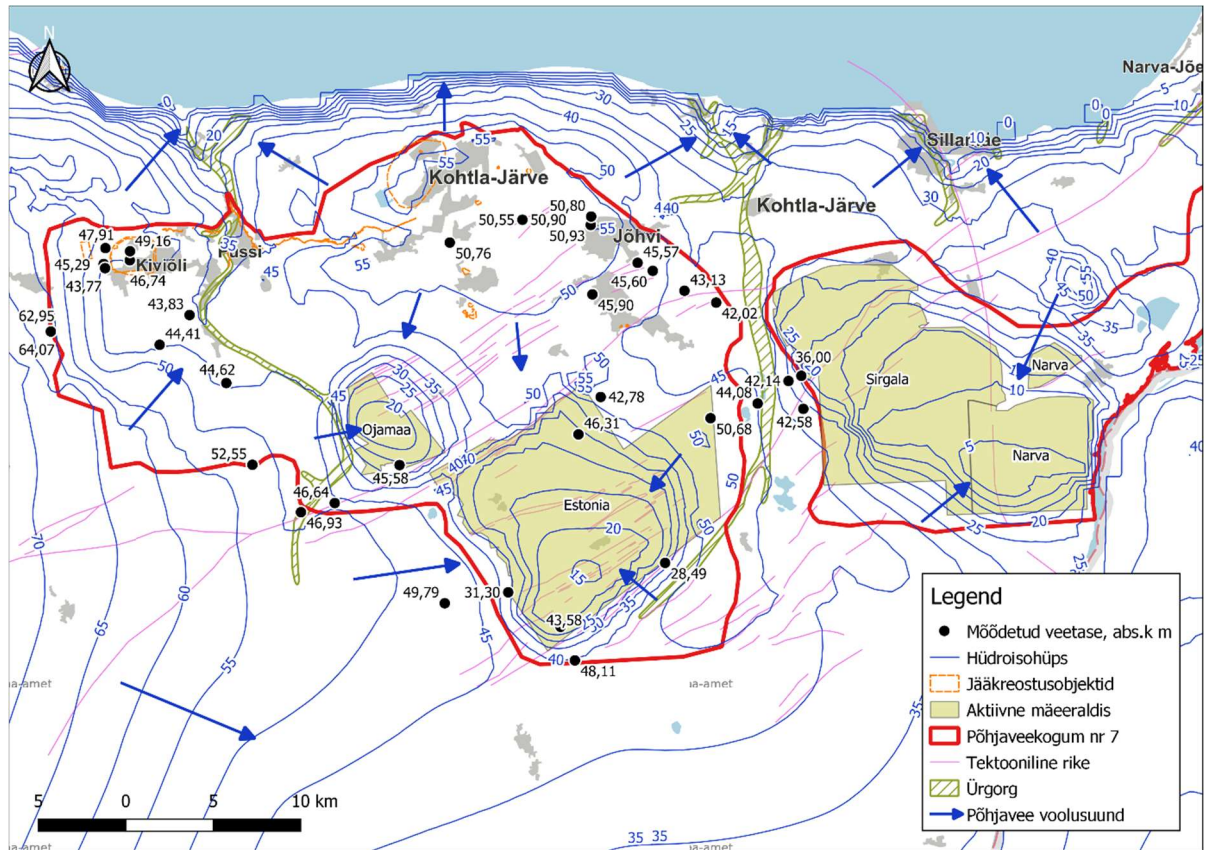
välja arvatud Kohtla jõe äärsetes kaevudes, kus võib esineda PAH-ide suuremaid sisaldusi. Sarnaselt Erra-Lüganuse piirkonnale võib ka Roodu küla puhul kaaluda O-Cm puurkaevude rajamist, mis ei osutuks oluliselt kulukamaks kui puurkaevude rajamine Lasnamäe-Kunda veekihti. Reostunud Kohtla jõe ülemjooksul asuvast puurkaevust nr 4029 (O-Cm veekiht), orgaanilisi toksine ei määratud, kuid puurkaevu vee kvaliteedi võib maitseomaduste põhjal hinnata väga heaks. Puurkaevu head isoleeritust pinnases levivast reostusest indikeerib ka vee isotoopkoostis (-15 ‰), mis on märksa negatiivsem kui tänapäevastel sademetel (-10 kuni -11 ‰). Küll vajaks puurkaevu vesi rauaärastusseadet kuna raua sisaldus oli 1300 µg/l (tabel 6).

4.6 Põhjaveekogumi nr 7 mõju põhjaveekogumitele nr 5a ja 6

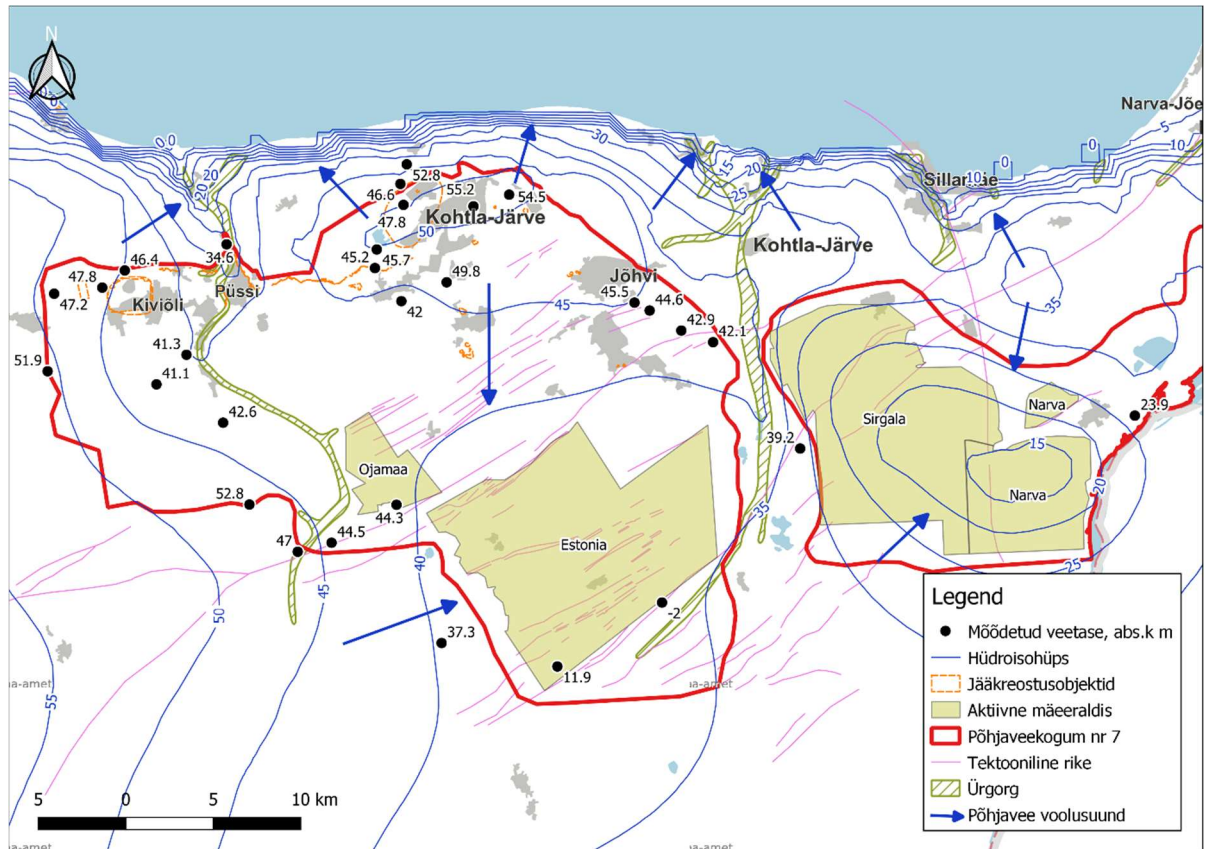
Põhjaveekogumite vaheliste seoste selgitamiseks valiti välja 7 piirkonda (polügoonid; joonis 81), kus analüüsiti detailsemalt kohaliku hüdrogeoloogilist olukorda ja põhjaveekogumite vahelisi mõjusid. Lisaks täiendati käesolevate uuringute välitööde käigus kogutud põhjaveetasemete andmetega olemasolevat Virumaade hüdrogeoloogilist mudelit (Jõelett ja Polikarpus 2018; joonised 82, 83 ja 84).



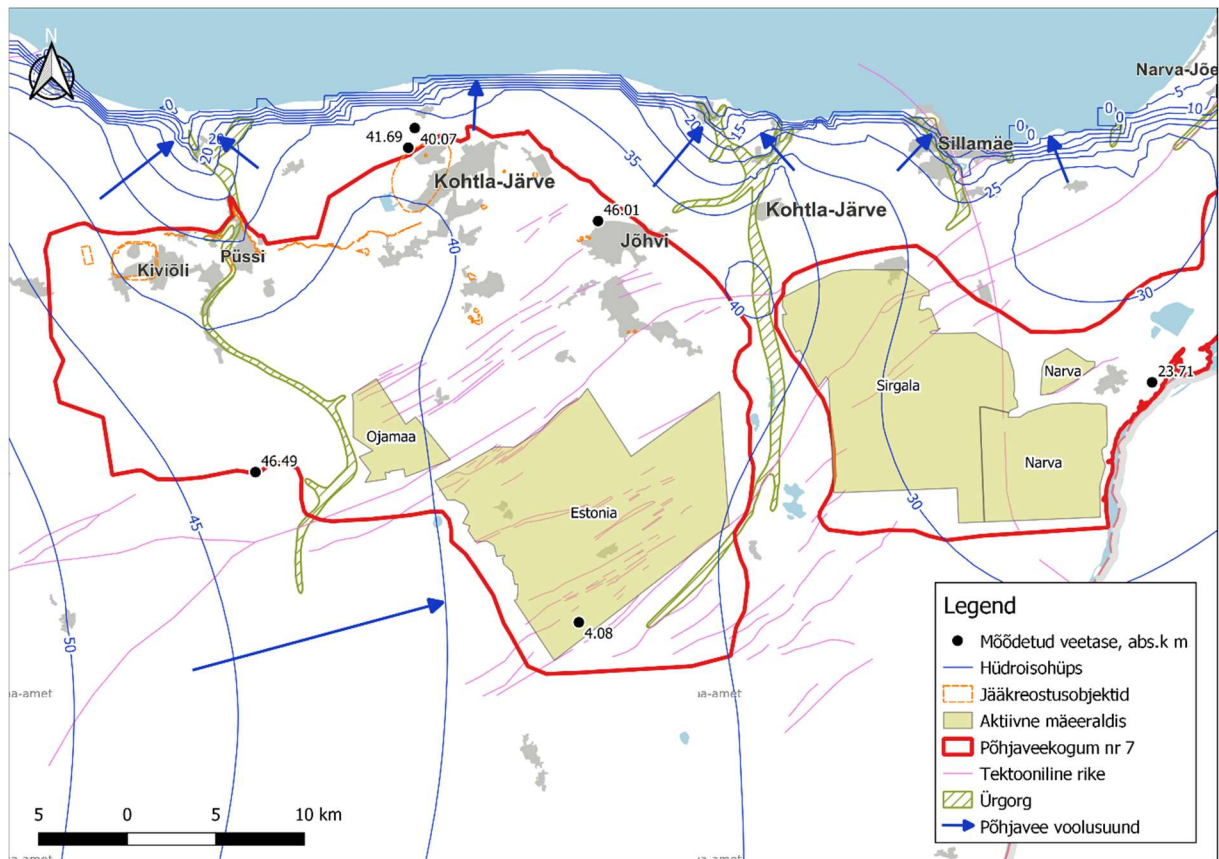
Joonis 81. Põhjaveekogumite vaheliste seoste selgitamiseks väljavalitud polügoonid Põhjaveekogum nr 5a paikneb joonisel kujutatud Ordoviitsiumi põhjaveekogumite nr 6 ja 7 all (vt ka joonis 10)



Joonis 82. Keila-Kukruse veekihi modelleeritud ja mõõdetud veetasemed põhjaveekogumites nr 6 ja 7 koos peamiste põhjavee voolusuundadega

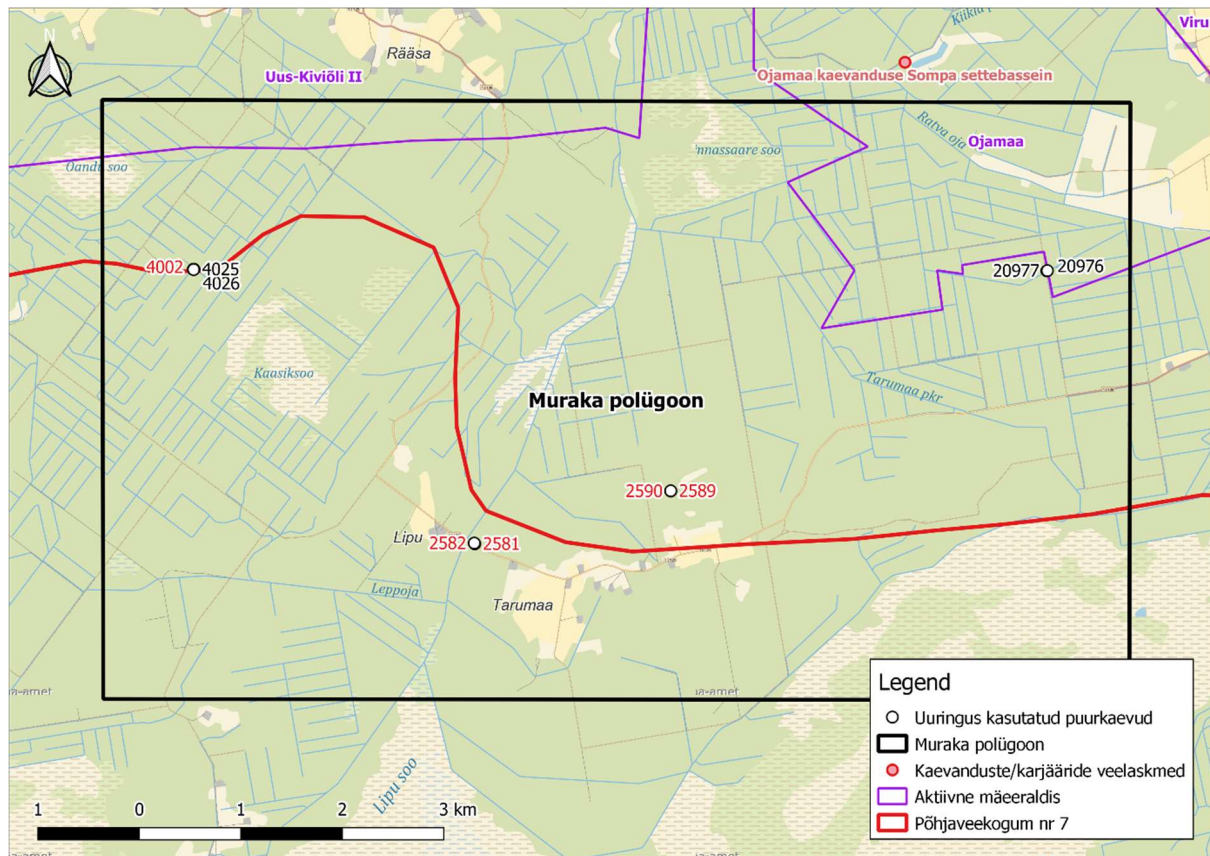


Joonis 83. Lasnamäe-Kunda veekihi modelleeritud ja mõõdetud veetasemed põhjaveekogumites nr 6 ja 7 koos peamiste põhjavee voolusuundadega



Joonis 84. Ordoviitsium-Kambriumi põhjaveekogumi modelleeritud ja mõõdetud veetasemed koos peamiste põhjavee voolusuundadega

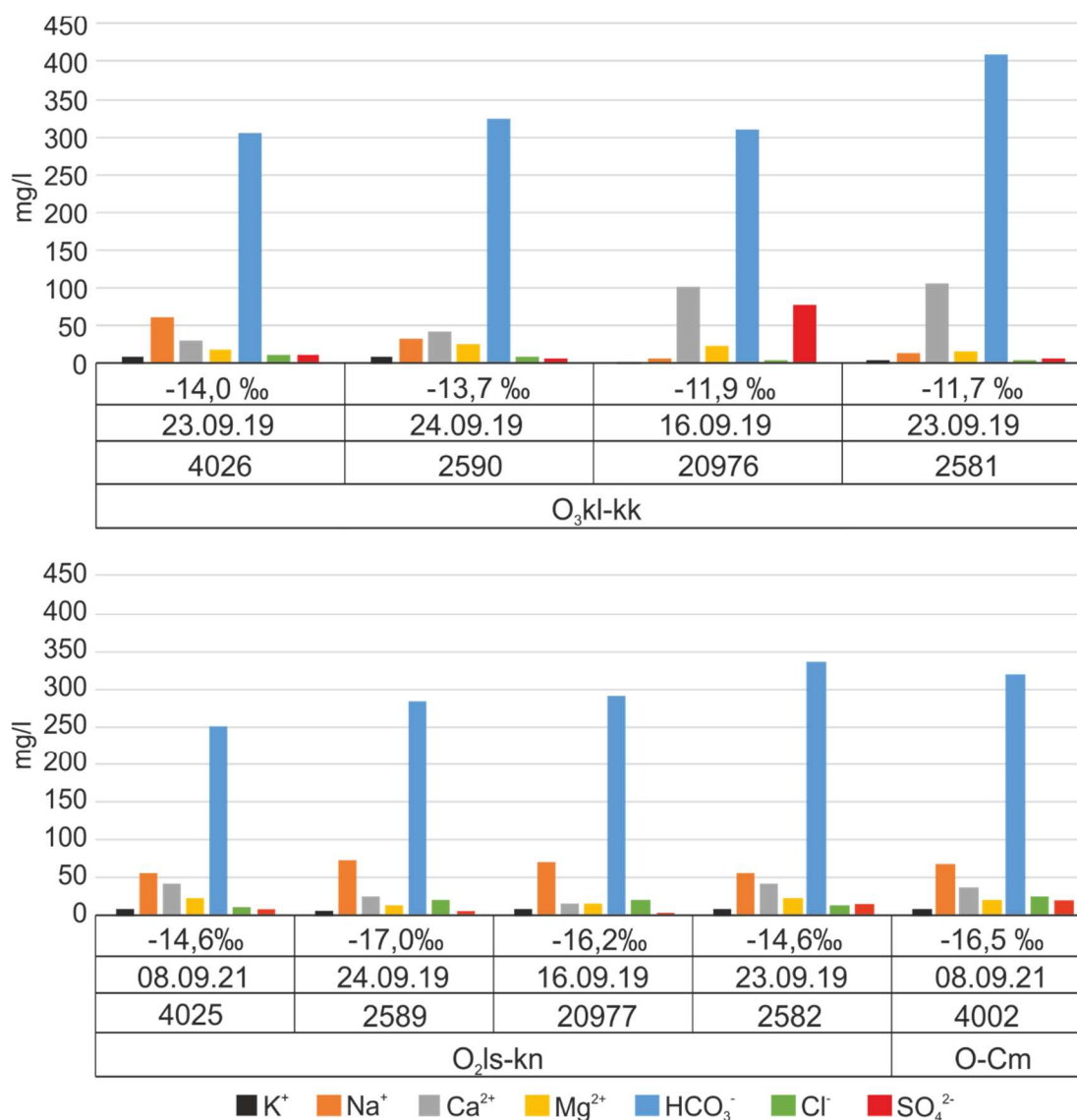
Muraka polügoon asub hõreda asustusega metsasel alal, kus aktiivset kaevandustegevust ei toimu (joonis 85). Kaevandustegevusest on mõjutatud vaid polügooni kirdenurk, kuhu jääb Ojamaa kaevanduse mäeeraldis. Isotoopanalüüsid näitavad, et nii Ordoviitsiumi-Kambriumi (O-Cm) kui ka Lasnamäe-Kunda veekihtid jäävad polügoonil valdavalt aeglase veevahetuse tsooni (joonis 86). Kõigis polügooni Ordoviitsiumi veekihtides ja ka O-Cm veekihis on valdav lääne-idasuunaline põhjavee liikumissuund (joonised 82, 83 ja 84). Polügoonile jäävate puurkaevude vete keemiline koostis vastab valdavalt looduslikele foonväärtustele, vaid puurkaevu nr 20976 sulfaadi sisaldust, >50 mg/l (joonis 86), ei saa pidada looduslikuks. Puurkaevust nr 2590 leiti käesoleva uuringu käigus ka orgaanilist reostust (naftasaadused – 90 µg/l). Reostuse päritolu jääb ebaselgeks kuna puurkaev asub metsas, eemal asustusest. PAH-idest oli puurkaevust nr 2590 esindatud vaid suhteliselt väheesinev ja halvasti leviv krüseen (0,005 µg/l), mis võiks viidata mingile lokaalsele reostusele. Fenoole Muraka polügoonil uuritud puurkaevudest ei leitud ja teadaolevalt on neid piirkonnas varem tuvastatud vaid korra (EGT, 2021; KESE, 2023). PAH-e leiti mitmest Muraka polügooni puurkaevust, kuid väga väikestes kogustes (0,005 – 0,032 µg/l; lisa 1) ning on ilmselt looduslikku päritolu. Pestitsiide määrati viiest Muraka polügoonile jäävast puurkaevust ja mitte ühestki pestitsiidi ei tuvastatud (lisa 1).



Joonis 85. Muraka polügoon.

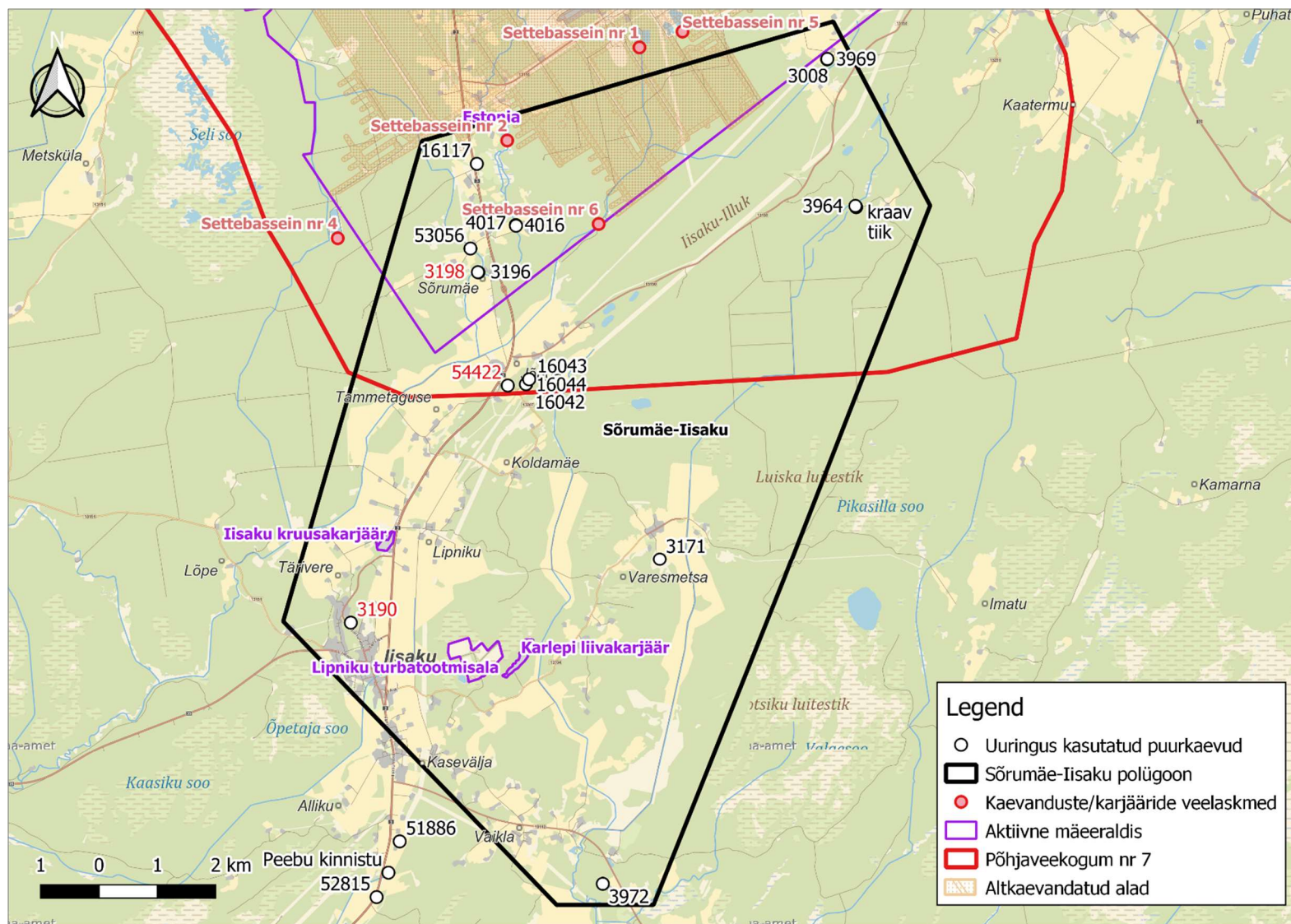
Must puurkaevu number – LIFE IP CleanEST uuringu puurkaev; punane puurkaevu number – LIFE IP CleanEST seoste uuringu puurkaev.

Põhjaveekogum nr 5a on Muraka polügooni alal põhjaveekogumitest nr 6 ja 7 hästi isoleeritud ning mingit tugevat keemilist või dünaamilist seost sel põhjaveekogumil teistega ei ole. Ojamaa kaevanduse poolt põhjaveekogumisse nr 7 tekitatud põhjaveetaseme alandus on mõjutanud Muraka polügoonil looduslikke põhjavee voolusuundi, aga põhjaveekogumi nr 6 alale nimetatud alandus levinud ei ole (Osjamets jt, 2023). Kuna põhjavee voolusuunad on põhjaveekogumist nr 6 põhjaveekogumisse nr 7, siis kvalitatiivselt mõjutab polügoonil põhjaveekogum nr 6 kogumit nr 7. Seega olulisi keemilisi muutusi põhjaveekogumist nr 7 põhjaveekogumile nr 6 tuleneda ei tohiks. Kirjeldatud olukord võib muutuda kui alustab tööd Uus-Kiviõli II kaevandusest lõuna poole planeeritav Oandu põlevkivikaevandus. Viimane hakkaks paiknema põhjaveekogumite nr 6 ja 7 territooriumitel, ületades praegust kehtivat kogumitevahelist piiri.



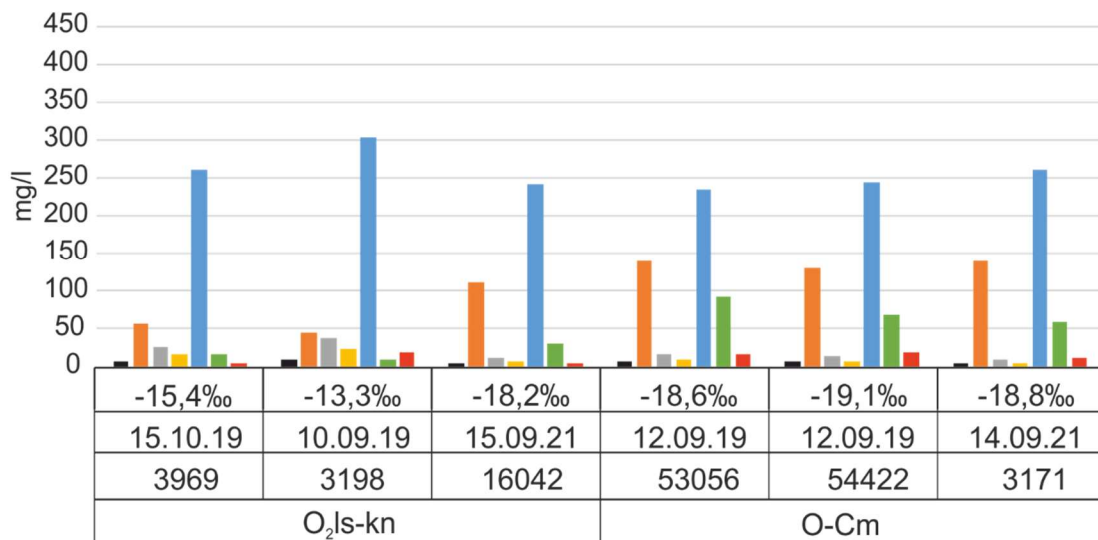
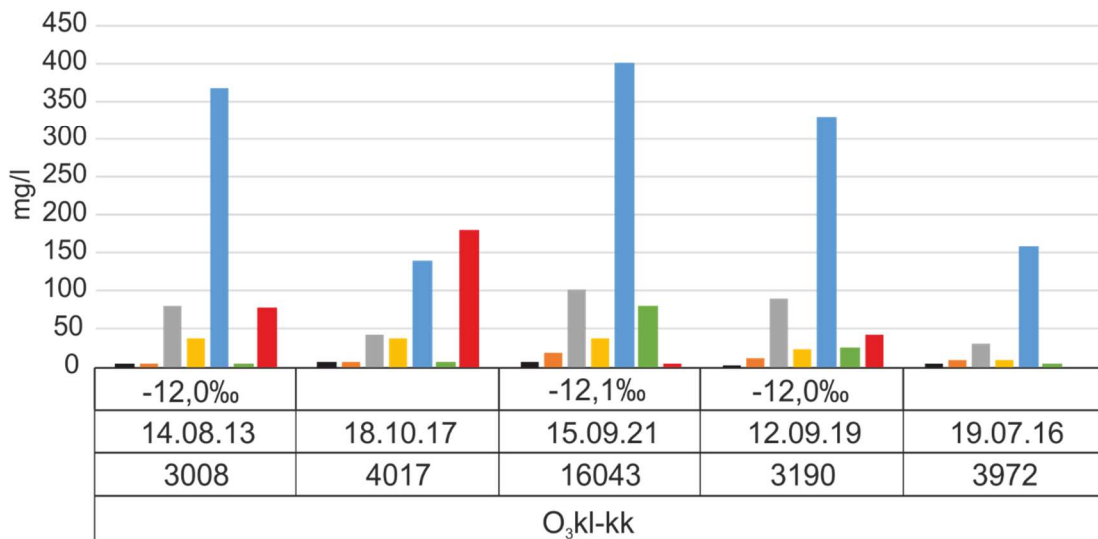
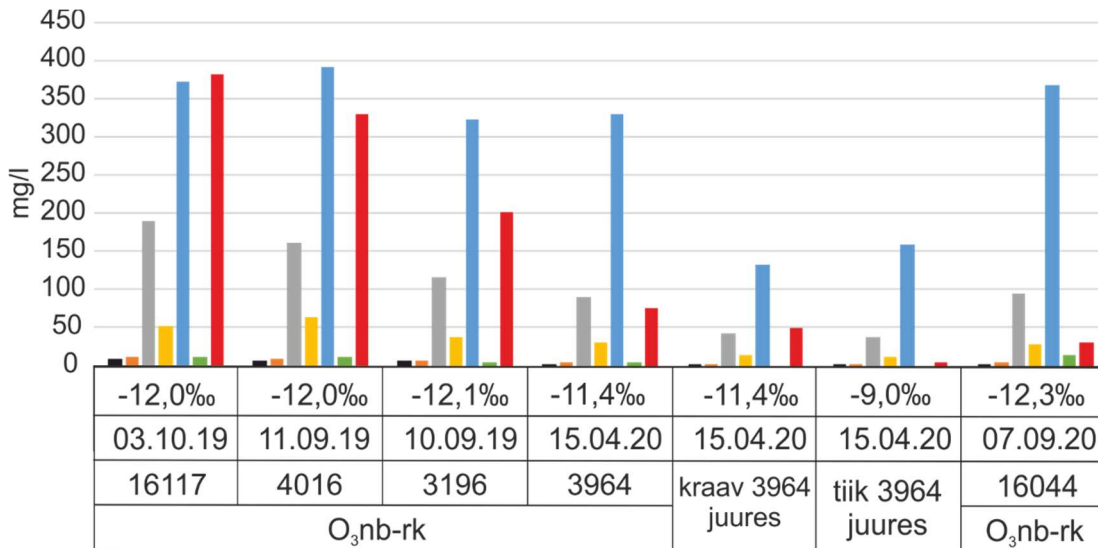
Joonis 86. Muraka polügoonile jäävate puurkaevude keemilise koostise tulpdigrammid koos vee δ¹⁸O väärtustega

Sõrumäe-lisaku polügoon jääb valdavalt hõreda asustusega alale. Suurimaks asulaks on polügooni edelanurgas asuv lisaku alevik (joonis 87). Aktiivne kaevandustegevus (Estonia kaevandus) toimub vaid polügooni põhjaosas, kus Keila-Kukruse veekiht on moodustunud põhjavee survetaseme alanduslehter, mis kontrollib ka kohalikke põhjavee voolusuundi. Põhjavee isotoopkoostis viitab Ordoviitsium-Kambriumi ja Lasnamäe-Kunda veekihtide heale isoleeritusele ülemistest veekihtidest (joonis 88). Samas näitab Raidla ja Truu (2022), et lokaalselt on kaevandustegevuse käigus, kas läbi vigastatud puurkaevu mantelkorude või Uhaku veepideme, loodud hüdrodünaamilised seosed erinevate veekihtide vahel. Seetõttu võivad veetasemed kaevandusest sügavamal paiknevates puurkaevudes olla kontrollitud mitte niivõrd piirkondlikust veevõtust veehaaretel, vaid mantelkoru vigastustest ja lekete asukohtadest, mis võimaldavad põhjavee väljavoolu ülemistesse veekihtidesse, kust kaevandustegevuse tulemusel põhjavett välja pumbatakse.



Joonis 87. Sõrumäe-Iisaku polügoon.

Must puurkaevu number – LIFE IP CleanEST uuringu puurkaev; punane puurkaevu number – LIFE IP CleanEST seoste uuringu puurkaev.

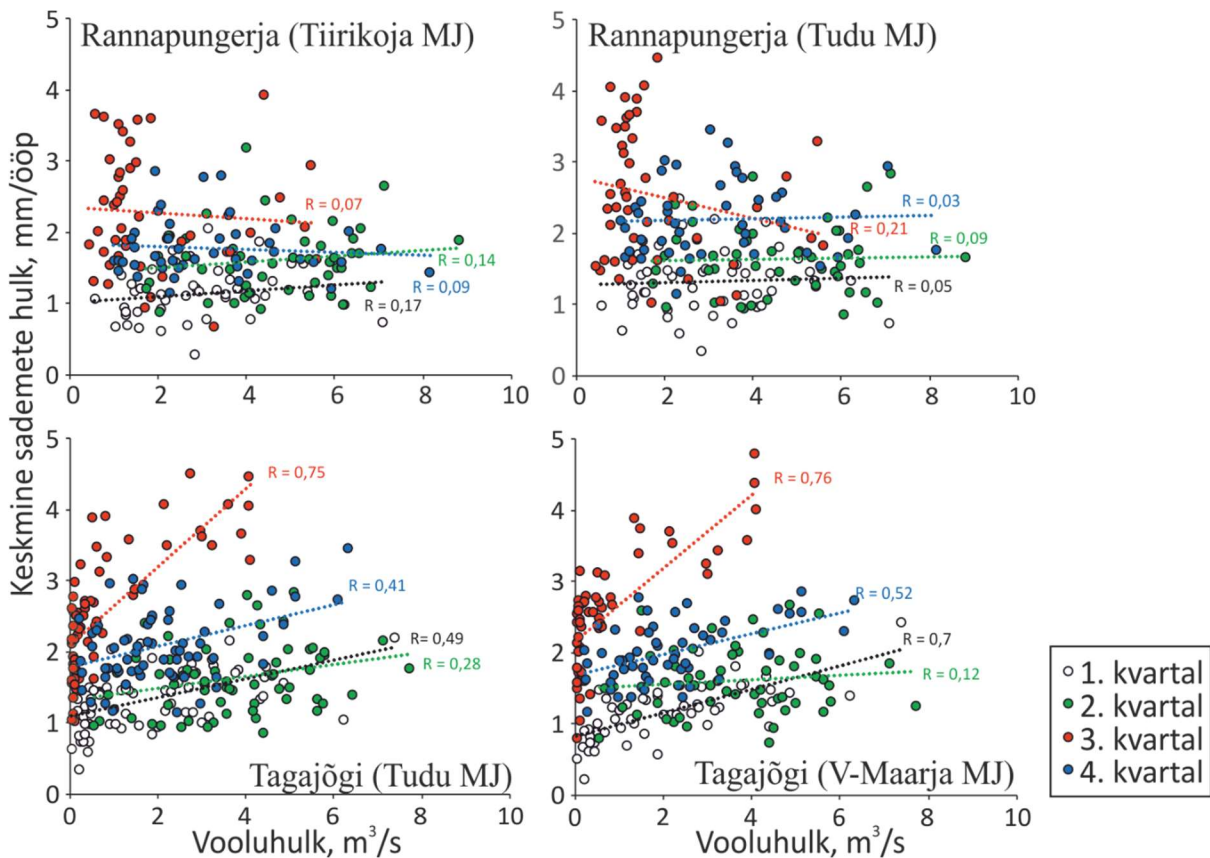


■ K⁺ ■ Na⁺ ■ Ca²⁺ ■ Mg²⁺ ■ HCO₃⁻ ■ Cl⁻ ■ SO₄²⁻

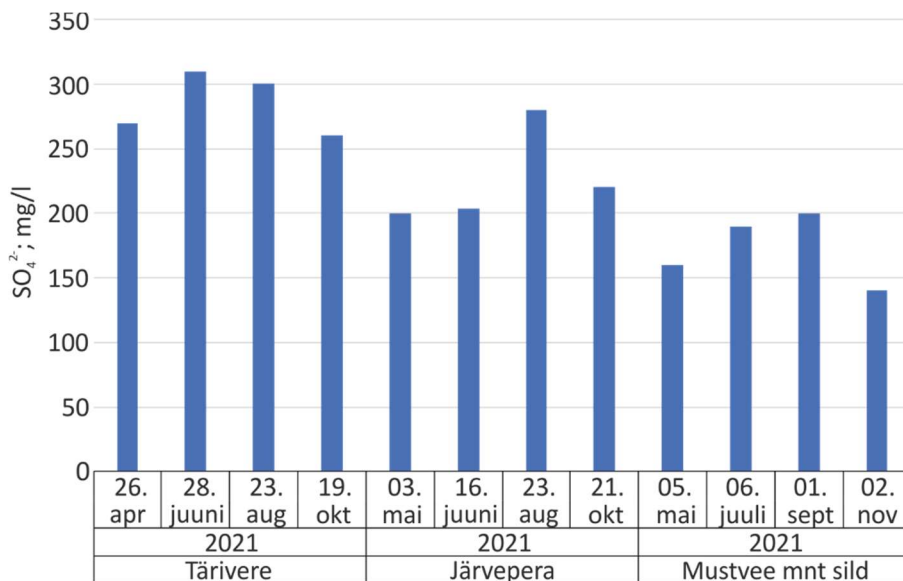
Joonis 88. Sõrumäe-lisaku polügoonile jäävate puurkaevude keemilise koostise tulpdigrammid koos vee δ¹⁸O väärtustega

Ka on polügooni põhjaosas Rannapungerja jõe või jõega ühenduses olevate kuivenduskraavide ääres paiknevate Keila-Kukruse (nr 4017) ja Nabala-Rakvere (nr 4016, 16117 ja 3196) veekihte avavates puurkaevudes registreeritud looduslikest sisaldustest märksa kõrgeimaid SO_4^{2-} väärtusi (170 – 380 mg/l), mis on pigem omased kaevandusvetele. Sulfaadirikka vee allikaks on läbi polügooni kulgev Rannapungerja jõgi, mille kaudu juhitakse ära Estonia kaevandusest välja pumbatud vett ja kaevanduste aherainehoidlast pärinevat nõrgvett.

Kui tavapäraselt Eesti jõgede voohulgad sõltuvad eelkõige sademete hulgest ja kevadisest lumesulast, siis Rannapungerja jõel on see seos väga väike (joonis 89). Kujunenud on ringsüsteem, kus kaevanduskäikudest väljapumbatud sulfaadirikas vesi suunatakse ülemjooksul Rannapungerja jõkke (joonis 90), mis keskjooksul (Estonia kaevanduse kohal) valgub tänu kavandusetegevusest põhjustatud põhjaveetaseme alandusele pinnasesse ja põhjavette ning sealt taas kaevanduskäikudesse.



