

TARTU ÜLIKOOL  
Loodus- ja täppisteaduste valdkond  
Ökoloogia ja maateaduste instituut  
Geoloogia osakond

Elina Kuusma

**Antropogeense gadoliiniumi anomaalia Emajões Tartu linna piires**

Bakalaureusetöö keskkonnatehnoloogias (12 EAP)

Juhendaja: Kaarel Lumiste

Tartu 2019

## **Antropogeense gadoliiniumi anomaalia Emajões Tartu linna piires**

Käesolevas töös uuriti haruldaste muldmetallide ja antropogeense gadoliiniumi sisaldust Tartu linna heitvees, kraanivees ja Emajões. Veeproovide ettevalmistamiseks kasutati eelkontsentreerimise meetodit, analüüsid teostati induktiivsidestatud plasma massispektromeetriga (ICP-MS). Uuring tuvastas anomaalselt kõrge antropogeense gadoliiniumi sisalduse Tartu heitvees.

*Märksõnad: gadoliinium, haruldased muldmetallid, Emajõgi*

CERCS kood: P420 petroloogia, mineraloogia, geokeemia

## **Anthropogenic gadolinium anomaly in river Emajõgi within Tartu city**

The concentration of anthropogenic gadolinium and rare earth elements were examined in the wastewater effluent and the tap water of Tartu and river Emajõgi. Preconcentration method was used to prepare the water samples, analyses were carried out using an inductively coupled mass spectrometer (ICP-MS). Anomalously high anthropogenic gadolinium concentration was detected in the wastewater effluent of Tartu.

*Keywords: gadolinium, rare earth elements, Emajõgi*

CERCS code: P420 petrology, mineralogy, geochemistry

# Sisukord

<b>Sissejuhatus.....</b>	<b>4</b>
<b>1. Kirjanduse ülevaade .....</b>	<b>5</b>
1.1. Haruldased muldmetallid .....	5
1.1.1. Gadoliinium.....	6
1.2. Emajõgi .....	8
1.2.1. Geoloogiline ehitus .....	8
1.2.2. Hüdrograafia.....	8
1.3. Tartu reoveepuhastus ja joogivesi.....	9
<b>2. Materjal ja metoodika .....</b>	<b>11</b>
2.1. Proovide kogumine .....	11
2.2. Eelkontsentreerimine .....	12
2.3. Induktiivsidestatud plasma massispektrometriline analüüs .....	13
<b>3. Tulemused .....</b>	<b>14</b>
<b>4. Arutelu.....</b>	<b>18</b>
4.1. Üterbiumi (Yb) saagis ja katse efektiivsus .....	18
4.2. Üldine REE-de sisaldus veeproovides .....	19
4.3. Gadoliiniumi sisaldus veeproovides .....	21
<b>Kokkuvõte.....</b>	<b>24</b>
<b>Anthropogenic gadolinium anomaly in river Emajõgi within Tartu city .....</b>	<b>25</b>
<b>Kasutatud kirjandus .....</b>	<b>26</b>
<b>Tänuavaldused.....</b>	<b>30</b>

## Sissejuhatus

Gadoliinium (Gd) on haruldane muldmetall (REE – *Rare Earth Element*), mis paikneb keemiliste elementide perioodilisustabelis lantanoidide reas. Gadoliiniumi kasutatakse laialdaselt meditsiinis magnetresonantstomograafia (MRT) uuringutes kontrastainete koostises tema paramagnetiliste omaduste tõttu (Bau & Dulski, 1996).

Alates 1990. aastatest on erinevad uuringud tuvastanud antropogeense gadoliiniumi anomaalselt kõrgeid kontsentratsioone jõgedes, järvedes, veehoidlates ja teistes veekogudes nii Kesk-Euroopas, Põhja-Ameerikas (Bau & Dulski, 1996), Austraalias (Lawrence *et al.*, 2009) kui ka Lõuna-Ameerikas (Merschel *et al.*, 2015), seega on gadoliiniumi anomaalselt kõrge sisaldus veekogudes aktuaalne probleem üle kogu maailma. Kuigi Gd täpne mõju inimese tervisele pole teada, on mõningates uuringutes juhitud tähelepanu Gd-baasil kontrastainete manustamisel tekkivatele terviseriskidele (Grobner, 2006; Fingerhut *et al.*, 2018). Järjest suureneva Gd-põhiste kontrastainete kasutamise tõttu on vaja uurida antropogeense Gd võimalikku mõju inim- ja looduskeskkonnale. Käesolev bakalaureusetöö võimaldab antropogeenseid Gd-anomaaliaid uurinud riikide sekka paigutada ka Eesti ning võrrelda anomaalia ulatust teiste piirkondadega.

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärkideks on (I) hinnata antropogeense gadoliiniumi sisaldust Tartu linna heitvees, kraanivees ja Emajões ning (II) selgitada välja selle võimalikud tekkeallikad. Töös antakse ülevaade nii üldise haruldaste muldmetallide kui ka konkreetselt gadoliiniumi sisalduse kohta Tartu linna reoveepuhasti väljavoolus, Tartu Ülikooli keemiahoone kraanivees ja Emajões ning arutletakse nende päritolu ja tausta üle.