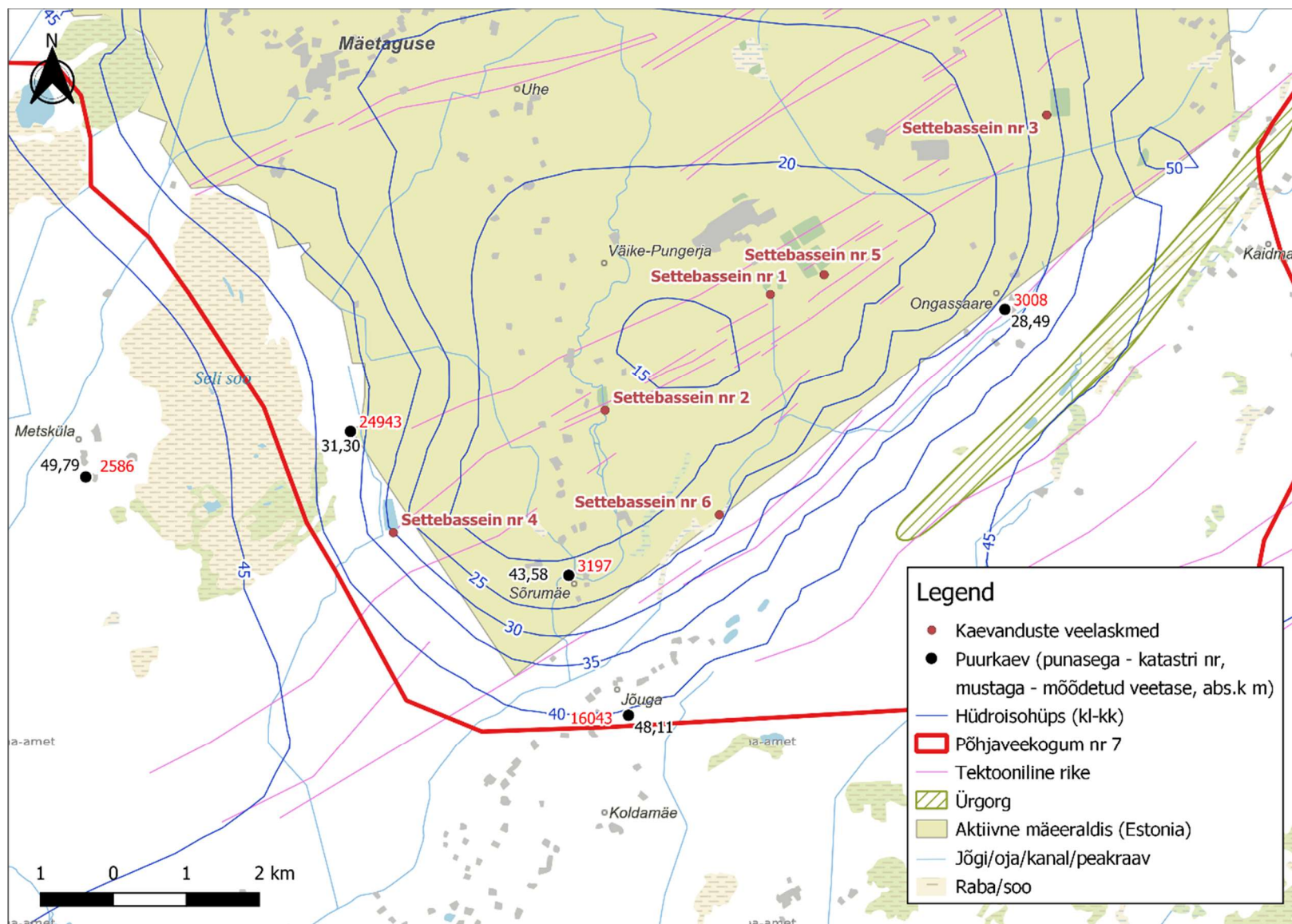
Joonis 89. Tagajõe ja Rannapungerja jõe sademete ning vooluhulkade vahelised seosed erinevate meteojaamade andmetel (jaama nimi sulgudes; Raidla, 2023)



Joonis 90. Sulfaadi sisalduse ajaline muutlikus kolmes Rannapungerja jõe mõõtepunktis (KESE, 2023). Allavoolu (vasakult paremale) toimub SO_4^{2-} sisalduse lahjenemine suubuvate kraavide ja ojade toite arvelt.

Ka osutusid uuringu käigus Rannapungerja jõeäärsetes (ja jõega ühendatud kuivenduskraavide) puurkaevudes mõõdetud veetasemed märksa kõrgemateks kui hüdrokeoloogilise mudeliga arvatud (joonis 91), kuna mudel ei võta arvesse jõe olulist lisatoidet põhjaveele, mistõttu jäävad modelleeritud veetasemed märksa madalamateks tegelikest. Mujal mõõdetud ja mudelil modelleeritud veetasemed Keila-Kukruse põhjaveekihis kattusid.

Rannapungerja jõest allavoolu, polügooni lõunaosas, sh lisaku alevikus suuri SO_4^{2-} sisaldusi põhjavees ei tuvastatud (joonis 88), kuid puurkaevu nr 3190 veest leiti lihtfenooli ja naftaleeni. Lisaks on 1- ja 2-aluselisi fenooli saadud puurkaevust nr 3969 (vastavalt 14,4 ja 3,2 $\mu\text{g/l}$) ning lisaku polügoonist umbes 2 km lõunas, puurkaevu 2332P (käesolevas uuringus nimega Peebu kinnistu puurkaev) veeproovist (summa 1,34 $\mu\text{g/l}$; Kõrgmaa jt, 2020). Poolteist kuud hiljem Peebu kinnistu puurkaevust fenooli ei saadud. Ka LIFE IP CleanEST projekti hilisemate välitööde käigus (juuli 2021) ei leitud eelnimetatud puurkaevust ja selle naabruse puurkaevudest nr 51886 ja 52815 fenooli ega PAH-e (joonis 87, lisa 1). Seega selget reostusallikat puurkaevu nr 3190 ja Peebu kinnistu puurkaevu puhul välja tuua ei saa, kuid liiva-kruusasegune aluspinnas (lisaku alevik paikneb oosil) ei soosi madala molaarmassiga orgaanilise aine sorbeerumist, mis soodustab võimalike saasteainete kaugkannet. Fenoolid võivad pärineda oosi lael asuvast männimetsast, kus kevadiste sulavetega on laiali kandunud looduslike fenoolidega rikastunud põhjavesi. Samuti võivad fenoolid pärineda lisakut ümbritsevatelt fenoolirikastelt soostunud aladelt.



Joonis 91. Keila-Kukuruse veekihi modelleeritud ja mõõdetud veetasemed Estonia kaevanduse ümbruses

PAH-e on leitud mitmetest Sõrumäe ja Iisaku ümbruse puurkaevudest, kuid nende sisaldused on jäänud vahemikku 0,005 – 0,024 µg/l ning on pigem looduslikku päritolu. Viivikonna rikkast lõuna pool võib puurkaevudes esineda suuremaid baariumi sisaldusi (enam kui 1000 µg/l). Varasemad uuringud on baariumi anomaalia kõrval tuvastanud ka suurema kloriidi sisaldusega põhjavee esinemise Viivikonna rikke ümbruses (kuni 90 mg/l, tavapärase 30 mg/l asemel), kuid nähtuse põhjus pole üheselt selge (Raidla ja Truu, 2022). Pestitsiidide määrati Sõrumäe-Iisaku polügoonil kolmest puurkaevust (nr 3198, 54422 ja 3190) ja neid tuvastati vaid puurkaevust nr 3198, mille veest leiti 0,54 µg/l kloridasooli lagunemisjääki kloridasoondesfenüüli (lisa 1).

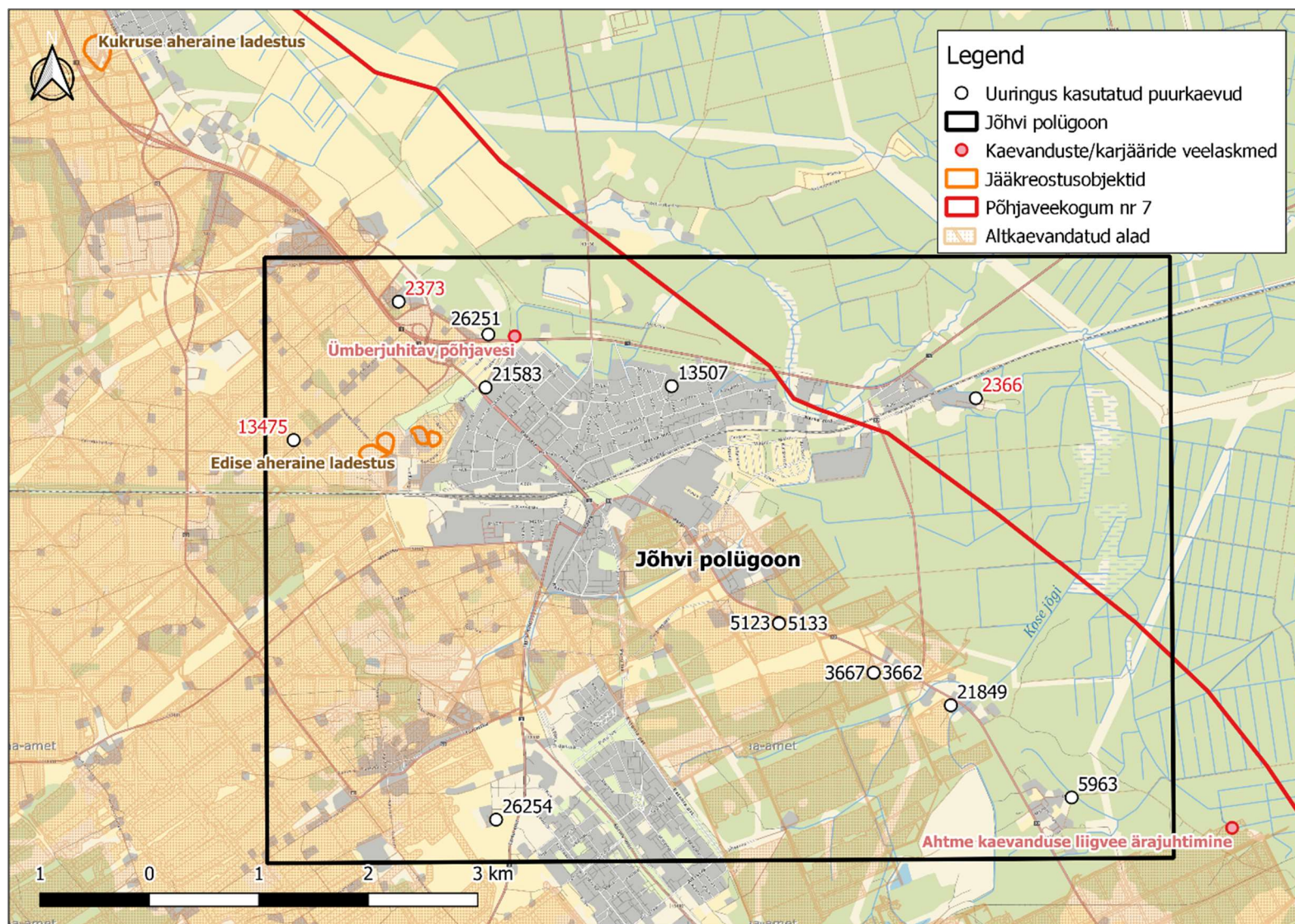
Põhjaveekogum nr 5a on Sõrumäe-Iisaku polügooni alal lasuvatest põhjaveekogumitest nr 6 ja 7 looduslikult hästi eraldatud ning keemilist ega dünaamilist mõju polügooni piires nende põhjaveekogumite vahel ei ole. Ainult kaevandustegevuse käigus vigastada saanud O-Cm veekihti avavate puurkaevude manteltorud annavad võimaluse erinevate veekihtide vaheliseks veevahetuseks. Sõrumäe-Iisaku polügoonil Estonia kaevanduse poolt Keila-Kukruse veekihtis tekitatud põhjavee survetaseme alanduslehtri mõju ulatub ka põhjaveekogumisse nr 6, kuid mitte väga suures ulatuses. Tulenevalt nii looduslikest kui inimõjuga põhjavee voolusuundadest toimub polügooni alal keemilise mõju kandumine põhjaveekogumist nr 6 põhjaveekogumisse nr 7, mitte vastupidi. Põhjaveekogumist nr 7 lähtuv keemiline mõju võib kanduda vooluveekogude (nt Rannapungerja jõgi) kaudu ka põhjaveekogumisse nr 6.

Jõhvi polügoon hõlmab tiheasustusalasid – Jõhvi linn ja Kohtla-Järve linna Ahtme linnaosa, ning ida poole jäävat valdavalt metsastatud ala (joonis 92). Polügoonil asuvad lisaks veel Ahtme SEJ tuhaladestu (polügooni kaguosas) ja Edise aheraine ladestus (polügooni loodeosas). Isotoopanalüüsid näitavad, et kõik põhjaveekogumite nr 5a, 6 ja 7 veekihtid asuvad aktiivses veevahetustsoonis (joonis 93). Kuna polügooni loodeossa jääb Jõhvi kõrgustik on põhjavee vool Keila-Kukruse veekihtis valdavalt loodekagu- ja lääne-idasuunaline (joonis 82). O-Cm põhjaveekihtis aga edela-kirdesuunaline. Ligikaudu poole polügoonist hõlmavad üleujutatud altkäevandatud alad, mis peegeldub ka väga suurtes SO_4^{2-} sisaldustes kõigis põhjaveekogumi nr 7 veekihte avavates puurkaevudes (joonis 93). Samas Jõhvi polügooni kõige suurem SO_4^{2-} sisaldus (>300 mg/l) esineb puurkaevus nr 26251, mis jääb üleujutatud kaevandusvete väljelasale (joonised 92 ja 93). Puurkaevust 260 m kaugusel idas, Edise kraavist (joonisel 92 tähistatud „Ümberjuhitud põhjavesi“, mis on üleujutatud kaevanduse iseoolne väljalask) saadi sulfaadi sisaldus 340 mg/l. Kõige suurem altkäevandatud alale jääv SO_4^{2-} sisaldus ilmneb puurkaevudes nr 5123 (Keila-Kukruse veekiht) ja 5133 (Lasnamäe-Kunda veekiht; joonised 92 ja 93). Suuremad HCO_3^- ja SO_4^{2-} sisaldused on üldjuhul iseloomulikud pigem Keila-Kukruse kui Lasnamäe-Kunda veekihti avavatele puurkaevudele ning põhjaveekogumisse nr 5a kuuluvas puurkaevus nr 2373

vastab SO_4^{2-} sisaldus juba looduslikule foonile, kuigi isotoopkoostis viitab aktiivsele veevahetusele (joonis 93). Linnasisestest seirekaevudest on saadud Keila-Kukruse veekihile mitteomaselt suuri Na^+ ja Cl^- sisaldusi (joonised 92 ja 93, puurkaevud nr 21583 ja 26254), peegeldades lumetõrjevahendite keemilist mõju kohalikule põhjaveele.

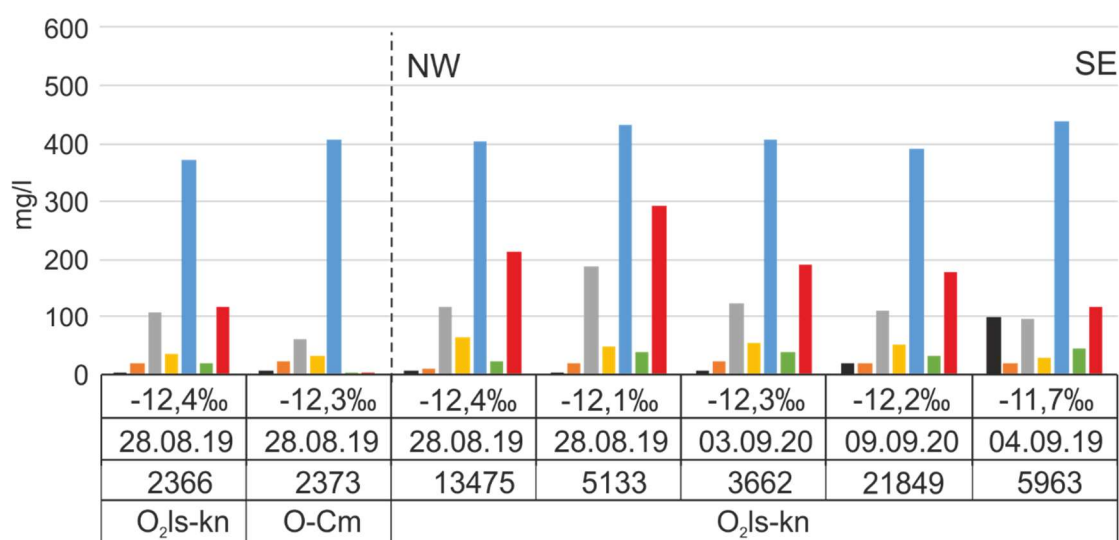
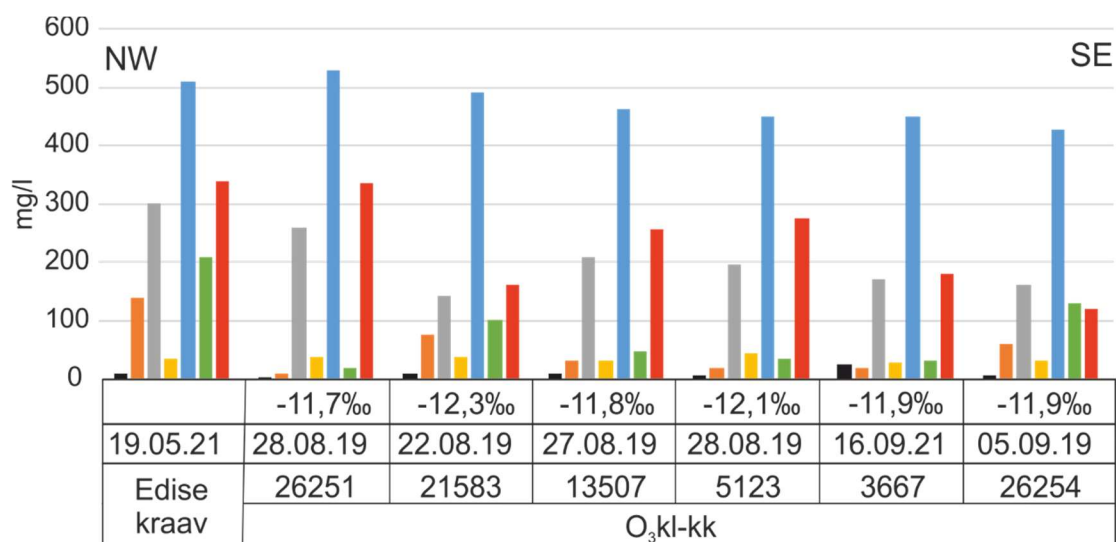
Polügooni kaguosas leiti ka looduslikust foonist (<10 mg/l) suuremaid K^+ sisaldusi. Kaalium võib pärineda Ahtme SEJ tuhamäelt, sest suurima K^+ sisaldusega (99 mg/l) puurkaev nr 5963 paikneb tuhamäest 700 m idas. Selles piirkonnas võivad K^+ sisaldused Keila-Kukruse veekihis olla veelgi suuremad, sest lähimas (1200 m loodes) Keila-Kukruse veekihti avavas puurkaevus nr 3667 oli K^+ sisaldus 40 mg/l, mis on samuti märgatavalt suurem looduslikust kaaliumi sisaldusest. Hoolimata ulatuslikust inim mõjust on piirkonnas leitud fenooli ja PAH-e suhteliselt harva, valdavalt vaid väheses koguses naftaleeni (joonised 47 ja 57; Tamm, 2017; Kõrgmaa jt, 2020; EGT, 2023; KESE, 2023). Ka käesoleva uuringu raames Jõhvi polügooni puurkaevudest võetud veeproovides ei tuvastanud fenooli ega PAH-e (joonised 45, 46, 54 ja 55; lisa 1). Ühelt poolt võib fenoolide ja PAH-ide väheses esinemise põhjuseks olla veekihtide küllalt hea veevahetus (seeläbi ka aereeritus) ja teisalt suur SO_4^{2-} sisaldus põhjavees, mis võib soodustada fenooli ja PAH-i ühendite lagundamist sulfaati redutseerivate bakterite poolt. Pestitsiide määrati polügoonil kolmest puurkaevust (nr 2366, 2373 ja 13475) ja mitte ühestki pestitsiidi ei leitud (lisa 1).

Jõhvi polügooni piires toimub inimtegevusest mõjutatud põhjaveekogumi nr 7 põhjavee (suuremad SO_4^{2-} ja K^+ sisaldused vees) valgumine põhjaveekogumisse nr 6 (joonised 82 ja 83). Kui ulatuslikult see toimub, on olemasoleva andmestiku põhjal rakse hinnata, kuna põhjaveekogumiga nr 7 piirneval alal on hõre asustus ning puuduvad sobilikud puurkaevud nende protsesside jälgimiseks. Kuigi põhjavee isotoopkoostis ei näita põhjaveekogumi nr 5a isoleeritust ülemistest põhjaveekogumitest, siis erinevad põhjavee liikumise suunad ja madal SO_4^{2-} sisaldus O-Cm veekihis annab alust arvata, et veevahetus ülemiste Ordoviitsiumi põhjaveekogumite ja põhjaveekogumi nr 5a vahel on väike.



Joonis 92. Jõhvi polügoon.

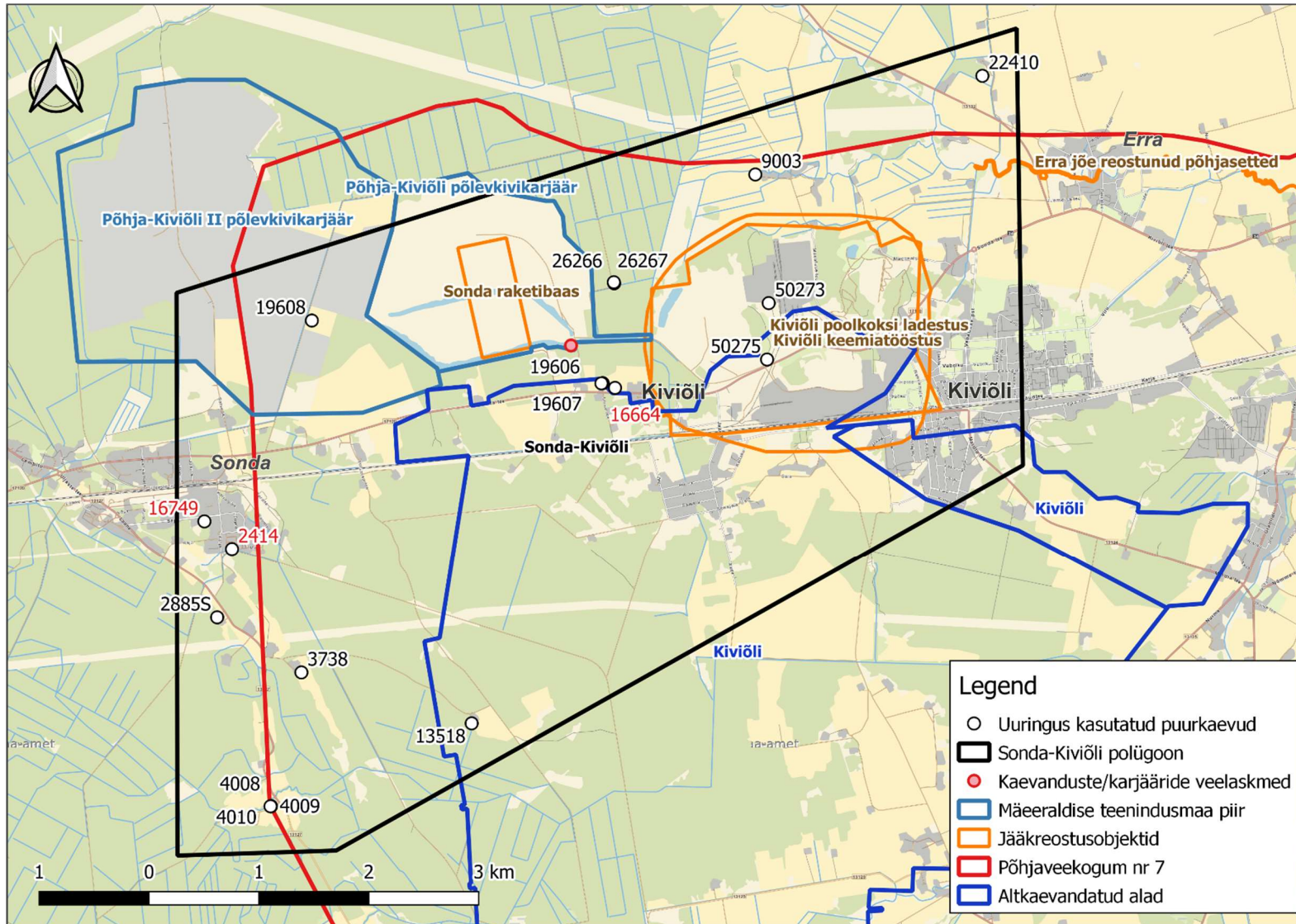
Must suurkaevu number – LIFE IP CleanEST uuringu suurkaev; punane suurkaevu number – LIFE IP CleanEST seoste uuringu suurkaev.



■ K⁺ ■ Na⁺ ■ Ca²⁺ ■ Mg²⁺ ■ HCO₃⁻ ■ Cl⁻ ■ SO₄²⁻

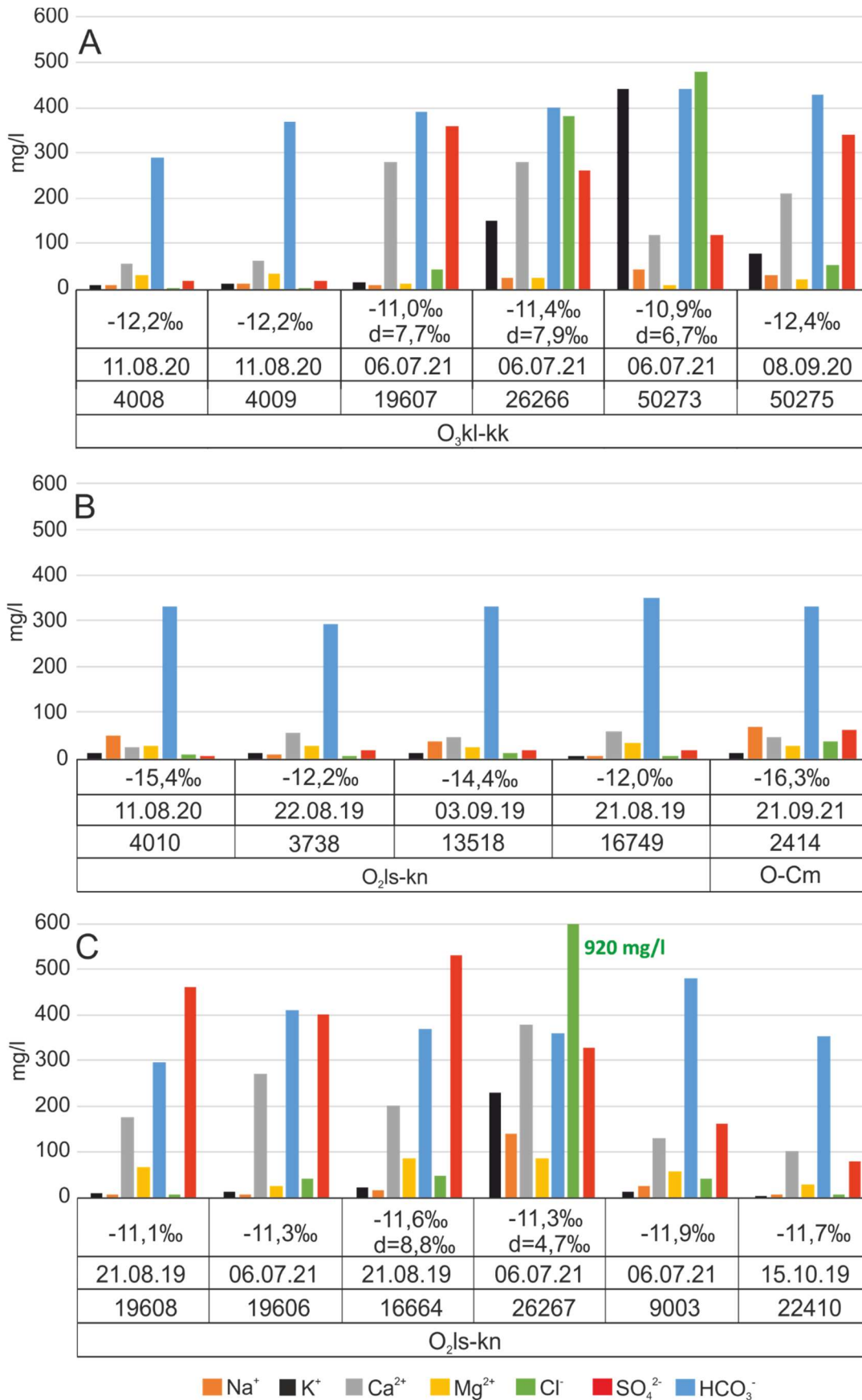
Joonis 93. Jõhvi polügoonile jäävate puurkaevude keemilise koostise tulpdigrammid koos vee $\delta^{18}\text{O}$ väärtustega

Sonda-Kiviõli polügoon asub põhjaveekogumi nr 7 loodeosas. Polügooni idaosas asub Kiviõli poolkoksi ladestus ja loodenurgas Põhja-Kiviõli põlevkivikarjäär (joonis 94). Sämi-Sonda-Kiviõli teest lõuna poole jääb valdavalt metsamaa, mis on altkaevandatud (veega täitunud Kiviõli kaevandus). Teadaolevalt on polügooni alal toimunud mitmeid insidende keskkonnaohtlike kemikaalidega (ulatuslikud õlilekked Kiviõli raudteejaamas ja ebaõnnestunud *in situ* utmis eksperiment Kiviõli kaevanduses; Ritso jt, 2008). Looduslikult oleks kohalikuks põhjavee voolusuunaks edel-kirre, kuid madalamal hoitav veetase üleujutatud Kiviõli kaevanduses põhjustab ümbritsevas Keila-Kukruse veekihi põhja-lõuna- ja lääne-ida-suunalise põhjavee voolu. Lasnamäe-Kunda ja O-Cm veekihi jälgivad üldiselt regionaalset põhjavee voolusuunda, mida mõjutavad vaid kohalikud veehaarded (Sonda). Kui Lasnamäe-Kunda veekiht jääb polügooni põhjaosas aktiivse veevahetuse tsooni, siis lõunaosas muutub veekiht märksa isoleeritumaks nagu ka O-Cm veekiht ning põhjavee $\delta^{18}\text{O}$ väärtused viitavad aeglasele veevahetusele (joonis 95).



Joonis 94. Sonda-Kiviõli polügoon

Must puurkaevu number – LIFE IP CleanEST uuringu puurkaev; punane puurkaevu number – LIFE IP CleanEST seoste uuringu puurkaev.



Joonis 95. Sonda-Kiviõli polügoonile jäävate puurkaevude keemilise koostise tulpdigrammid koos vee δ¹⁸O väärtustega

Sonda-Kiviõli polügooni edelanurgas ja Sonda alevikus paiknevatele puurkaevude vetele (valdavalt Lasnamäe-Kunda veekiht) on iseloomulik väike mineraalsus ja madalad SO_4^{2-} sisaldused (joonis 95 A ja B). Sämi-Sonda-Kiviõli teest põhja pool (ja ilmselt piiratud ulatuses ka lõuna pool maanteed) on põhjavee keemiline koostis aga tugevalt mõjutatud inimtegevusest ning K^+ , SO_4^{2-} ja Cl^- sisaldused nii Lasnamäe-Kunda kui Keila-Kukuruse veekihtide vees ületavad looduslikke sisaldusi (joonis 95 A ja C). Eriti suurte sisaldustega jäävad silma puurkaevud nr 50273, 50275, 26266 ja 26267, mis paiknevad Kiviõli poolkoksi ladestu (suured K^+ ja Cl^- sisaldused) vahetus läheduses või ladestuse ja Põhja-Kiviõli karjääri (suured SO_4^{2-} sisaldused) vahel.

Kiviõli poolkoksi ladestust põhja pool, puurkaevudes nr 9003 ja 22410, suuremaid K^+ , Cl^- , PAH-ide ja fenoolide sisaldusi pole registreeritud. Käesoleva uuringu välitööde käigus (2019. aastal) täheldati puurkaevus nr 9003 küll tugevat kemikaali lõhna, kuid puurkaevu veest tuvastati vaid püreeni (0,014 $\mu\text{g/l}$) ning 2021. aastal võetud veeproovist ei leitud PAH-e ega fenoolide. Poolkoksi ladestust umbes 600 m edelas asuvate puurkaevude nr 19606 ja 19607 veest on suuremaid K^+ , SO_4^{2-} ja Cl^- sisaldusi leitud korduvalt, mis viitavad tugevale poolkoksihoidla mõjule. Ka on neist puurkaevudest varasemalt tuvastatud nii fenoolide, PAH-e kui naftasaadusi. Täiendavat mõju võib omada ka maanteest lähtuv reostus (fenoolid, naftasaadused ja suuremad kloriidi sisaldused). Aastal 2011 on suur Cl^- sisaldus (190 mg/l) koos fenooli reostusega registreeritud ka teisel pool Sämi-Sonda-Kiviõli teed asuvas vaatluspuurkaevus nr 19615 (kaevust nr 19606 250 m lõuna pool). Käesoleva uuringu raames leiti fenoolide ainult puurkaevus nr 50273 (1-aluseliste fenoolide summa: 2020. aastal – 3,2 $\mu\text{g/l}$; 2021. a – 18,7 $\mu\text{g/l}$) ning PAH-e puurkaevudes nr 9003, 16664, 16749, 19606, 22410 ja 26267 (sisaldused on aga väga väikesed: 0,002 – 0,014 $\mu\text{g/l}$). Kolmest polügoonile jäävast puurkaevust (nr 2414, 16664, 16749) võeti veeproove pestitsiidide määramiseks, kuid neid ei leitud (lisa 1).

Sonda alevikus esineb Ordoviitsiumi-Kambriumi veekihis (põhjaveekogum nr 5a) looduslikust suuremaid SO_4^{2-} sisaldusi (joonis 95 B). Puurkaevu nr 2414 vee $\delta^{18}\text{O}$ väärtus -16,3‰ annab alust eeldada lõunapoolse pikema viibeaja ja glatsiaalse komponendiga põhjavee ja 500 – 1500 m põhja pool asuva Põhja-Kiviõli II põlevkivikarjääriga seotud tänapäevase põhjavee segunemist. Ka teistes Sonda piirkonna O-Cm veekihti avavates puurkaevudes on tuvastatud sarnaseid, looduslikust suuremaid sulfaadi sisaldusi (KESE, 2023).

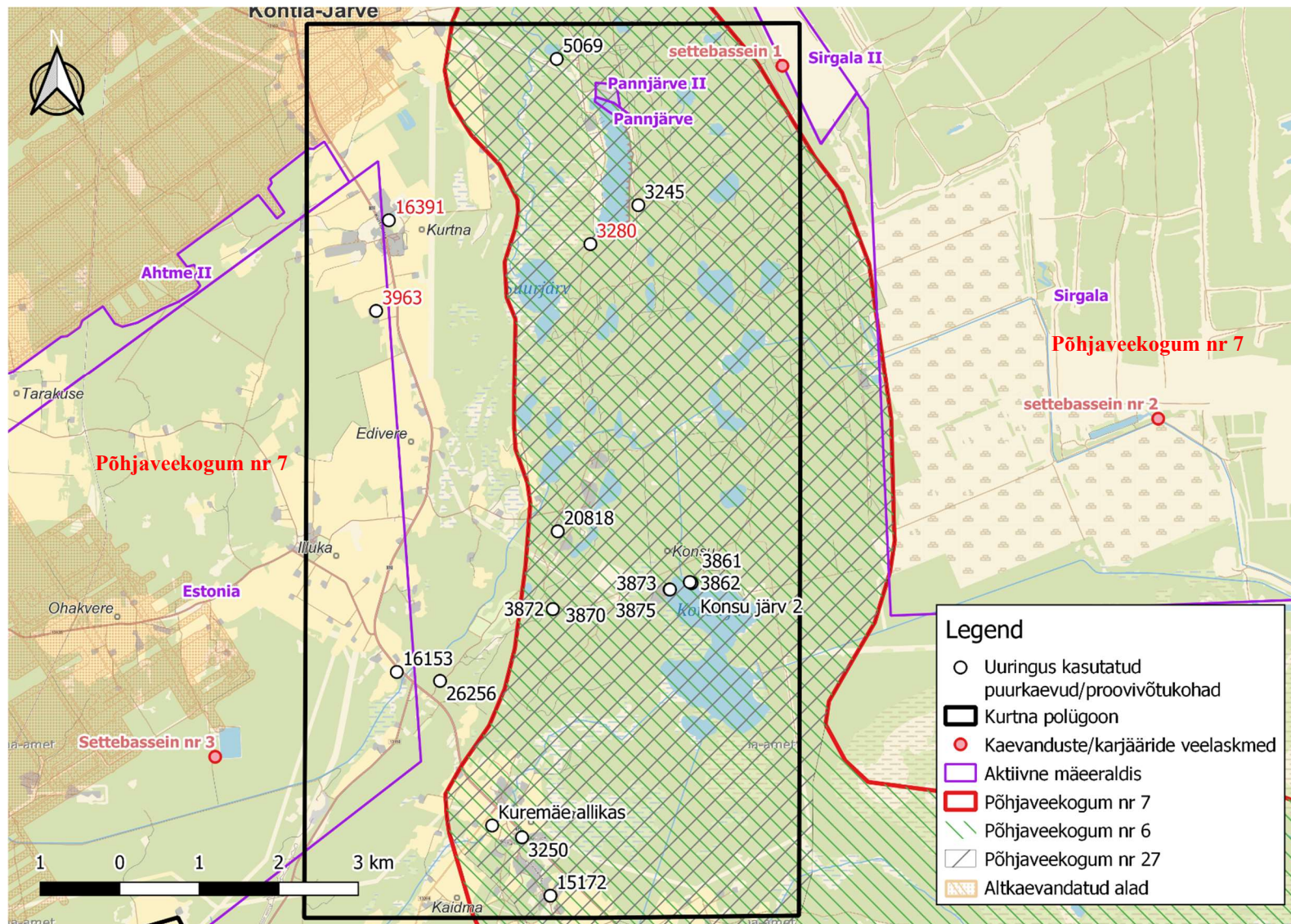
Sonda polügooni põhjaveekogumi nr 7 veed on tugevalt saastunud Kiviõli poolkoksiladestu ümbruses, kust need kalduvad levima ka lõunasuunas Kiviõli kaevandusse. Polügoonil toimub valdavalt põhjaveekogumi nr 6 vee valgumine põhjaveekogumisse nr 7 kuna üleujutatud Kiviõli kaevanduse veetase püsib ≈ 1 m võrra madalamal ümbruskonna veetasemest. Polügooni põhjaosas toimub vähene põhjavee liikumine põhjaveekogumist nr 7 põhjaveekogumisse nr 6, mis on ilmselt intensiivsem

kevadeti. Samas jõuab põhjaveekogumi nr 7 vesi läbi jõgede ja kaevanduste isevoolsete äravoolude Erra ja Purtse jõkke ning sealt põhjaveekogumi nr 6 alale, kus võib aga mõjutada jõeäärsete kaevude vee kvaliteeti. Üldist hüdrogeoloogilist olukorda arvestades ei tohiks põhjaveekogum nr 7 mõjutada põhjaveekogumit nr 5a, kuid Sonda aleviku O-Cm puurkaevudes on tähedatavad looduslikult suuremad sulfaadi sisaldused, mis viitab eelnimetatud põhjaveekogumite lokaalsele hüdrodünaamilisele seosele. Kogu hüdrodünaamiline seisund võib aga polügoonil muutuda Uus-Kiviõli põlevkivikaevanduse avamisega.

Kurtna polügoon on hõreda asustusega ning valdavaks on metsa- ja põllumaad (joonis 96). Keila-Kukruse veekihi põhjavee voolusuund on Virumaa hüdrogeoloogilise mudeli põhjal edelast kirdesse ja läänest itta (joonis 82). Vasavere ürgorg lõikub polügooni alal piisavalt sügavale, et lõigata läbi Alam-Ordoviitsiumi veepide, millele viitab ka polügooni puurkaevude põhjavee üsna sarnane isotoopkoostis (joonis 97). Keemiliselt koostiselt eristuvad siiski O-Cm veekihi puurkaevud, kus on vanadele põhjavetele iseloomulik suurem Na^+ sisaldus (>30 mg/l). See võiks näidata, et olulist veevahetust põhjaveekogumi nr 5a ja ülemiste Ordoviitsiumi põhjaveekogumite vahel siiski ei toimu.