# 1. Kirjanduse ülevaade

## 1.1. Haruldased muldmetallid

Haruldased muldmetallid (REE) jagatakse kergeteks (LREE – *Light Rare Earth Elements*), keskmisteks (MREE – *Middle Rare Earth Elements*) ja rasketeks (HREE – *Heavy Rare Earth Elements*) elementideks. LREE-de hulka kuuluvad madalama aatommassiga elemendid lantaan (La), tseerium (Ce), praseodüüm (Pr) ja neodüüm (Nd), MREE-de hulka samaarium (Sm), euroopium (Eu), gadoliinium (Gd), terbium (Tb) ja düsproosium (Dy) ning HREE-de hulka kõrgema aatommassiga elemendid holmium (Ho), erbium (Er), tuulium (Tm), üterbium (Yb) ja luteetsium (Lu) (Beltrami *et al.*, 2015). REE-sid leidub looduslikult eri tüüpi mineraalides: haliitides, karbonaatides, oksiidides, fosfaatides ja silikaatides (Wang & Liang, 2015). Peamiselt kasutatakse REE-sid tehnoloogilistes lahendustes, näiteks elektriautode mootorites, tuulegeneraatorite turbiinides ja nafta rafineerimisel (Kulaksiz & Bau, 2013).

Haruldastel muldmetallidel on sarnased füüsikalised-keemilised omadused, mistõttu käituvad nad biogeokeemilistes protsessides sarnaselt (Bau & Dulski, 1996). Enamikel REE-del on sarnased ioonraadiused ja oksüdatsiooniastmed, seega suudavad REE-d üksteist eri mineraalide kristallstruktuuris asendada (Wang & Liang, 2015). REE-d esinevad looduslikes tingimustes kolmevalentsete katioonidena, välja arvatud tetravalentne Ce oksüdeerivas keskkonnas (Bau & Koschinsky, 2009) ja divalentne Eu tugevalt redutseerivas keskkonnas (Bau *et al.*, 2010). REE-de käitumist keskkonnas mõjutab 4-f orbitaali nõrk varjestav mõju, mis põhjustab suurema aatomnumbriga REE-de eeldatavast suuremat ioonraadiuse vähenemist. Lantanoidse kontraktsiooni tagajärjel erineb vähesel määral LREE-de, MREE-de ja HREE-de adsorbeerumine, asendumine ning komplekseerumine (Chen *et al.*, 2015). Lantanoidne kontraktsioon mõjutab ka REE-de ühendite stabiilsust, mis kasvab vastavalt aatommassi tõusule (Aide & Aide, 2012).

Nende omaduste tõttu kasutatakse vees ning sellega reageerivates kivimites ja setetes leiduvaid REE-sid looduslike mürkainetena erinevate vee-, settimis- ja diageneesi protsesside uurimiseks (Rabiet *et al.*, 2009). Lisaks võimaldavad redokstundlike REE-de anomaalsed väärtused võrreldes naaberelementidega hinnata keskkonna redokstingimusi (Bau *et al.*, 2010). Looduslikes tingimustes esineb üksikute mitteredokstundlike REE-de (La, Gd ja Lu) rikastumist naaberelementide suhtes (Bau, 1999), kuid sellistel juhtudel jäävad rikastunud

elementide sisaldused siiski samasse suurusjärku naaberelementidega. Antropogeense allika korral võib üks REE olla rikastunud rohkem kui 1000 korda (Kulaksiz & Bau, 2011b).

### 1.1.1. Gadoliinium

Gadoliinium paikneb lantanoidide rea keskel ning liigitatakse seetõttu MREE-de hulka (Beltrami *et al.*, 2015). Gd-l on pooleldi täitunud 4-f orbitaal, mis annab talle paramagnetilised omadused ja mille tõttu on Gd juba aastakümneid kasutusel kontrastainete koostises MRT-uuringutes. Kuna vaba Gd<sup>3+</sup> on toksiline, seotakse see erinevate orgaaniliste ligandidega, mille tulemusel moodustuvad stabiilsed kompleksühendid (Kulaksiz & Bau, 2011b). Kõige levinum Gd-ühend kontrastainetes on gadopenteethape (Gd-DTPA) (Bau & Dulski, 1996). Gd-baasil kontrastained parandavad MRT-tundlikkust, mõjutades patsiendi kudede relaksatsiooniaega ja signaali intensiivsust, mis tõhustab kasvajate avastamist, sest patoloogilised koed ilmuvad MRT-pildile võrreldes normaalse koega selge ja erksana (Chen *et al.*, 2015). Gadoliiniumipõhised kontrastained on stabiilsed ja mittereaktiivsed, ei metaboliseeru ning väljuvad kehast peamiselt uriini kaudu, seega peetakse neid ohutuks nii inimestele kui keskkonnale (Lawrence *et al.*, 2009).

Lisaks on Gd kasutusel loodusliku geokeemilise indikaatorina, et hinnata lantanoidide käitumist nii mere- ja jõevees kui ka setetes ning sette- ja tardkivimites (Bau & Dulski, 1996). Osakeste suure reaktsioonivõime tõttu agregeerub suur osa loodusliku päritoluga REE-dest jõgede suudmealades veest kolloidosakestele ja ladestub suudmealale, sest merevee kõrge soolsus pärsib REE-de lahustumist. Antropogeenne Gd käitub seevastu jõe- ja merevee segunemisel muutumatult, kandes anomaalseid sisaldusi suudmealadelt ka rannikulähedastesse vette (Kulaksiz & Bau, 2007).