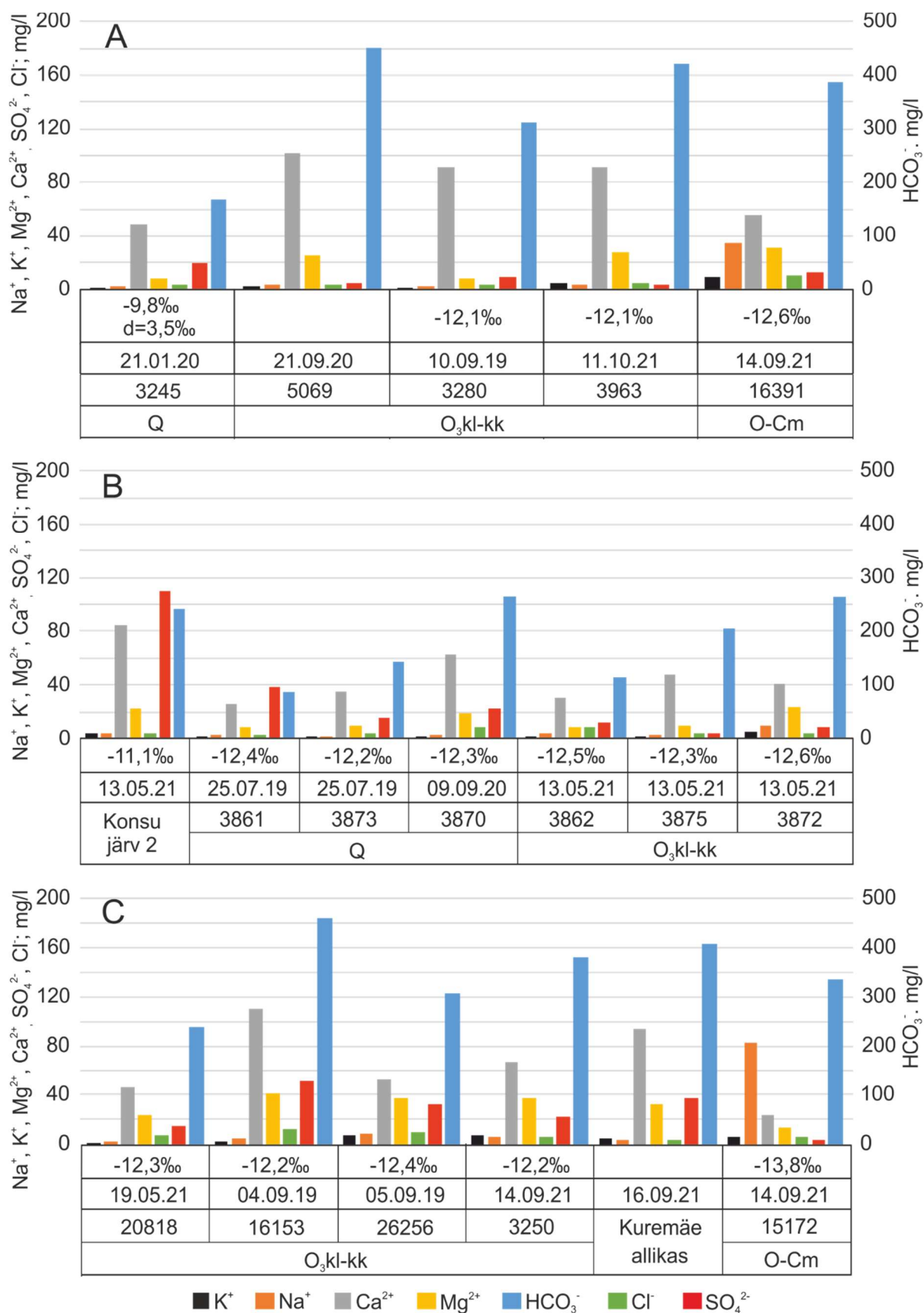
Suuremad SO_4^{2-} sisaldused (20 – 50 mg/l) polügooni lõuna- ja läänepoolsetes Keila-Kukruse veekihti avavates puurkaevude vetes näitavad, et toimub mõningane kaevandustest mõjutatud põhjavee valgumine kogumisse nr 6, kuigi mitte väga ulatuslikult kuna SO_4^{2-} sisaldused kaevandatud alal on märksa suuremad (>250 mg/l). Kaevandustest mõjutatud vee sissekanne põhjaveekogumist nr 7 kogumisse nr 6 võib toimuda ka ida poolt, kuna on teada väga happelise (pH=5), suure SO_4^{2-} (450 mg/l) ja arseeni sisaldusega vee esinemine põhjaveekogumi nr 27 idaosas (Karro jt, 2021).

Selgelt eristuvad teistest põhjavetest Konsu järve lähedaste puurkaevude veed. Järv sisaldab Eesti pinnavetele ebatüüpiliselt palju sulfaati (>100 mg/l), mis tuleneb läbi Raudi-Konsu kanalisüsteemi Konsu järve juhitavate põlevkivikaevanduste veest. Sulfaadirikka järvevee mõju peegeldub ka järveäärsetes Kvaternaari setteid avavate puurkaevude vee suuremates sulfaadi sisaldustes (20 – 40 mg/l), mis ületavad märgatavalt järvest eemal paiknevate puurkaevude vete SO_4^{2-} sisaldusi (joonis 97A ja B). Sulfaadirikka vee mõju ei ole aga selgelt tuvastatav Konsu järve lähedastes Keila-Kukruse põhjaveekihi puurkaevudes (põhjaveekogum nr 6; joonis 97B). Sulfaadirikka kaevanduvee juhtimine Konsu järve võib olla soodustanud ka sekundaarset saastumist. Nimelt leiti Konsu kanali suudmest 150 m kagus Kvaternaari setteid avava puurkaevu nr 3861 veest LIFE IP CleanEST uuringute käigu elavhõbedat (0,17 $\mu\text{g/l}$). Elavhõbeda allikaks on oletatud veekogu(de) orgaanilistes setetes moodustunud metüül-elavhõbedat, mis on levinud põhjavette (Karro jt, 2021). Võimalik on ka sulfaadirikka vee valgumine põhjavette Raudi-Konsu kanalitest ja neid läbivatest järvedest, kuid kanalite lähedaste seirekaevude puudumine ei võimalda laiemalt hinnata sulfaadirikka vee mõju põhjaveekogumitele nr 27 ja 6.



Joonis 96. Kurtna polügoon.

Must suurkaevu number – LIFE IP CleanEST uuringu suurkaev; punane suurkaevu number – LIFE IP CleanEST seoste uuringu suurkaev.

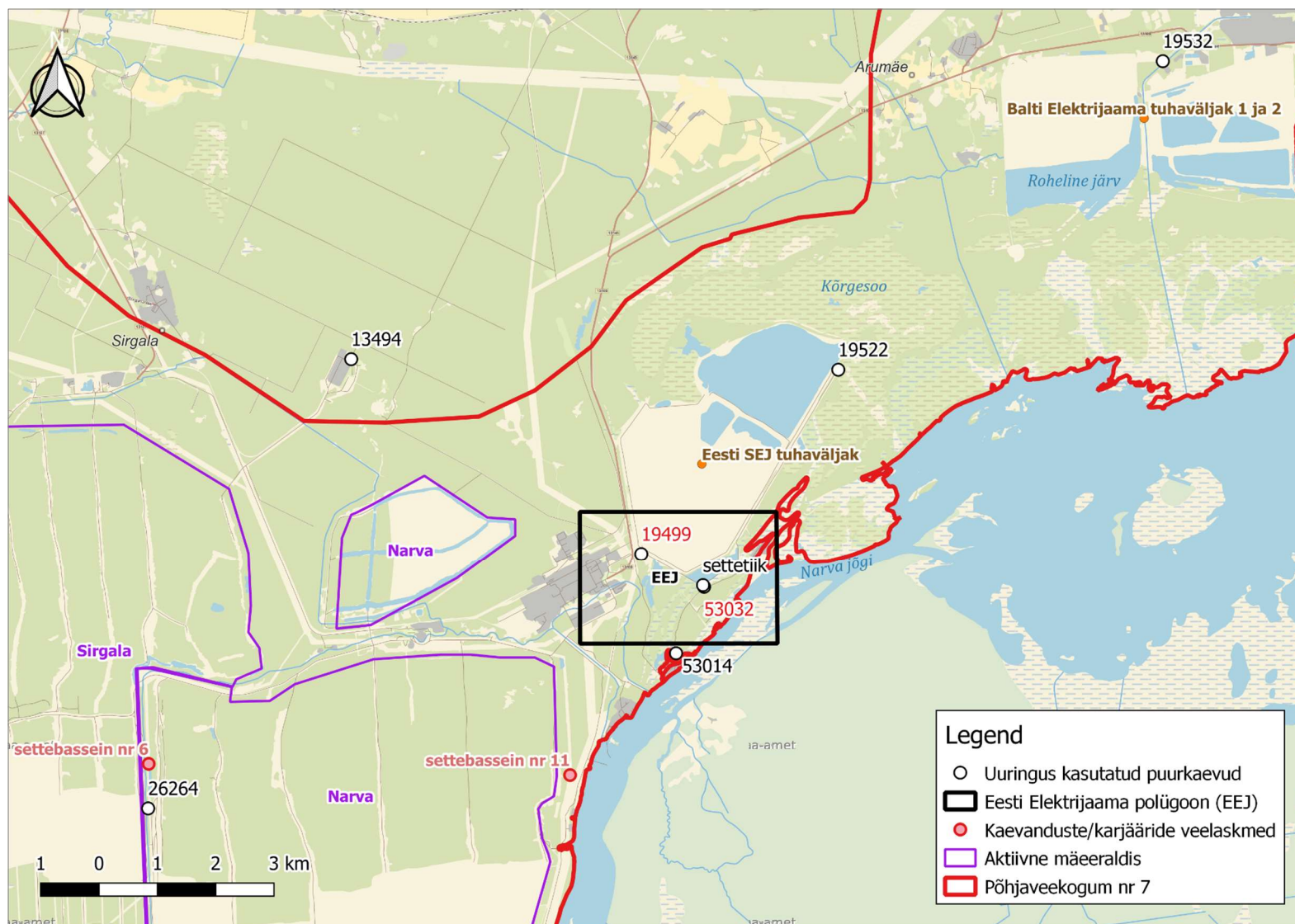


Joonis 97. Kurtna polügoonile jäävate puurkaevude keemilise koostise tulpdigrammid koos vee $\delta^{18}\text{O}$ väärtustega

Mitmetest Kurtna polügooni alale jäävatest puurkaevudest on varasemalt leitud väikestes kogustes PAH-e (valdavalt $<0,01 \mu\text{g/l}$; EGT, 2023; KESE, 2023). Tegemist on peamiselt atmosfäärsest saastest pärinevate või looduslike PAH-idega. Ka käesoleva uuringu raames tuvastati Ordoviitsiumi Keila-Kukruse veekihi püreeni (puurkaev nr 3963 – $0,012 \mu\text{g/l}$; puurkaev nr 26256 – $0,005 \mu\text{g/l}$) ja naftaleeni (puurkaev nr 3963 – $0,008 \mu\text{g/l}$). Pestitsiide määrati kolmest polügoonil asuvast puurkaevust (nr 3280, 3963 ja 16391) ning ühestki neist pestitsiide ei leitud (lisa 1).

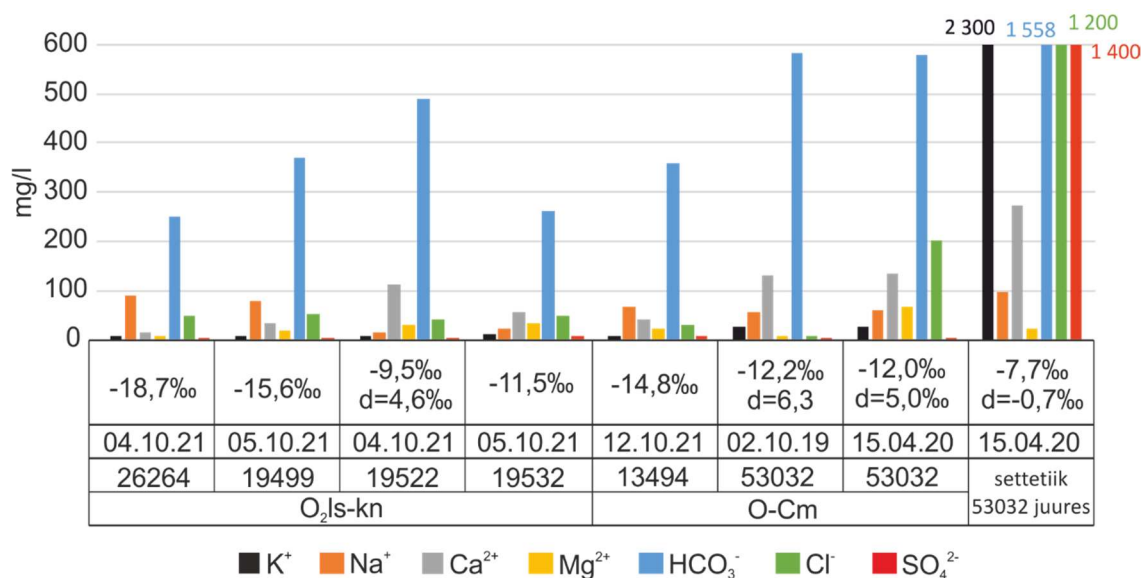
Valdav lääne-ida suunaline põhjavee vool kannab Kurtna polügoonil looduslikust tasemest mõõdukalt kõrgema SO_4^{2-} sisaldusega (kuni 50 mg/l) veed põhjaveekogumi nr 7 lääne alalt põhjaveekogumitesse nr 6 ja 27 ja sealt põhjakogumi nr 7 ida alale. Küll aga kandub põhjaveekogumist nr 7 läbi vooluveekogude põhjaveekogumitesse nr 6 ja 27 märksa suurema sulfaadi ($>100 \text{ mg/l}$) sisaldusega vett, mis võib sisaldada ka raskmetalle. Põhjaveekogum nr 5a on Kurtna polügoonil küllaltki avatud, kuid näib, et ulatuslikku veevahetust sel kogumil lasuvate põhjaveekogumitega pole.

Eesti Elektriijaama (EEJ) polügoon asub põhjaveekogumi nr 7 idaosas, nii metsa- kui tööstusmaastikul (joonis 98). Põhjavee survetasemed polügooni ümbruses on mõjutatud Narva karjääri veeärastusest, mistõttu on Lasnamäe-Kunda veekihi põhjavee voolusuund kirdest edelasse (joonis 83). O-Cm veekihi seevastu domineerib pigem edela-kirde suunaline põhjavee liikumine. Polügoonile jäävad puurkaevud (nr 19499 ja 53032) asuvad põlevkivituhaladest nõrgveekanalite ja settebasseini ääres, mis peegeldub ka puurkaevude vee keemilises ja isotoopkoostises. Puurkaevude nr 19522 ja 53032 isotoopkoostis ja deuteriumi liig (d) viitavad tugevale aurumisele, mis on pigem iseloomulik seisuveekogudele (joonis 99). Ühelt poolt võib kahtlustada, et toimub settetiigi vee valgumine ümbruskonda ja sealt põhjavette, kuid selget keemilist reostussignaali puurkaevus nr 19522 ei ole. Küll on puurkaevu vees ümbruskonnast suuremad arseeni ($2,3 \mu\text{g/l}$) ja baariumi ($4400 \mu\text{g/l}$) sisaldused (lisa 1). Seevastu põhjaveekogumisse nr 5a kuulvas puurkaevus nr 53032 on looduslikust märksa suuremad Cl^- ja K^+ sisaldused. Ka deuteriumi liig on ebaloomulikult väike ning viitab vee tugevale aurumisele ning annab alust kahtlustada naabruses asuva põlevkivituhaladest settebasseini mõju. Võõrvee valgumine puurkaevu võib tuleneda puurkaevu puudulikust isolatsioonist või naaberpuurkaevu nr 19515 mitte nõuetekohasest lammutamisest. Teiste polügooni ümbritsevate O-Cm veekihi puurkaevude nr 13494 ja 53014 (asuvad puurkaevust nr 53032 vastavalt 7,2 km loodes ja 1,2 km edelas) vee isotoopkoostised ($\delta^{18}\text{O}$ vastavalt $-14,8\%$ ja -19%) aga viitavad sealse põhjavee heale isoleeritusele maapinnalähedasest veeringest. Seega võib arvata, et põhjaveekogum nr 5a omab polügoonil ja selle ümbruses head looduslikku isoleeritust põhjaveekogumist nr 7.



Joonis 98. Eesti Elektriijaama polügoon.

Must suurkaevu number – LIFE IP CleanEST uuringu suurkaev; punane suurkaevu number – LIFE IP CleanEST seoste uuringu suurkaev.

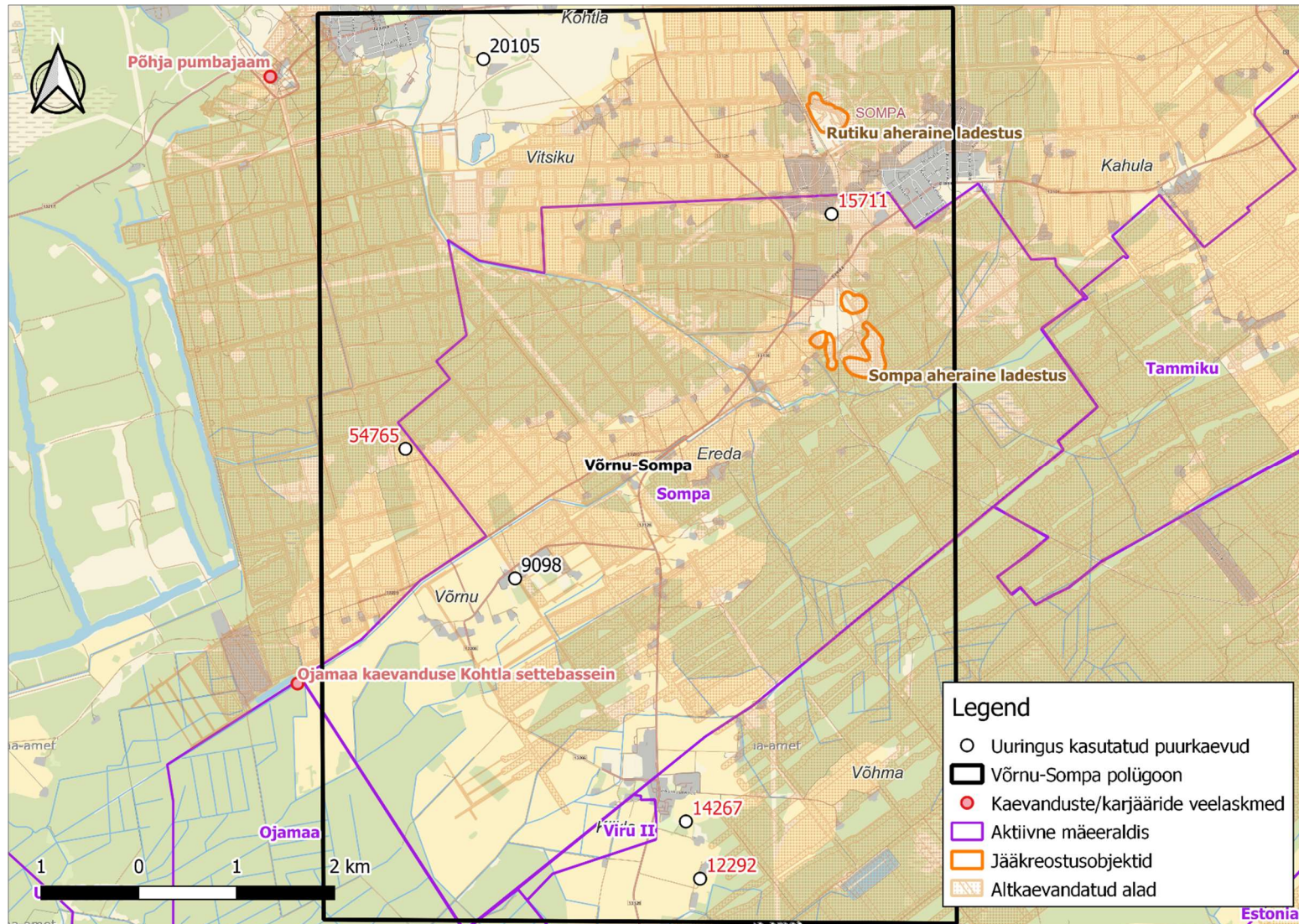


Joonis 99. Eesti Elektri jaama polügoonile ja neist kuni 12 km kaugusele jäävate puurkaevude keemilise koostise tulpdiaграмmid koos vee δ¹⁸O väärtustega

Varasemalt on fenoolide leitud EEJ polügooni uuringualale jäävatest Lasnamäe-Kunda veekihi puurkaevudest nr 19499, 19522 ja 19532 (1-aluseliste fenoolide summa >1 µg/l; EGT, 2023; KESE, 2023). LIFE IP CleanEST projekti EEJ polügooni uuringu nelja Lasnamäe-Kunda veekihi puurkaevu 2019. aasta veeproovi tulemused näitavad ainult lihtfenooli esinemist puurkaevus nr 19532 (sisaldus 0,53 µg/l) ning aastal 2021 kogutud veeproovides fenoolide ei tuvastatud. PAH-e leiti väga väikestes kogustes (<0,01 µg/l) Lasnamäe-Kunda veekihi puurkaevudes nr 19499, 19532 ja 26264 (lisa 1) ning ilmselt on tegemist looduslike PAH-idega. Benso(a)püreeni esinemine O-Cm veekihi puurkaevus nr 53032 (0,003 µg/l) viitab pigem inimõjule. Pestitsiidide määrati polügoonile jäävast kahest puurkaevust (nr 19499 ja 53032) ning kummaski pestitsiidide ei tuvastatud (lisa 1).

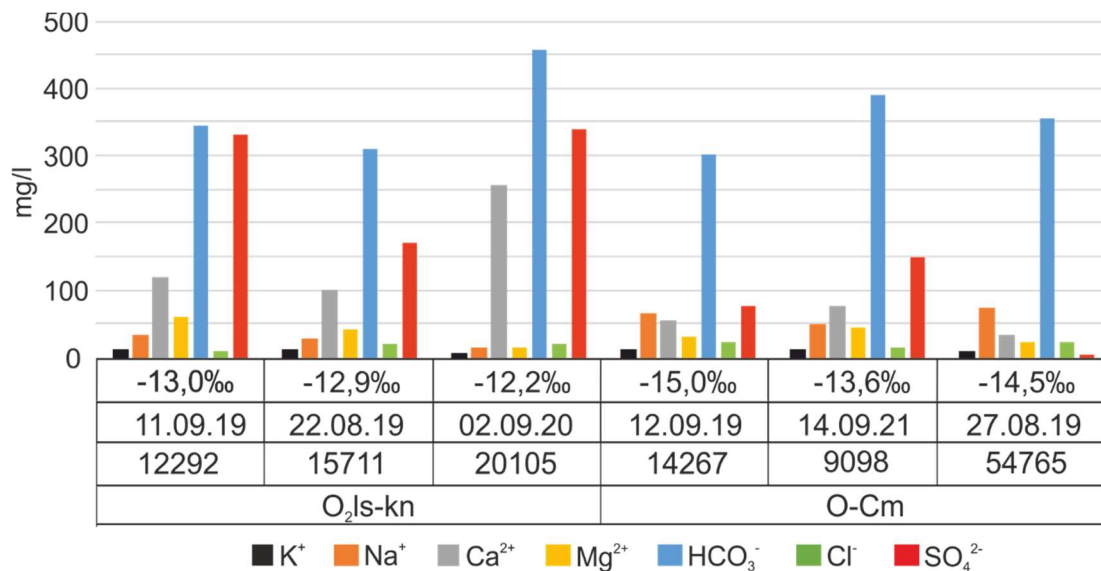
Põhjaveekogumite nr 7 ja 5a vahel looduslikult suuri mõjutusi ei ole, aga puurkaevude katkised manteltorud või puudulik torutagune isolatsioon ja puurkaevude mitte nõuetekohane likvideerimine võivad luua ühenduse kahe põhjaveekogumi vahel. Nii saab põhjaveekogumis nr 7 leviv reostus jõuda ka kogumisse nr 5a, nagu on näha puurkaevu nr 53032 näitel. Polügooni piirkonnas võib esineda ka piiriülest mõjutust (Raidla jt, 2023).

Võrnu-Sompa polügoon asub põhjaveekogumi nr 7 läänepoolse ala keskosas, valdavalt põllu- ja metsamaal. Ala hüdrogeoloogia on tugevalt mõjutatud üleujutatud allmaakaevandustest (joonis 100) ning Keila-Kukruse veekihi vee kvaliteet ei võimalda seda joogiveena tarbida. Kuigi Lasnamäe-Kunda veekihi põhjavee isotoopkoostis näitab isegi mõningast paleopõhjavee esindatust, viitavad põhjavee suured SO₄²⁻ sisaldused (>300 mg/l) siiski tugevale kaevandustegevuse mõjule. Lamava O-Cm veekihi vee δ¹⁸O väärtused on märksa negatiivsemad kui Lasnamäe-Kunda veekihi, kuid ka seal esineb SO₄²⁻ väärtusi (75 – 150 mg/l), mis ületavad mitmekordselt looduslikku sulfaadi sisaldust (joonis 101).



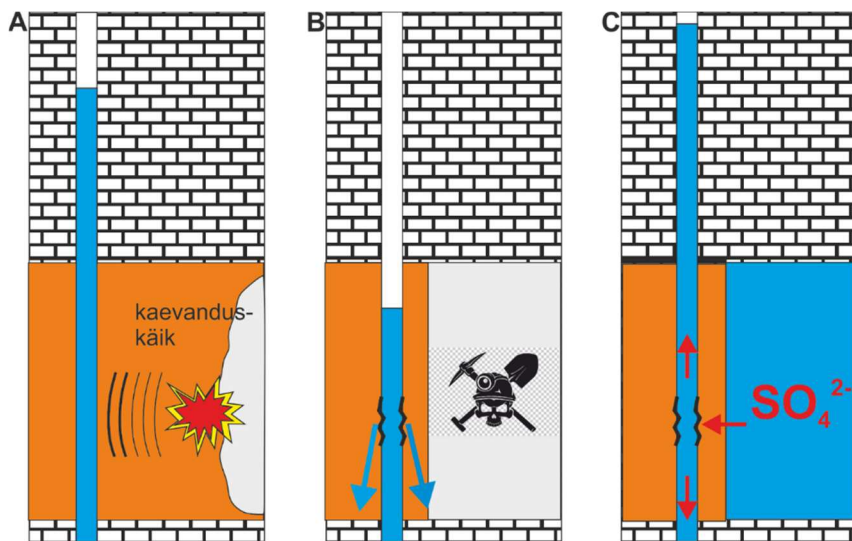
Joonis 100. Võrnu-Sompa polügoon.

Must puurkaevu number – LIFE IP CleanEST uuringu puurkaev; punane puurkaevu number – LIFE IP CleanEST seoste uuringu puurkaev.



Joonis 101. Võrnu-Sompa polügoonile jäävate puurkaevude keemilise koostise tulpdiaграмmid koos vee δ¹⁸O väärtustega

Põhjaveekogumi nr 5a sulfaadirikaste vete puhul võib tegemist olla puurkaevu(de)põhise probleemiga, kuna pärast kaevandamist 2016. aastal rajatud puurkaevus nr 54765 on sulfaadi sisaldus märksa madalam kui puurkaevudes, mis on rajatud enne kaevandustegevust või selle ajal. Kaevandustegevuse käigus läbiviidavate plahvatuste lööklained võivad vigastada puurkaevude manteltorude liitekohti (joonis 102A ja B), mille kaudu hakkab, pärast kaevandustegevuse lõppemist ja veetaseme taastumist, sulfaadirikas kaevanduskäikude vesi lekkima O-Cm veekihti (joonis 102C). Seega suurim oht põhjaveekogumile nr 5a on saastumine läbi vigastatud puurkaevude, mis tuleks tamponida välistamiseks O-Cm veekihti kui vajaliku joogivee allika reostumist. Lisaks võib ka Ahtme rikkevõnd võimaldada ülemiste põhjavete infiltreerumist muidu mõõdukalt või hästi isoleeritud Lasnamäe-Kunda ja O-Cm veekihtidesse.



Joonis 102. O-Cm veekihti avava puurkaevu võimalik kahjustumine kaevandustegevuse tulemusel (Raidla ja Truu, 2022)

Käesoleva uuringu käigus polügooni alale jäävatest kahest Lasnamäe-Kunda veekihi (nr 12292 ja 20105) ning kahest O-Cm veekihi (nr 14267 ja 54765) puurkaevust võetud veeproovides ei tuvastatud fenooli. Küll aga leiti puurkaevudest nr 20105 ja 54765 naftaleeni (vastavalt 0,006 µg/l ja 0,12 µg/l) ning kaevust nr 12292 püreeni (0,005 µg/l). Kuigi nimetatud PAH-id on põhjaveekogumis nr 5a üsna levinud ning võiksid olla looduslikud, on puurkaevu nr 54765 naftaleeni sisaldus kahtlusäratavalt suur, kuigi isotoopkoostis ($\delta^{18}\text{O} = -14,5\%$) viitab aeglasele veevahetusele ning ka SO_4^{2-} sisaldus puurkaevu vees on väga madal. Pestitsiide määrati polügoonil kolmest puurkaevust (nr 12292, 14267 ja 54765), mitte üheski pestitsiidi ei tuvastatud (lisa 1).

Kokkuvõtvalt võib tõdeda, et põhjaveekogum nr 7 on inimtegevusest tugevalt mõjutatud läbi põhjavee survetaseme alandamise, mis on muutnud oluliselt põhjavete voolusuundi. Samuti on kaevandustegevuse käigus toimunud kivimite deformeerumine, mis on suurendanud põhjaveekihtide aereeritust kaevandatud aladel, kus on kujunenud suure sulfaadi sisaldusega põhjaveed. Hetkel toimub valdavalt põhjaveevool põhjaveekogumist nr 6 põhjaveekogumisse nr 7, kuid selle mõju põhjaveekogumi nr 6 koguselisele seisundile on jäänud lokaalseks. Selline põhjavete dünaamika on senini takistanud inimtegevusest pärineva reostuse ulatuslikku levikut väljaspoole põhjaveekogumit nr 7. Erandiks on põhjaveekogumi nr 7 põhjaosas asuv Jõhvi kõrgustik ja Vasavere ürgoru põhjaosa, kus toimub põhjavee väljavool põhjaveekogumisse nr 6 ning neljas kaevus ületas sulfaadi sisaldus põhjaveekogumile nr 6 kehtestatud läviväärtust 50 mg/l (joonis 44).

Suurema sulfaadi sisaldusega põhjavett võib esineda põhjaveekogumi nr 6 loodeosas, Kiviõli poolkoksi ladestuse ja Põhja-Kiviõli karjääriga piirnevatel aladel. Valdavalt jäävad sulfaadi sisaldused põhjaveekogumis nr 6 siiski alla 20 mg/l. Samas tuleb tõdeda, et põhjaveekogumi nr 6 puurkaevude hõre paiknemine põhjaveekogumi nr 7 piirilähedasel alal muudab põhjaveekogumitevahelise reostuse leviku hindamise raskeks. Lisaks võib sulfaadirikas vesi kanduda põhjaveekogumisse nr 6 kaevandusvett kandvatest vooluveekogudest, nt Purtse ja Rannapungerja jõgi, samuti Konsu-Raudi kanalite süsteem Vasavere põhjaveekogumi alal. Sulfaadirikka vooluveekogu vee valgumine ümbritsevatesse põhjaveekihtidesse võib kujuneda üsna ulatuslikuks kui piirkonnas toimub põhjavee survetasemete alandamine (veehaarded, kaevandustegevus), mis soodustab sulfaadirikka jõevee liikumist põhjaveekihtidesse.

Nagu põhjavee isotoopanalüüsid näitavad, on põhjaveekogum nr 5a põhjaveekogumitest nr 6 ja 7 väga hästi isoleeritud ning inimtegevusest tulenev keemiline mõju on vähene või puudub. Põhjaveekogum nr 5a on Virumaa põhjaosas küll märksa avatum, kuid põhjaveekogumile nr 7 omaste reostusmarkerite nagu SO_4^{2-} , K^+ , fenoolid ja PAH-id, suuremaid sisaldusi seal tuvastatud ei ole. Erandina võib välja tuua Kohtla-Järve poolkoksi ladestuse, mille juures on O-Cm veekihi seirekaevudes leitud läviväärtusi

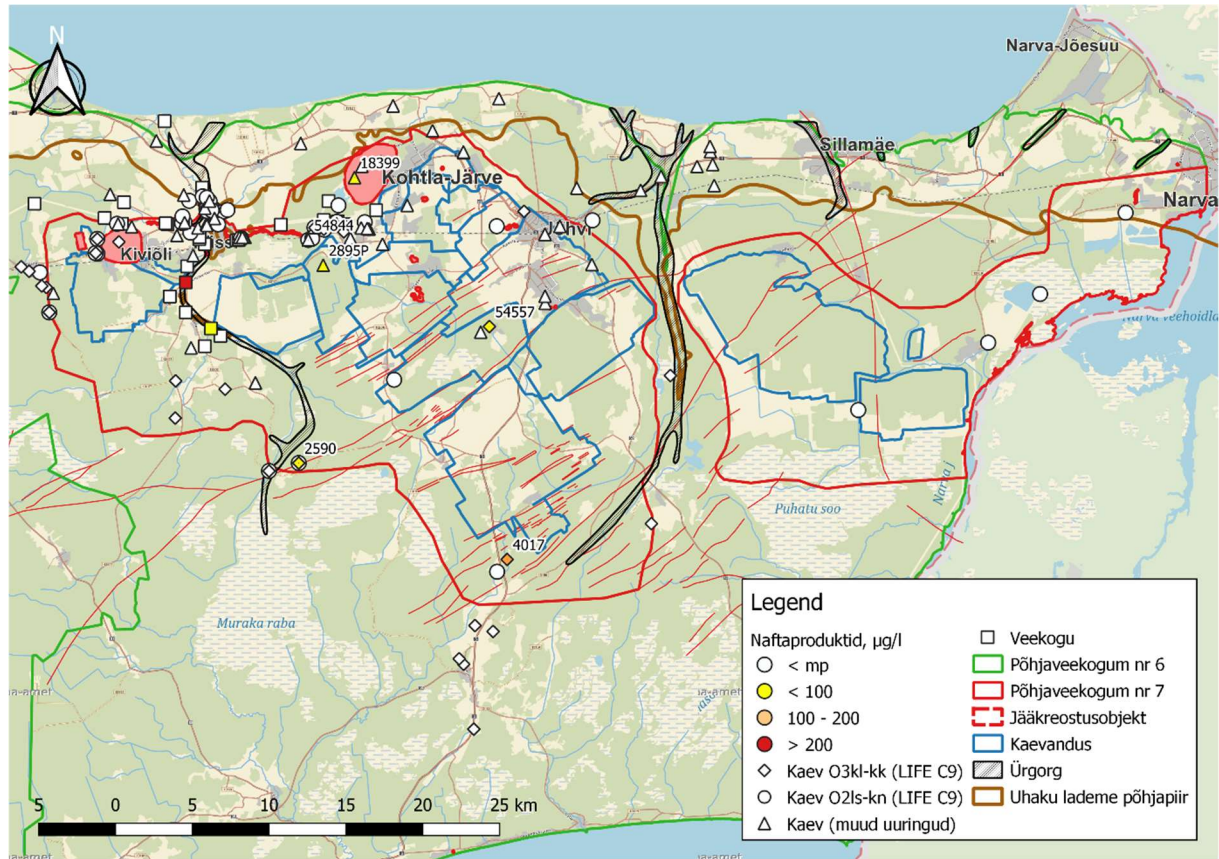
ületavaid fenoolide ja PAH-ide sisaldusi ning looduslikust foonväärtusest suuremaid K^+ sisaldusi. Suurimaks riskiks põhjaveekogumi nr 5a puurkaevude veele on reostunud veekogude ja ülemiste veekihtide (ka kaevanduste) vee imbumine põhjaveekogumisse nr 5a läbi vigastatud puurkaevude mantelkorude ja mantelkorutaguse isolatsiooni. Põhjaveekogumitevahelisi vastasmõjusid soodustavad ka eeskirjadele mittevastavalt rajatud ja likvideeritud puurkaevud. Nii on täheldatav napi 2 m paksuse Alam-Ordoviitsiumi veepideme vigastamine puurkaevude rajamise käigus, mis on loonud hüdrodünaamilise seose Lasnamäe-Kunda ja O-Cm veekihtide vahel.

4.7 Põhjavee kasutamisest põhjaveekogumi nr 7 alal

Seoses ulatusliku kaevandustegevusega on Ida-Virumaa laialdastel aladel põhjavee keemiline koostis muutunud ning on ilmnenud probleemid elanikkonna varustamisel joogiveega. Kui Narva linn ja selle lähiümbrus rahuldab oma tarbeveevajaduse pinnaveekogude arvelt siis Kiviõli, Jõhvi ja Kohtla-Järve piirkonnad saavad oma joogivee valdavalt põhjaveekogumitest nr 1 (Kambriumi-Vendi Gdovi põhjaveekogum) ja/või 27 (Kvaternaari Vasavere põhjaveekogum). Samas võib Ahtme linnaossa Kambriumi-Vendi Gdovi põhjaveekogumisse rajatud veehaare olla pöördumatult sooldunud või sooldumas ning veevõtt on seal viimaste aastate jooksul langenud (Raidla ja Truu, 2020). Selle tulemusena on suur veevõtu koormus Vasavere põhjaveekogumil, mis on pannud tõsise surve alla kohaliku Kurtna järvestiku elustiku säilimise (Terasmaa jt, 2019). Alternatiivsete veeallikatena on kasutatavad Kambriumi-Vendi Voronka (nr 2) ja Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa (nr 5a) põhjaveekogumid, mille vee kvaliteet vastab küll joogivee kvaliteedinõuetele, kuid nende veekihtide veeand on liiga väike, et suudaks rahuldada Ida-Virumaa linnastute elanikkonna ja tööstuse vajadusi. Põhjaveekogumis nr 7 oleks vee ressursi piisavalt, kuid küsitavusi tekitab põhjaveekogumi vee kvaliteet.

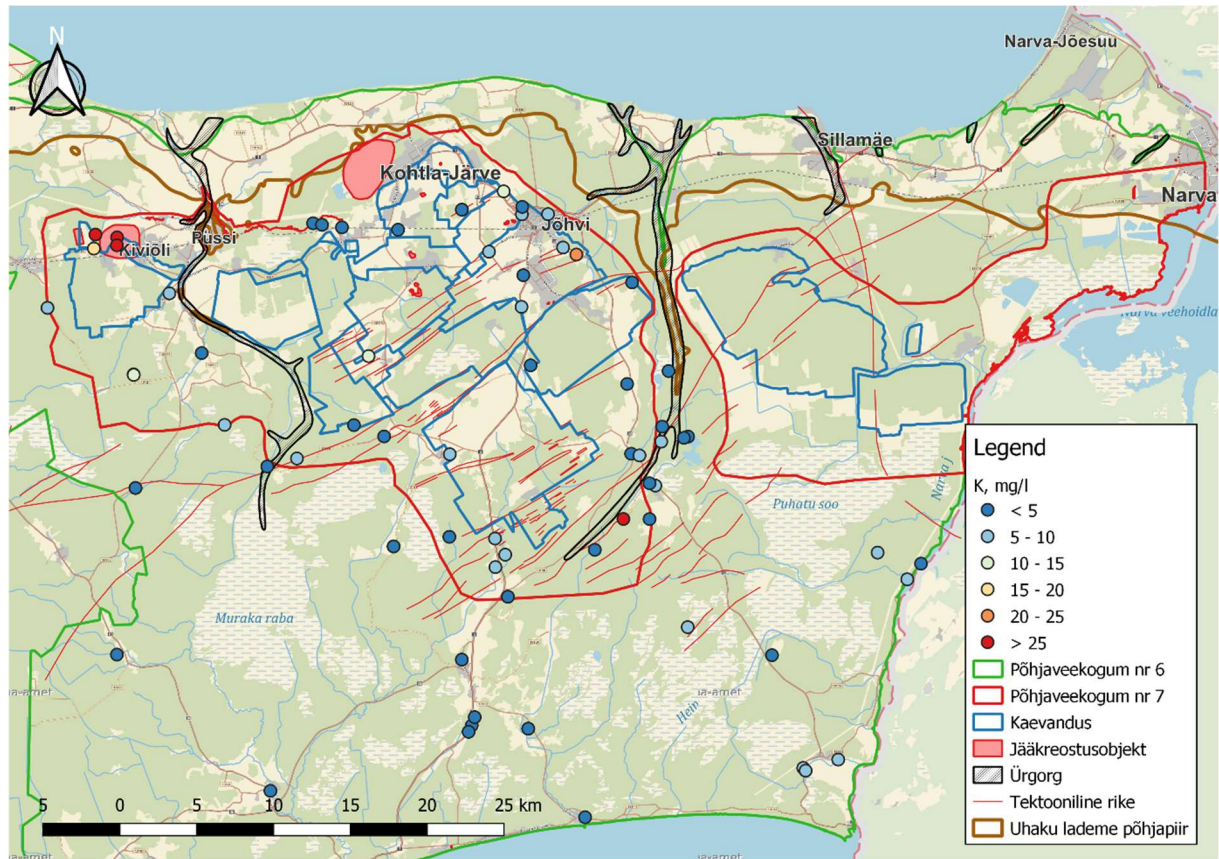
Põhjaveekogumi nr 7 idaosa hõlmavad valdavalt karjäärid (Narva, Sirgala) ning Eesti ja Balti elektrijaamade tootmis- ja tuhaladustamise alad. Seega piirkonna asustus on vähene või puudub, mistõttu pole ka joogiveeks vajaliku põhjavee ressursi leidmine suureks probleemiks. Hoopis kriitilisem on olukord joogivee varustusega põhjaveekogumi nr 7 lääneosas, kuhu on lisaks piirkonna elanikkonnale koondunud ka põlevkivikeemiatööstus, mis vajab vett nii tootmiseks kui olmeks. Põhjaveekogumi nr 7 lääneosa põhjapoolisel alal ilmneb põhjaveekihtides (Keila-Kukruse ja Lasnamäe-Kunda) selge inimõju, mille parimaks indikaatoriks on suured SO_4^{2-} sisaldused. Lokaalselt kaasnevad suurema sulfaadi sisaldusega ka suuremad K^+ sisaldused. Kumbki ioon pole otseselt tervist ohustav, kuid enamus orgaaniliste toksiinide (nt fenoolid, PAH-id, benseen) läviväärtusi ületavatest leidudest

põhjaveekogumi nr 7 vees jäävad sulfaadi- ja kaaliumirikaste põhjavete levikualale. Valdavat asulate ja jääkreostus alade põhjavetes esinevad suuremad naftasaaduste sisaldused (joonis 103) ei oma seost anorgaaniliste ühenditega.

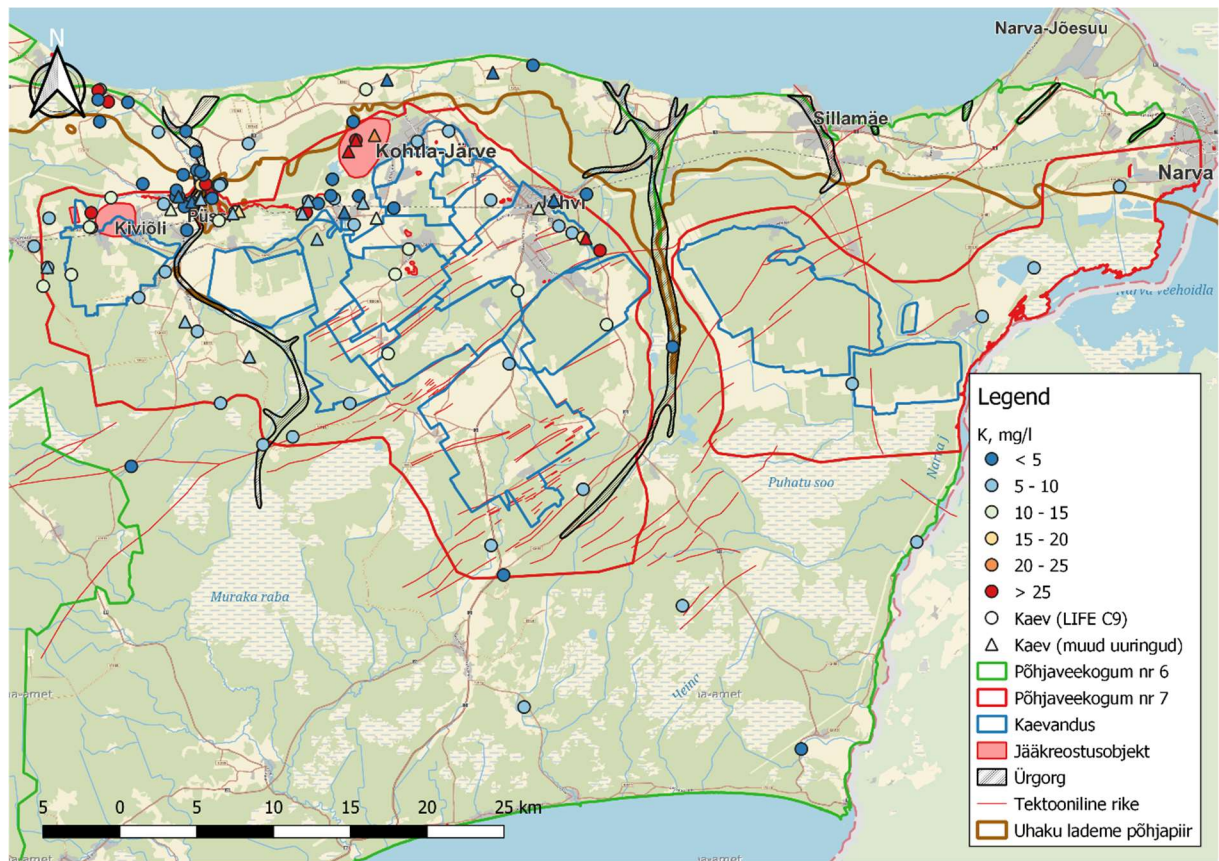


Joonis 103. Naftasaaduste leiud põhjaveekogumites nr 6 ja 7 aastatel 2015 – 2022

Suure kaaliumi sisaldusega põhjavee esinemine ($K^+ > 20$ mg/l) on tavapärasem poolkoksi (joonised 104 ja 105) ja Kukruse põlevkivi aheraine ladestusalade lähikonnas (Osjamets jt, 2021). Samuti levib Ahtme SEJ tuhamäest kirdes kaaliumirikas vesi koos suure SO_4^{2-} sisaldusega (100 – 200 mg/l). Võimalik, et vesi on kujunenud tuhamäelt pärineva ja kaevanduskäikudes leviva vee segunemisel. Seletamatult suuri K^+ sisaldusi (kuni 46 mg/l) on saadud ka üksikutest põllumajanduspiirkondade kaevudest, kuhu kaevandus ega muu tööstuslik mõju ulatuda ei tohiks. Nende kaevude veeproovides ei ilmnunud mingeid anomaalseid sisaldusi teiste keemiliste näitajate osas, kuid on täheldatud nõõrfiltrite kiiret ummistumist savitaolise hõljumiga. Võimalik, et sellised lokaalsed (tööstusest ja kaevandusest mõjutamata alad) suuremad K^+ sisaldused põhjavees võivad olla põhjustatud kiirest savikate lubjakivikihtide porsumisest või põllumajanduse reostusest (väetised) või nende koosmõjust.



Joonis 104. Kaaliumi levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukuruse veekihtides



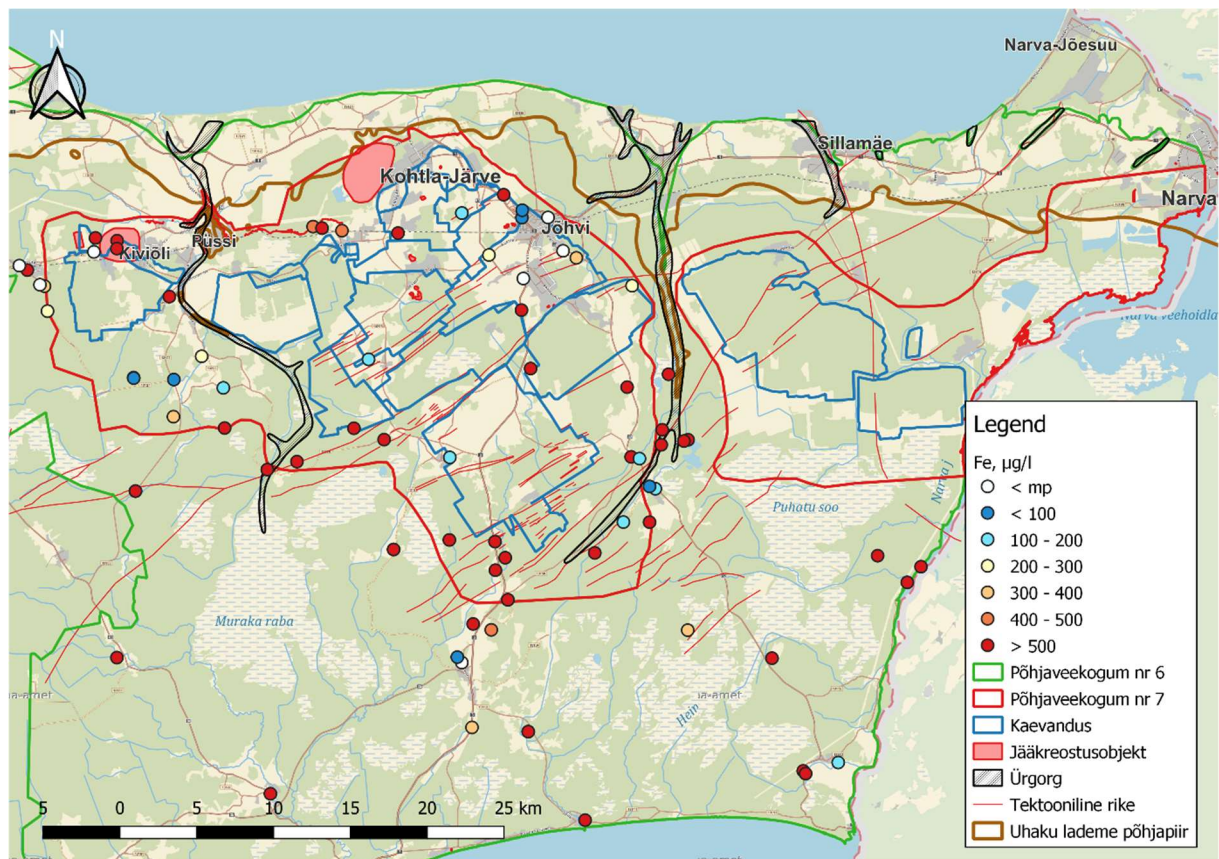
Joonis 105. Kaaliumi levik Lasnamäe-Kunda veekihtis

Looduslikust (22 mg/l; Marandi jt, 2019) suuremaid sulfaadi sisaldusi leidub põhjaveekogumi nr 7 vees praktiliselt üle kogu Keila-Kukruse põhjaveekihi (joonis 43), vaid Ojamaa jõest lääne pool ja Kiviõli kaevandusest lõunas on säilinud looduslikud sulfaadi sisaldused. Siiski leidub joogiveele kehtestatud sulfaadi piirsisaldusele (≤ 250 mg/l) vastavat põhjavett laialdaselt. Vaid Jõhvi kõrgustiku idaservas ja Kiviõli poolkoksiladestu ümbruses levivad 250 mg/l suuremad sulfaadi sisaldused (joonis 43). Samas on Ida-Virumaa vooluveekogudes sulfaadi sisaldused enamasti üle joogivee piirsisalduse ning ohustavad jõeäärsete kaevude vee kvaliteeti. Ka kaevandustegevusest sügavamale jäävas põhjaveekogumi nr 7 Lasnamäe-Kunda veekihi ilmnevad looduslikust märksa suuremad sulfaadi sisaldused, eelkõige veekihi põhjaosas, avamusalal, kuhu on koondunud ka suur osa Ida-Virumaa tööstusest ja asustusest (joonis 44). Mõttelisest Sonda-Kurtina joonest lõuna pool ulatuslik keemiline mõjutatus Lasnamäe-Kunda veekihi lakkab ning sealset põhjavett võiks kasutada üksikmajapidamiste veevarustuseks, kuigi vesi vajab puhastamist raua osas. Samas leidub ka lõuna pool puurkaeve, kus on tuvastatud suuri SO_4^{2-} sisaldusi (>100 mg/l), mis seostuvad valdavalt altkaevandatud aladega. Põhjuseks võivad olla Uhaku veepidet läbivad kaevandusstrekid ja/või lõhketöödest tulenevad puurkaevude manteltorude vigastused, mis võimaldab kaevanduskäikudest pärineval veel lekkida puurkaevu. Seega on Lasnamäe-Kunda veekihti avavate puurkaevude rajamine enne kaevandustegevuse algust seotud riskiga, et puurkaev saab kaevandustegevuse laienedes vigastatud ning ei anna enam kvaliteetset joogivett. Riskivabam oleks pärast kaevandustegevuse lõppemist (enne kaevanduse üleujutamist) kaevandustasapinda läbivad puurkaevud (seda ka kaevandatud ala naabruses, kus kaevanuskäike ei esine), mille puhul esineb kahtlus kahe veekihi segunemisest, lammutada ja rajada uued. Ka kaevandustegevuse järgselt võib kujuneda Lasnamäe-Kunda veekihti ja sügavamaid veekihte avavate puurkaevude rajamine altkaevandatud aladel probleemiks, sest kaevanduskäiku läbivat puurkaevu on tehniliselt väga raske isoleerida ning sellise puurkaevu kaudu võib tekkida hüdrodünaamiline ühendus Keila-Kukruse ja alumiste veekihtide vahel. Seega on kriitiline jälgida, et kaevandatud aladel rajataks puurkaeve vaid tervikutesse.

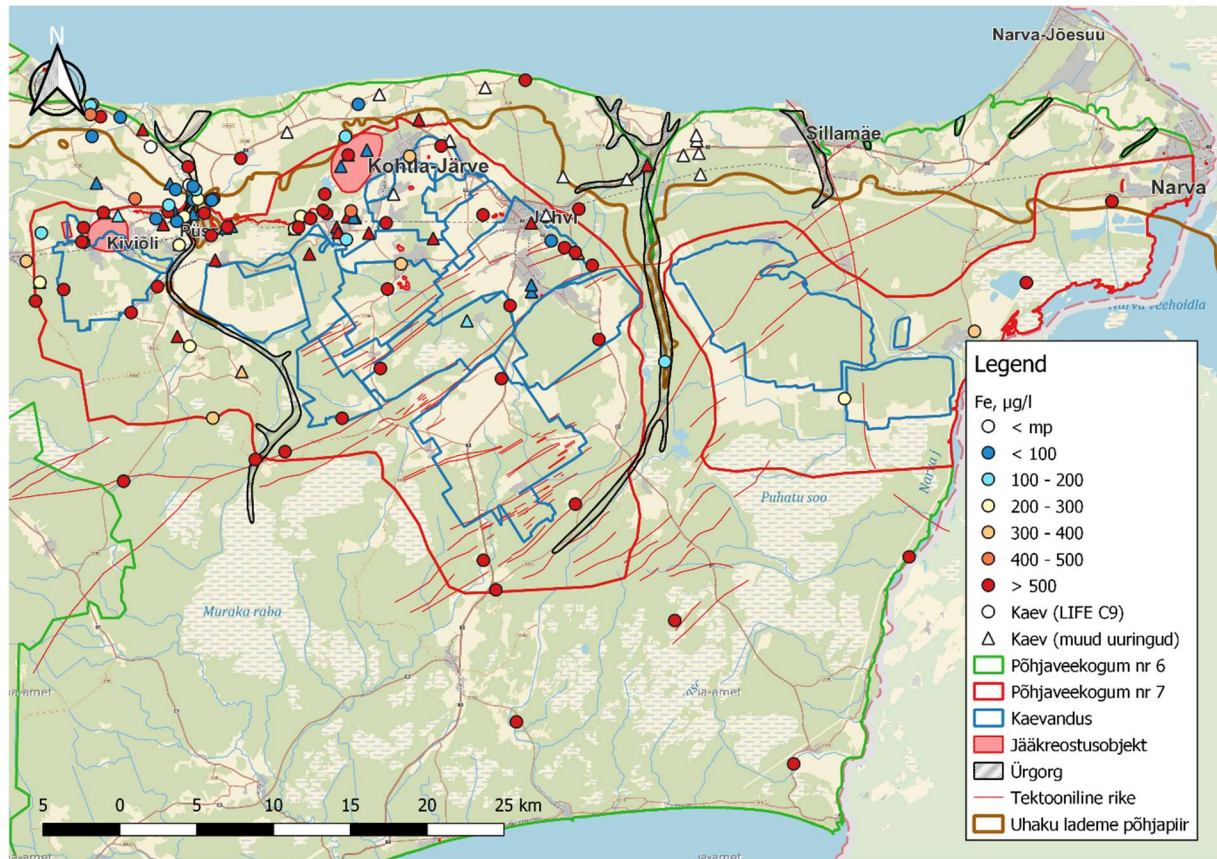
Sulfaadi-probleemist olulisem on kohalikele elanikele looduslikult suur raua sisaldus Lasnamäe-Kunda veekihi. Raua eraldamiseks saab küll kasutada erinevaid ärastusseadmeid ja filtreid, kuid kohati on raua sisaldus nii suur, et lihtsamad puhastusseadmed minetavad oma efektiivsuse juba nädalaga. Suuremad raua ja ka mangaani sisaldused on omased ka Ahtme ja Viivikonna rikke piirkonna Keila-Kukruse ja Nabala-Rakvere põhjaveele (joonised 106, 107, 108 ja 109). Põhjuseks võib olla looduslikult rikitud veepidemed, mille kaudu saab orgaanikarikkam pinnavesi valguda sügavamale pinnasesse vallandades redoksprotsessid, mille üheks tulemiks on ka raua ja mangaani vabanemine vette. Analoogne olukord võib esineda ka Vasavere ürgoru lõunaosas, kus samuti levivad suured raua sisaldused. Joogivee määrusele mittevastavaid raua piirsisaldusi põhjaveekogumi nr 7 põhjavees

leidub ka Erra ja Kohtla jõe ümbruses, kuid sealne vesi on ka orgaaniliste tööstusjäätidega (nt PAH, naftasaadused, benseen) reostunud või ohustatud ning joogiveallikana väga küsitav. Eelmainitud piirkondadele on iseloomulik ka suuremad KHT_{Mn} väärtused (joonised 110 ja 111). Rannikuala ürgorgude piirkondades on raua sisaldused märksa madalamad või on vesi lausa rauavaba, kuid sealset joogivee kvaliteeti võib tõsiselt ohustada reostus põllumajandusest ja maanteetranspordist (Kõrgmaa jt, 2020; Raidla jt, 2023).

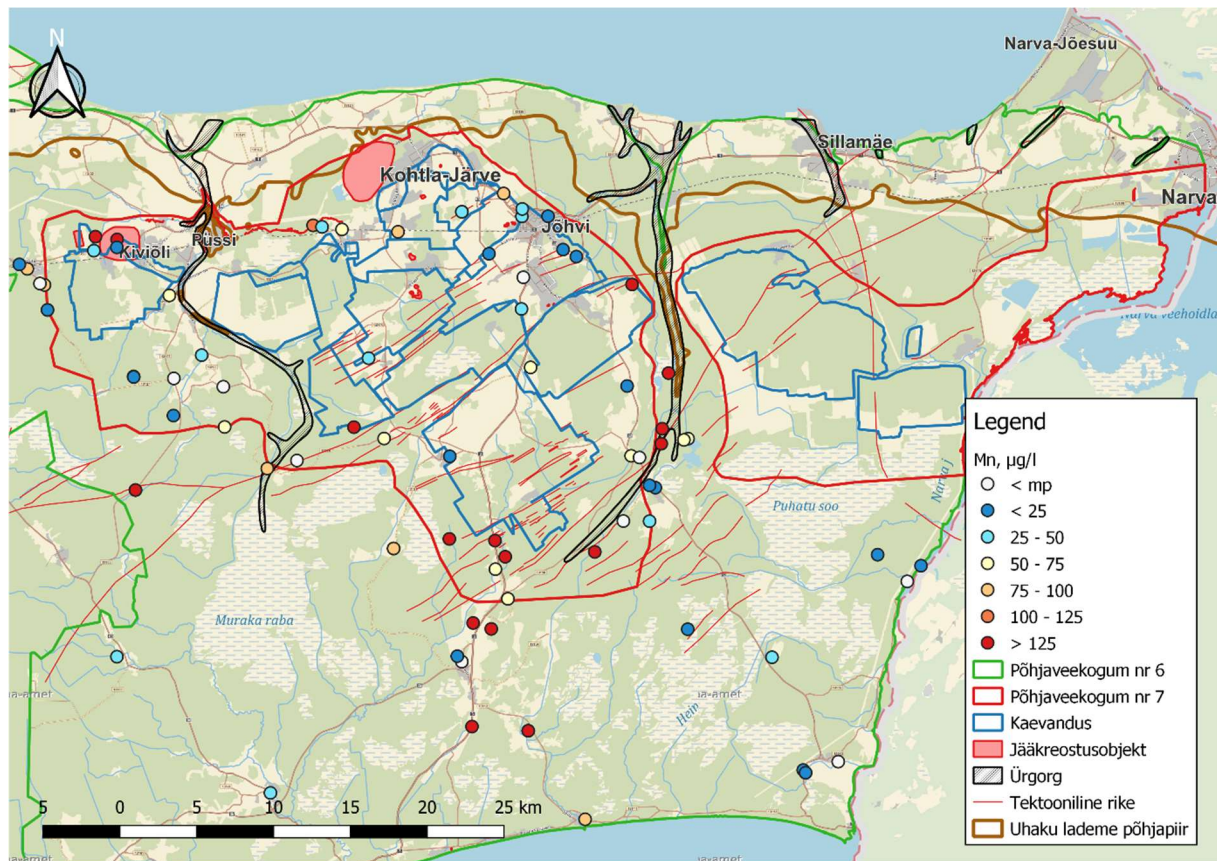
Käesoleva uuringu käigus selgus, et Viivikonna rikke ümbruses ja ka kaugemal lõuna pool võib esineda väga suuri baariumi sisaldusi (>2000 µg/l) nii Lasnamäe-Kunda, Keila-Kukruse kui O-Cm veekihtide põhjavees. Tegemist on sisaldustega, mida WHO (*World Health Organization*) ei pea enam tervisele ohutuks ning soovib vältida (WHO, 2004c). Baariumi toksiline mõju pole üheselt selge, kuid tegemist on kaltsiumi keemilise analoogiga, mis võib kudedes hakata asendama kaltsiumit ning tekitada probleeme tervisele. Kui kaltsiumi sisaldus on joogiveses suur, on baariumi risk tervisele ilmselt madal. Enamasti ongi Eesti põhjavetele omased suured kaltsiumi sisaldused, kuid sügavamates ja aeglase veevahetusega põhjaveekihtides hakkavad domineerima ionvahetusprotsessid, mis võivad kaltsiumi sisaldust vees oluliselt vähendada. Seega võiks paleopõhjavete puhul jälgida baariumi ja kaltsiumi sisalduste vahekorda joogiveses.



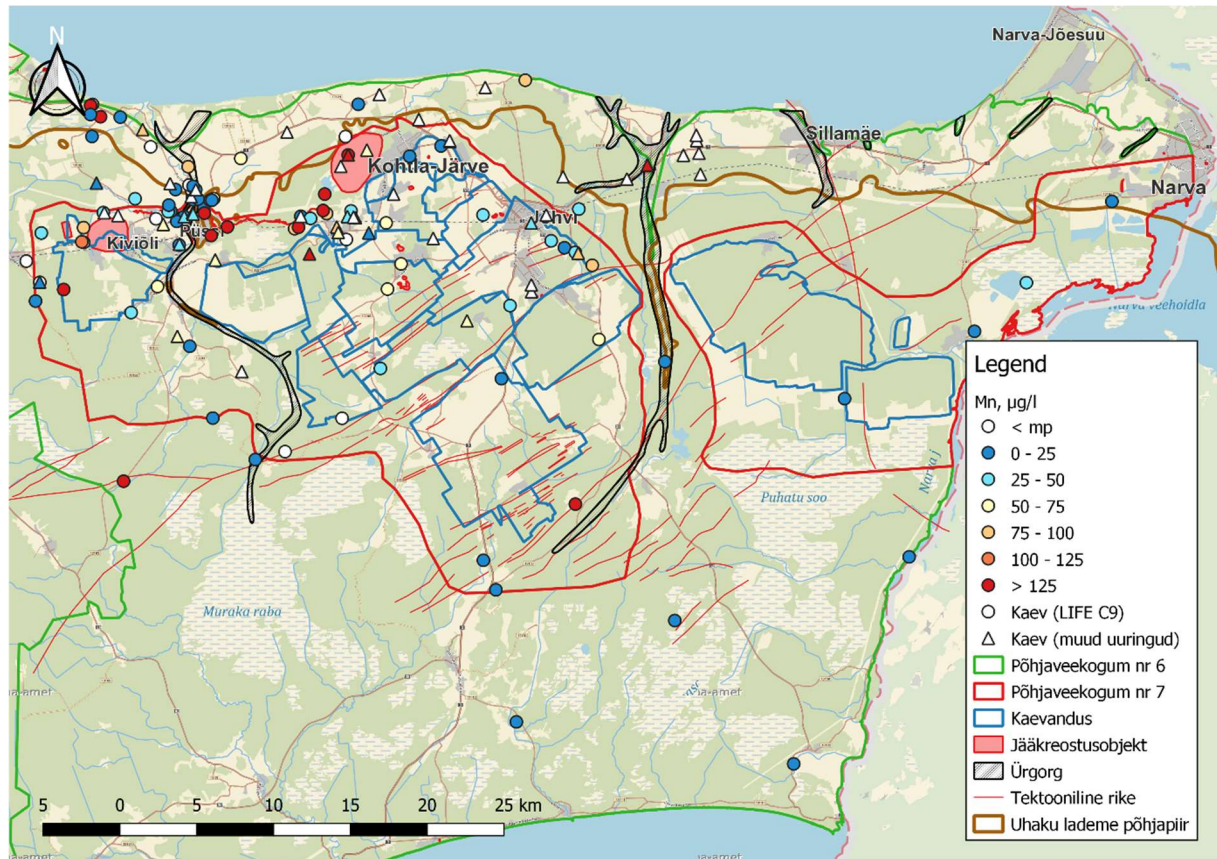
Joonis 106. Raua levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides



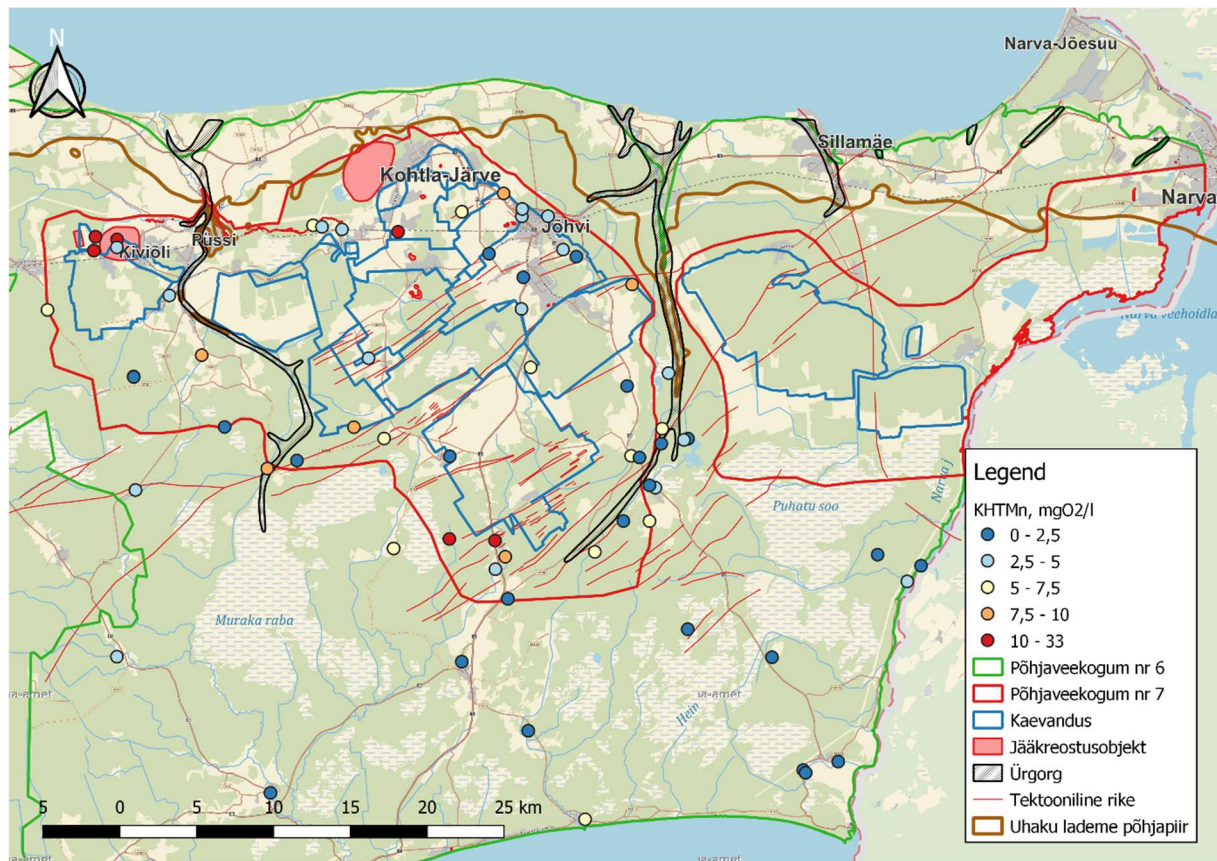
Joonis 107. Rauda levik Lasnamäe-Kunda veekihis



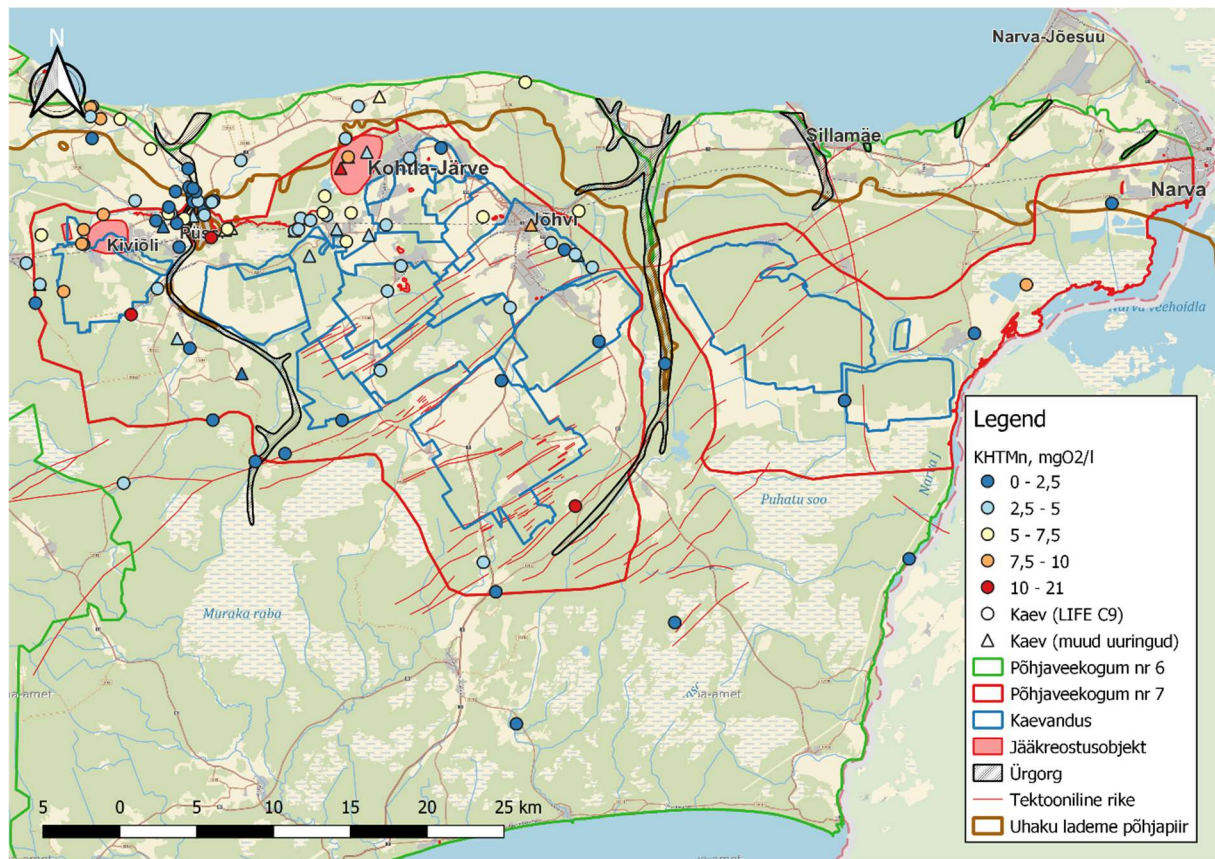
Joonis 108. Mangaani levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukruse veekihtides



Joonis 109. Mangaani levik Lasnamäe-Kunda veekihis



Joonis 110. KHT_{Mn} levik Nabala-Rakvere ja Keila-Kukuruse veekihtides



Joonis 111. KHT_{Mn} levik Lasnamäe-Kunda veekihis

Kokkuvõtvalt võib nentida, et joogiveeks kõlbulikku põhjavett põhjaveekogumis nr 7 leidub, kuid pigem üksikmajapidamiste vajaduste rahuldamiseks. Kuid ka sel juhul peaks arvestama piirkondlike hüdroteoloogiliste ja -geokeemiliste eripäradega. Näiteks eeldatava põhjavee suure rauasisalduse puhul võiks elamutele ehitada paralleelsüsteemid nii joogivee kui tarbevee tarvis ning puhastada vaid joogiveeks vajalikku vett. Suuremahulisel põhjavee ammutamisel tuleks arvestada vigastatud põhjaveepidemete ja puurkaevudega, mis võivad põhjustada prognoosimatuid muutusi väljapumbatava vee keemilises koostises.

Alternatiivina puurkaevudele võiks olmevee vajaduste rahuldamiseks kasutusele võtta magevee reservuaare. Ida-Virumaal puuduvad selleks sobilikud suured looduslikud pinnaveekogud, kuid on hulk tehislikke pinnavee ja maa-aluseid reservuaare endiste kaevanduste (nt Kiviõli, Kohtla) ja karjääride (nt Aidu) näol. Joogivee nõuetele ei vasta sealsete vete SO₄²⁻ ja raua sisaldused, kuid nende ionide eemaldamine veest ei ole tehnoloogiliselt väga keeruline. Olulisemaks probleemiks on orgaaniline reostus, mille ilmingute või laiem levik aktiivse kaevandustegevuse tingimustes on raskelt prognoositav.

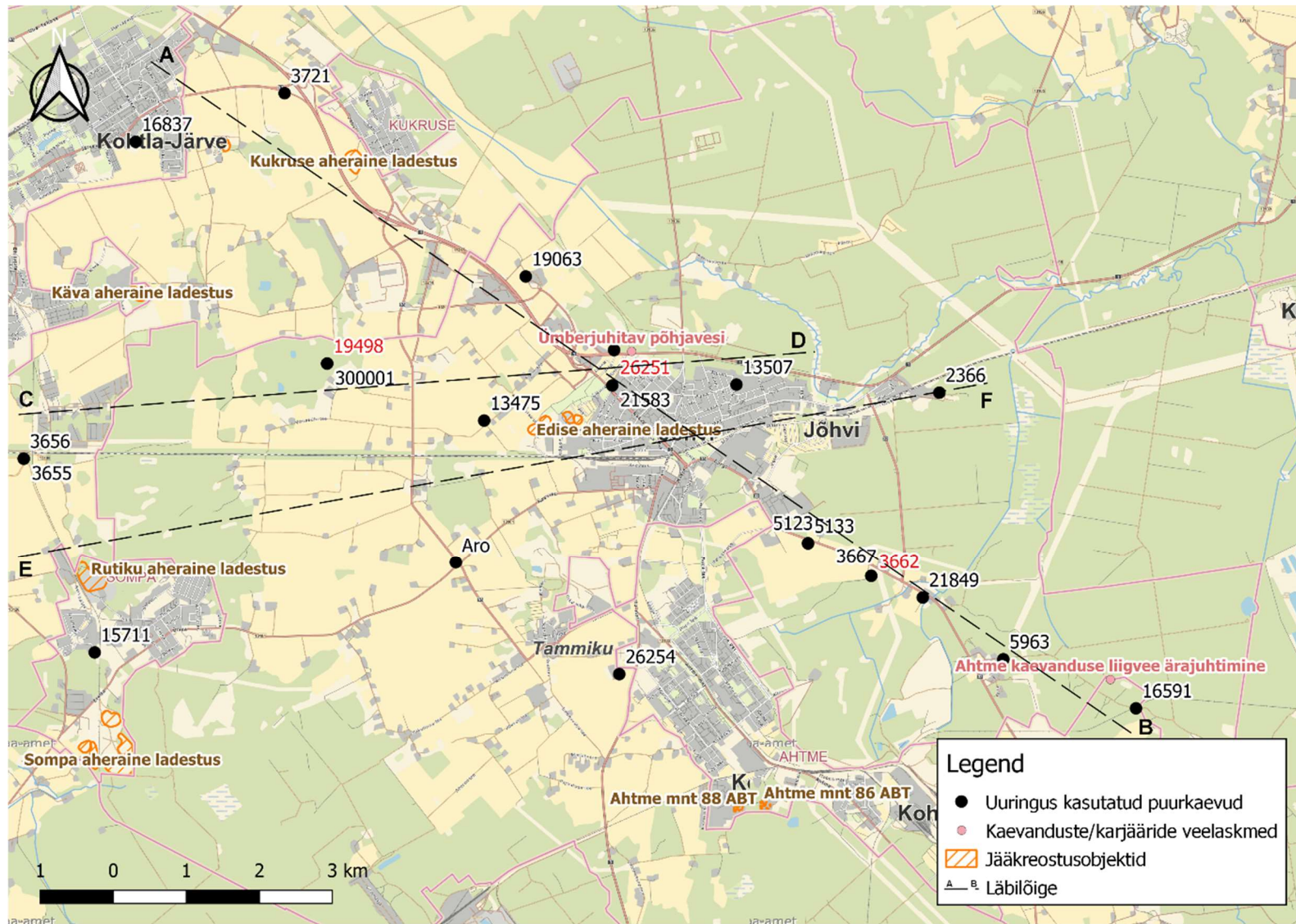
Hiljutised uuringud on näidanud, et Vasavere veehaarde põhjapoolne osa saab märkimisväärse osa oma veest Pannjärve karjäärist (Karro jt, 2021), mille vee KHT_{Mn} ei vasta joogivee piirsaldusele (Pannjärve karjääri omaseire), kuid veehaardest võetud proovide KHT_{Mn} väärtused jäid väga madalateks. Veehaaret ja karjääri lahutav 100 m liivabarjäär võib toimida loodusliku filtrina, mis eemaldab efektiivselt orgaanilise reostuse. Analoogseid süsteeme kasutakse ka näiteks selliste linnade nagu Budapesti ja Vilniuse veevarustuses. Sarnase kunstliku liivafiltri võiks rajada ka mõnda karjääri (Sirgala, Aidu) või madalamasse (põhjapoolsemasse) endisesse allmaakaevandusse. Joogiveeks sobiliku veereservuaari loomine (asukoha valik, põhjalik keemiline ülevaade, jm) vajaks täiendavaid arutelusid ja uuringuid. Lisaks peitub kaevandatud alade põhjavees oluline soojus-energeetiline ressurss (Kont, 2023), mida saaks rakendada näiteks põllumajanduslikes kasvuhoonetes. Üleujutatud kaevanduste endistesse tuulutussahtidesse oleks võimalik paigaldada maasoojuskontuurid ning vajaliku kastmisvee väljapumpamisel kaevanduskäikudest, aktiveeritaks ka vee liikumine (soojusvoog) kontuuride ümber. Kogutud soojuse saaks suunata kasvuhoonete kütmisele.

4.8 Probleemsete seirekaevude analüüs

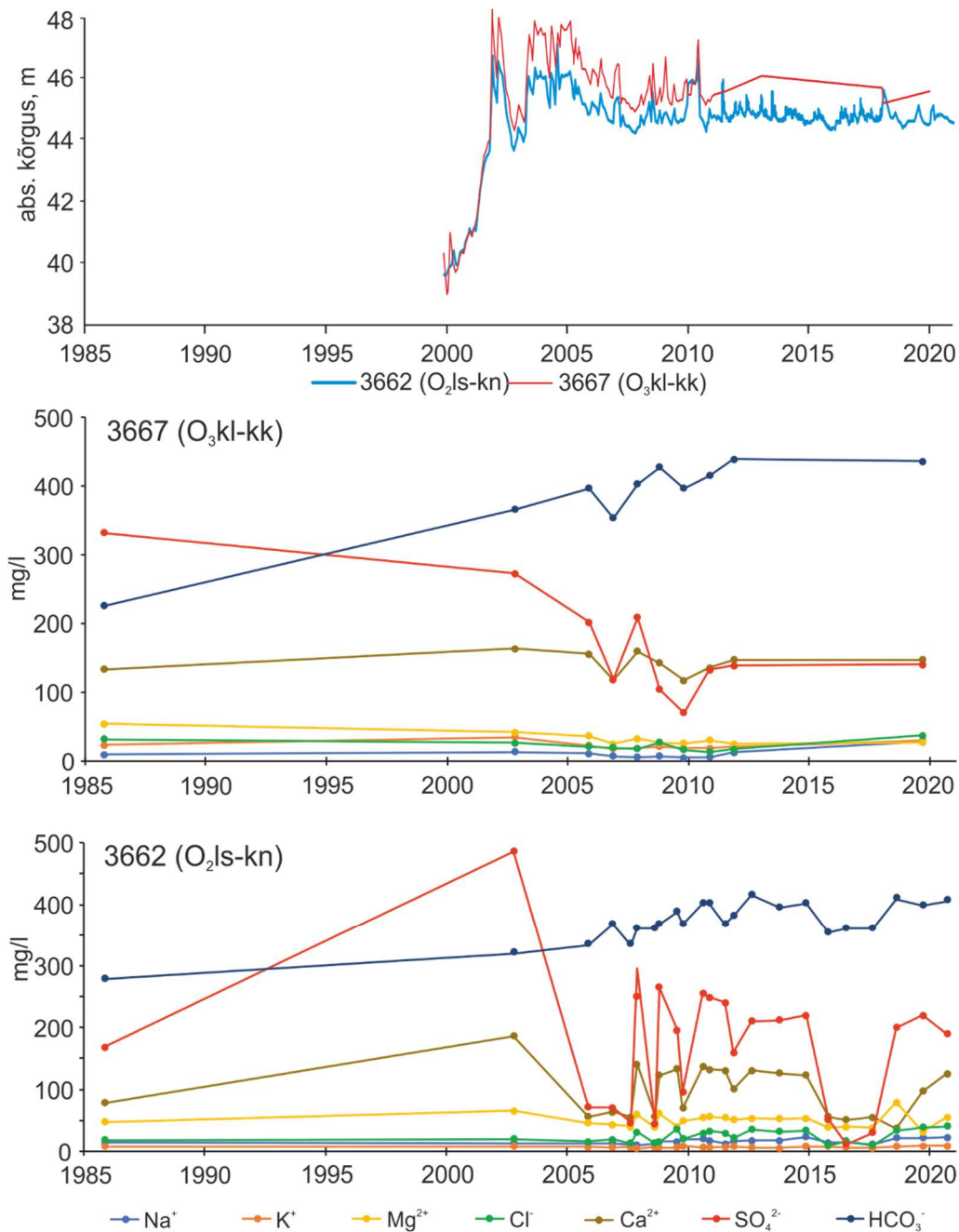
4.8.1 Seirekaev nr 3662

Seirekaevu nr 3662 (O_2 Is-kn veekiht) uuringu põhjuseks oli 2014. aasta põhjaveekogumite seisundi hinnang, kus toodi välja, et aastatel 2007 – 2013 oli seirekaevu vees täheldatav oluline sulfaadi kasvusuundumus (Türk, 2014). Marandi jt (2020) seisundihinnangus olulist sulfaadi kasvusuundumust seirekaevus nr 3662 ei tuvastatud ning sulfaadi sisaldus jäi alla läviväärtuse (250 mg/l). Käesoleva uuringu eesmärgiks oli välja selgitada, kas suuremad sulfaadi sisaldused on omased ainult seirekaevule nr 3662 või on tegemist muutustega laiemal alal ning mis on selle põhjuseks. Samuti hinnati seirekaevu tehnilist seisundit ning sobivust põhjavee seirekaevuks.