Looduslikult esineb väikeseid positiivseid Gd-anomaaliaid (Kulaksiz & Bau, 2011a; Kulaksiz & Bau, 2011b) lantanoidsest kontraktsioonist ja 4-f orbitaali täituvusest tingitud kõrgema stabiilsuse tõttu (Bau, 1999), kuid inimtegevuse tulemusel tekkinud Gd-anomaaliad pärivad loodusliku indikaatori kasutust ja kontsentratsioonide hindamist (Bau & Dulski, 1996). Antropogeenne gadoliinium pakub teadlastele huvi selle potentsiaalse kasutusala tõttu määrgistusainena, mis aitab tuvastada võimalikku reoveereostust ning mikropollutantide sisaldust pinnaveses, põhjavees ja joogivees (Lawrence *et al.*, 2009; Bau *et al.*, 2006). Gd-

DTPA muudab usaldusväärseks märgistusaineks aeglane transmetallatsiooniprotsess, mis võimaldab uurida hüdroloogilisi protsesse vähemalt kahe kuu pikkuse perioodi jooksul (Möller & Dulski, 2010).

Gd-baasil kontrastaineid peetakse valdavalt ohutuks ja tõhusaks, samas on Gd-ga seostatud ka mõningaid terviseprobleeme, kuigi gadoliiniumi mõju inimese tervisele pole täpselt teada. Fingerhut *et al.* tegid 2018. aastal uuringu, kus võrreldi gadoliiniumipõhiseid kontrastaineid kasutanud patsiendi ja neid mittekasutanud patsiendi Gd-sisaldust aju eri piirkondades. Kontrastaineid kasutanud patsiendi puhul oli märgata oluliselt suuremat Gd-sisaldust ka kaks aastat pärast viimast kontrastaine manustamist, mis viitab sellele, et gadoliinium ei pruugi nii efektiivselt kehast väljuda, kui seni on arvatud ning võib põhjustada terviseprobleeme. Sellele viitavad ka Kümmereri & Helmersi (2000) mõõtmised, mille kohaselt oli Gd-kontsentratsioon patsiendi uriinis päev pärast kontrastaine manustamist 350 mg/L ja 39 päeva hiljem 7 µg/L, kinnitades, et Gd püsib patsiendi kehas veel mõnda aega pärast MRT-protseduuri. Gd-baasil kontrastaineid on seostatud ka nefrogeense süsteemse fibroosi (NSF) põhjustamisega neerufunktsioonihäiretega patsientidel (Grobner, 2006).

Seetõttu on vajalik uurida (antropogeenset) gadoliiniumit ja hinnata kogust, mis jõevee või pinnase kaudu võib inimeseni jõuda ning hiljem terviseprobleeme põhjustada. Bau & Dulski (1996) siiski jõevee Gd-sisaldust murettekitavaks ei pea, sest Gd-kontsentratsioon on vees tõenäoliselt liiga madal, et inimestele ohtu kujutada. Samuti mainivad Möller & Dulski (2010), et Gd-DTPA-s võib küll transmetallatsiooni käigus  $Gd^{3+}$  asendada teiste REE-de või Y, Cu, Sc, Ni ja  $Fe^{3+}$ -ga, mille tõttu jõuaks mürgine  $Gd^{3+}$  jõevette, kuid seda vaid väga kõrgete kontsentratsioonide puhul, mida looduses üldjuhul ei esine.

## 1.2. Emajõgi

### 1.2.1. Geoloogiline ehitus

Emajõgi on viimase jääaja jooksul tekkinud ürgorus paiknev Lõuna-Eesti suurim jõgi (Tuvikene *et al.*, 2006), mis ühendab Peipsi järve ja Võrtsjärve (Piirsoo *et al.*, 2008). Lõuna-Eesti jõeorgude üheks kujundajaks on mandrijää sulamisveed, mis on Kvaternaari setetesse tekitanud kirde-edela suunalised sirged orulõigud (Miidel, 1966). Tartus paljanduvad Emajõe ürgoru veergudel nii tsementeerunud punakaspruunid Kesk-Devoni setted kui ka savikad ja merglised kihid, viimased esinevad peamiselt punakaspruunis liivas läätsedena (Orviku, 1946).

Üldiselt jagatakse Emajõgi geoloogilise ehituse alusel kolmeks orulõiguks. Jõe lähtest Kärevereni kulgeval ülemjooksul org puudub ja madalate kallastega jõesäng lookleb soisel alal. Devoni Narva lade on kaetud eri paksusega glatsiaalsete, järveliste ja jõesetetega, lammil on need kaetud turbaga. Käreverest Kavastuni kulgeval keskjooksul suuremad looked puuduvad, jõesäng on kitsas ja paikneb nüüdisreljeefis selgesti eristuv asus. Keskjooks asub Devoni Aruküla lademel ning võrreldes ülemjooksuga on Kvaternaari moreeni ja alluviaalseid setteid oluliselt vähem. Keskjooksul paikneb ka Tartu linn. Kavastust Peipsi järve suubuv alamjooks jaguneb jõgi kaheks haruks, on meandreerunud ning soise ala tõttu esineb paks kiht soosetteid. Aluspõhjaks on Devoni Aruküla lademe liivakivid (Ritsberg *et al.*, 2005).