Seirekaev nr 3662 on rajatud 1984. aastal ning asub altkaevandatud alal, üksikmajapidamise hooviala piiril lambaaedikus. Seirekaevust 130 m põhja poole jääb Jõhvi-Kose maantee. Seirekaevuga nr 3662 samasse seirekaevude gruppi jääb Keila-Kukuruse veekihti avav puurkaev nr 3667 (joonis 112), mille avatud osa lõpp praktiliselt kattub seirekaevu nr 3662 avatud osa algusega luues sellega võimaluse kaevudevahelisele hüdrodünaamilisele seosele. Seda kinnitavad ka kaevude veetasemete muutused, mis on väga sarnased (joonis 113).



Joonis 112. Seirekaevude nr 3662, 19498 ja 26251 uuringus kasutatud puurkaevude asukohad. Punane kaevu number tähistab puurkaevu, mille sulfaadi sisaldusi tuli uurida.



Joonis 113. Põhjaveetaseme ja vee keemilise koostise muutused seirekaevudes nr 3662 ja 3667

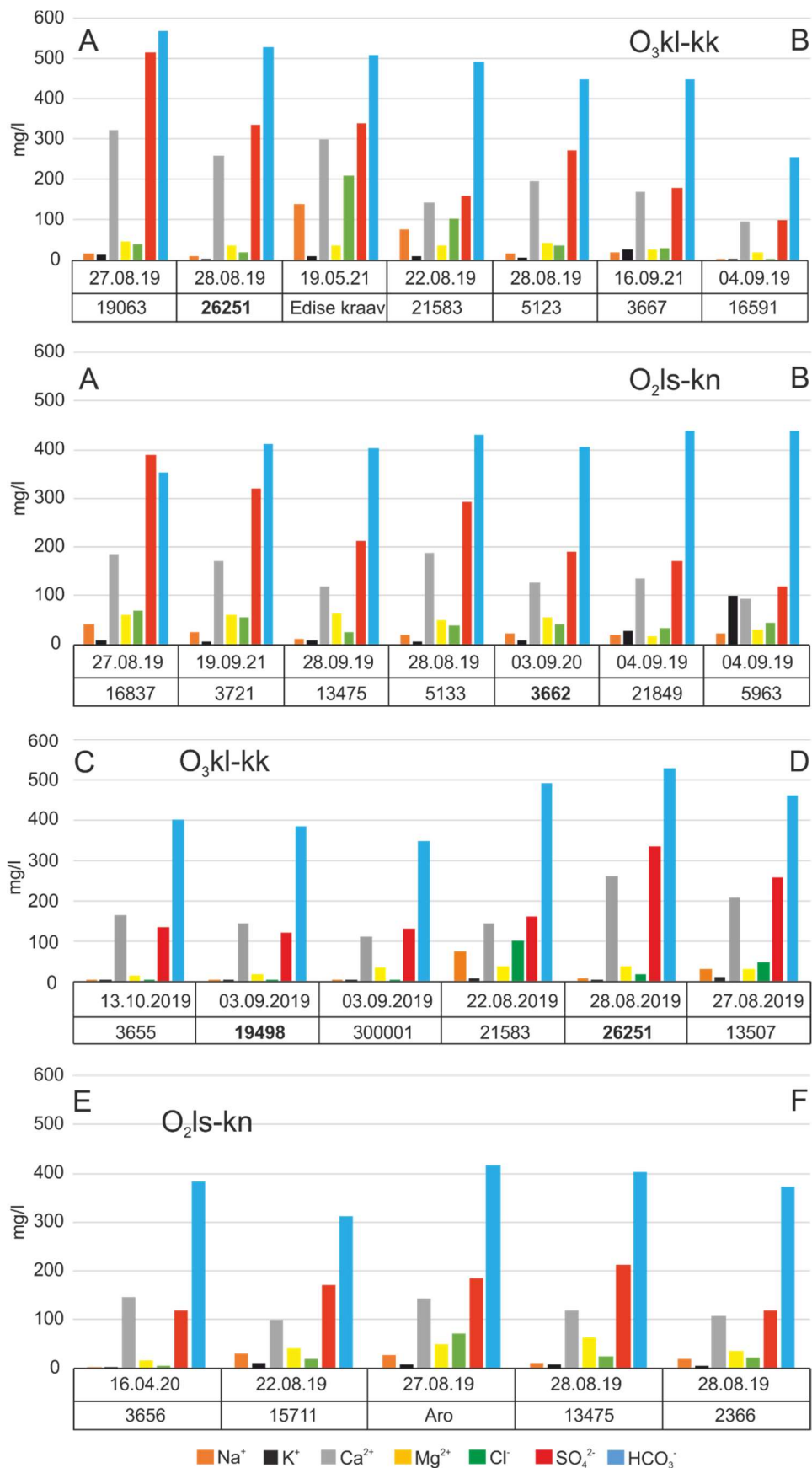
Aastatel 2017 ja 2020 seirekaevus nr 3662 läbi viidud geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused on esitatud lisades 2 ja 3. Seirekaevu puurimisaegne sügavus on 49,7 meetrit, mis käesoleva uuringu ajaks on vähenenud 0,9 m võrra. Geofüüsikaliste sondidega saadi puurkaevu sügavuseks 48,8 m ja kaevu kallakusnurgaks $\approx 1^\circ$.

Kavernomeetriliste mõõtmistega tuvastati sügavusvahemikus 1,3 – 20,2 m manteltorude sisemised diameetrid ja torude ühenduskohad (lisa 2). Manteltoru, keskmise sisediameetriga 99,07 mm (minimaalne 96,71 mm ja maksimaalne 99,83 mm) ulatub 0,77 m üle maapinna ning kuni 20,2 m sügavusele. Seirekaevu avatud osa jääb sügavusvahemikku 20,2 – 48,8 m ning sisemine diameeter on

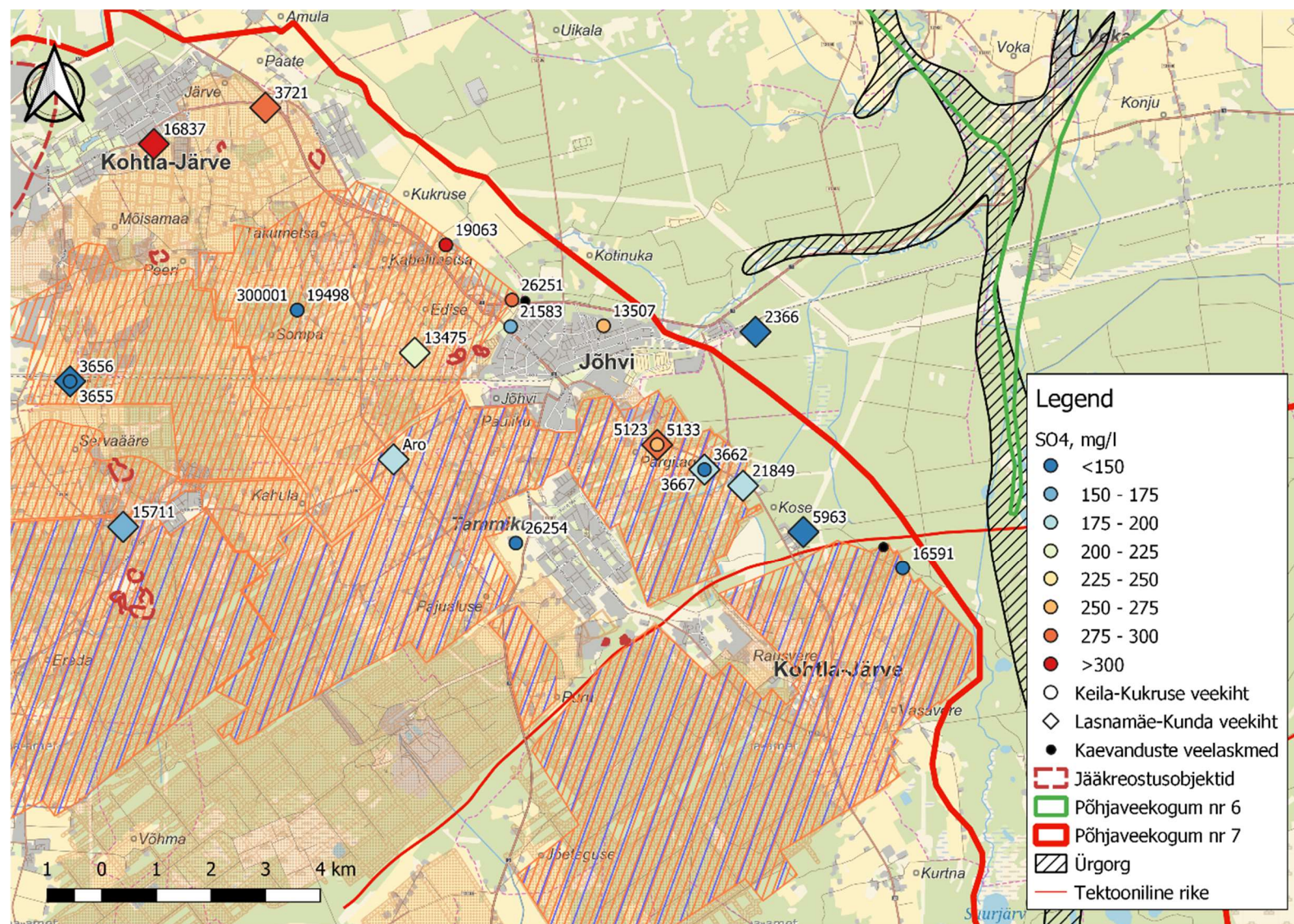
keskmiselt 97,98 mm (minimaalne 95,95 mm ja maksimaalne 104,81 mm). Puurkaevu nr 3662 avatud osas on mitu suurema horisontaalse lõhelisusega (mööda lubjakivi kihipindu) vööndit, sügavustel 20,2 – 28,0 m, 36,5 – 40,8 m, 45,5 – 46,0 m ja 47,0 – 47,9 m. Põhiline veevool puurkaevu toimub sügavusvahemikus 20,2 – 39,0 m, mida kinnitavad dünaamilises režiimis (pumbates) tehtud voolukiiruse mõõtmised ja akustilise kaameraga kindlaks tehtud lõhelised kohad puurkaevus (lisad 2 ja 3). Optilise kaameraga nähtavaid kahjustusi (auke, lekke kohti) seirekaevu nr 3662 mantelorus ei tuvastatud, kuigi akustilised uuringud viitavad, et vahemikus 13 – 15 m on mantelтору väga korrodeerunud (vt lisa 3; heledam värvus markeerib siledat ja tumedam ebaühtlast, korrodeerunud pinda). Ka lisa 3 esitatud näiva metalli kulu graafik näitab, et metallтору seinapaksus on vahemikus 13 – 15 m vähenenud enam kui poole võrra. Seismoakustilise sondeerimisega tuvastati, et mantelтору tagune tsementatsioon on korras. Geofüüsikalistele mõõtmistulemustele toetudes võib hinnata seirekaevu nr 3662 tehnilise seisundi heaks ja puurkaev sobib põhjavee seireks.

Sulfaadirikas vesi levib piirkonnas peamiselt veega täitunud kaevanduskäikudes, kus on toimunud (või toimumas püriidi) oksüdatsioon. Sulfaadi ja teiste ionide sisaldused puurkaevu nr 3667 vees on langenud koos veetaseme tõusuga, mis ilmselt peegeldab intensiivsemate infiltrerumise perioodide (varakevad, hilissügis) lahjendavat efekti Keila-Kukruse veekihi. Seirekaevu nr 3662 veetase SO_4^{2-} sisaldusega nii selget seost ei oma (joonis 113). Samas on sulfaadi sisaldus seirekaevu nr 3662 vees väga muutlik (11,9 – 295,0 mg/l), sõltudes lasuva Keila-Kukruse veekihi SO_4^{2-} sisaldusest või ka proovi-võtueelse pumpamise intensiivsusest. Kui puurkaevu nr 3667 proovieelsel pumpamisel aktiveeritakse ka maapinnalähedane madalama SO_4^{2-} sisaldusega põhjavesi, siis seirekaevu nr 3662 puhul pigem kaevanduskäikude ja stekkide sulfaadirikas vesi. Intensiivsemal pumpamisel võibki viimaste keemiline koostis veeproovis domineerida kuna Lasnamäe-Kunda veekihi on märksa halvem veejuhtivus.

SO_4^{2-} sisalduse muutustega seirekaevus nr 3662 on kaasnenud analoogsed muutused ka Ca^{2+} sisaldustes. Selline kaasnevus on tavapärane püriitmineraalide oksüdeerumise käigus vabanenud prootonite neutraliseerimisele karbonaatkivimite lahustumisel (võrrandid 9, 10, 13 ja 14). Samas, karbonaatkivimite lahustumisega peaks kaasnema ka HCO_3^- sisalduste kasv, kuid mõlemas seirekaevus jälgib Ca^{2+} sisaldus pigem SO_4^{2-} kui HCO_3^- sisalduse muutusi, kui ei ole just toimunud lahjendumist värske veega (joonis 113). Põhjus ei ole üheselt selge, kuid võimalik, et seirekaevu nr 3662 SO_4^{2-} sisaldust pole mõjutanud ainuüksi püriidi oksüdeerumine vaid ka kipsi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) või anhüdrüidi (CaSO_4) lahustumine. Kaevanduskäikudes võib olla toimunud anhüdrüidi või kipsi settimine, mis nüüd lahustub ja kandub ümbruskonda SO_4^{2-} ja Ca^{2+} rikka veena (võrrand 15). Üks kipsistumise kolle võib asuda puurkaevude nr 5123 ja 5133 lähistel, sest seal on lähim lokaalne SO_4^{2-} maksimum ning ka seal ei kaasne SO_4^{2-} sisalduste tõusuga HCO_3^- sisalduste suurenemist (joonised 114 ja 115).



Joonis 114. Seirekaevude nr 3662, 19498 ja 26251 ning lähiümbruse Keila-Kukruse ja Lasnamäe-Kunda veekihte avavate puurkaevude vee Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- ja SO_4^{2-} sisaldused. Lõigete asukohad on joonisel 112.



Joonis 115. Sulfaadi sisaldused põhjaveekogumi nr 7 seirekaevude nr 3662, 19498 ja 26251 lähikonnas. Oranži ja sinise viirutusega on tähistatud altkaevandatud alad.

Seirekaevu nr 3662 vee keemiline koostis on tugevalt mõjutatud kaevandustegevusest ja sesoonsetest muutustest, mis on täheldatavad ka teistes altkaevandatud alal paiknevates Jõhvi linna ümbruskonna puurkaevudes (joonised 114 ja 115). Seirekaevu nr 3662 tehniline seisund on hea, kuid puurkaevu enda ja naaberkaevu avatud osade lähedasel tasapinnal paiknemine muudavad seirekaevu nr 3662 kasutamise põhjavee seires küsitavaks. Soovitame jätkata veetaseme ja keemilist seiret puurkaevus nr 3662 ning puurkaevu nr 3667 põhja vähemalt 3 m ulatuses tamponida. Veetasemeseiresse peaks kaasama ka kõrvaloleva puurkaevu nr 3667, et võrrelda seirekaevude veetasemete muutuseid ja veekihtide hüdrodünaamilist isoleeritust. Tamponimine ei pruugi olukorda paranada, kui kohalikud kaevanduse kuivendusstrekid ulatuvad allapoole seirekaevu nr 3662 avatud osa algust.

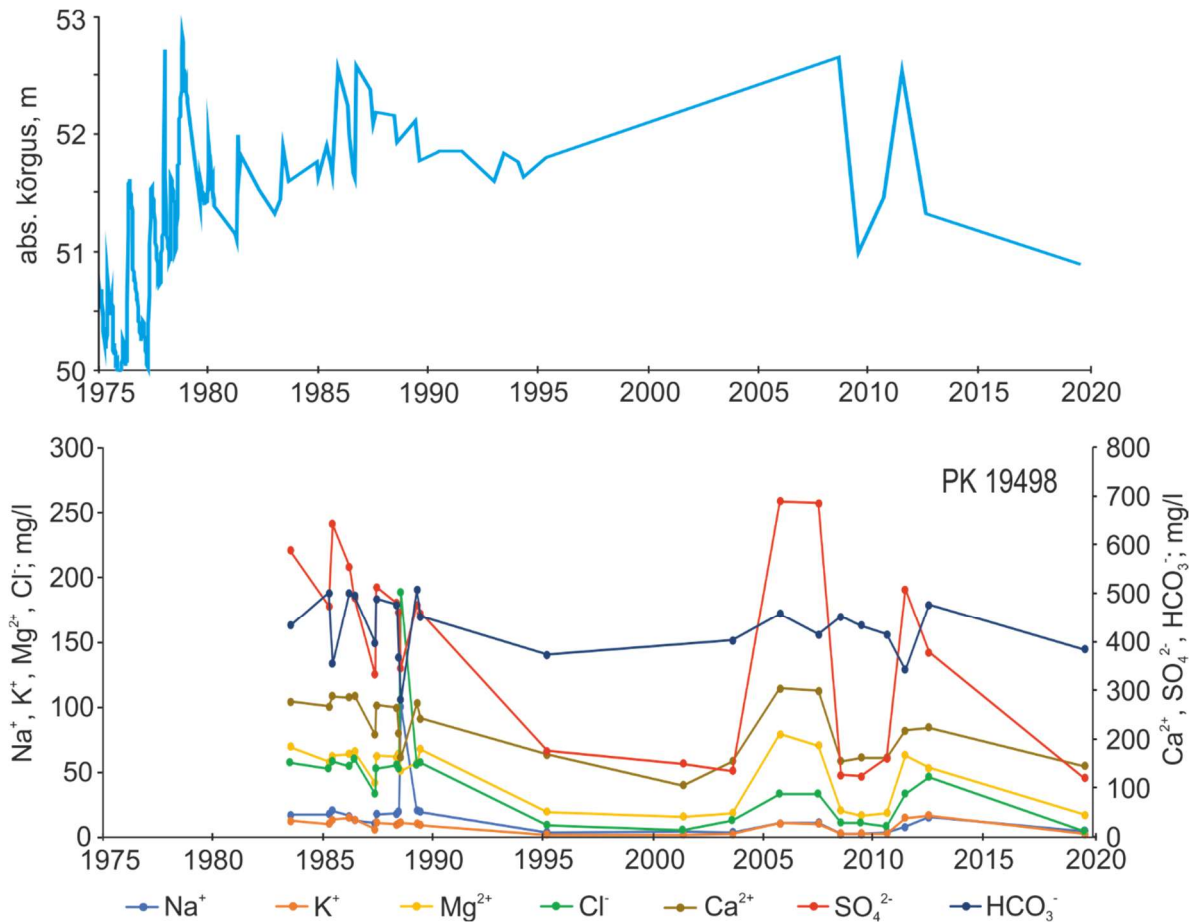
4.8.2 Seirekaev nr 19498

Seirekaev nr 19498 on rajatud 1974. aastal. Alates 2014. a ei kuulu seirekaev enam riikliku põhjavee keemilise seire kaevude hulka. Seirekaevu uuringu põhjuseks on aastatel 2007 – 2013 täheldatud sulfaadi kasvusuundumus seirekaevu vees (Türk, 2014). Käesoleva uuringu eesmärgiks oli välja selgitada, kas sulfaadi sisalduse kasvusuundumus seirekaevu nr 19498 (O_3kl -kk) vees on omane ainult seirekaevule või on tegemist muutustega laiemal alal ning mis on selle põhjuseks. Samuti hinnati seirekaevu tehnilist seisundit ning sobivust põhjavee seirekaevuks.

Seirekaev nr 19498 asub metsasel, altkaevandatud alal, eemal elamutest ja muust inimtegevusest. Seirekaev asub šurfis, mille tehniline seisund on halb (kaevu suue on allpool maapinda, tasane šurfi põhjaga). Seirekaevu kõrval paikneb, analoogse konstruktsiooniga kaev (käesolevas aruandes kui puurkaev nr 300001; joonis 112). Välitööde käigus (03.09.2019) mõõdeti seirekaevu nr 19498 sügavuseks 26,2 m maapinnast ja veetasemeks 19,6 m maapinnast (absoluutkõrgus – 50,9 m). Seirekaevu puurimisaegne sügavus oli 28,0 m.

Joonisel 116 esitatud seirekaevu andmestikus on näha, et SO_4^{2-} sisaldus vees on muutlik, jäädes vahemikku 120,0 – 689,1 mg/l. Kuigi kunagises seirekaevus nr 19498 on täheldatud väga suuri SO_4^{2-} sisaldusi, siis käesoleva uuringu raames seirekaevust võetud veeproovis oli SO_4^{2-} sisaldus väiksem kui teistes Jõhvi linna ümbruskonna puurkaevudes (joonised 112, 114 ja 115). Seirekaevu kõrval asuvast kaevust nr 300001 võetud vee keemiline analüüs ei erinenud märgatavalt seirekaevu nr 19498 vee analüüsist (joonis 114), kuid puudus seirekaevu nr 19498 veele iseloomulik ebameeldiv lõhn ja hägusus. Seirekaevu šurfi põrand on lagunened ning suurveeagsetel vetel on võimalus vabalt voolata kaevu, põhjustades enamiku lahustunud ionide üheaegset lahjendumist (joonis 116). Ilmselt kaasneb

vee sissevooluga ka oluline pinnasest pärineva orgaanilise ainese sissekanne seirekaevu nr 19498, mis hakkab hiljem lagunema andes veele iseloomuliku lõhna ja värvi. Analoogne probleem puudus puurkaevul nr 300001, kus šurf on heas tehnilise seisundis ning välistab orgaanikarikka vee sattumise puurkaevu.

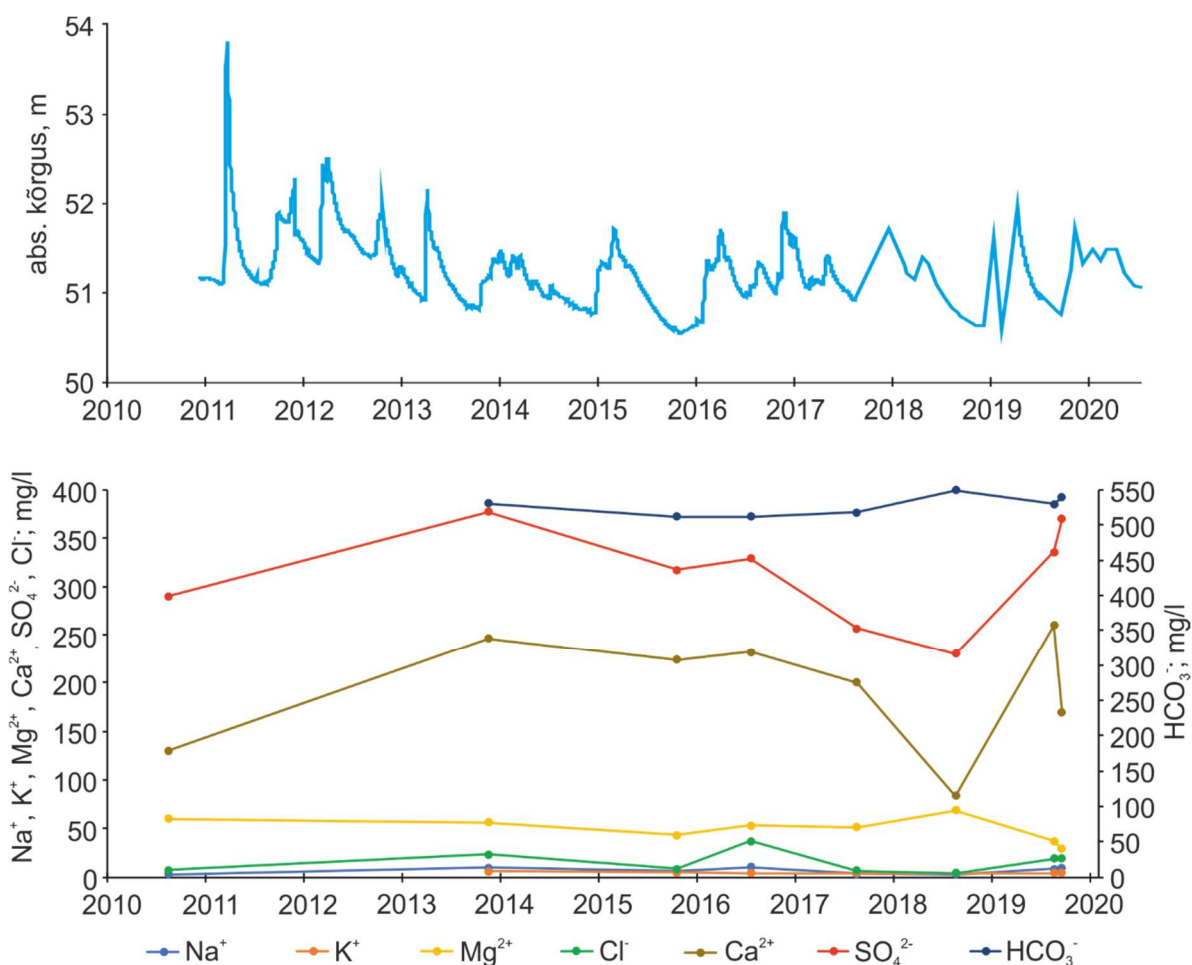


Joonis 116. Põhjaveetaseme ja vee keemilise koostise muutused seirekaevus nr 19498

Seirekaevu nr 19498 vee suured SO_4^{2-} sisaldused (>200 mg/l) on iseloomulikud altkaevandatud aladega piirkonnale, mida mõjutab omakorda pinnasevete valgumine kaevu läbi katkise šurfi. Tulenevalt seirekaevu konstruktsioonist (läbimõõt ≈ 1 m) ei olnud võimalik kaevus teostada geofüüsikalisi mõõtmisi. Visuaalse vaatluse põhjal võib kinnitada, et seirekaevu nr 19498 šurf on halvas tehnilises seisundis ning kaev ei ole sobilik keemiliseks seireks. Kuigi seirekaevu nr 19498 vahetus naabruses asuva kaevu nr 300001 tehniline seisund on märksa parem, ei soovita kummaski kaevus läbi viia keemilist seiret, kuna mõlemal kaevul on ebatüüpiline konstruktsioon. Tulenevalt kaevude nr 19498 ja 300001 mahust on ebamõistlik rakendada tavapärasest kaevu läbipumpamise meetodikat ning käesoleva uuringu aegsed proovid on võetud kaevu lastud koguriga. Seega peegeldavad keemilised proovid pigem olukorda kaevu torus kui ümbritsevas veekihis. Veetasemesireks oleksid kaevud sobivad.

4.8.3 Seirekaev nr 26251

Seirekaevu nr 26251 (O₃kl-kk) uuringu põhjuseks on suur SO₄²⁻ sisaldus, mis riikliku seire andmestiku põhjal jääb vahemikku 230,0 – 377,3 mg/l (joonis 117). Marandi jt (2020) seisundihinnangus on välja toodud, et seirekaevu nr 26251 sulfaadi sisaldus ületab läviväärtust (250 mg/l), kuid kasvutrendi ei tuvastatud. Käesoleva uuringu eesmärgiks oli välja selgitada, kas suured sulfaadi sisaldused puurkaevus nr 26251 on omased ainult seirekaevule või on tegemist muutustega laiemal alal ning mis on selle põhjuseks. Samuti hinnati seirekaevu tehnilist seisundit ning sobivust põhjavee seirekaevuks.



Joonis 117. Põhjaveetaseme ja vee keemilise koostise muutused seirekaevus nr 26251

Seirekaev nr 26251 on rajatud 2010. aastal Jõhvi linna ja Edise küla piirialale. Seirekaev paikneb Tallinn-Narva manateest 50 m põhja pool, teetasapinnast ≈2 m madalamal. Seirekaev piirneb suletud kaevandusega (Kaevandus nr 2) ning kaevu avatud osa algus (≈5 m maapinnast) kattub kaevanduse lae tasapinnaga. Kaevust 260 m ida poole jääb isevoolse kaevandusvee väljalask (joonised 33, 112 ja 115).

Aastatel 2017 ja 2020 seirekaevus nr 26251 tehtud geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused on esitatud lisas 4. Seirekaevu puurimisaegne sügavus oli 25,0 meetrit, mis on käesoleva uuringu ajaks vähenenud

2,45 m võrra. Geofüüsikaliste sondidega tuvastati seirekaevu sügavuseks 22,55 m ja kaevu kallakusnurk on $<0,5^\circ$. Kavernomeetrilised mõõtmised näitasid, et manteloru keskmise sisediameetriga 112,81 mm (minimaalne 112,72 mm ja maksimaalne 112,89 mm) ulatub 0,95 m üle maapinna ning kuni 4,2 m sügavusele. Seirekaevu avatud osa (4,2 – 22,55 m) sisemine diameeter on keskmiselt 129,53 mm (minimaalne 124,47 mm ja maksimaalne 231,44 mm). Avatud osa on ülevalpool lõhelisem ning sealt saab toimuda peamine veevool kaevu. Suuremad lõhed tuvastati sügavustel 7,5 m (lõhe ulatus 231,44 mm), 9,8 m ja 10,9 m. Optilise kaameraga vigastusi ega lekke kohti mantelorus ei tuvastatud. Seismoakustilisi mõõtmisi torutaguse tsementatsiooni hindamiseks teha ei saanud, kuna mõõtmisteks on vajalik vee olemasolu puurkaevu manteldatud osas, seirekaevus oli veetase aga 1,68 m mantelorus sügavamal. Geofüüsikalistele mõõtmistulemustele toetudes võib järeldada, et seirekaevu nr 26251 tehniline seisund on hea ja kaev on sobilik põhjavee seireks.

Seirekaev nr 26251 saab oma vee maapinnalähedasest põhjaveest, mis kajastub ka seirekaevu veetaeseme sesoonses muutuses (joonis 117). Seega on üheks sulfaadi allikaks seirekaevu vees püriidi oksüdatsioon, mis tänu maapinna suurele lõhelisusele on piirkonnas intensiivne. Siiski on seirekaevu SO_4^{2-} sisaldused liiga suured, et tuleneda üksnes maapinnalähedasest püriidi oksüdatsioonist ning on pigem omased kaevanduskäikudes levivatele vetele (Tamm ja Teinemaa, 2020). Ilmselt ongi seirekaevu suure SO_4^{2-} sisalduse kujunemise põhjuseks seirekaevu paiknemine suletud kaevanduse servas. Käesoleva uuringu käigus seirekaevust nr 26251 ja eespool nimetatud iseoolse kaevandusvee väljalasu juurest, Edise kraavist võetud veeproovide SO_4^{2-} sisaldused ongi praktiliselt samad (vastavalt 336 mg/l ja 340 mg/l). Samas näitavad keemilised analüüsid suurt erinevust Na^+ ja Cl^- sisaldustes (joonis 114). Põhjuseks võib olla erinev proovivõtu aeg – seirekaevust suvelõpul ja väljalasu juurest hiliskevadel kui maanteelt pärinevad lumetõrjevahendite jäägid võisid veeproovi anda omapoolse keemilise signaali. Ka Jõhvi linnasisestest puurkaevudest on saadud Keila-Kukruse veekihile mitteomaselt suuri Na^+ ja Cl^- sisaldusi (joonised 112 ja 114), peegeldades kaevanduskäikudesse jõudva äravoolukollektorite vee keemilist mõju kohalikule põhjaveele.

Seirekaevu nr 26251 keemiline koostis on mõjutatud inimtegevusest ning suur SO_4^{2-} sisaldus tuleneb intensiivsest püriitmineraali oksüdeerumisest nii pinnases kui kaevuga piirnevates kaevanduskäikudes. Seirekaevu tehniline seisund on hea. Sõltuvalt seire eesmärkidest võib seirekaevus nr 26251 seiret jätkata.

Kokkuvõtvalt võib tõdeda, et põhjavee keemiline koostis Jõhvi linna ümbruskonna Keila-Kukruse ja Lasnamäe-Kunda veekihtide kaevudes on tugevalt mõjutatud inimtegevusest ning suured SO_4^{2-} sisaldused seirekaevudes nr 3662, 19498 ja 26251 on iseloomulikud aldekaevandatud aladega piirkonnale, kus olulist rolli mängib püriitmineraalide lahustumine. SO_4^{2-} sissekanne ja sisalduste

muutused seirekaevudes võivad olla mõjutatud ka proovivõtule eelnenud sademete hulgast ehk lahjendumisest värske põhjaveega. Ka võib sulfaadi sisaldusi vees mõjutada kaevanduskäikudes settinud kipsi ja anhüdriidi lahustumine. Lasnamäe-Kunda veekihi keemiline koostis võib olla mõjutatud ka kaevanduskäikude pörandatesse (Uhaku veepide) rajatud kaevistest (kuivendusstrekid, kogumisbasseinid), mis võivad olla loonud hea hüdrodünaamilise ühenduse Keila-Kukruse ja Lasnamäe-Kunda veekihtide vahel.

4.8.4 Seirekaevud nr 4016 ja 4017

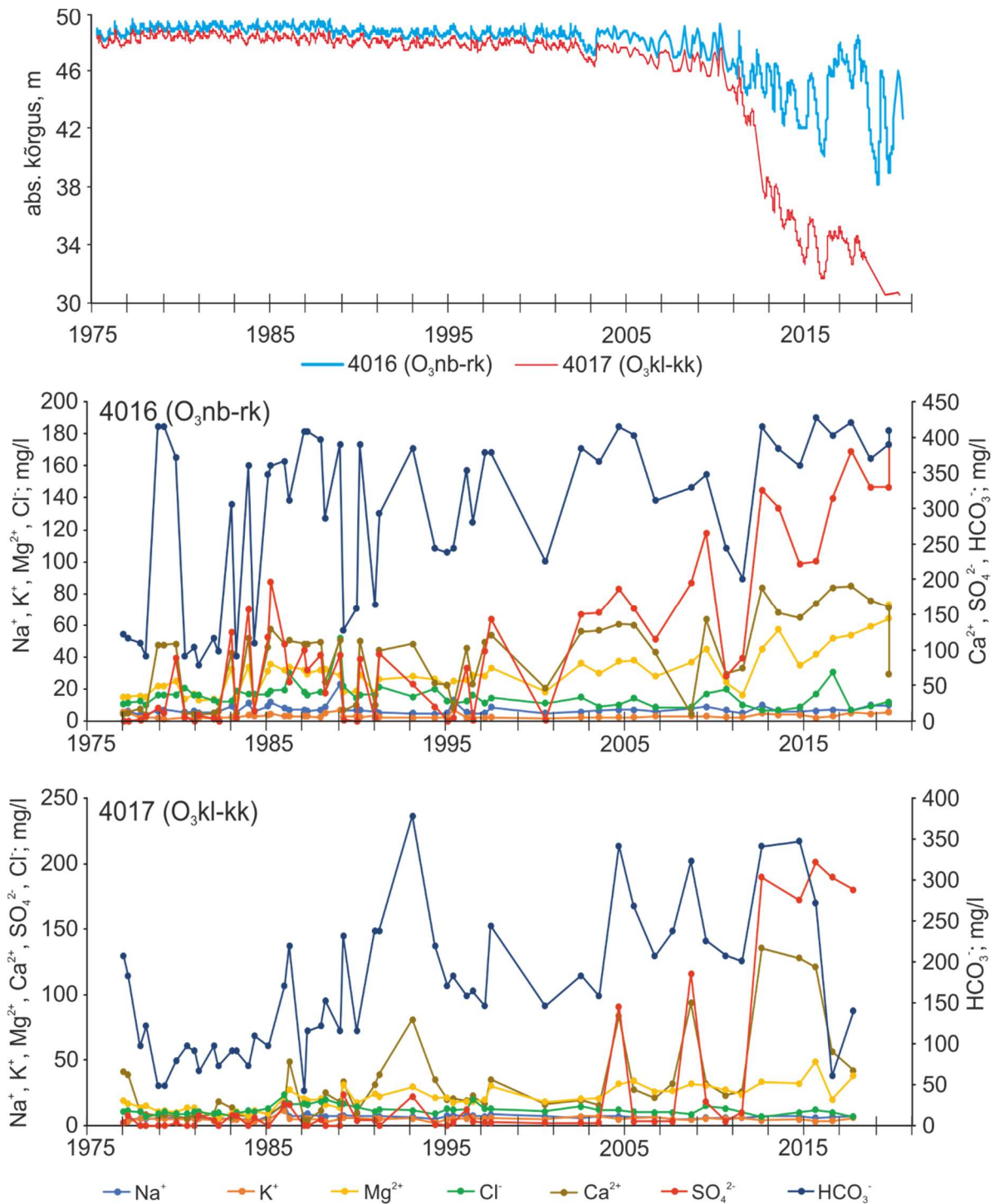
Seirekaevude nr 4016 ja 4017 uuringu põhjuseks oli 2014. aasta põhjaveekogumite seisundi hindamine, milles toodi välja, et aastatel 2007 – 2013 on täheldatav seirekaevude vees oluline sulfaadi kasvusuundumus (Türk, 2014). Marandi jt (2020) seisundihinnangus on välja toodud, et seirekaevu nr 4017 sulfaadi sisaldus jääb alla läviväärtuse (250 mg/l), kuid seirekaevus nr 4016 on läviväärtus ületatud ning esineb SO_4^{2-} sisalduse tõusutrend. Joonisel 118 esitatud seirekaevude andmestikust on näha, et SO_4^{2-} sisaldus vees on alates 2004. a mõlemas seirekaevus märkimisväärselt tõusma hakanud. Seega käesoleva uuringu eesmärgiks oli välja selgitada, kas sulfaadi sisalduste kasvusuundumused seirekaevudes nr 4017 (O₃kl-kk) ja nr 4016 (O₃nb-rk) on omane ainult seirekaevudele või on tegemist muutustega laiemal alal ning mis on selle põhjuseks. Samuti hinnati seirekaevude tehnilist seisundit ning sobivust põhjaveeseireks.

Seirekaevud nr 4016 ja 4017 on rajatud 1975. aastal ning asuvad Rannapungerja jõe kaldal, töötava Estonia kaevanduse kohal (joonised 25 ja 119).

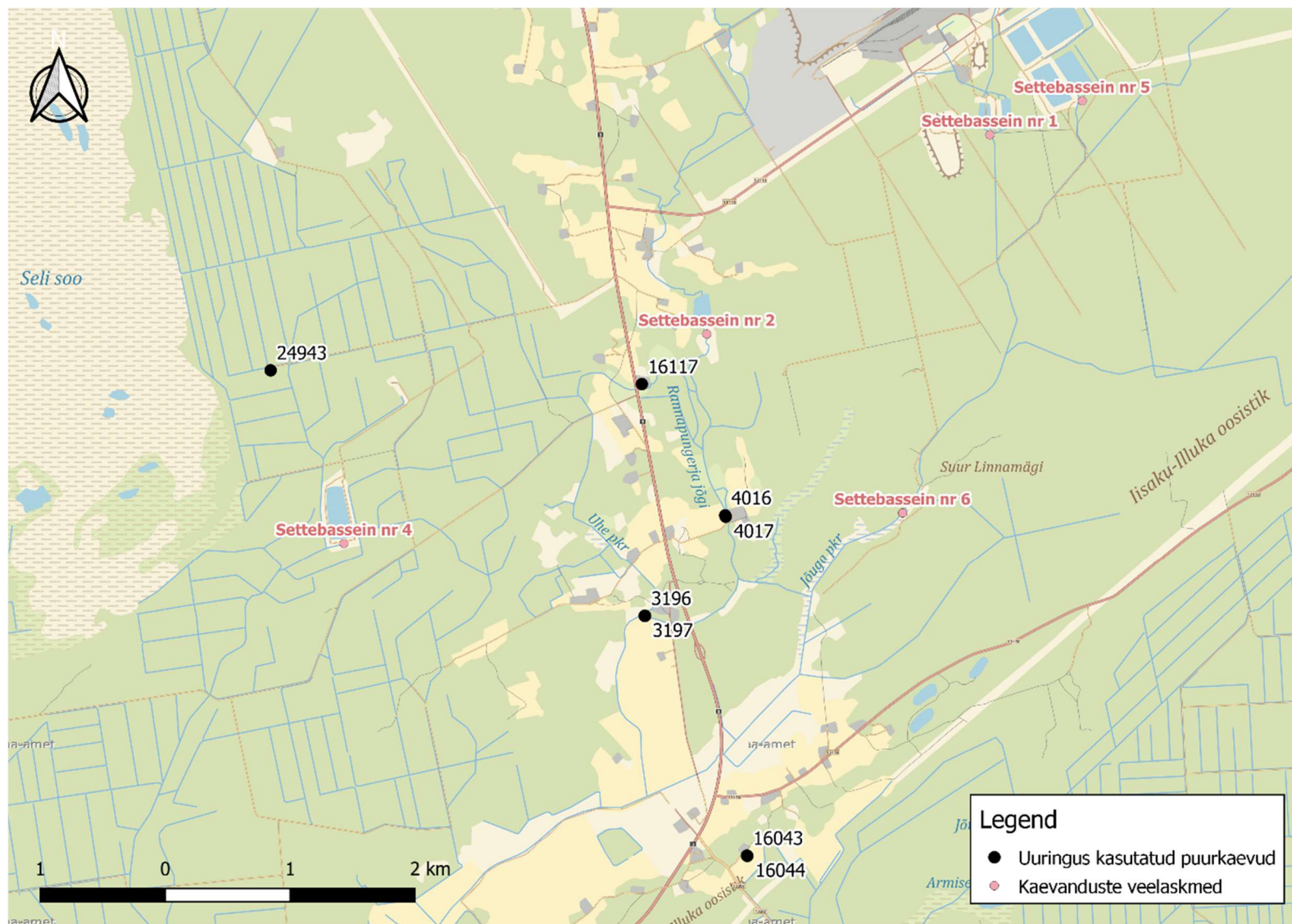
Aastatel 2017 ja 2020 seirekaevudes nr 4016 ja 4017 tehtud geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused on esitatud lisades 5 ja 6. Seirekaevu nr 4016 puurimisaegne sügavus oli 19,3 meetrit, mis on käesoleva uuringu ajaks vähenenud 3,7 m võrra. Geofüüsikaliste sondidega saadi seirekaevu sügavuseks 15,6 m ja kaevu kallakusnurk on <1,5°. Kavernomeetriliste mõõtmistega tuvastati, et seirekaevu nr 4016 manteltoru, keskmise sisediameetriga 98,67 mm (minimaalne 95,52 mm ja maksimaalne 101,27 mm) ulatub 0,83 m üle maapinna ning kuni 6,8 m sügavusele. Seirekaevu avatud osa on sügavusvahemikus 6,8 – 15,6 m ning sisemine diameeter on keskmiselt 108,16 mm (minimaalne 95,10 mm ja maksimaalne 170,69 mm). Puurkaev avab väga lõhelist dolomiiti. Visuaalsel vaatlusel optilise kaameraga vigastusi ega lekke kohti manteltorus ei tuvastatud, kuigi nähtav on tugev manteltoru korrodeerumine. Puurkaevu avatud osas optilise kaameraga mõõtmisi teha ei saanud, kuna umbes 8,2 m sügavusel takistas mõõtmisi kaevus puntrasse ja keerdu läinud veetaseme automaatanduri

tross. Kuna automaatandurit kaevust eemaldada ei õnnestunud jäid tegemata ka akustilise kaamera ning seismoakustilise sondi mõõtmised jm.