### 1.2.2. Hüdrograafia

Kuna Emajõgi saab alguse Võrtsjärvest ja suundub Peipsi järve (Tuvikene *et al.*, 2006), esinevad Emajões nii järvedele kui jõgedele omased keskkonnatingimused (Piirsoo *et al.*, 2008). Veehulga poolest on Emajõgi Eestis teisel kohal, kuid võrreldes teiste suuremate jõgedega on Emajõel üsna madal lang, mis aeglustab voolukiirust ja põhjustab tugevat meandreerumist. Jõgi on eri etappides piiratud nii soiste aladega kui ka haritava põllumaa ja linnapiirkonnaga (Ritsberg *et al.*, 2005).

Jõe pikkus on 100 km, aeglast voolu (keskmise voolukiirus umbes 0,2 m/s) ja madalat veetaset mõjutavad Emajõe 12 lisajõge. Emajõgi on väga veerikas ning keskmine vooluhulk aastas on

60 m<sup>3</sup>/s. Valgala suurus on 9960 km<sup>2</sup> (Tuvikene *et al.*, 2006). Loopmanni (1964) andmetel kõigub Emajõe sügavus 4 – 11 m, keskmine sügavus on 6 – 7 m.

Emajõgi, nagu ka enamused Kagu-Eesti jõed, on valdavalt nõgusa pikiprofiiliga. Ülemjooksul on lang suur ning alamjooksul väike, mis põhjustab madala voolukiiruse. Emajõe suurima languga lõik paikneb ülemjooksu ja keskjooksu vahel, kus lang on 0,8 m/km. Sellele järgneb madalaima languga (0,003 m/km) keskjooks (Ritsberg *et al.*, 2005). Kogu jõe lang on 3,7 m, mis teeb Emajõest madalaima languga jõe Eestis (Tuvikene *et al.*, 2006). Väga väikese languse tõttu võib jões voolusuund vastavalt tuulesuunale ja hüdrooloogiliste nähtuste muutumise tõttu suunda vahetada (Loopmann, 1964).

### 1.3. Tartu reoveepuhastus ja joogivesi

Tartu linnas puhastatakse reovett alates 1997. aastast, mis viis märgatava saasteainete vähenemiseni Emajõkke juhitud heitvees. Alates 2004. aastast vastutab Tartu linna reovee puhastamise eest AS Tartu Veevärk. Reoveepuhastisse jõuab olmereovesi, tööstuslik reovesi, sademevesi ja drenaaživesi. Kasutatakse mitmeetapilist puhastamist, mis koosneb mehaanilisest ja bioloogilisest puhastamisest ning settekäitlusest. Puhastatud heitvesi juhitakse Emajõkke (Tartu Linnavolikogu, 2016).

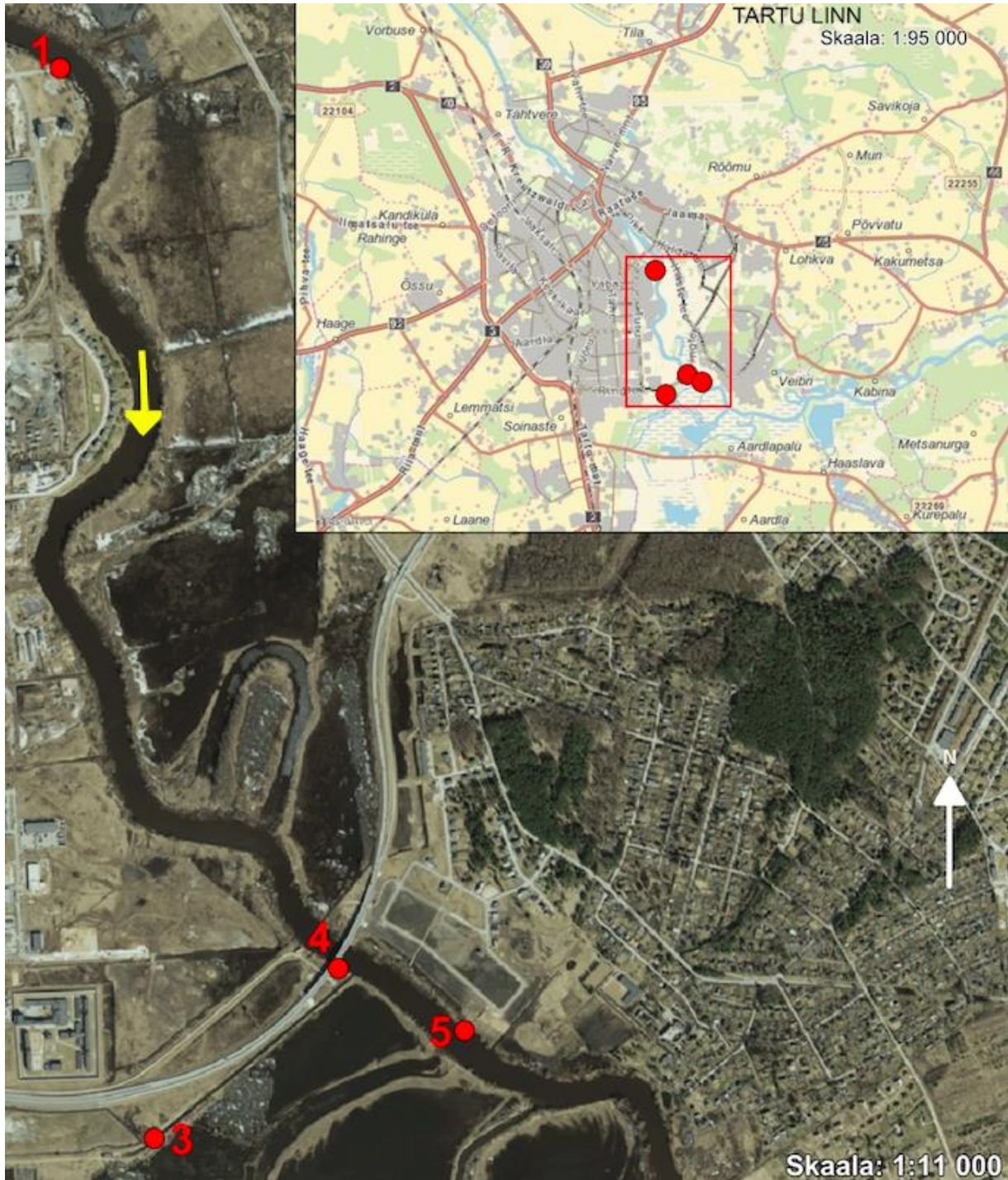
Tartu Linnavolikogu (2006) järgi on loodusesse juhitud heitveele kehtestatud piirväärtused hõljuvaine sisaldusele, BHT<sub>7</sub>-le, üldfosforile, üldlämmastikule, pH-le, KHT-le ja naftasaadustele. Haruldaste muldmetallide sisaldustele piirväärtuseid kehtestatud ei ole ja seega neid ka reoveepuhastis ei tuvastata ega eemaldata.

Tartu linna joogivesi tuleb neljast erinevast veekihtist – Kvaternaari, Kesk-Devoni, Kesk-Alam-Devoni–Siluri veekihtist ja Ordoviitsiumi-Kambriumi veekihtist. Aktiivselt kasutatakse Meltsiveski, Anne ja Ropka veehaardeid, osa veest tuleb erakinnistutel asuvatest puurkaevudest. Tarbijani jõuab erinevatest veekihtidest ja puurkaevudest pärit seguvesi. Valdavalt on Tartu põhjavee kvaliteet hea, kuid probleeme esineb Meltsiveski veehaardega, mis on kehvasti kaitstud ning saab oma vee veekihtist, mis asub kruusades-liivades. Hea veejuhtivusega materjali tõttu jõuab veehaardesse ümbruskonna pinnasesse infiltreerunud

sademevett ning Raadi järve vesikonna vett, mis võib mõjutada Meltsiveski veehaarde kvaliteeti (Tartu Linnavolikogu, 2016).

## 2. Materjal ja meetodika

### 2.1. Proovide kogumine



Joonis 1. Uuringuala kaart. Proovivõtupunktid märgitud punasega, kollane nool märgib Emajõe voolusuunda (alusks Maa-ameti geoportaali ortofoto ja baaskaart).

Proovid koguti 26. märtsil 2019 kolmest punktist Emajöest – Karlova sadamast (proov nr 1) ja Ihaste piirkonnast (proovid 4 ja 5). Proov nr 3 võeti AS Tartu Veevärk reoveepuhasti väljavoolust, mis voolab Emajõkke. Proov nr 2 oli Tartu Ülikooli keemiahoone kraanivesi.

Proovipunktide valimisel lähtuti varasematest antropogeense Gd-uuringutest. Punkt 3 valiti, kuna varasemate uuringute järgi (Bau & Dulski, 1996; Kulaksiz & Bau, 2013) esineb suurim Gd-anomaalia heitvees. Heitvee jõeveega segunemise ja REE-de edasikandumise hindamiseks valiti punktid 4 ja 5, mis asuvad reoveepuhasti väljavoolu lähedal. Punkt 5 jääb Emajõe voolusuuna tõttu väljavoolukraavist tuleva heitvee liikumistrajektorile ning punkt 4 on väljavoolukraavi suudmest pisut ülesvoolu. Lisaks võeti proov punktist 1, mis jääb reoveepuhasti väljavoolust kaugemale ja kus eeldatavalt antropogeense Gd sissekanne puudub. Võrdluseks heitvee ja jõeveega analüüsiti ka kraanivett (proov nr 2). Proovivõtupunktid on nähtavad joonisel 1 ning punktide koordinaadid tabelis 1.

Tabel 1. Proovivõtupunktide koordinaadid.

Proovi nr	N	E
1	58.36842°	26.74829°
3	58.34168°	26.75069°
4	58.34572°	26.75974°
5	58.34404°	26.76561°

## 2.2. Eelkontsentreerimine

REE-de sisaldus jõevees jääb alla ICP-MS määramispiiri ning seetõttu kasutati antud töös Bau & Dulski (1996) ja Shabani *et al.* (1992) kirjeldatud eelkontsentreerimise meetodit. Lisaks REE-de kontsentreerimisele on antud meetodiga võimalik vabaneda REE-de määramist häirivatest maatriks-elementidest ja baariumist (Shabani *et al.*, 1992).