Seirekaevu nr 4017 puurimisaegne sügavus oli 56,7 meetrit, mis on käesoleva uuringu ajaks vähenenud 37 m võrra. Geofüüsikaliste sondidega mõõdeti seirekaevu sügavuseks 19,7 m ja kaevu kallakusnurk on <math><1,5^\circ</math>.



Joonis 118. Põhjaveetaseme ja vee keemilise koostise muutused seirekaevudes nr 4016 ja 4017



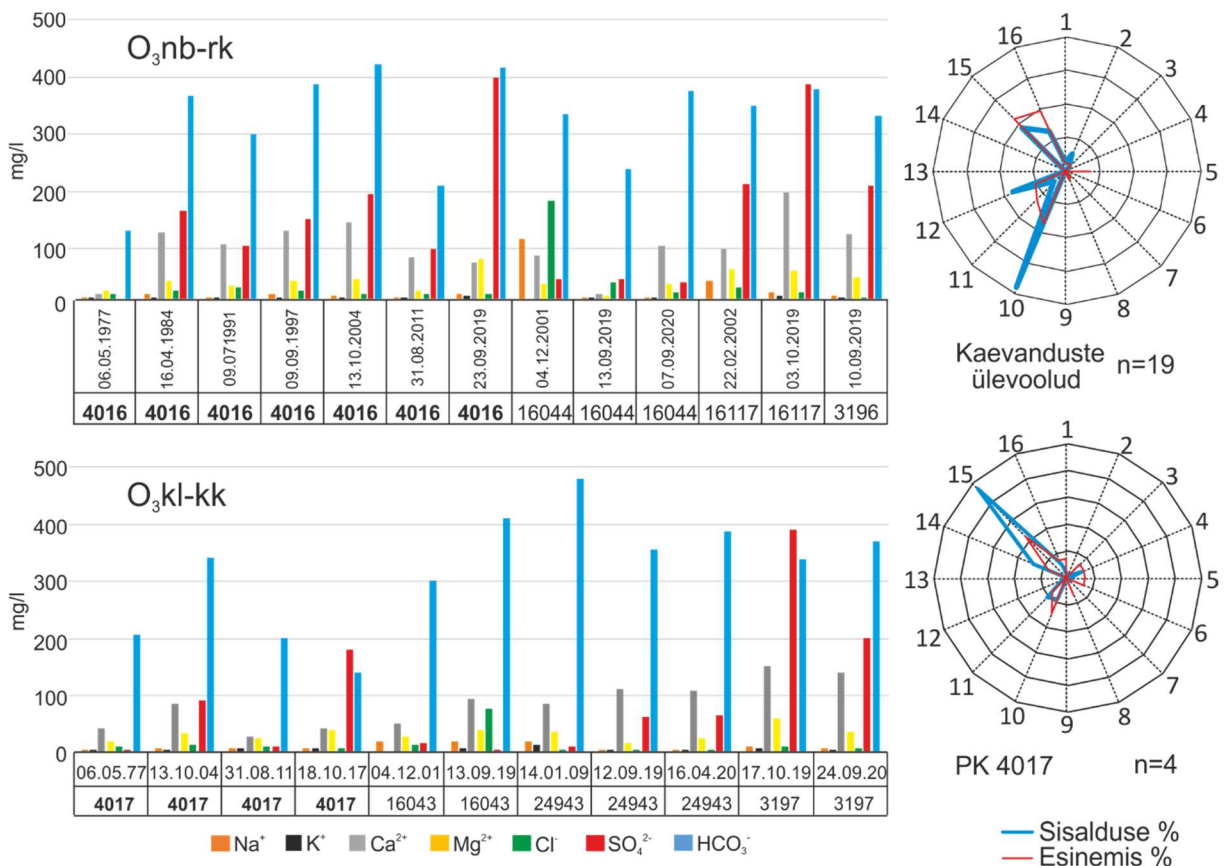
Joonis 119. Seirekaevude nr 4016 ja 4017 uuringus kasutatud puurkaevude asukohad

Kavernomeetriliste mõõtmistega tuvastati, et seirekaevu nr 4017 manteloru, keskmise sise-diaameetriga 80,04 mm (minimaalne 75,60 mm ja maksimaalne 81,70 mm) ulatub 0,72 m üle maapinna ja kindlasti kuni 19,7 m sügavusele. Sügavamal mõõtmisi teha ei õnnestunud, kuna kaevus on takistus või on kaev kinni vajunud. Visuaalsel vaatlusel optilise kaameraga vigastusi ega lekke kohti mantelorus ei tuvastatud, kuigi nähtav on selle korrodeerumine. Kuna veetase seirekaevus ei ulatunud mantel-torusse, jäid tegemata seisreakustilised mõõtmised torutaguse tsementatsiooni kontrollimiseks.

Eelenvõlt loetletud põhjuste tõttu ei olnud võimalik läbi viia täieulatuslikku seirekaevude nr 4016 ja 4017 seisundi geofüüsikalist kontrolli tuvastamiseks, kas kaevud on kaevandustööde käigus saanud vigastada, analoogselt samasse seirekaevude rühma jääva seirekaevuga nr 4019 (Raidla jt, 2020). Samas optilise kaameraga visuaalseid kahjustusi mantelorus ei tuvastatud.

Nii Nabala-Rakvere kui Keila-Kukrusse põhjaveekihi veetase on seirekaevudes nr 4016 ja 4017 mõjutatud inimtegevusest, kuna Estonia kaevandus on piirkonnas tekitanud Keila-Kukruse veekihi lokaalse põhjavee survetaseme alanduslehti, alandades ka lasuva Nabala-Rakvere veekihi veetaset (joonised 82 ja 118). Kuni 2004. aastani on veetasemed seirekaevudes püsinud suhteliselt ühtlane, kuid koos Estonia kaevanduse lähenemisega seirekaevude grupile on veetasemed seirekaevudes oluliselt alanenud. Aastal 2012 toimus Estonia kaevanduse lõunapoolse laienemise käigus strekkide rajamine seirekaevude nr 4016 ja 4017 vahetusse lähedusse, millega kaasnes juba märgatavam veetasemete langus kõigis seiregrupi kaevudes (joonised 25 ja 118). Samasse seirekaevude gruppi kuuluva Ordoviitsiumi-Kambriumi veekihti avava seirekaevu nr 4019 puhul on veetaseme alanemise põhjuseks peetud puurkaevu lähedal läbi viidud lõhketöid (streki kaugus puurkaevudest on umbes 10 m), mis kahjustasid ka puurkaevu manteloru (Raidla jt, 2020).

Kuna seirekaevude nr 4016 ja 4017 avatud osad paiknevad Estonia kaevanduse töötasapinnast kõrgemal võib kaevandusvete valgumise kaevudesse välistada ning suured SO_4^{2-} sisaldused ja fenoolide esinemine kaevudes peab lähtuma maapinnalt ja maapinnalähedasest kihist (püriidi oksütatsioon). Viimasest olulisest sulfaadi allikas on ilmselt aga Rannapungerja jõgi, mis saab suure osa oma veest Estonia kaevanduse väljalaskudest ja aheraineladestu nõrgvetest, milles esineb looduslikust foonist märksa suuremaid sulfaadi sisaldusi (vt ka joonis 90). Alanenud põhjavee survetasemed Estonia kaevanduse kohal soodustavad sulfaadirikka jõevee infiltreerumist pinnasesse, tõstes sellega ka SO_4^{2-} sisaldusi puurkaevudes (joonised 118, 119 ja 120). Ka seirekaevu nr 4017 fenooli ilminguid võiks seostada kaevandusvete väljalaskude ja aheraine puistangutega. Samas PAH-ide esindatus kaevandusvetes ja seirekaevus nr 4017 üsna erinevad (joonis 120). Eelkõige jääb silma kaevandusvetes puuduva krüseeni esinemine seirekaevu vees.



Joonis 120. Seirekaevude nr 4016 ja 4017 ning lähiümbruse Keila-Kukruse ja Nabala-Rakvere veekihte avavate puurkaevude vee Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, HCO₃⁻, Cl⁻ ja SO₄²⁻ sisaldused koos ümbruskonna PAH-ide tähtdiagrammidega

Seega võib väita, et seirekaevude nr 4016 ja 4017 vee keemiline koostis on peamiselt mõjutatud Rannapungerja jõest, millele on iseloomulik suur SO₄²⁻ sisaldus ja kohalikust püriitmineraalide oksüdeerumisest. Seirekaev nr 4017 tuleks puhastada, kuna juba praegu jääb veetaseme madalamale kui ummistus/täissettimise tase. Seirekaev nr 4016 on sobilik veetaseme seireks, aga ka keemiliseks seireks. Seirekaev nr 4017 sobib samuti pärast puhastamist keemiliseks ja veetaseme seireks. Oluline on keemilise seire puhul võtta veeproov ka kõrvalasuvast Rannapungerja jõest, et hinnata jõevee kvalitatiivset mõju (põlevkivikaevanduse vee väljalaskude mõju) kohaliku põhjavee keemilisele koostisele.

4.8.5 Seirekaev nr 19560

Seirekaevu nr 19560 (O₂Is-kn) uuringu põhjuseks oli 2014. aasta põhjaveekogumite seisundi hindamine, milles toodi välja, et seirekaevu vees on täheldatav oluline naftasaaduste kasvusuundumus (Türk, 2014). Marandi jt (2020) seisundihinnangus on seirekaevu nr 19560 puhul esile tõstetud benseeni, 1-aluseliste fenoolide ja PAH-ide läviväärtuste ületamised, kuid naftasaaduste (perioodi

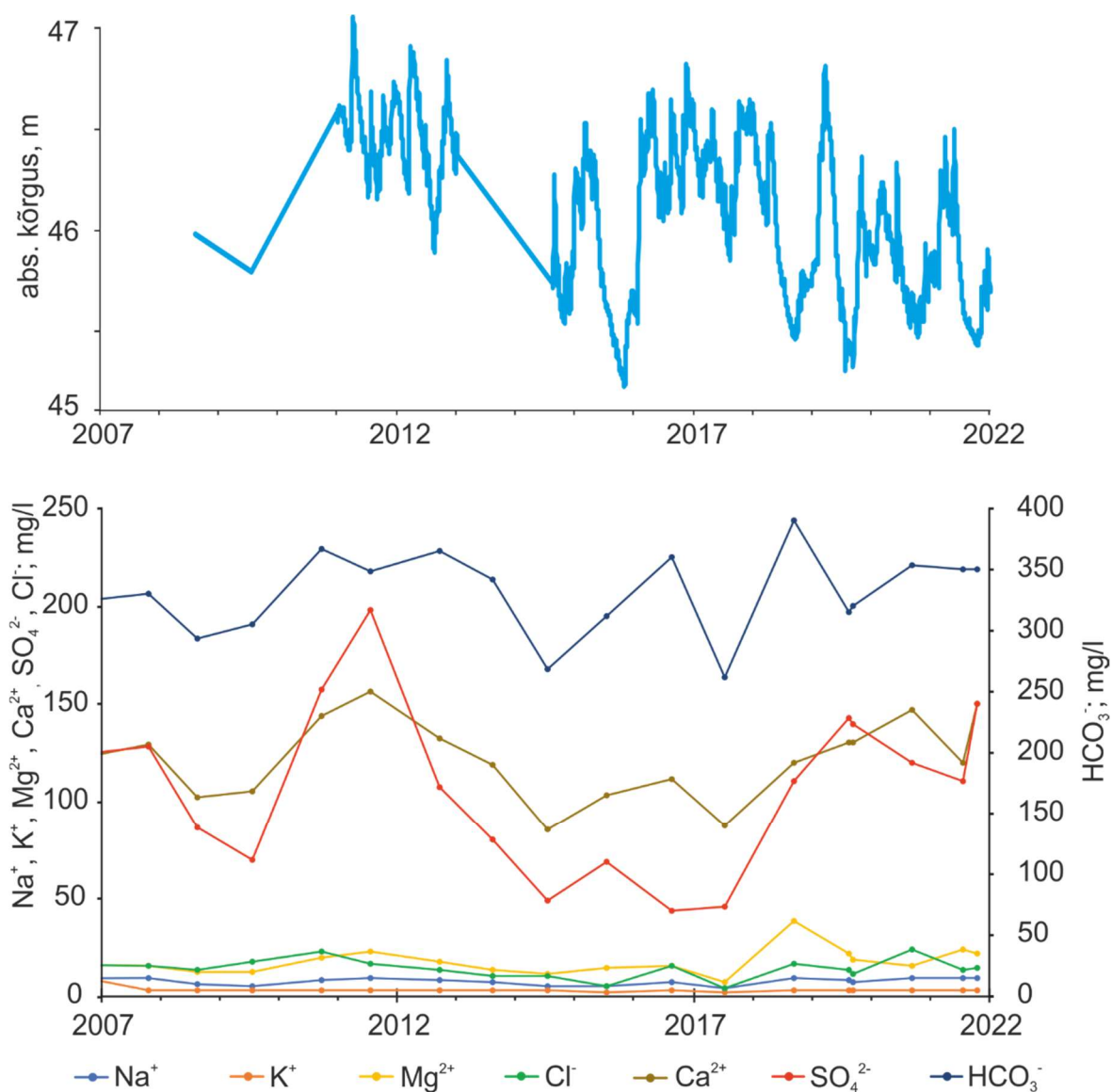
2014. – 2019. a keskmine – 12,0 µg/l) läviväärtuse ületamist (20 µg/l) ja tõusutrendi välja toodud ei ole. Käesoleva uuringu eesmärgiks oli välja selgitada, kas naftasaaduste esinemine seirekaevus nr 19560 on omane ainult seirekaevule või on tegemist muutustega laiemal alal ning mis on selle põhjuseks. Samuti hinnati seirekaevu tehnilist seisundit ning sobivust põhjaveeseireks.

Seirekaev nr 19560 on rajatud 1991. aastal Kohtla jõe paremkaldale. Seoses Kohtla jõe sängi puhastamise ja muutmisega asub seirekaev nüüdseks 35 m kaugusel vasakkaldast (joonis 29). Kohtla jõe sängi muudeti ja puhastati aastal 2019, kuid seirekaevu naabruses peaks endiselt paiknema nn “pigitiike”, mis on pinnasega kaetud (kohalike elanike suulised teated). Seirekaevu kõrvalt kulgeb vähese kasutatavusega kruusatee. Lähim tarbekaev (sügavusega 4 m) asub seirekaevust nr 19560 umbes 100 m edelas. Nimetatud tarbekaevust veeproove ei võetud, kuid omaniku sõnul on vesi lõhna ja maitseomadustelt joogiks kõlbmatu.

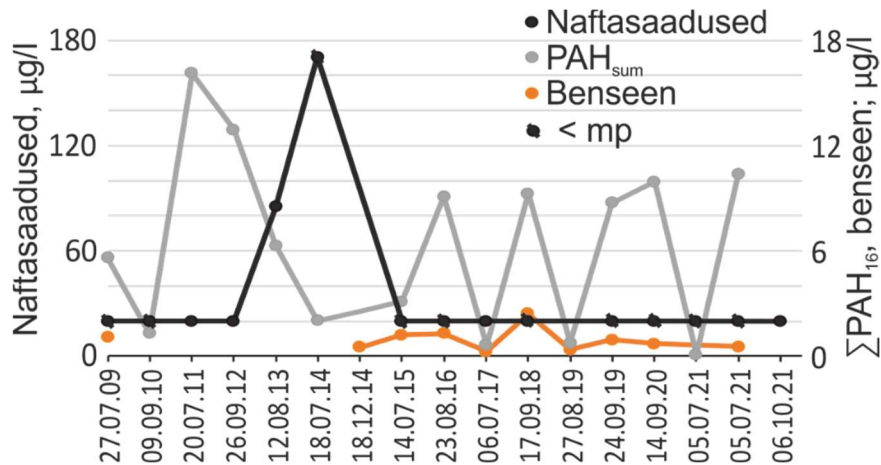
Aastatel 2017 ja 2021 seirekaevus nr 19560 tehtud geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused on esitatud lisa 7. Seirekaevu nr 19560 puurimisaegne sügavus oli 38,0 meetrit, kuid 2003. aasta renoveerimistöde käigus tamponiti puurkaevu põhi. Seirekaevu uueks sügavuseks jäi 32,1 m, mis fikseeriti ka käesoleva uuringu ajal geofüüsikaliste mõõtmiste käigus. Kavernomeetriliste mõõtmistega tuvastati, et seirekaevu nr 19560 manteltoru, keskmise sisediameetriga 134,93 mm (minimaalne 133,88 mm ja maksimaalne 136,80 mm) ulatub 0,38 m üle maapinna ning kuni 5,1 m sügavusele. Seirekaevu avatud osa on sügavusvahemikus 5,1 – 32,1 m ning sisediameeter on keskmiselt 130,76 mm (minimaalne 120,14 mm ja maksimaalne 223,34 mm), kaevu kallakusnurk on <math><1,0^\circ</math>. Seirekaevu nr 19560 avatud osa ülemised 4,5 m (sügavuseni 9,6 m) on tugevalt lõhelised ning peamine veevool seirekaevu toimub 5,4 m sügavusel asuvast lõhest, mida kinnitavad akustilise kaamera ja dünaamilises režiimis (pumbates) tehtud voolukiiruse mõõtmised. Visuaalsel vaatlusel optilise kaameraga vigastusi ega lekke kohti manteltorus ei tuvastatud. Seirekaevus nr 19560 mõõdeti staatilises režiimis (ilma pumpamiseta) põhjavee temperatuuri ja elektrijuhtivust. Vee temperatuuri ja elektrijuhtivuse mõõtmised viidi läbi sügavusvahemikus 1,5 – 31,0 m. Seirekaevu ülemises osas (1,5 – 2,8 m) registreeriti kõrgemad põhjavee temperatuurid (7,2 – 7,9 °C) kui alumises. Põhjuseks võib olla soojusülekanne sondilt ja atmosfäärist. Sügavusel 4,0 – 8,4 m oli vee temperatuur kõige madalam ($\approx 7,0$ °C), alates sügavusest 9,0 m on vee temperatuur suhteliselt stabiilne: 7,1 – 7,2 °C. Vee elektrijuhtivus (normeerituna 25 °C) on seirekaevus nr 19560 suhteliselt stabiilne: 830 – 850 µS/cm, madalaimad elektrijuhtivuse väärtused jäävad sügavusvahemikku 5,0 – 11,0 m. Geofüüsikalistele mõõtmistulemustele toetudes võib järeldada, et seirekaevu nr 19560 tehniline seisund on hea ja kaev sobib seirekaevuks.

Seirekaevu nr 19560 veetaeseme sesoonses muutlikuses peegeldub seirekaevu vee maapinnalähedane päritolu (joonis 121). Seirekaevu vees lahustunud peamiste ionide andmestikust

ilmneb, et kõige suurem sisalduste variatsioon on sulfaadil, jäädes vahemikku 43,2 – 197,5 mg/l. Vastavalt sulfaadi sisaldusele on seirekaevus Ca-HCO₃- või Ca-SO₄-tüüpi vesi, kuna HCO₃ sisaldus on seirekaevu vees suhteliselt stabiilne. Otsest seost veetaseme ja sulfaadi sisalduse vahel ei esine. Seirekaevust nr 19560 on korduvalt saadud läviväärtuse lähedasi naftasaaduste sisaldusi (20 µg/l) ja 2013. aastal ka läviväärtust ületav kogus (85 µg/l; joonis 122). Naftasaaduste, veetaseme ja põhiioonide vahel selget seost ei ilmne.



Joonis 121. Põhjaveetaseme ja vee keemilise koostise muutused seirekaevus nr 19560

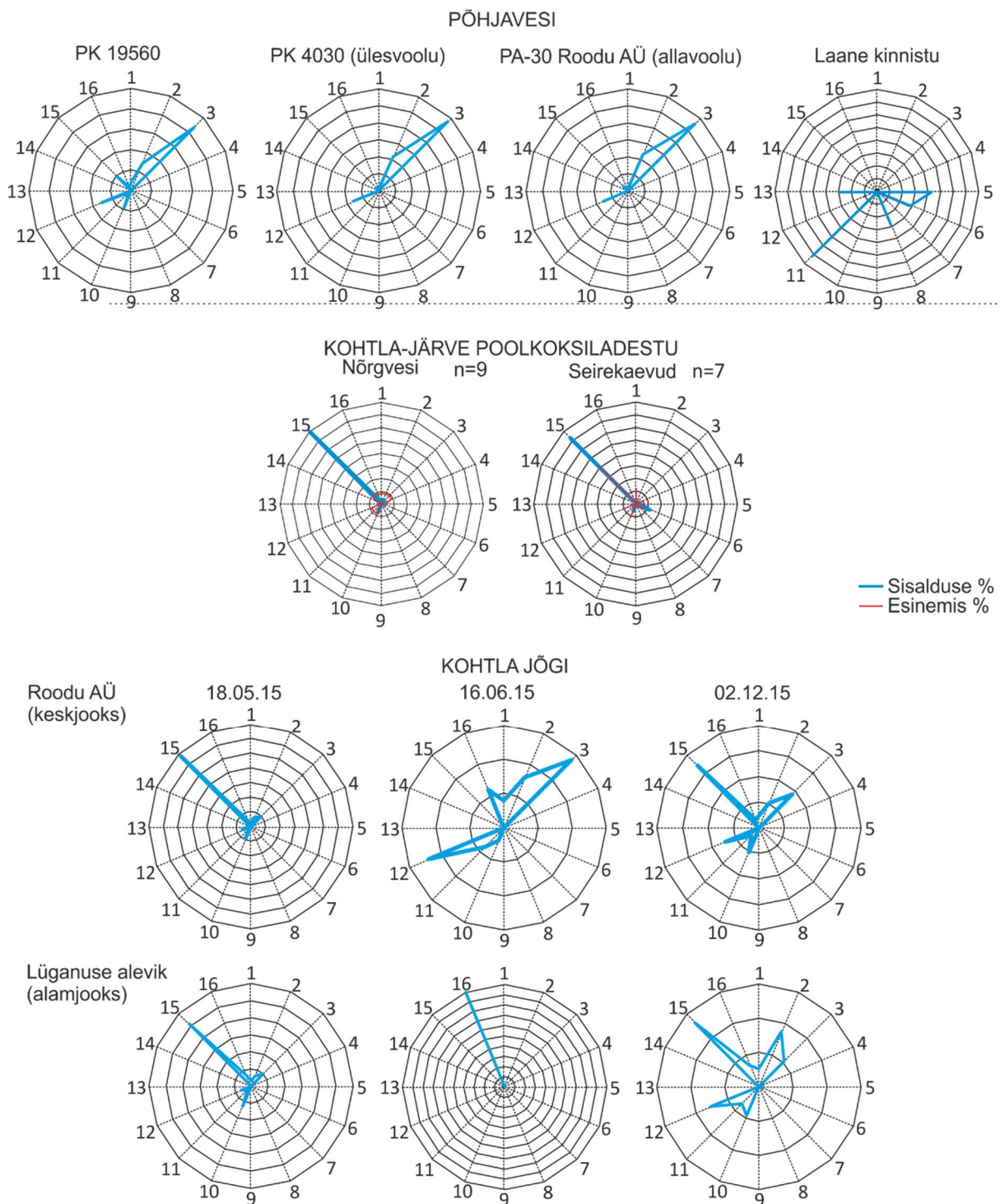


Joonis 122. Orgaaniliste toksiinide esinemine seirekaevu nr 19560 vees

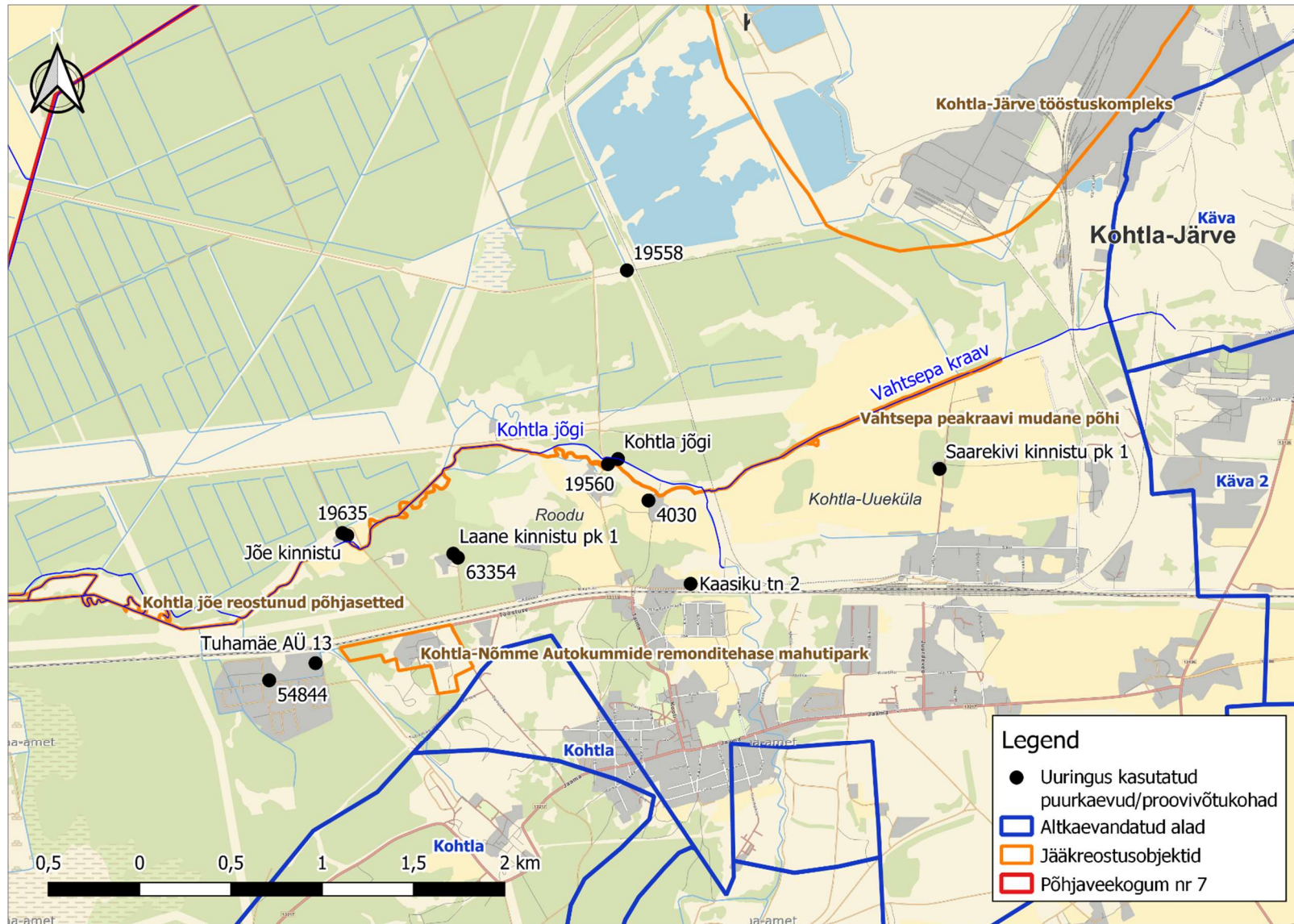
Seirekaevust nr 19560 on saadud korduvalt väga suurtes kogustes PAH-e (joonis 122), mis on oma koostiselt väga sarnased nii allavoolu kui ülesvoolu jäävate Kohtla jõe kaldaalal paiknevate puurkaevude PAH-ide koostistega (joonis 123). Samas Kohtla jõe PAH-ide koostis nii keskjooksul kui alamjooksul erinevad märkimisväärselt põhjavee proovidest, eelkõige kevadise suurvee ajal. Vaid keskjooksu madalvee aegne PAH-ide koostis on võrdlemisi sarnane põhjaveele (joonis 123). Ka sügisese kõrgveeaegne PAH-ide koostis jões on suhteliselt sarnane põhjaveele, kuid jões on oluliselt enam esindatud naftaleen (PAH nr 15), mida põhjavees esineb vähe, kuid on hästi esindatud poolkoksihoidla lähikonnas ja jõe kevadises kõrgvees. Nende tulemuste põhjal võib arvata, et valdavalt saab Kohtla jõgi oma kevadise toite Kohtla-Järve poolkoksihoidla ümbrusest, kuid suve jooksul hakkab jões domineerima põhjavee sissevool. Sügiseste sadudega on nähtav nii põhjaveest kui poolkoksihoidlast lähtuv keemiline signaal. Kuigi PAH-id aitavad lahti mõtestada kohalikku hüdrodünaamikat pole paraku mitte ühegi naftasaaduste leiuga seirekaevus nr 19560 võetud PAH-ide proovi, mis aitaks määratleda, millise allikaga (jõgi või põhjavesi) võiks olla seotud naftasaaduste esinemise seirekaevus.

Kohtla jõe ja Roodu piirkonna põhjavees on orgaaniliste toksiinide (fenoolid, PAH-id jne) esinemine omane vaid jõe lähedal paiknevatele kaevudele (lisa 1, joonis 124). Jöest eemal esineb PAH-e märksa vähem või erineb nende koostis märkimisväärselt jõeääres levivast põhjaveest. Jõe lähedaste puurkaevude toksiinide sisaldused kalduvad kasvama koos sulfaadi sisalduse kasvuga. Seirekaevus nr 19560 ilmnes väga selge seos hästi lahustuvate fenoolide ja sulfaadi sisalduse vahel. Fenoolid on tundlikud fotolüütiliste reaktsioonide suhtes ja seetõttu on nende sisaldused avatud veekogudes enamasti madalamad kui põhjavees, kus UV-kiirguse lagundav mõju on minimaalne. Seega võiks suurenenud sulfaadi ja fenooli sisaldusi siduda põhjavee sissekandega. Naftasaaduste ja sulfaadi vahel selget seost ei eksisteeri, kuid ka naftasaaduste leidudega on seirekaevus kaasnenud suuremad sulfaadi sisaldused (joonis 125). Tamm jt (2017) on seirekaevust nr 19560 umbes 6 km läände jäävate

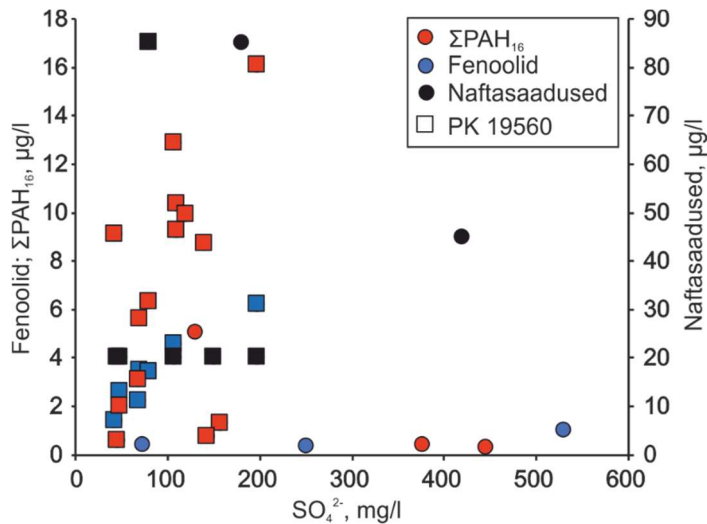
Lüganuse aleviku Roodu suvilapiirkonna Lasnamäe-Kunda veekihti avate puurkaevude keemilisi variatsioone selgitanud Aidu karjääri sulfaadirikka vee sissekandega, mis võib saastunud pinnasest kaasa haarata ka orgaanilisi toksine. Seirekaev nr 19560 asub Aidu karjäärist eemal, kuid võib olla mõjutatud Kohtla kaevandusest lähtuvatest analoogsetest protsessidest. Kuigi piirkonnas on läbi viidud Kohtla jõe puhastustööd, võib pinnases leviv orgaaniline reostus seirekaevu endiselt mõjutada.



Joonis 123. PAH-ide jaotus seirekaevu nr 19560 ja selle lähipiirkonna vees (poolkoksiladestute ja jõgede andmestik KESE, 2023)



Joonis 124. Seirekaevu nr 19560 uuringus kasutatud puurkaevude asukohad



Joonis 125. Orgaaniliste toksiinide sõltuvus sulfaadi sisaldusest Roodu piirkonna põhjaveekogumi nr 7 puurkaevudes

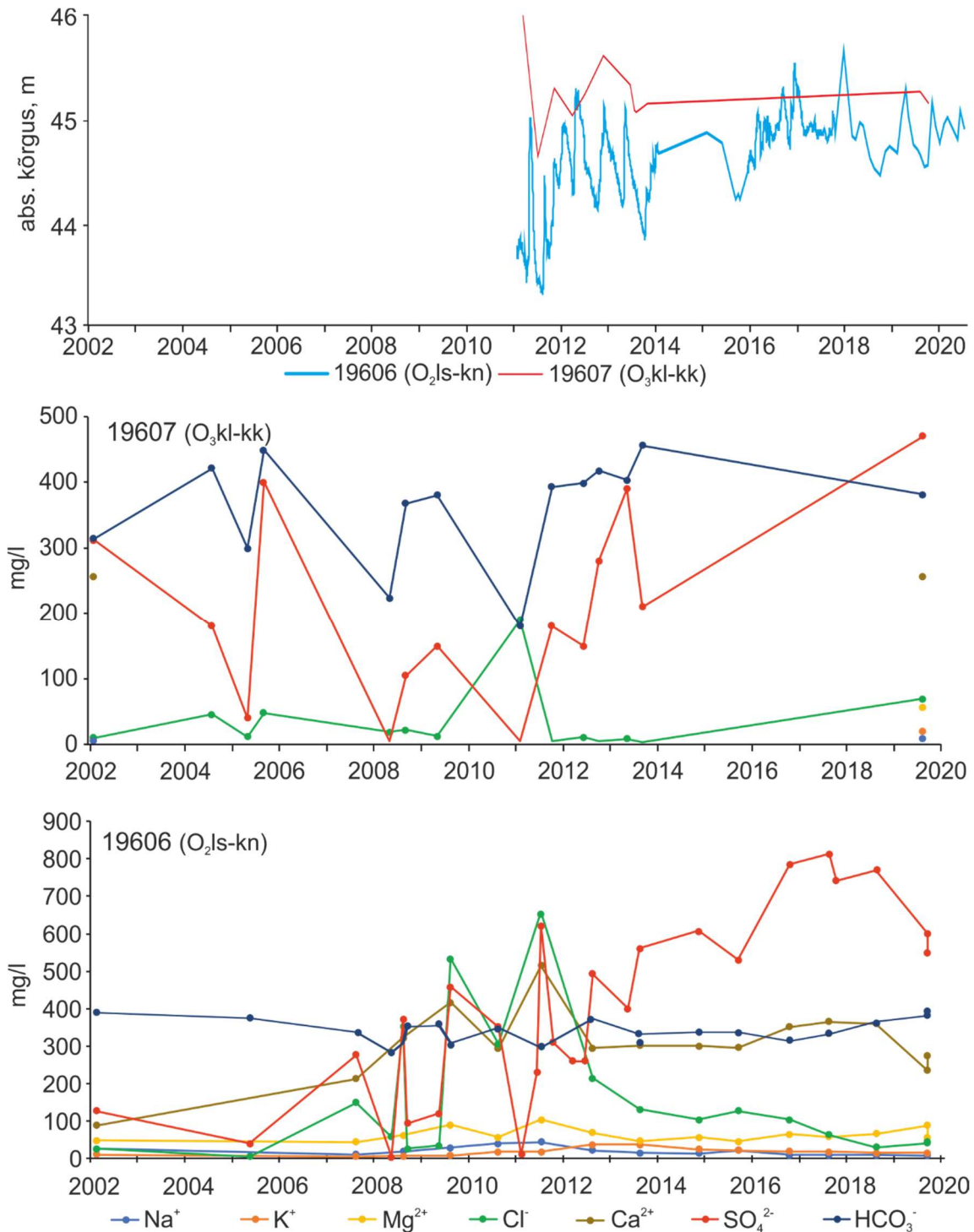
Seirekaevu nr 19560 vee keemiline koostis on mõjutatud inimtegevusest ning naftasaaduste ja teiste orgaaniliste toksiinide esinemine põhjavees on tingitud eelkõige piirkonna reostunud pinnasest. Seirekaevu nr 19560 tehniline seisund on hea ja puurkaev on sobilik nii veetaseme kui keemiliseks seireks. Edasise seire käigus tuleks võtta veeproovid üheaegselt nii seirekaevust kui ka Kohtla jõest, et oleks võimalik selgitada pinna- ja põhjavee vastastikmõjusid.

4.8.6 Seirekaev nr 19606

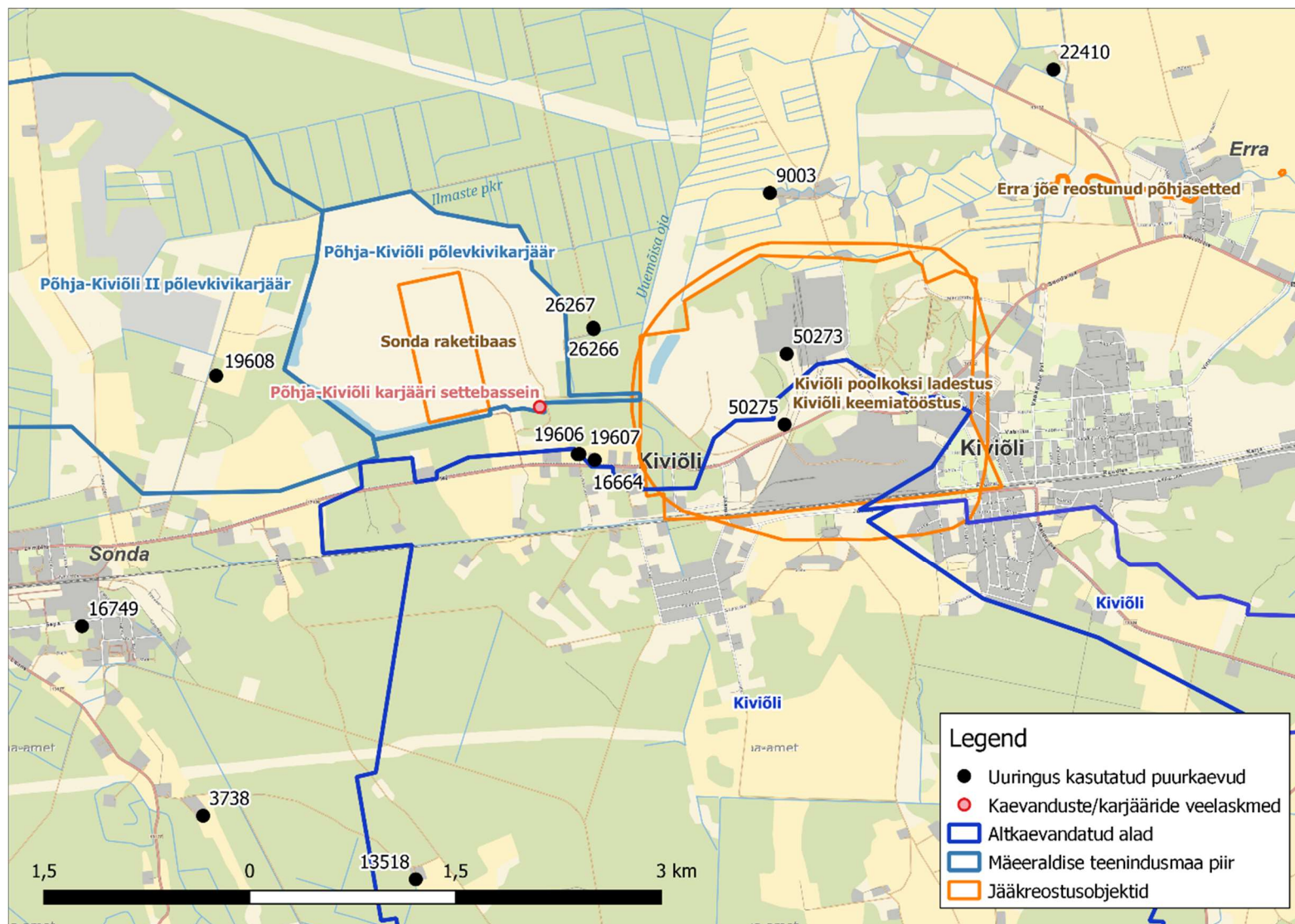
Seirekaevu nr 19606 (O₂Is-kn) uuringu põhjuseks oli 2014. aasta põhjaveekogumite seisundi hindamine, milles toodi välja, et aastatel 2007 – 2013 on seirekaevu vees täheldatav oluline sulfaadi ja naftasaaduste kasvusuundumus (Türk, 2014). Ka Marandi jt (2020) seisundihinnangus on seirekaevu nr 19606 puhul täheldatud SO₄²⁻ ja naftasaaduste sisalduste läviväärtuste ületamist ning tõusutrendi. Seega käesoleva uuringu eesmärgiks oli välja selgitada, kas SO₄²⁻ ja naftasaaduste esinemine seirekaevus nr 19606 on omane ainult seirekaevule või on tegemist muutustega laiemal alal ning mis on selle põhjuseks. Samuti hinnati seirekaevu tehnilist seisundit ning sobivust põhjaveeseireks.