Proovide võtmiseks kasutati eelnevalt happega pestud polüetüleenist (PE) 3 L pudeleid. Filtreerimiseni hoiti proove külmkapis. Proovid filtreeriti algselt läbi 0,45 µm ja seejärel 0,2 µm tselluloos-membraanfiltrit (diameetriga 40 mm) PE pudelitesse, millele lisati filtreerimisjärgselt 5 ml 6M HCl-i, et tagada REE-de kõrge saagis (Shabani *et al.*, 1992).

Kogu katse jooksul kasutati vaid ülipuhtaid reagente, et vältida proovide saastumist, mis võiks REE-de määramist segada. Samuti lisati veeproovidele 1 mg/L üterbiumit (Yb), et hinnata eelkontsentreerimise efektiivsust Yb-saagise (*recovery*) alusel.

Veeproovid juhiti peristaltilise pumbaga läbi HyperSEP™ C<sub>18</sub> kasseti (*cartridge*) voolukiirusega 15 – 20 ml/min, millele oli eelnevalt kantud kompleksimoodustaja HDEHP. C<sub>18</sub> kassett on hüdrofoobne substraat, millele madala pH juures adsorbeeruvad kergesti orgaanilised happed. HDEHP on kõrge molaarmassiga ja vees lahustumatu, mistõttu adsorbeerub ta tugevalt C<sub>18</sub> kassetile, samuti ei esine eelkontsentreerimise jooksul kompleksimoodustaja leostumist. Proovide juhtimisel läbi C<sub>18</sub> kasseti moodustavad REE-d adsorbeerunud HDEHP-ga kompleksi, mis maatrikselemente ei mõjuta ning võimaldab REE-d proovist välja siduda (Shabani *et al.*, 1992).

Seejärel pesti C<sub>18</sub> kassett 15 ml 0,01M HCl-ga läbi, et eemaldada maatrikselemendid strontsium ja baarium, mis segavad Sm, Eu ja Gd kontsentratsioonide korrektset määramist (Shabani *et al.*, 1992). Järgnevalt elueeriti C<sub>18</sub> kassetis eelkontsentreeritud HDEHP ja REE-d 40 ml 6M HCl-ga voolukiirusega 5 ml/min ning saadud eluaat koguti teflonanumatesse. Eluaati (HDEHP+REE+HCl) kuumutati 90°C juures, kuni proov hakkas kuivama.

Eelkontsentreerimise viimase faasina lisati osaliselt kuivatatud proovidele 1 ml 5M HNO<sub>3</sub>-e ja 4 ml MilliQ vett, et eemaldada HCl-i ja kloriidide jäägid, mis protsessi käigus võisid tekkida ning tagada REE-de täielik happes lahustumine (Shabani *et al.*, 1992).

### 2.3. Induktiivsidestatud plasma massispektrometriline analüüs

REEde analüüs kolonn-ekstraheeritud lahustest teostati TÜ geoloogia osakonna Agilent 8800 Triple Quadrupole induktiivsidestatud plasma massispektrometriga (ICP-MS). Enne analüüsi lahjendati proove 2% HNO<sub>3</sub>-ga suhtes 1:1. Mõõtmised toimusid NoGas mõõtterežiimis. Proovi ioniseerimiseks kasutati argooni plasmat, seejärel analüüsiti tekkinud ioone massispektrometriga.

Kvantifitseerimiseks mõõdeti järgmisi elemente: <sup>45</sup>Sc, <sup>88</sup>Sr, <sup>89</sup>Y, <sup>139</sup>La, <sup>140</sup>Ce, <sup>141</sup>Pr, <sup>146</sup>Nd, <sup>147</sup>Sm, <sup>153</sup>Eu, <sup>157</sup>Gd, <sup>159</sup>Tb, <sup>163</sup>Dy, <sup>165</sup>Ho, <sup>166</sup>Er, <sup>169</sup>Tm, <sup>172</sup>Yb, <sup>175</sup>Lu, <sup>232</sup>Th, <sup>238</sup>U.

### 3. Tulemused

REE-de kontsentratsioonid on graafikutel esitatud normaliseeritud kujul, kuna Oddo-Harkinsi reegli kohaselt ja aatominumbriga suurenenud elementide looduslik kontsentratsioon varieerub (Piper & Bau, 2013; Aide & Aide, 2012) ning on raske hinnata LREE-de, MREE-de ja HREE-de omavahelisi fraktsioneerumisi ning rikastumist või vaesumist. Sellest probleemist vabanemiseks normaliseeritakse haruldaste muldmetallide kontsentratsioonid looduslike referentsmaterjalide alusel (näiteks kondriit või savikilt), mis võimaldab esitada tulemused sujuva jaotusmuustrina (Merschel *et al.*, 2015), kus ühe REE anomaalne kontsentratsioon võrreldes teistega selgelt esile tuleb. REE-de kontsentratsioonid normaliseeritakse keskmise Austraalia savikivimite standardi (*Post-Archean Australian Shale – PAAS*) järgi (Taylor & McLennan, 1985). Käesolevas töös normaliseeriti tulemused valemi  $REE_{SN} = REE/PAAS$  järgi, kus REE tähistab elemendi mõõdetud kontsentratsiooni veeproovis ja PAAS elemendi standardväärtust PAAS-i järgi (joonis 2).

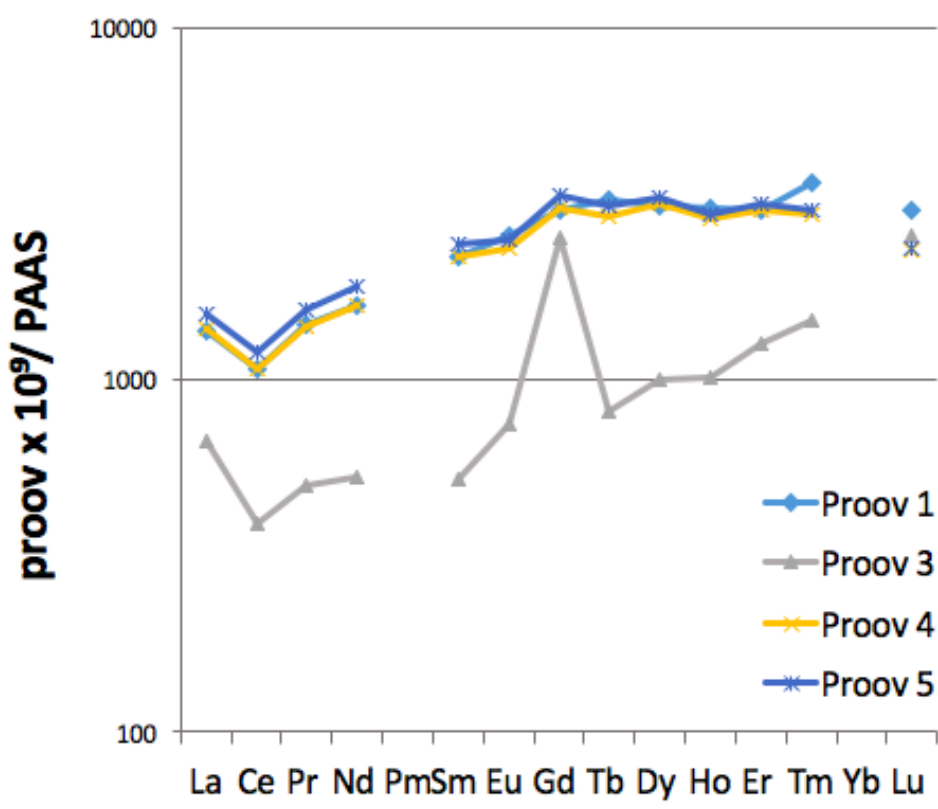
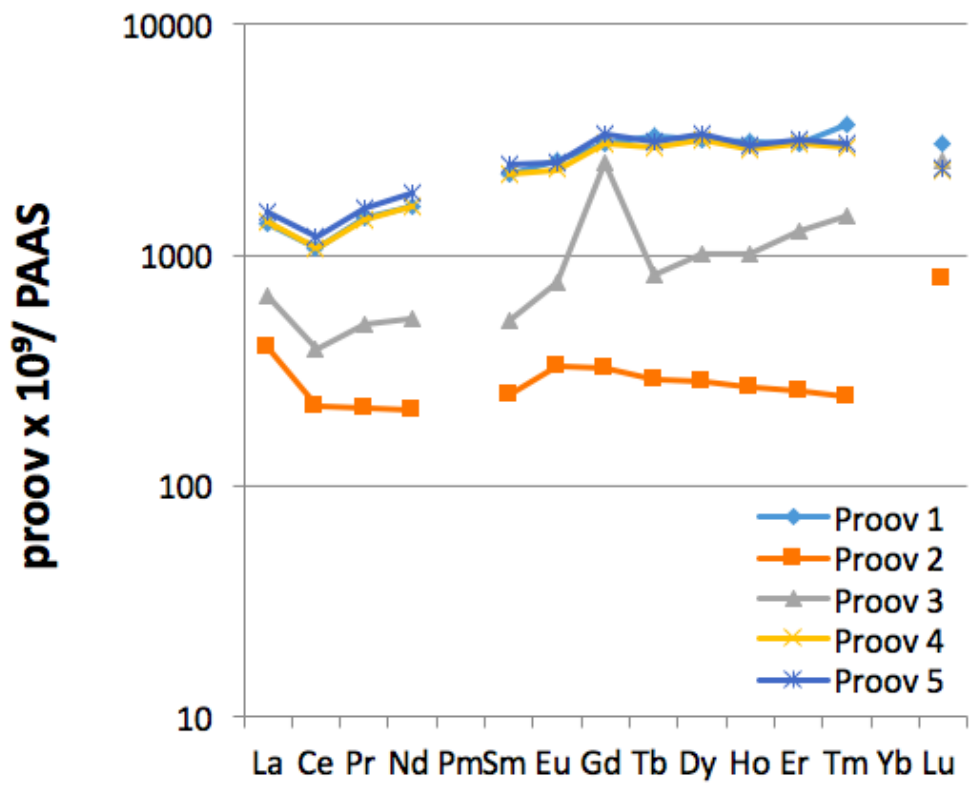
Logaritmilisel skaalal esitatud normaliseeritud REE-de graafik on sujuva jaotusmuustriga ning seetõttu on võimalik anomaalses kontsentratsioonis sisalduva REE naaberelementide abil arvutada konkreetse elemendi looduslike taustväärtusi (Kulaksiz & Bau, 2011b). Gadoliiniumi anomaalset sisaldust hinnati valemi  $Gd_{SN}/Gd_{SN}^* = Gd_{SN}/(0,33S_{MSN} + 0,67T_{BSN})$  järgi, kus  $Gd_{SN}$ ,  $S_{MSN}$  ja  $T_{BSN}$  on vastavalt veeproovist mõõdetud Gd, Sm või Tb normaliseeritud väärtus.  $Gd_{SN}/Gd_{SN}^*$  suhe on antud ilma ühikuta. Kuna Gd naaberelement Eu on redokstundlik ning käitub võrreldes teiste REE-dega erinevalt (Bau *et al.*, 2010), kasutati  $Gd_{SN}/Gd_{SN}^*$  suhte arvutamiseks samaariumit ja terbiumit, mis on looduslikes tingimustes kolmevalentsed ja redokstundlikkust ei esine (Bau & Dulski, 1996). Gd, Sm ja Tb sarnasuse alusel ei tohiks looduslikult nende elementide tugevat anomaalset rikastumist esineda ning seetõttu on anomaalia olemasolu põhjendatav antropogeense allikaga.