Seirekaev nr 19606 on rajatud 2002. aastal üksikmajapidamise hoovile, 80 m kaugusele Sämi-Sonda-Kiviõli maantest. Seirekaevust lõuna poole jääb üleujutatud Kiviõli kaevandus, mille käigud võivad ulatuda seirekaevuni. Seirekaevust 700 m kirdes asub Kiviõli poolkoki ladestu ja 450 m loodes Põhja-Kiviõli karjäär. Seirekaevust ≈15 m eemal asub puurkaev nr 19607 (Keila-Kukruse veekiht).

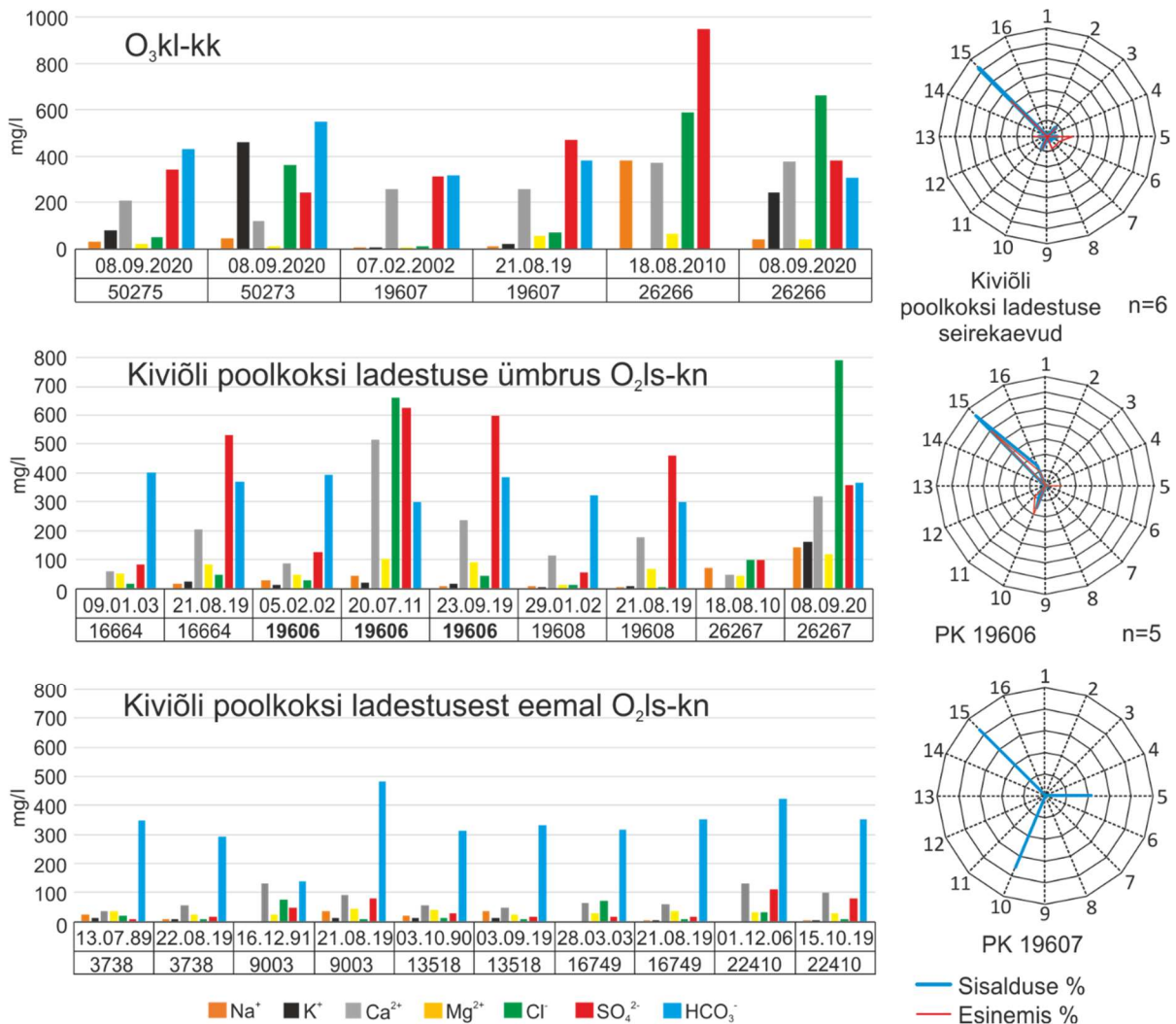
Jooniselt 126 on näha, et SO_4^{2-} sisaldus seirekaevu nr 19606 vees on suurenenud kuni 2017. aastani, puurimisaegsest 127,0 mg/l kuni 811,9 mg/l. Viimastel aastatel on aga ilmnenud sulfaadi sisalduse vähenemine seirekaevu vees. Ka K^+ ja Cl^- sisaldused on seirekaevu nr 19606 vees olnud korduvalt suuremad kui Sonda-Kiviõli piirkonna Lasnamäe-Kunda veekihile üldiselt iseloomulik (joonised 127 ja 128). Lisaks on seirekaevust nr 19606 leitud nii naftasaadusi, fenoole kui PAH-e.



Joonis 126. Põhjaveetaseme ja vee keemilise koostise muutused seirekaevudes nr 19606 ja 19607



Joonis 127. Seirekaevu nr 19606 uuringus kasutatud puurkaevude asukohad



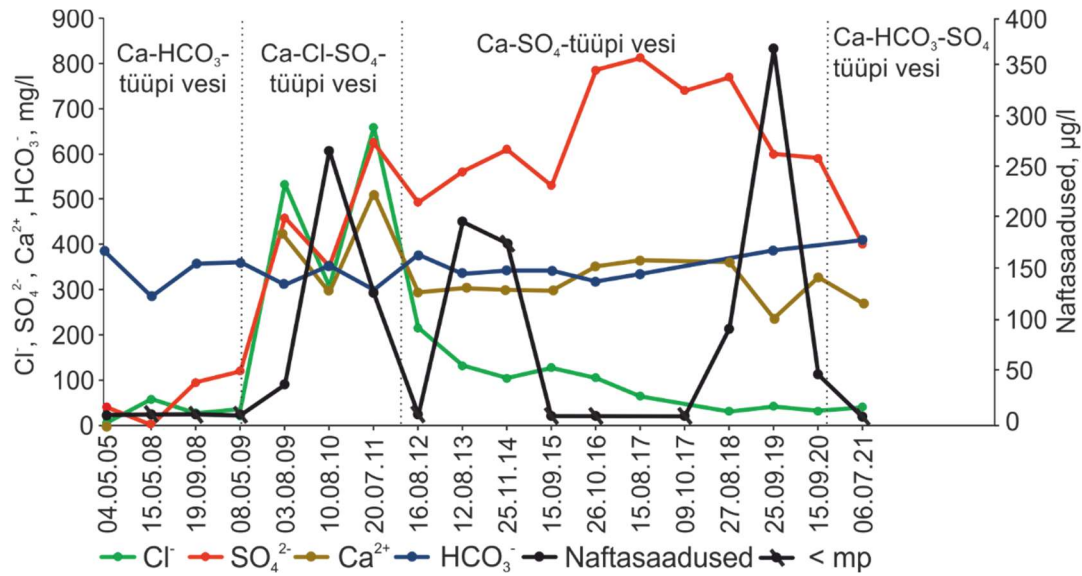
Joonis 128. Seirekaevu nr 19606 ning lähiümbruse (radius 4,5 km) Keila-Kukruse ja Lasnamäe-Kunda veekihte avavate puurkaevude vee Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, HCO₃⁻, Cl⁻ ja SO₄²⁻ sisaldused koos ümbruskonna PAH-ide tähtdiagrammidega

Kuigi puurkaevude nr 19606 ja 19607 (avatud osade algused vastavalt 7,0 ja 1,2 m sügavusel maapinnast) keemiliste näitajate vahel on palju sarnast, on ka selgeid erisusi, mis viitavad seirekaevu nr 19606 suuremale eraldatusele pindmisest põhjaveest. Puurkaevus nr 19607 on kloriidi sisaldused vaid ühel korral olnud enam kui 100 mg/l (2011. a). Ka on puurkaevust nr 19607 leitud väheses koguses PAH-e (2016. a summaarne sisaldus 0,014 µg/l), sh benso(a)püreeni, mida pole aga seirekaevust nr 19606 kordagi leitud (joonis 128).

Sonda-Kiviõli piirkonna maapinnalähedase põhjavee dünaamika on mõjutatud suletud Kiviõli kaevandusest, mis on küll veega täitunud, kuid veetase jääb seal pisut madalamaks kui looduslik põhjavee survetase. Seetõttu toimub seirekaevu nr 19606 läheduses põhja-lõunasuunaline põhjavee vool. Kohalikeks reostuskolleteks on Kiviõli poolkoksi ladestus (suurte Cl⁻ ja K⁺ sisalduste allikas) ja Põhja-Kiviõli põlevkivikarjäär (suurte SO₄²⁻ sisalduste allikas; joonised 127 ja 128). Seirekaevu nr 19606 vee Cl⁻ sisalduse dünaamika viitab, et aastail 2007 – 2012 on poolkoksi ladestus oluliselt mõjutanud

seirekaevu. Ladestuse lähedastest seirekaevudest nr 26266 ja 26267 on leitud veelgi suuremaid Cl^- sisaldusi (joonis 128). Mõnevõrra suuremate Cl^- sisalduste esinemist on täheldatud ka teistes naabruskonna puurkaevudes (nr 19664, 19607). Kloriidirikka vee sissekanne (190 mg/l) koos fenooli reostusega on registreeritud 2011. aastal ka seirekaevust nr 19606 umbes 250 m lõuna poole jäävas puurkaevus nr 19615 ning puurkaevus nr 9003, mis jääb poolkoksi ladestusest põhja poole. Selline laialdane suurema Cl^- sisaldusega põhjavee levik poolkoksi ladestuse ümber viitab sealt pärineva nõrgvee radiaalsele laialivalgumisele ümbruskonda. Poolkoksi ladestust pärinevate orgaaniliste toksiinide lõunasuunaline migreerumine võib olla isegi intensiivsem, kuna veetase üleujutatud Kiviõli kaevanduses ja ladestuse lähetele ulatuvad kaevanduskäigud soodustavad vete lõunasuunalist liikumist. Alates 2012. a on seirekaevus nr 19606 suured Cl^- sisaldused hakanud taanduma, kuid jätkus SO_4^{2-} sisalduse kasv. Muutuse põhjuseks võib olla veetaseme tõus Põhja-Kiviõli karjääris, mis on mõjutanud lokaalset põhjavee dünaamikat ning varasem seirekaevu nr 19606 toiteala poolkoksi ladestuse piirkonnas on asendunud karjääri piirkonnaga. Viimaste aastate sulfaadi sisalduste langus seirekaevus nr 19606 võib peegeldada muutusi karjääri enese vees, sest on teada, et peale kaevanduste üleujutamist võivad sulfaadi sisaldused kasvada enam kui 1000 mg/l, mis seejärel hakkavad langema ning stabiliseeruvad 200 – 400 mg/l (Erg, 2006).

Käesoleva uuringu raames võeti seirekaevu nr 19606 ümbrusest naftasaaduste määramiseks veeproove kaheksast puurkaevust, ühestki (sh seirekaev nr 19606) naftasaaduseid ei leitud (lisa 1). Varasemalt on aga seirekaevust nr 19606 korduvalt leitud naftasaadusi (max 370 $\mu\text{g/l}$ aastal 2019; joonis 129) nii Ca-Cl-SO₄-tüüpi (poolkoksiladestu) kui ka Ca-SO₄-tüüpi (karjäär) põhjavee esinemisel puurkaevus. Jooniselt 129 jääb silma, et naftasaaduste kahe maksimumi esinemisega on kaasnenud HCO₃⁻ tõus ja Ca²⁺ vähenemine ehk vee keemilise koostise nihkumine looduslikuma seisundi suunas (tavapäraselt on seirekaevu nr 19606 vee kaltsiumi sisaldused pigem seotud sulfaadi sisaldustega). Vesinikkarbonaadi osakaalu tõusu seirekaevu vees võiks seostada vertikaalsuunalise (kohaliku) infiltratsiooniga peale tugevaid sadusid või lumesula. Seirekaev nr 19606 lähetele on tihtipeale ladestatud nii põllumajandustehnikat kui autoromusid, ning ei saa välistada naftasaaduste reostuse pärinemist seirekaevu vahetust ümbrusest. Võimalik on ka naftasaaduste sissekanne seirekaevu Sonda-Kiviõli maanteelt, mille alt kulgevad mõned kaevanduskäigud seirekaevu lähetele.



Joonis 129. Naftasaaduste esinemine ja seos vee keemilise koostisega seirekaevus nr 19606

Kuna seirekaevus nr 19606 asub pump, mida ei olnud võimalik eemaldada, siis kaevu tehnilist seisundit geofüüsikaliste mõõtmistega kontrollida ei õnnestunud. Seirekaevu nr 19606 vee keemiline koostis on mõjutatud Põhja-Kiviõli karjäärist, kus olulist rolli mängib püriitmineraalide oksüdeerimine, mis põhjustab SO_4^{2-} sisalduste kasvu põhjavees. Naftasaadused pärinevad pigem seirekaevu lähiümbrusest. Seirekaevu juures tuleb arvestada nii Kiviõli poolkoksi ladestuse kui üksikmajapidamise mõjutustega. Sõltuvalt seire eesmärkidest võib seirekaevus nr 19606 keemilist seiret jätkata.

5. Soovitused

- ◆ Käesoleva aruande tarbeks kogutud tulemusi analüüsidest näib, et PAH-ide näol võib tegemist olla potentsiaalse hüdrogeokeemilise markeriga, mida oleks võimalik rakendada reostusallikate määratlemiseks ning põhja- ja pinnavee vastastikmõju hindamisel. Ühtlasi jäävad silma nii fenoolide kui PAH-ide sisalduste suured muutused lühikese aja jooksul samas puurkaevus. Veelgi suuremad erinevused ilmnevad erinevate proovivõtumeetodite kasutamisel (pumpamine vs. proovivõtu-toru). Seega soovitame läbi viia täiendavaid uuringuid, mis võimaldaksid:
 - a) kontrollida erinevate proovivõtumeetodite mõju analüüsitulemustele (nii fenoolid kui PAH-id);
 - b) koguda juurde PAH-ide andmeid erinevat tüüpi põhjavetest ja reostuskolletest;
 - c) analüüsida PAH-ide sisalduste sissonset muutlikkust põhja- ja pinnavees;
 - d) hinnata looduslikku PAH-ide foonväärtust;
 - e) laiendada üldiseid teadmisi PAH-ide geokeemilisest käitumisest Eesti põhjaveesüsteemides.
- ◆ Toetudes nii kohalike elanike teadaannetele kui andmebaasidest leitavale keemilisele andmestikule võib tõdeda, et Erra-Lüganuse piirkonna hüdrogeoloogiline süsteem on suurvee seisudest väga mõjutatav. Olukorrast täpsema arusaamise omandamiseks oleks vaja läbi viia mitmeaastane seire, mille käigus tuleks veeproove koguda kvartaalselt nii kohalikest kaevudest kui jõgedest ning järgida paralleelselt ka jõgede ja seirekaevude veetaset. Seire käigus peaks täiendada geokeemiline andmestik kohaliku hüdrogeoloogilise süsteemi oksüdeerivate ja redutseerivate tingimuste vaheldumisest ja selle mõjust raskmetallide ja orgaaniliste toksiinide mobiilsusele. Seire käigus peaks samaaegselt võtma proovid peamiste ionide (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}), redutseerimisseisundi suhtes tundlike parameetrite ja elementide (lahustunud hapnik (DO), NO_3^- , NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} ja Mn), raskmetallide (As, Ni, Zn) ja orgaaniliste toksiinide (1- ja 2-aluselised fenoolid, PAH-id ja naftasaaduste) analüüsimiseks.
- ◆ Soovitame alustada arutelu ja uuringuid, et leida joogiveeks sobilikku vett Ida-Virumaal, nt mageveereservuaari loomine mõnel kaevandatud alal.
- ◆ Soovitame läbi viia osalist geofüüsikalist revisjoni altkaevandatud aladel ja nende läheduses (ligikaudu 200 m) asuvates O-Cm puurkaevudes, kus sulfaadi sisaldus ületab oluliselt looduslikku sisaldust ($\text{SO}_4^{2-} > 22 \text{ mg/l}$). Eesmärk on tuvastada puurkaevud, mis on saanud kaevandustegevuse käigus vigastada ja on loonud hüdrodünaamilise seose Keila-Kukruse ja O-Cm veekihtide vahel.

Suurema veevõutuga veehaarete lähikonnas võivad sellised vigastatud manteltoruga puurkaevud põhjustada kaevanduskäikudest pärineva vee levimise paleopõhjavett sisaldavasse O-Cm veekihti. Lasnamäe-Kunda veekihti avavate puurkaevude puhul ei pruugi analoogne uuring olla relevantne kuna kaevandustegevus võis vigastada ka Uhaku veepidet luues hüdrodünaamilise seose Lasnamäe-Kunda ja Keila-Kukuruse veekihtide vahel.

- ◆ Soovitame läbi viia riikliku seirekaevude rühmadesse kuuluvate puurkaevude revisjoni, eesmärgiga hinnata lähestikku paiknevate puurkaevude avatud osade (ühe lõpp ja teise algus) tasapindade kattuvust. Kui erinevused puurkaevude avatud osade alguse ja lõpu tasapindade vahel on väga väikesed või koguni kattuvad, tuleks madalama puurkaevu põhi tamponida. Uuring on oluline, et välja selgitada, kas puurkaevude avatud osade paiknemine on loonud hüdrodünaamilise seose erinevate veekihtide vahel ja kas esineb mõju veetaseme ning keemilisele seirele. Samuti selguks vajadus seirekaevude remondiks, puhastuseks, likvideerimiseks, asendamiseks vm. Näiteks tuvastati käesoleva uuringu raames hüdrodünaamiline seos Lüganuse alevikus asuvate puurkaevude nr 19016 ja nr 3648 vahel, mis tuleks kindlasti likvideerida, et vältida Purtse jõest lähtuva reostuse levimist O-Cm veekihi suuremal veevõtul. Ilmselt piisaks puurkaevu nr 3648 põhja mõne meetrisest tamponimisest.
- ◆ Suhtuda äärmise ettevaatlikkusega Lasnamäe-Kunda ja Ordoviitsiumi-Kambriumi veekihte avavate puurkaevude rajamisse kaevandatud aladel. Puurkaevu rajamine läbi kaevanduskäigu avaks dünaamilise ühenduse eri veekihtide vahel, sest manteltorutagust isoleerimist on praktiliselt võimatu teostada.
- ◆ Seirekaevu nr 3662 tehniline seisund on hea, kuid seirekaevu enda ja naaberkaevu avatud osade paiknemine peaaegu samal tasapinnal muudavad seirekaevu nr 3662 kasutamise põhjavee seires küsitavaks. Soovitame jätkata veetaseme ja keemilist seiret puurkaevus nr 3662 ning naaberkaevu nr 3667 põhja vähemalt 3 m ulatuses tamponida. Veetasemesseiresse peaks kaasama ka kõrvaloleva puurkaevu nr 3667, et võrrelda seirekaevude veetasemete muutuseid ja veekihtide hüdrodünaamilist isoleeritust.
- ◆ Kunagise seirekaevu nr 19498 šurf on halvas tehnilises seisundis ning kaev ei ole sobilik keemiliseks seireks. Kui tulevikus tekib vajadus sealse piirkonna veetaseme mõõtmiseks, siis selleks oleks kaev sobiv.
- ◆ Seirekaevu nr 26251 tehniline seisund on hea ja sõltuvalt seire eesmärkidest soovitame puurkaevus vaatlusi jätkata. Seirekaev kirjeldab inimtegevuse mõjusid kaevandatud alal.

- ◆ Seirekaevud nr 4016 ja 4017 on sobilikud nii veetaseme kui keemiliseks seireks, aga puurkaev nr 4017 tuleks enne puhastada, kuna juba praegu jääb veetaseme puurkaevus madalamale kui ummistuse/täissettimise tase (kuiv). Oluline on võtta vastavad veeproovid samaaegselt ka kõrvalasuvast Rannapungerja jõest, et hinnata jõevee kvalitatiivset mõju (põlevkivikaevanduse vee väljalaskude mõju) kohaliku põhjavee keemilisele koostisele.
- ◆ Sõltuvalt seire eesmärkidest soovitame seirekaevus nr 19560 vaatlusi jätkata. Seirekaev kirjeldab inimtegevuse mõjusid (reostunud pinnasest eralduvad orgaanilised toksiidid). Oluline on võtta vastavad veeproovid samaaegselt ka kõrvalasuvast Kohtla jõest, et oleks võimalik selgitada pinna- ja põhjavee vastastikmõjusid.
- ◆ Sõltuvalt seire eesmärkidest soovitame seirekaevus nr 19606 vaatlusi jätkata. Seirekaev kirjeldab inimtegevuse mõjusid (poolkoksi ladestus, kaevandamine, üksikmajapidamine).
- ◆ Seirekaevude remont-, puhastus- ja rajamistöodel tuleks jälgida, et ei tekitataks hüdrogeoloogilist ühendust erinevate veekihtide vahel (nt välditakse erinevaid veekihte avavate puurkaevude avatud osade kattuvust ja/või mitme erineva veekihi avamist samas puurkaevus).
- ◆ Oluline oleks läbi viia riikliku seirevõrgu hindamine, et kõikides põhjaveekogumites oleks tagatud seisundihinnanguteks vajalik, piisav ja asjakohane seirekaevude võrgustik. Muuhulgas tuleks hinnata, kas olemasolev seirevõrk kaldub kirjeldama rohkem looduslikku fooni või inimõju. Samas võiks kaaluda, kas riiklik seire ei võiks keskenduda loodusliku fooni ja seal toimuvate muutuste jälgimisele ning inimõju selgitamine põhjaveekogumitele tuleneks omaseirete andmetest (tööstusalad, kaevandused, karjäärid jne). Sellest tulenevalt võiks kaaluda võimalust seisundihinnangute teostamisel kasutada nii riikliku seire kui omaseire tulemusi koos. Kui potentsiaalse ohuallika või reostuskolde lähistel sobilikku omaseiret ei toimu, siis peaks vaatlused toimuma riikliku seire raames (nt konkreetse omanikuta jääkreostusobjektid).
- ◆ Põhjavee keemilise seire käigus (olenemata seire liigist; nt ettevõtte omaseire, lokaalsed uuringud, reostusaine uuring, vm) kogutud veeproovidest tuleks alati määrata kõik makrokomponendid (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ja HCO_3^-), sest see võimaldaks hinnata prooviks võetud vee päritolu ning vee ja kivimi vahel toimunud geokeemilisi vastasmõjusid. Igakordne makrokomponentide määramine ei ole relevantne kui seire käigus toimub veeproovide võtmine kindlast proovivõtukohest (nt puurkaev, allikas) tihedamalt kui kord aastas. Sel juhul piisaks ka kord aastas tehtavast makrokomponentide määramisest. Kui eesmärgiks on lisaks veetüübile kirjeldada põhjaveekihi redokstingimusi (nt raskmetallide mobiilsuse uurimiseks), tuleks määrata

ka järgmised elemendid ja parameetrid: lahustunud hapniku sisaldus, NO_3^- , $\text{Fe}_{\text{üld}}$ (või Fe^{2+} ja Fe^{3+}) ja Mn^{2+} .

- ◆ Kuna põhjaveekogumite seisundi hinnangutes (Türk, 2014; Marandi jt, 2020) on üheks põhjaveekogumi nr 7 halva seisundi põhjuseks fenoolid, siis käesoleva uuringu tulemuste põhjal tuleks täiendavalt analüüsida põhjaveekogumi nr 7 seisundit nimetatud näitaja osas.

Kokkuvõte

Uuringute käigus koguti veeproove 160 põhjavee ja 11 pinnavee proovivõtukohtast. Kogutud põhjavee isotoopandmestik näitab, et osaliselt jääb põhjaveekogum nr 7 aktiivsest veevahetuse tsoonist välja, seda eelkõige Lasnamäe-Kunda põhjaveekihi lõunaosas, kus veekiht jääb maapinnast 40–80 m sügavusele. See määrab ka veekihtide suure keemilise variatsiooni vastavalt veekihi lasuvussügavusele.

Nii põhja- kui vooluvete fenoolide sisalduste aegread näitvad ulatusliku fenoolireostuse taandumist viimastel aastatel. Fenoolide esinemise ja sisalduste järsk langus põhja- ja pinnaveses aastast 2014 on aga pigem meetoodiline, mitte ei peegelda niivõrd looduslikke protsesse või paranenud jäätmekäitlust. Fenoolide leidub endiselt poolkoksi ladestuste lähikonnas, kuid ka seal on sisaldused oluliselt vähenenud tänu paremale jäätmekäitlusele ja puhastustöödele ning mujal on tegemist üksikreostusallikatega, mille tuvastamine võib osutuda keeruliseks. Looduslikest fenooli allikatest võib esile tuua lehe- ja männivarist, mis võib samuti anda oma keemilise signaali põhjavette. Ka on võimalik veeproovide sekundaarne reostumine proovivõtul, mistõttu ei pruugi ühekordne fenooli leid põhjaveest tähendada otsest reostusjuhtu. Reostusele viitavad pigem korduvad fenooli leiud samast kaevust või piirkonnast. Türk (2014) ja Marandi jt (2020) on üheks põhjaveekogumi nr 7 halva seisundi põhjuseks määratlenud fenoolid, kuid käesoleva uuringu tulemused laialdast fenoolide probleemi põhjaveekogumis ei tuvastanud. Probleem tuleneb pigem seirekaevude hulgast, mis annab üksik seirekaevudele, näiteks poolkoksiladestu naabruses, ebaproportsionaalselt suure mõjuala.

Käesoleva uuringu käigus leiti fenoolide vaid kuuest põhjaveekogumi nr 7 puurkaevust ning kahe puhul ületas 1-aluseliste fenoolide summa põhjaveele kehtestatud saasteainesisalduse läviväärtust 1 µg/l. Seoseid fenoolide sisalduste ja anorgaaniliste ühendite vahel ei ilmnenud. Fenoolide tuvastati Kiviõli ja Kohtla-Järve poolkoksi ladestuste juures asuvate puurkaevude (vastavalt nr 50273 ja 19542), Purtse jõe kaldal paikneva puurkaevu nr 3648 ning Kohtla-Järve poolkoksi ladestuse ja Kohtla jõe vahelisele alale jääva puurkaevu nr 19558 vees. Fenoolide sisalduse läviväärtust ületav sisaldus (3,2 µg/l aastal 2020 ja 18,7 µg/l aastal 2021) leiti Kiviõli poolkoksi ladestuse territooriumil asuvast puurkaevust nr 50273. Läviväärtusest madalam lihtfenooli sisaldus leiti ka Balti elektrijaama tuhamägede naabruses paiknevas puurkaevus nr 19532.

Põhjaveekogumite nr 6 ja 7 lõunapoolsest osast leiti läviväärtust ületavas koguses fenoolide kolmest puurkaevust. Põhjaveekogumi nr 6 puurkaevus nr 3190 oli lihtfenooli 3,6 µg/l, mille puhul ei saa välistada inimtekkelist reostust, kuid siiski võib tõenäolisemaks fenooli allikaks pidada fenoolirikast

männivarist puurkaevu lähiümbruses kui ka ümbritsevatest soodest pärinevat vett. Samuti männimetsas paikneva puurkaevu nr 3872 puhul võib fenooli reostuse allikaks aga siiski pidada hoolimatut inimtegevust, mis on saastanud kohaliku pinnase. Märksa olulisem fenoolireostus (1- ja 2-aluseliste fenoolide summa kokku oli 17,6 µg/l) ilmnes aga põhjaveekogumi nr 7 Lasnamäe-Kunda veekihti avavas puurkaevus nr 3969, mille suue on maapinnaga ühel tasapinnal ning PAH-ide jaotus puurkaevu vees annab alust arvata, et reostus pärineb maapinnalt. Täpne reostusallikas on ebaselge, aga üks võimalus on taimsete fenoolide sissekanne huumuskihist.

Vastupidiselt fenoolidele on PAH-e viimastel aastatel põhjaveekogumis nr 7 registreeritud märksa laialdasemalt kui varasematel aastatel, kuid nende sisaldused on jäänud valdavalt alla läviväärtuse 0,1 µg/l. Põhjuseks on pigem paranenud analüütiline võimekus (aparatuur), kui laienenud reostus. Uuringu käigus leiti põhjaveekogumi nr 7 alalt PAH-e 35 Ordoviitsiumi veekihte avavast puurkaevust. PAH-ide piirsisaldusest ja läviväärtusest (0,1 µg/l) suurem sisaldus leiti vaid kahest Lasnamäe-Kunda veekihti avavast puurkaevust (nr 4030 ja 19560).

Enamik PAH-ide leidudest jäid põhjaveekogumi nr 7 lõunaossa, kus Lasnamäe-Kunda põhjaveekihi domineerib aeglane veevahetus ($\delta^{18}\text{O} < -14\%$). Hetke teadmiste valguses võib arata, et tegemist on atmosfäärilist pärinevate nii looduslike kui kütuste põletamisest pärinevate PAH-idega, mis on kevadiste suurvetega kantud põhjavette. Loodusliku PAH-ide summa foonväärtusena fikseeriti käesoleva materjali taustal 0,04 µg/l, kuid see vajaks edaspidiste uuringutega kinnitamist.

Põhjaveekogumi nr 7 põhjapoolsed PAH-ide leiud koondusid poolkoksi ladestuste ümbrusse, mis annab põhjust oletada, et sealsed PAH-id on valdavalt tehnogeenset päritolu. Ka ainsad uuringu käigus tuvastatud läviväärtust ületavad PAH-ide leiud pärinevad puurkaevudest nr 4030 ja 19560, mis asuvad Kohtla-Järve poolkoksi ladestust edelas, Kohtla jõe kaldal. Tihtipeale on poolkoksi ladestute ümbruse põhjavetes esindatud antratsen, atsenaftüleen ja atsenafteen, mis puuduvad paleopõhjavetes.

Baariumi sisaldused varieerusid põhjaveekogumis nr 7 vahemikus 1,9 – 4400 µg/l. Valdavalt ei küüni baariumi sisaldused põhjaveekogumi nr 7 lääneosas üle 400 µg/l, kuid Ordoviitsiumi põhjaveekogumite nr 6 ja 7 idaosas on Ba^{2+} sisaldused tihtipeale üle 1000 µg/l. Selget seost baariumi ja teiste määratud ionide vahel ei leitud. Ilmnes vaid sulfaadi limiteeriv mõju baariumi sisaldusele põhjavees, mis tuleneb barüüdi (BaSO_4) settimisest. Suuremad baariumi sisaldused põhjaveekogumis nr 7 ei ole seotud inimtegevusega vaid pigem tektooniliste lõhede hüdrotarmaalsete täidete ja/või katioonvahetuse protsessidega. Baariumi looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 7 arvatati 318 µg/l.

Arseeni sisaldused põhjaveekogumist nr 7 kogutud veeproovides küündisid kuni 16 µg/l, kuid jäid valdavalt alla 0,89 µg/l. Suuremad arseeni leiud (>1 µg/l; n=5) esinesid peamiselt põhjaveekogumi nr 7 loodeosas (Lüganuse aleviku piirkond). Arseeni täpne päritolu (reostunud jõesedimentid või kohalikud kivimid) ei ole selge. Arseeni looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 7 arvutati 1,05 µg/l. Selget seost arseeni ja põhjavee keemilise tüübi vahel ei ilmnenud.

Käesoleva uuringu käigus võetud 58 veeproovist elavhõbedat ei leitud. Elavhõbedat looduslikuks taustatasemeks põhjaveekogumis nr 7 arvutati 0,0075 µg/l. Seost elavhõbedat ja põhjavee keemilise tüübi vahel ei olnud võimalik leida, kuna elavhõbedat sisaldused jäid veeproovides alla labori määramispiiri.

Erra-Lüganuse ja Roodu küla piirkonnas ei ilmnenud ulatuslikku jääkreostuse mõju kohalikule põhjaveele. Vaid Kohtla jõe ülem- ja alamjooksu jõeäärsetes kaevudes (vastavalt Roodu küla ja Kohtla-Purtse jõgede vaheline lamm) olid reostusele viitavate geokeemiliste markerite (K^+ ja SO_4^{2-}) sisaldused suuremad. Samuti võib Kohtla jõe ümbruse kaevudest (Roodu AÜ ja Roodu küla jõeäärsed kaevud) esineda suuremaid PAH-ide sisaldusi. Roodu külas ja ümbruskonna põhjavees on aga väga suured raua sisaldused (enamasti <2300 µg/l), mis üldjuhul ei ole tervist ohustavad, kuid üksikute kaevude vees võib esineda ka toksilisi sisaldusi (max 14000 µg/l). Purtse jõe Kõrgekaldal piirkonnas oli arseeni sisaldus suurem kui piirkonnale omane ning esines joogiveele kehtestatud piirsisalduse (10 µg/l) ületusi. Lasnamäe-Kunda veekihti avavate kaevude vesi ei vasta mitmetel juhtudel joogivee normidele ei Erra-Lüganuse (nt piirsisaldust ületav NO_3^- või arseeni sisaldused) ega Roodu küla (nt suured ja väga suured raua sisaldused) piirkonnades.

Põhjaveekogumite vaheliste seoste selgitamisel valiti välja 7 piirkonda, kus analüüsiti detailsemalt kohaliku hüdrogeoloogilist olukorda ja põhjaveekogumite vahelisi mõjutusi.

Põhjaveekogum nr 7 on inimtegevusest tugevalt mõjutatud eelkõige läbi põhjavee survetasemete alandamise, mis on muutnud oluliselt põhjavete voolusuundi. Hetkel toimub valdavalt põhjaveevool põhjaveekogumist nr 6 põhjaveekogumisse nr 7, kuid selle mõju põhjaveekogumi nr 6 koguselisele seisundile on jäänud lokaalseks. Selline põhjavete dünaamika on senini takistanud inimtegevusest pärineva reostuse ulatuslikku levikut väljaspoole põhjaveekogumit nr 7. Eranditeks on põhjaveekogumi nr 7 põhjaosas asuv Jõhvi kõrgustik ja Vasavere ürgorg, neis piirkonnades toimub põhjavee väljavool põhjaveekogumisse nr 6. Suurema sulfaadi sisaldusega põhjavett võib esineda põhjaveekogumi nr 6 loodeosas, Kiviõli poolkoki ladestuse ja Põhja-Kiviõli karjääriga piirnevatel aladel, kuid samas tuleb tõdeda, et põhjaveekogumi nr 6 puurkaevude hõre paiknemine põhjaveekogumi nr 7 piirilähedasel alal muudab põhjaveekogumitevahelise reostuse leviku hindamise

raskeks. Küll aga võib põhjaveekogumist nr 7 pärinev reostus levida põhjaveekogumisse nr. 6 mööda vooluveekogusid, nt Purtse ja Rannapungerja jõgi, samuti Konsu-Raudi kanalite süsteem Vasavere põhjaveekogumi alal, kuid selle ruumiline levik jääb praeguste andmete põhjal üsna piiratuks.

Põhjavee isotoopanalüüsid näitavad, et põhjaveekogumi nr 5a lõuna- ja keskosa on põhjaveekogumitest nr 6 ja 7 väga hästi isoleeritud ning inimtegevusest tulenev keemiline mõju on vähene või puudub. Ida-Virumaa põhjaosas on põhjaveekogum nr 5a märksa avatum, kuigi põhjaveekogumile nr 7 omaseid reostusmarkerite nagu SO_4^{2-} , K^+ , fenoolid ja PAH-id suuremaid sisaldusi seal laialdaselt tuvastatud ei ole. Erandina võib välja tuua Kohtla-Järve poolkoksi ladestuse, mille juures on O-Cm veekihi puurkaevudes leitud läviväärtusi ületavaid fenoolide ja PAH-ide sisaldusi ning looduslikust foonväärtusest suuremaid K^+ sisaldusi. Suurimaks riskiks põhjaveekogumi nr 5a puurkaevude veele on reostunud veekogude ja ülemiste veekihtide (ka kaevanduste) vee imbumine põhjaveekogumisse läbi vigastatud puurkaevude mantelkorude ja mantelkorutaguse isolatsiooni. Põhjaveekogumitevahelisi vastasmõjusid soodustavad ka eeskirjadele mittevastavalt rajatud ja likvideeritud puurkaevud.

Tulenevalt kaevandustegevusest põhjaveekogumi nr 7 piires on sealse joogiveeks sobiliku kvaliteediga põhjavee levik üsna piiratud. Vee kvaliteedile põhjustab probleeme sulfaadi sisaldus, aga ka suured raua ja mangaani sisaldused ning lokaalselt kaalium, PAH-id, fenoolid, benseen jm. Põhjaveekogumi nr 7 lõunaosa Lasnamäe-Kunda veekihi vee kvaliteet vastab joogivee nõuetele (v.a raud ja Mn), kuid sealne veeand on piiratud ning sobilik vaid üksikmajapidamistele. Alternatiiv Ida-Virumaa olmevee vajaduste rahuldamiseks võiks olla näiteks mageveereservuaari loomine mõnel kaevandatud alal, kuid eelnevalt on oluline alustada arutelude ja uuringutega, et leida võimalikest lahendustest sobivaim.

Aruandes analüüsiti seitsme põhjaveekogumi nr 7 seirekaevu tehnilist seisundit ja SO_4^{2-} ning naftasaaduste kasvusuundumuste põhjuseid.

Seirekaevude nr 3662, 19498 ja 26251 sulfaadi sisaldused on iseloomulikud Jõhvi linna ümbruskonna puurkaevudele, mis jäävad altkaevandatud aladele. Kui kaevude 3662 ja 26251 suuri SO_4^{2-} sisaldusi saab seostada kaevanduskäikudest pärineva veega, siis kaevu nr 19498 vee sulfaadi sisalduse muutlikkust reguleerib pinnasevete sissevool läbi katkise kaevu šurfi. Seirekaevude nr 4016, 4017 ja 19606 SO_4^{2-} kasvusuundumuste põhjusteks on kaevandustegevusest tulenevad veetaseme alanemised, mis on muutunud lokaalselt põhjaveevoolu suunda. Ilmselt avaldab seirekaevudele nr 4016 ja 4017 olulist mõju sulfaadirikka vee sissekanne Rannapungerja jõest, mida omakorda mõjutab Estonia kaevanduse väljalaskude vee keemiline koostis. Lisaks tuleb seirekaevu nr 19606 juures arvestada ka Kiviõli poolkoksi ladestuse ja üksikmajapidamise mõjutustega.

Naftasaaduste laialdast levikut seirekaevude nr 19606 ja 19560 lähiümbruses ei tuvastatud. Aeg-ajalt seirekaevu nr 19606 vees leitud naftasaaduste sisaldused on pigem majapidamise hoovialalt (põllumajandustehnika, autod) või ka Sonda-Kiviõli maanteelt pärinev reostus. Seirekaevu nr 19560 vee keemiline koostis on mõjutatud inimtegevusest ning naftasaaduste ja teiste orgaaniliste toksiinide esinemine põhjavees on tingitud eelkõige piirkonna reostunud pinnasest.

Seirekaevude nr 3662, 19560 ja 26251 tehniline seisund on hea, kuid seirekaevu nr 3662 avatud osa praktiliselt kattub naaberkaevu nr 3667 avatud osaga. Seega on loodud hüdrodünaamiline seos Keila-Kukruse ja Nabala-Rakvere veekihtide vahele, mis muudab seiretulemused küsitavateks. Geofüüsikalisi mõõtmisi kaevude nr 19606, 19498, 4016 ja 4017 seisundi kontrollimiseks teha ei õnnestunud.

Kasutatud kirjandus

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

Adriano, D.C., 1986. *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. New York: Springer.

ÅF-Estivo AS., 2007. AS Narva Elektriijaamad energiakompleksi arendusprojekti keskkonnamõju hindamise aruanne. Projekt 39670. Tallinn, 152

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.

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

Allardice, D.J., Chaffee, A.L., Jackson, W.R., Marshall, M., 2004. Chapter 3 - Water in Brown Coal and Its Removal. *Advances in the Science of Victorian Brown Coal*, 85-91.

Alloway, B.J., 1995. *Heavy Metals in Soils*, 2nd edn. London, UK: Blackie Academic and Professional.

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

AMAP, 2017. *Snow, Water, Ice and Permafrost in the Arctic (SWIPA) 2017*. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway. <https://www.amap.no/documents/doc/snow-water-ice-and-permafrost-in-the-arctic-swipa-2017/1610>

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

Amyot, M., Mierle, G., Lean, D.R.S., McQueen, D.J., 1994. Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters. *Environmental Science & Technology* 28, 2366–2371.

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

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

Appelo, C.A.J., van der Weiden, M.J.J., Tournassat, C., Charlet, L., 2002. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Science of The Total Environment* 36, 3096–3103.

Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Leiden, Holland: A.A. ASTM, 536.

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

ATSDR, 2007a. Toxicological Profile for benzene. U.S. Department of Health and human services. Agency for toxic substances and disease registry. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp3.pdf>

ATSDR, 2007b. Public Health Statement. Benzene. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp3-c1-b.pdf>

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

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

Ball, J.W., Nordstrom, D.K., 1991. WATEQ4F – User’s Manual With Revised Thermodynamic Data Base and Test Cases for Calculating Speciation of Major, Trace and Redox Elements in Natural Waters. USGS Open-File Report 90-129, U.S. Geological Survey, 185.

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

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

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

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

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

Bigalke, M., Ulrich, A., Rehmus, A., Keller, A., 2017. Accumulation of cadmium and uranium in arable soils in Switzerland. *Environ. Pollut.* 221, 85–93.

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

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

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

van Bodegom, P.M., Broekman, R., van Dijk, J., Bakker, C., Aerts, R., 2005. Ferrous iron stimulates phenol oxidase activity and organic matter decomposition in waterlogged wetlands. *Biogeochemistry* 76, 69–83.

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

Borch, T., Kretzschmar, R., Kappler, A., Van Cappellen, C., Ginder-Vogel, M., Voegelin, A., Campbell, K., 2010. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environ. Sci. Technol.* 44, 15–23.

Bottrell, S.H., Tranter, M., 2002. Sulphide oxidation under partially anoxic conditions at the bed of the Haut Glacier d'Arolla, Switzerland. *Hydrogeological Processes*, 16, 2363–2368.

Box, J.E., Colgan, W.T., Christensen, T.R., Schmidt, N.M., Lund, M., Parmentier, F.-J.W., Brown, R., Bhatt, U.S., Euskirchen, E.S., Romanovsky, V.E., Walsh, J.E., Overland, J.E., Wang, M., Corell, R.W., Meier, W.N., Wouters, B., Mernild, S., Mård, J., Pawlak, J., Olsen, M.S., 2019. Key indicators of Arctic climate change: 1971–2017. *Environ. Res. Lett.* 14, 045010.

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.

Bruce, R., Santodonato, J., Neal, M., 1987. Summary review of the health effects associated with phenol. *Toxicology and Industrial Health* 3, 535-68.

Burton, G.A., Green, A., Baudo, R., Forbes, V., Nguyen, L.T.H., Janssen, C.R., Kukkonen, J., Leppanen, M., Maltby, L., Soares, A., Kapo, K., Smith, P., Dunning, J., 2007. Characterizing sediment acid volatile sulfide concentrations in European streams. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 1–12.

Böhlke, J.K., 2002. Groundwater recharge and agricultural contamination. *Hydrogeol. J.* 10, 153–179.

Callender, E., 2014. Heavy Metals in the Environment – Historical Trends. (Toim: Holland, H.D., Turekian, K.K.) *Treatise on Geochemistry, Volume 11: Environmental Geochemistry*. Elsevier Ltd., Oxford, UK, 59-89.

Campanella, L., Beone, T., Sammartino, M., Tomassetti, M., 1993. Determination of phenol in wastes and water using an enzyme sensor. *Analyst* 118, 979–986.

Canonica, S., Jans, U., Stemmler, K., Hoigné, J., 1995. Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Natural Organic Material and Aromatic Ketones. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1822-1831.

Carrillo-Gonzalez, R., Simunek, J., Sauve, S., Adriano, D., 2006. Mechanisms and pathways of trace element mobility in soils. *Adv. Agron.* 91, 111–178.

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

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.

Cohen D.R., Howell R.J., 2014. *Exploration Geochemistry. Treatise on Geochemistry, Volume 13: Geochemistry of Mineral Deposits*. Elsevier Ltd. Oxford, UK., 623-650.

Councell, T.B., Duckenfield, K.U., Landa, E.R., Callender, E., 2004. Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. *Environmental Science & Technology* 38, 4206–4214.

Creswell, J.E., Shafer, M.M., Babiarz, C.L., Tan, S.Z., Musinsky, A.L., Schott, T.H., Roden, E.E., Armstrong, D.E., 2017. Biogeochemical controls on mercury methylation in the Allequash Creek wetland. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 15325–15339. oel E. Creswell, Martin M. Shafer, Christopher L. Babiarz, Sue-Zanne Tan, Abbey L. Musinsky, Trevor H. Schott, Eric E.

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

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

Dec, J., Haider, K., Bollag, J.M., 2003. Release of substituents from phenolic compounds during oxidative coupling reactions. *Chemosphere* 52, 549–556.

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

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

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

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

Eberhardt, C., Grathwohl, P., 2002. Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: Coal tar pools vs blobs. *J Contam Hydrol* 59, 45–66.

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, 2023. EELIS andmekogu on Keskkonnaagentuuri poolt hallatav Eesti Looduse Infosüsteem. VEKA veebileht on EELIS andmekogu osa, kus leidub veevaldkonnaga seotud informatsioon. <https://veka.keskkonnainfo.ee/veka.aspx?type=artikkel&id=214457803> (viimati vaadatud septemberr 2023).

EGT, 2023. Eesti Geoloogiateenistuse (EGT) hüdrogeoloogiline andmebaas (viimati vaadatud mai 2023).

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.

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

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

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

EPA 1980. Treatability Manual, 1:I.8.6-1 to I.8.6-5, US EPA 600/8-80-042.

EPA, 2005. <http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/t-ioc/cadmium.html>.

EPA, 2016. Benzene. United States Environmental Protection Agency
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/benzene.pdf>

Erg, K., 2005. Groundwater Sulphate Content Changes in Estonian Underground Oil Shale Mines. Thesis on Power Engineering and Geotechnology, AAED02. TUT Press, Tallinn, 89.

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

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

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

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.

Farina, A.O., Peacock, C.L., Fiol, S., Antelo, J., Carvin, B., 2018. A universal adsorption behaviour for Cu uptake by iron (hydr)oxide organo-mineral composites. *Chem. Geol.* 479, 22–35.

Farrah, H., Pickering, W.F., 1977. Influence of clay-solute interactions on aqueous heavy metal ion levels. *Water, Air, & Soil Pollution* 8, 189–197.

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

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

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

Fenner, N., Williams, R., Toberman, H., Hughes, S., Reynolds, B., Freeman, C., 2011a. Decomposition 'hotspots' in a rewetted peatland: implications for water quality and carbon cycling, *Hydrobiologia* 674, 51-66.

Fenner, N. Freeman, C., 2011b. Drought-Induced carbon loss in peatlands. *Nat. Geosci.* 4, 895–900.

Fest, E.P.M.J., Temminghoff, E.J.M., Griffioen, J., Van Riemsdijk, W.H., 2005. Proton buffering and metal leaching in sandy soils. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7901–7908.

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

Fioretto, A., Papa, S., Curcio, E., Sorrentino, G., Fuggi, A., 2000. Enzyme dynamics on decomposing leaf litter of *Cistus icanus* and *Myrtus communis* in a Mediterranean ecosystem. *Soil Biology & Biochemistry* 32, 1847-1855.

Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., 2004. *Geochemistry of Mercury in the Environment*. (Toim: Lollar, B.S. Holland, H.D. Turekian. K.K.) *Treatise on Geochemistry, Volume 11: Environmental Geochemistry*. Elsevier Ltd., Oxford, UK, 107–148.

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

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

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

Freeman, C., Baxter, R., Farrar, J.F., Jones, S.E., Plum, S., Ashendon, T.W., Stirling, C., 1998. Could competition between plants and microbes regulate plant nutrition and atmospheric CO₂ concentrations? *Sci. Total Environ.* 220, 181–184.

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

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

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

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

Gardiner, J., 1974. The chemistry of cadmium in natural water: II. The adsorption of cadmium on river muds and naturally occurring solids. *Water Research* 8, 157–164.

Gaškov, M., Seppa, H., Pani, T., Paiste, P., Kirsimäe, K., 2017. Barite mineralization in Kalana speleothems, Central Estonia: Sr, S and O isotope characterization. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 66, 130–141.

Gauthier, P.T., Blewett T.A., Garman E.R., Schlekat, C. E., Middleton, E.T., Suominen, E., Crémazy, A., 2021. Environmental risk of nickel in aquatic Arctic ecosystems. *Science of the Total Environment* 797, 148921.

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

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

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

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

Grant, C.A., 2011. Influence of phosphate fertilizer on cadmium in agricultural soils and crops. *Pedologist* 3, 143–155.

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.

Gutfinger, T., 1981. Polyphenols in olive oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 58, 966–968.

Haldorsen, S., Heim, M., Dale, B., Landvik, J.Y., Ploeg, M. van der, Leijnse, A., Salvigsen, O., Hagen, J.O., Banks, D., 2010. Sensitivity to long-term climate change of subpermafrost groundwater systems in Svalbard. *Quat. Res.* 73, 393–402.

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

Hart, K.M., Tresp, J., Molnar, E., 1993. The occurrence and the fate of organic pollutants in the atmosphere. *Water, Air, and Soil Pollution* 68, 91–112.

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.

Hayes, R.B., 1997. The carcinogenicity of metals in humans. *Cancer Cause Control* 8, 371–385.

Heidel, C., Tichomirowa, M., Junghans, M., 2009. The influence of pyrite grain size on the final oxygen isotope difference between sulphate and water in aerobic pyrite oxidation experiments. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 45, 321–42.

Heinsalu, Ü., Pill, A., Andra, H., 1978. Karst ja karstiveed maa-aluste jõgede aladel Põhja-Eestis ja nende kaitse. Geoloogia Instituut, EGF 3540, 165.

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.D., 1972. Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and ground water. *Water Resources Research* 8, 661–679.

Hem, J.D., 1977. Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 527–538.

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

Hendrikson & Ko OÜ, 2018. AS Enefit Kaevandused Estonia kaevanduse maavara kaevandamisloa KMIN-054 pikendamise taotluse keskkonnamõju hindamine. Töö nr 2596/16. Tartu-Tallinn, 142.

Herrero, M., Rovira, J., Nadal, M., Domingo, J.L., 2019. Risk assessment due to dermal exposure of trace elements and indigo dye in jeans: migration to artificial sweat. *Environ. Res.* 172, 310-318.

Hindersmann, I., Mansfeldt, T., 2014. Trace element solubility in a multimetalcontaminated soil as affected by redox conditions. *Water Air Soil Pollut.*, 225.

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

Hochella, M.F., Moore, J.N., Putnis, C.V., Putnis, A., Kasama, T., Eberl, D.D., 2005. Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex: implications for metal transport and bioavailability. *Geochem. Cosmochim. Acta* 69, 1651–1663.

Hong, S., Candelone, J.-P., Patterson, C.C., Boutron, C.F., 1994. Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Greek and Roman civilizations. *Science* 265, 1841–1843.

Huang, P.M., 1990. Role of soil minerals in transformations of natural organics and xenobiotics in soil. In: Bollag, J.-M., Stotsky, G. (Eds.), *Soil Biochemistry*, vol. 6. Marcel Dekker, New York, 29-116.

Hwang, H.-M., Hodson, R.E., Lee, R.F., 1986. Degradation of Phenol and Chlorophenols by Sunlight and Microbes in Estuarine Water. *Environ. Sci. Technol* 20, 1002-1007.

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

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

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

IARC, 1986. Monograph on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Tobacco Smoking; Lyon, France: Internat Agency Res Cancer 38, 83-126.

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

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

Irha, N, Reinik, J., Jefimova, J., Koroljova, A., Raado, L.-M., Hain, T., Uibu, M., Kuusik, R., 2015. PAHs in leachates from thermal power plant wastes and ash-based construction materials. *Environ Sci Pollut Res* 22, 11877–11889.

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

Jarup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *Br Med Bull* 68, 167–182.

Jarup, L., Berglund, M., Elinder, G.N., Nordberg, G., Vahter, M., 1998. Health effects of cadmium exposure - a review of the literature and a risk estimate. *Scand J Work Environ Health* 24, 1-52.

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.

Jefimova, J., Irha, N., Reinik, J., Kirso, U., Steinnes, E., 2014. Leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from oil shale processing waste deposit: a long-term field study. *Sci Total Environ* 481, 605–610.

Jenne, E.A., 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: *Trace Inorganics in Water*, American Chemical Society *Advances in Chemistry Series* 73, 337–387.

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.

Jorgensen, C.J., Jakobsen, O.S., Elberling, B., Aamand, J., 2009. Microbial oxidation of pyrite coupled to nitrate reduction in anoxic groundwater sediment. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4851–4857.

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, 365.

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

Kadlec, R.H., Wallace, S.D., 2009. Treatment Wetlands, 2nd ed. CRC Press, BocaRaton, FL.

Kahru, A., Põllumaa, L., 2006. Environmental hazard of the wastestreams of the Estonian oil-shale industry: an ecotoxicological review. Oil Shale 23, 53-93.

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

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

KESE, 2023. Keskkonnaseire andmete kogumise ja avalikustamise infosüsteem <https://kese.envir.ee/kese/welcome.action> (viimati vaadatud august 2023).

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

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

Kink, H. 2004. Loodusmälestised 11. Ida-Virumaa, Lääne-Virumaa. Kohtla, Lügänu, Aseri, Viru-Nigula. TA kirjastus, Tallinn, 2004, 47.

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

Knappova, M., Drahot, 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.

Kohler, H.-P.E., Gabriel, F.L., Giger, W., 2008. ipso-Substitution—A novel pathway for microbial metabolism of endocrine-disrupting 4-nonylphenols, 4-alkoxyphenols, and bisphenol A. *CHIMIA International Journal for Chemistry* 62, 358–363.

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

Kont, R., 2023. Kaevandusvete potentsiaal soojusenergia tootmiseks Eestis – asukoha sobivuse uuring. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere (avaldamisel).

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

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

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

Kunesh, C.J., 1978. Barium. Toim: Grayson, M. ja Eckroth, D. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. Vol 3, John Wiley and Sons, New York, 457-463.

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

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

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

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

Laht, M., Eljas, K., Normak, K., Paju, M., Rebane, R., Kõrgmaa, V., Nurk, G., 2018. Veekeskkonnale ohtlike ainete allikate inventuur II, Tööstuskemikaalid, Benseen. Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ, Tallinn, 20.

Laiho, R., 2006. Decomposition in peatlands: reconciling seemingly contrasting results on the impacts of lowered water levels. *Soil Biology & Biochemistry* 38, 2011-2024.

Langmuir, D., 1997. *Aqueous environmental geochemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 600.

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

Larsen, F., Postma, D., 1997. Nickel mobilization in a groundwater well field: release by pyrite oxidation and desorption from manganese oxides. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2589–2595.

Larson, R.A., Ellis D.D., Ju, H.-L., Marley, K.A., 1989. Flavin-sensitized photodecomposition of anilines and phenols. *Environmental Toxicology and Chemistry* 8, 1165-1170.

Larsen, 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.

Laxen, D.P.H., 1985. Trace metals adsorption/co-precipitation on hydrous ferric oxide under realistic conditions. *Water Research* 19, 1229–1236.

Leckie, J.O., Nelson, M.B., 1975. Role of natural heterogeneous sulfide systems in controlling the concentration and distribution of heavy metals. Paper presented at the Second International Symposium on Environmental Biogeochemistry, Ontario, Canada.

Leckie, J.O., Davis, J.A., 1979. *Aqueous environmental chemistry of copper*. Toim: Nriagu, J.O., *Copper in the Environment*. New York, Wiley, 90–121.

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

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

Leuenberger, C., Ligocki, M.P., Pankow, J.F., 1985. Trace Organic Compounds in Rain. 4. Identities, Concentrations and Scavenging Mechanisms for Phenols in Urban Air and Rain. *Environ. Sci. Technol.* 19, 1053-1058.

Levsen, K., Behnert, S., Prieß, B., Svoboda, M., Zietlow, J., 1990. Organic compounds in precipitation. *Chemosphere* 21, 1040-1061.

Levsen, K., Behnert, S., Mußmann, P., Raabe M., Prieß, B., 1993. Organic Compounds In Cloud And Rain Water. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 52, 87-97.

Li, Y.-H., Burkhardt, L., Teraoka, H., 1984. Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 1879–1884.

Li, Y.C., Ge, Y., Zhang, C.H., Zhou, Q.S., 2010. Mechanisms for high Cd activity in a red soil from southern China undergoing gradual reduction. *Aust. J. Soil Res.* 48, 371–384.

Liblik, V., Toomik, A., Rätsep, A., 2005. Suletud ja suletavate kaevanduste keskkonnamõju. Toim: Liblik, V., Punning, J.-M. Keskkond ja Põlevkivi kaevandamine Kirde-Eestis. Tallinna ülikooli Ökoloogia Instituut, 31-52.

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

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

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

Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H., 1990. *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*. Washington, DC: Amer Chem Soc. 4-9, 15-1; 15-29.

Lynch, S.F.L., Batty, L.C., Byrne, P., 2014. Environmental risk of metal mining contaminated river bank sediment at redox-transitional zones. *Minerals* 4, 52–73.

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.

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

Manahan, S.E., 2000. *Environmental Chemistry*, Lewis Publisher, New York, 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, 459.

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

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

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

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

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

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

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.

Maves AS, 2014. Põlevkivi kasutamise riikliku arengukava 2016-2030 keskkonnamõju strateegiline hindamise aruanne Lisa 1. Tallinn.

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.

McDonald, J.D., Zielinska, B., Fujita, E.M., Sagebiel, J.C., Chow, J.C., Watson, J.G., 2000. Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion. *Environ Sci Technol* 34, 2080–2091.

McMurray, C.T., Tainer, J., 2003. Cancer, cadmium and genome integrity. *Nat Genet* 34, 239–241.

Metsur, M., Kupits, K., Tamm, I., 2015. Jääkreostusobjektide inventariseerimine 2014-2015. Purtse, Erra ja Kohtla jõgede ning fenoolisoo reostusuuringute aruanne. EKUK ja AS Maves, Tallinn, 51.

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

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

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

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

Millero, F.J., 1975. The physical chemistry of estuaries. Toim: Church, T. *Marine Chemistry in the Coastal Environment*, ACS Symposium Series 18, American Chemical Society, 25–55.

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

Minick, K.J., Kelley, A.M., Miao, G., Li, X., Noormets, A., Mitra, B., King, J.S., 2019. Microtopography Alters Hydrology, Phenol Oxidase Activity and Nutrient Availability in Organic Soils of a Coastal Freshwater Forested Wetland. *Wetlands* 39, 263–273.

Mirlean, N., Roisenberg, A., 2006. The effect of emissions of fertilizer production on the environment contamination by cadmium and arsenic in southern Brazil. *Environ. Pollut.* 143, 335–340.

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., Elderfeld, 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., McDuff, R.E., Morgan, J.J., 1973. Interactions and chemostasis in aquatic chemical systems: Role of pH, pE, solubility, and complexation. In: Singer PC (ed.) *Trace Metals and Metal-Organic Interactions in Natural Waters*, pp. 157–200. Ann Arbor: Ann Arbor Science.

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

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

Mutabaruka, R., Hairiah, K., Cadisch, G., 2007. Microbial degradation of hydrolysable and condensed tannin polyphenol-protein complexes in soils from different land-use histories. *Soil Biol. Biochem.* 39, 1479–1492.

Mõtlep, R., Kirsimäe, K., Talviste, P., Puura, E., Jürgenson, J., 2007. Mineral composition of Estonian oil shale semi-coke sediments, *Oil Shale* 24, 405–422.

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.

Nannipieri, P., Kandeler, E., Ruggiero, P., 2002. Enzyme activities and microbiological and biochemical processes in soil. In: Burns, R.G., Dick, R.P. (Eds.), *Enzymes in the Environment*. Marcel Dekker, New York, 1-34.

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

Nielsen, P.H., Albrechtsen, H.-J., Heron, G., Christensen, T.H., 1995. In situ and laboratory studies on the fate of specific organic compounds in an anaerobic landfill leachate: 1. Experimental conditions and fate of phenolic compounds. *J. Contam. Hydrol.* 20, 27– 50.

Nieminen, T., Ukonmaanaho, L., Rausch, N., Shotyk, W., 2007. Biogeochemistry of nickel and its release into the environment. In: *Nickel and its Surprising Impact in Nature*. Wiley, Chichester, 1–30.

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

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

Nriagu, J.O., 1980. Global cadmium cycle. Toim: Nriagu, J.O. *Cadmium in the Environment. Part I: Ecological Cycling*. New York, Wiley, 1–12.

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

Oleinikova, O.V., Drozdova, O.Yu., Lapitskiy, S.A., Demin, V.V., Bychkov, A.Yu., Pokrovsky, O.S., 2017. Dissolved organic matter degradation by sunlight coagulates organomineral colloids and produces low-molecular weight fraction of metals in boreal humic waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 211, 97–114.

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

Orupõld, K., Habicht, J., Tenno, T., 2008. Leaching behaviour of oil shale semicoke: compliance with the waste acceptance criteria for landfills. *Oil Shale* 25, 267–75.

Osjamets, M., Hunt, M., Liira, M., Polikarpus, M., Tarros, S., Raidla, V., Ani, T., Marandi, A., 2021. Kukuruse aheraineladestu põhjaveeuuring. Rakvere. EGF 9471.

Osjamets, M., Polikarpus, M., Hunt, M., Raidla, V., Latsepov, L., Männik, M., Marandi, A., 2023. Ojamaa kaevanduse ja Muraka soostiku ökosüsteemi põhja- ja pinnaveeseire 2022. aastal. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere, 78.

Otsa, E., Tang, H., 2003. Poolkoksi keskkonnaohtlikkuse määramine. Eesti Keskkonnauuringute Keskus, 85.

Pacyna, J.M., 1996. Monitoring and assessment of metal contaminants in the air. Toim: Chang, L.W. *Toxicology of Metals*, Boca Raton: CRC Press, 9–28.

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

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_Logging§ion=0#/editor/0.

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

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

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

Perlmutter, N.M., Lieber, M., Frauenthal, H.L., 1963. Movement of waterborne cadmium and hexavalent chromium wastes in South Farmingdale, Nassau County, Long Island. U. S. Geological Survey Professional Paper 475C, C170–C184.

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, 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.

Pind, A., Freeman, C., Lock, M., 1994. Enzymic degradation of phenolic materials in peatlands—measurement of phenol oxidase activity. *Plant and Soil* 159, 227–231.

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.

Pisapia, C., Chaussidona, M., Mustinb, C., Humbert, B., 2007. O and S isotopic composition of dissolved and attached oxidation products of pyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*: comparison with abiotic oxidations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, nr 71, 2474–90.

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.

Pokrovski, O.S., Schott, J., 2002. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chemical Geology* 190, 141–181.

Polikarpus, M., Joosu, L., Vind, J., Pärn, J., Marandi, A., 2022. IV osa. Kaevandustegevuse hüdrogeoloogiliste mõjude modelleerimine perspektiivsetel fosforiidi uuringualadel, uurimuses: Fosforiidi perspektiivsete uuringualade määratlemine. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere. 76.

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.

Presser, T., 1994. Geologic origin and pathways of selenium from the California coast ranges to the West-Central San Joaquin Valley. Toim; Frankenberger WT ja Benson S., *Selenium in the Environment*, vol 6, New York: Marcel Dekker, 139–155.

Prowse, T.D., Wrona, F.J., Reist, J.D., Gibson, J.J., Hobbie, J.E., Lévesque, L.M.J., Vincent, W.F., 2006. Climate change effects on hydroecology of Arctic freshwater ecosystems. *AMBIO J. Hum. Environ.* 35, 347–358.

PubChem, 2018. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=241. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/241>.

Puura, E., Kõue, K., 2011. Kuidas prognoosida maavarade kasutamise keemilist mõju põhjaveele juba enne kaevandamist? (Toim: Valgma, I., Sõstra, Ü., Pastarus, J.-R., Karu, V., Väizene, V., Kolats, M., Väärtnõu, T.) *Kaevandamine ja vesi*. TTÜ mäeinstituut, Tallinn, 41-45.

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

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. *Appl. Geochem.* 72, 125-135.

Pärn, J., 2018. Origin and geochemical evolution of palaeogroundwater in the northern part of Baltic Artesian Basin. PhD Theses. Tallinn University of Technology, 80.

Pärn, J., Tarros, S., Polikarpus, M., Osjamets, M., Raidla, V., 2019. Ojamaa kaevevälja põhjaveeseire ja Muraka soostiku ökosüsteemi seire 2018. aastal. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere.

Pöyry, J., 2000. Narva power plants and oil shale mining. Research report. EestiEnergia.

Pöyry Entec AS, 2009. Narva elektrijaamade tuhaärastuse ja tuhaväljade renoveerimise keskkonnamõju hindamine.

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, S., 2023. Virumaa jõgede hüdrooloogiline režiim. Uurimustöö. Rakvere riigigümnaasium, Rakvere, 25.

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 $\delta^{18}\text{O}$ isotope 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, 42.

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

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

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

Raidla, V., Truu, M., Tarros, S., 2023. Ordoviitsiumi Ida-Viru põhjaveekogumi hüdrogeoloogilised uuringud. Eesti Geoloogiateenistus, Rakvere, 122.

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

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

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

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

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

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

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.

Reimann, C., de Caritat, P., 1998. *Chemical Elements in the Environment*. Berlin: Springer

Reinik, J., Irha, N., Steinnes E., Piirisalu, E., Aruoja, V., Schultz, E., Leppänen, M., 2015. Characterization of water extracts of oil shale retorting residues from gaseous and solid heat carrier processes.

Richter, R.O., Theis, T.L., 1980. Nickel speciation in a soil/water system. In: Nriagu JO (ed.) *Nickel in the Environment*, New York, Wiley, 189–202.

Rickard, D., 2014. The Sedimentary Sulfur System: Biogeochemistry and Evolution through Geologic Time. (Toim., Lollar, B.S., Holland, H.D., Turekian, K.K.) *Treatise on Geochemistry, Volume 9: Sediments, Diagenesis and Sedimentary Rocks*. Elsevier Ltd, Oxford, UK, 267-326.

Ritso, K., Kirs, L., I. Tamm, I., 2008. Purtsse jõe põhjasetete ohtlike ainete uuring Purtsse jõe majandamise kavaks. AS Maves, Tallinn, 54.

Rivett, M.O., Buss, S.R., Morgan, P., Smith, J.W., Bemment, C.D., 2008. Nitrate attenuation in groundwater: a review of biogeochemical controlling processes. *Water Res.* 42, 4215–4232.

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.

Rogers, S.W., Ong, S.K., Kjartanson, B.H., Golchin, J., Stenback, G.A., 2002. Natural Attenuation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Contaminated Sites: Review. *Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management* 6, 141-155.

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.

Rubin, H.E., Alexander, M., 1983. Effect of Nutrients on the Rates of Mineralization of Trace Concentrations of Phenol and p-Nitrophenol. *Environ. Sci. Technol.* 17, 104-107.

Rätsep, A., Toomik, A., Liblik, V., 2003. OÜ VKG Aidu Oil poolt kavandatava Ojamaa põlevkivikaevanduse rajamise ja põlevkivi kaevandamisega kaasneva keskkonnamõju hindamine. Jõhvi.

Rätsep, A., Rull, E., Liblik, V., 2005. Heitvee mõju Purtse valgala jõgede vee kvaliteedile. (Toim: Liblik, V., Punning, J.-M.) Keskkond ja Põlevkivi kaevandamine Kirde-Eestis. Tallinna ülikooli Ökoloogia Instituut, 64-87.

Saure, T., Nazi, G.G.J., Begui, N.C., Barelle, M., Markowicz, Y., Pelmo, N.J., Tous-Saint, T., 1996. Characterization of a chromosomally encoded catechol 1.2-dioksügenase [E.C. 1.13.11.1.] from *Alicyobacterium eutrophus* CH34. *Archives of Microbiology* 166.

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

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

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

Savitski, L., Savva, V., 2001. Ordoviitsiumi-Kambriumi veekompleksi põhjavee tarbevaru hindamine Kiviõli Keemiatööstuse OÜ ja Viru Keemia Grupp AS Viru Liimide AS veehaaretel. Eesti Geoloogiakeskus. Tallinn.

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

Schmidt, S., 1998. Biodegradation of diaryl ether pesticides, from: Biodegradation of dioxins and furans, chapter 8, 229-281.

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

Seeger, E.M., Maier, U., Grathwohl, P., Kusch, P., Kaestner, M., 2013. Performance evaluation of different horizontal subsurface flow wetland types by characterization of flow behavior, mass removal and depth-dependent contaminant load. *Water Res* 47, 769–780.

SEPA, 2017. Scottish pollutant release inventory: Benzene. Scottish Environment Protection Agency. <http://apps.sepa.org.uk/spripa/Pages/SubstanceInformation.aspx?pid=21>

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

Shia, R.L., Seigneur, C., Pai, P., Ko, M., Sze, N.D., 1999. Global simulation of atmospheric mercury concentrations and deposition fluxes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104, 23747–23760.

Sigrist, M., Albertengo, A., Brusa, L., Beldoménico, H., Tudino, M., 2013. Distribution of inorganic arsenic species in groundwater from Central-West part of Santa Fe Province, Argentina. *Applied Geochemistry* 39, 43–48.

Sihtmäe, M., Juganson, K., 2017. Välisõhu mitteesmatähtsate saasteainete piirnormide uue kontseptsiooni välja töötamine. Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut, Tallinn, 50.

Sikk, A., Rebane, R., 2017. Põlevkivitööstusest tulevate veekeskkonnale ohtlike ainete mõju uuring EKUK, 173.

Sinsabaugh, R.L., 2010. Phenol oxidase, peroxidase and organic matter dynamics of soil. *Soil Biology and Biochemistry* 42, 391–404.

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.

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.

Smolders, E., Mertens, J., 2013. Cadmium. Toim: Alloway, J.B., Heavy Metals in Soils – Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Springer, Dordrecht, 283–299.

Snodgrass, W.J., 1980. Distribution and behavior of nickel in the aquatic environment. Toim: Nriagu, J.O. Nickel in the Environment, New York: Wiley, 203–274.

Sotsiaalministri 24.09.2019. a määrus nr 61 „Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid“.

Sørensen, M., Poole, J., Autrup, H., Muzyka, V., Jensen, A., Loft, S., Knudsen, L.E. 2004. Benzene Exposure Assessed by Metabolite Excretion in Estonian Oil Shale Mineworkers: Influence of Glutathione S-Transferase Polymorphisms *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*, 13

Sørli, J.-E., Bityukova, L., Sæther, O.-M., Rudolph-Lund, K., Kahru, A., Vallner, L., Petersell, V., Razgonjajev, A., Põllumaa, L., 2004. Estonia, the Oil Shale Industry. Risk Based Environmental Site Assessment of Landfills. Norwegian Geotechnical Institute, Oslo.

Spence, M.J., Bottrell, S.H., Thornton, S.F., Lerner, D.N., 2001. Isotopic modelling of the significance of bacterial sulphate reduction for phenol attenuation in a contaminated aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology* 53, 285– 304.

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

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

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

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

Stottmeister, U., Kusch, P., Wiessner, A., 2010. Full-scale bioremediation and long-term monitoring of a phenolic wastewater disposal lake. *Pure Appl.Chem.* 82, 161–173.

Straková, P., Niemi, R.M., Freeman, C., Peltoniemi, K., Toberman, H., Heiskanen, I., Fritze, H., Laiho, R., 2011. Litter type affects the activity of aerobic decomposers in a boreal peatland more than site nutrient and water table regimes, *Biogeosciences* 8, 2741-2755.

Stybło, 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.

Sunda, W.G., 1991. Trace metal interactions with marine phytoplankton. *Biological Oceanography* 6, 411–442.

Suuroja, K., Mardim, T., Morgen, E., All, T., Kõiv, M., Otsmaa, M., Niin, M., 2007. Eesti geoloogilise baaskaardi Kiviõli (6443) leht. Seletuskiri. Eesti Geoloogiakeskus, 116.

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

Tamm, I., 2010. Ohustatud põhjaveekogumid, ohustatud põhjaveekogumite täiendav kirjeldus, ohustatud põhjaveekogumite seisundit ohustavad saasteained ja nende saasteainete läviväärtused. Piiriülesed põhjaveekihiid, piiriüleste põhjaveekihtide täiendav kirjeldus ja võimalik inimtegevusest tingitud negatiivne piiriülene mõju põhjaveele. AS Maves, Tallinn, 60.

Tamm, I., 2017. Roodu aiandusühistu territooriumil põhjavee tõusust põhjustatud keskkonnaohtlikkuse hindamine ning leevendusmeetmete väljatöötamine. AS Maves, Tallinn-Tartu.

Tamm, I., Teinemaa, E., 2020. Eksperthinnang A-kategooria Kukruse põlenud aherainepuistangu kaevandamisjäätmeoidla klassifitseerimise täpsustamiseks ajavahemikul 2014–2020 tehtud uuringute põhjal. Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ, Tallinn.

Tamm, I., Kõrgmaa, V., Laht, M., 2020. LIFE/IPE/EE/000007 alategevus C.8 Veest sõltuvate looduslähedaste elupaikade võrgustiku kujundamine kaevandatud aladel. Ülevaade nikli sisaldusest Aidu ja Narva karjääri tranšee 13 veekogude süsteemis. Eesti Keskkonnauuringute Keskus OÜ, Tallinn

Tamm, I., 2021. LIFE IP CleanEST projekti tegevus C.8. Põlevkivi kaevandatud ala iseoolsete väljalaskmete veekeemia ja veekoguste uuring ning mõju hinnang pinnaveekogumitele. EKUK, Tallinn. 61.

Tamm, I., Kõrgmaa, V., Laht, M., 2022. Nikli uuring pinnavees Ida-Virumaal Purtse valgallas 2021. LIFE IP CleanEST projekti tegevus C.8. Veest sõltuvate looduslähedaste elupaikade võrgustiku kujundamine kaevandatud aladel EKUK, Tallinn. 45.

Terasmaa, J., Jõelet, A., Vainu, M., Kohv, M., Vandell, E., Puusepp, L., Kapanen, G., Vaasma, T., Polikarpus, M., Koit, O., 2019. Hüdrogeoloogilise ja limnoloogilise uuringu läbiviimine koos Loodusdirektiivi järvedele lubatava veetaseme kõikumise vahemiku määramisega Kurtna

maastikukaitsealal. Tallinna Ülikool, Loodus- ja terviseteaduste instituut, Ökoloogia keskus ja Tartu Ülikool, Loodus- ja täppisteaduste valdkond, ökoloogia ja maateaduste instituut, 246.

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.

Tessier, A., Carignan, R., Dubreuil, B., Rapin, F., 1989. Partitioning of zinc between water column and the oxic sediments in lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 1511–1522.

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

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

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

Toberman, H., Laiho, R., Evans, C., Artz, R., Fenner, N., Straková, P., Freeman, C., 2010. Long-term drainage for forestry inhibits extracellular phenol oxidase activity in Finnish boreal mire peat. *European Journal of Soil Science* 61, 950–957.

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

Tratnyek, P.G., Hoigné, J., 1991. Oxidation of Substituted Phenols in the Environment: AQSAR Analysis of Rate Constants for Reaction with Singlet Oxygen. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1596-1604.

Trikkel, A., Kuusik, R., Maljukova, N., 2004. Distribution of organic and inorganic ingredients in Estonian oil shale semicoke. *Oil Shale* 21, 227–36.

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

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

- Türk, K. 2014. Põhjaveekogumite seisundi hindamine. II etapp. Hartal Projekt OÜ, Kuressaare.
- Ulrich, G.A., Breit, G.N., Cozzarelli, I.M., Suflita, J.M., 2003. Sources of sulfate supporting anaerobic metabolism in a contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology* 37, 1093–1099.
- 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.
- Vallner, L., Gavrilova, O., Vilu, R., 2015. Environmental risks and problems of the optimal management of an oil shale semi-coke and ash landfill in Kohtla-Järve, Estonia. *Science of the Total Environment* 524–525, 400–415
- Vasil'chuk Yu.K., Vasil'chuk, J.Yu., Budantseva, N.A., Vasil'chuk, A.C., Belik, A.D., Bludushkina, L.B., Ginzburg, A.P. Krechetov, P.P. Terskaya E.V., 2020. Major and trace elements, $\delta^{13}\text{C}$, and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Late Pleistocene ice wedges: A case-study of Batagay yedoma, Central Yakutia. *Applied Geochemistry* 120, 104669.
- Vasyukova, E., Pokrovsky, O.S., Viers, J., Dupre', B., 2012. New operational method for testing colloid complexation with metals in natural waters. *Applied Geochemistry* 27, 1226–1237.
- VEKA veebileht, 2023 (Keskkonnaagentuuri poolt hallatav Eesti Looduse Infosüsteem /EELIS andmekogu/. VEKA veebileht on EELIS andmekogu osa, kus leidub veevaldkonnaga seotud info.) <https://veka.keskkonnainfo.ee/veka.aspx?type=artikkel&id=214457803>
- Viers, J., Dupre', B., Polve', M., Schott, J., Dandurand, J.L., Braun, J.J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon) comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology* 140, 181–206.
- 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.
- Voolma, M., Soesoo, A., Hade, S., Hints, R., Kallaste, T., 2013. Geochemical heterogeneity of the Estonian graptolite argillite. *Oil Shale* 30, 377–401.
- Vymazal, J., 2007. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Sci. Total Environ.* 38, 48–65.

Wallace, J., 1996. "Phenol" In: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 4th Ed.: John Wiley and Sons, New York, 592–602.

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, B., Ho, S. S. H., Ho, K. F., Huang, Y., Chan, C. S., Feng, N. S. Y., Ho Sai Ip, S., 2012. An Environmental Chamber Study of the Characteristics of Air Pollutants Released from Environmental Tobacco Smoke. *Aerosol and Air Quality Research*, Vol. 12, 1269 – 1281.

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

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

WHO, 2003a. Zinc in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, 5.

WHO, 2003b. Benzene in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, 5.

WHO 2004a. Sulfate in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, 8.

WHO, 2004b. Copper in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, 23.

WHO, 2004c. Barium in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. World Health Organization, 13.

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.

Woodward, G.L., Peacock, C.L., Otero-Farina, A., Thompson, O.R., Brown, A.P., Burke, I.T., 2018. A universal uptake mechanism for cobalt(II) on soil constituents: Ferrihydrite, kaolinite, humic acid, and organo-mineral composites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 238, 270–291.

Xiang, W., Wan, X., Yan S., Wu, Y., Zhengyu, B., 2013. Inhibitory effects of drought induced acidification on phenol oxidase activities in Sphagnum-dominated peatland. *Biogeochemistry* 116, 293–301.

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.

Xue, H.B., Jansen, S., Prasch, A., Sigg, L., 2001. Nickel speciation and complexation kinetics in freshwater by ligand exchange and DPCSV. *Environ. Sci. Technol.* 35, 539–546.

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.

Yasui, M., Strong, M.J., Ota, K., Verity, M.A., 1996. *Mineral and Metal Neurotoxicology*. Boca Raton: CRC Press.

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.

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.

Lisad

Kõik aruande juurde kuuluvad lisad on esitatud eraldi failidena.

Lisa 1. Veekeemia algandmed. LIFE IP CleanEST projekti raames aastatel 2019 – 2022 kogutud põhjaveekogumi nr 7 uuringute läbiviimiseks vajalike puur- ja salvkaevude, allikate ning pinnaveekogude veeproovide tulemused.

Lisa 2. Geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused seirekaevus nr 3662. Litoloogiline ja hüdroteoloogiline läbilõige, looduslik gammakiirgus, tihedus (gamma-gamma meetod), kavernoomeetria, puurkaevu kallakusnurk (vertikaalist), puurkaevu konstruktsioon, optiline kaamera ja vee voolukiirus dünaamilises režiimis.

Lisa 3. Geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused seirekaevus nr 3662. Litoloogiline ja hüdroteoloogiline läbilõige, looduslik gammakiirgus, puurkaevu konstruktsioon, akustiline kaamera ehk ultraheli amplituud (toru sisepinna tekstuur), ultraheli signaali aja põhjal arvatud sisemine diameeter (360° miinimum, maksimum ja keskmine), arvutuslik metallikulu (%), tihedus (gamma-gamma meetod), seisreakustiline logi (FWS) ja tsementatsiooni kvaliteet ning optilise kaamera pilt koos puurkaevu sisediameetri muutustega.

Lisa 4. Geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused seirekaevus nr 26251. Litoloogiline ja hüdroteoloogiline läbilõige, looduslik gammakiirgus, tihedus (gamma-gamma meetod), kavernoomeetria, puurkaevu konstruktsioon, optiline kaamera ja puurkaevu kallakusnurk (vertikaalist).

Lisa 5. Geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused seirekaevus nr 4016. Litoloogiline ja hüdroteoloogiline läbilõige, looduslik gammakiirgus, tihedus (gamma-gamma meetod), kavernoomeetria, puurkaevu konstruktsioon, optiline kaamera ja puurkaevu kallakusnurk (vertikaalist).

Lisa 6. Geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused seirekaevus nr 4017. Litoloogiline ja hüdroteoloogiline läbilõige, looduslik gammakiirgus, tihedus (gamma-gamma meetod), kavernoomeetria, puurkaevu konstruktsioon, optiline kaamera ja puurkaevu kallakusnurk (vertikaalist).

Lisa 7. Geofüüsikaliste mõõtmiste tulemused seirekaevus nr 19560. Litoloogiline ja hüdroteoloogiline läbilõige, looduslik gammakiirgus, tihedus (gamma-gamma meetod), kavernoomeetria, puurkaevu kallakusnurk (vertikaalist), puurkaevu konstruktsioon, optiline kaamera, vee voolukiirus dünaamilises režiimis, vee temperatuur ja elektrijuhtivus, akustiline kaamera ehk ultraheli amplituud (toru sisepinna

tekstuur) ja ultraheli signaali aja põhjal arvatud sisemine diameeter (360° miinimum, maksimum ja keskmine).