Gd looduslik sisaldus ( $Gd^*$ ) leiti valemi  $Gd^* = Gd_{PAAS} \times (0,33S_{MSN} + 0,67T_{BSN})$  järgi, kus  $Gd_{PAAS}$  on gadoliiniumi standardväärtus PAAS-i järgi. Antropogeense gadoliiniumi sisaldus leiti valemi  $Gd_{antr} = Gd - Gd^*$  järgi, kus Gd on veeproovist mõõdetud normaliseerimata Gd-väärtus. Antud meetod ei arvesta loodusliku Gd-anomaaliaga ning on sobilik peamiselt väga kõrgete kontsentratsioonide puhul. Meetodi puudujääkide tõttu on  $Gd^*$  ja  $Gd_{antr}$  väärtused pigem kvalitatiivsed ja pole ilmingimata tõendiks antropogeense Gd-anomaaliale.

Tabel 2. Lahustunud REE-de kontsentratsioonid proovides (pmol/kg).

	Proov 1 (Emajõgi)	Proov 2 (kraanivesi)	Proov 3 (heitvesi)	Proov 4 (Emajõgi)	Proov 5 (Emajõgi)
La	374,67	109,24	183,47	380,16	419,68
Ce	611,58	126,87	221,7	611,81	681,43
Pr	90,75	13,66	31,87	89	100,16
Nd	360,36	47,2	117,43	363,15	407,7
Sm	82,94	9,2	19,36	83,76	91,04
Eu	18,51	2,4	5,46	17	18,2
Gd	91,25	9,63	75,58	91,3	99,34
Tb	15,83	1,4	3,96	14,15	15
Dy	84,86	7,7	27,17	86,13	89,83
Ho	18,67	1,62	6,14	17,37	17,91
Er	52,65	4,5	22	52,52	54,62
Tm	8,61	0,58	3,47	6,95	7,2
Lu	7,44	1,96	6,28	5,74	5,81
Summaarne REE	1818	336	734	1819	2008
Gd*	87,4	8,25	21,51	80,66	86,14
Gd <sub>antr</sub>	3,86	1,39	54,07	10,63	13,2
Gd <sub>SN</sub> /Gd <sub>SN</sub> *	1,04	1,17	3,51	1,13	1,15

Kõige madalamad REE-de kontsentratsioonid esinevad kraanivees (proov nr 2), kus summaarne REE-de sisaldus on 336 pmol/kg (tabel 2). Jõevee proovides 1, 4 ja 5 on summaarne REE-de sisaldus kõige kõrgem ning kõigis kolmes proovis esinevad REE-de kontsentratsioonid on üksteisega võrreldes väikese varieeruvusega. Reoveepuhasti väljavoolust võetud heitvee proovi nr 3 summaarne REE-de sisaldus jääb jõevee proovidest tunduvalt madalamaks väärtusega 734 pmol/kg.



Joonis 2. Veeproovide REE-de mustrid. Tulemused on esitatud logaritmilisel skaalal, kus  $REE_{SN} \times 10^9$ .  $REE_{SN} = REE/PAAS$ .

Jõevee proovide REE-de sisaldused on graafiku järgi ühtlaselt jaotunud ning järgivad sama mustrit. Kraanivee proovis (nr 2) esineb võrreldes ülejäänud elementidega luteetsiumi rikastumine. Väike rikastumine võrreldes jõevee REE-de käitumisega on näha ka proovis nr 3, mida võimendab Yb puudumine graafikult. Jõevee proovides Lu kontsentratsioon võrreldes naaberelementidega väheneb veidi. Proovis nr 3 esineb selgelt kõrge Gd kontsentratsioon võrreldes naaberelementidega, teistes proovides on küll Gd-sisaldus pisut kõrgem kui naaberelementide sisaldus, kuid mitte anomaalsetes kontsentratsioonides.

Jõevee proovides jääb loodusliku Gd-sisaldus (Gd\*) vahemikku 80,66 – 87,4 pmol/kg, seega on nendes proovides gadoliinium peamiselt looduslikku päritolu. Heitvee proovis (proov nr 3) on sama näitaja oluliselt madalam väärtusega 21,52 pmol/kg, viidates kõrgemale antropogeense Gd kontsentratsioonile. Kraanivees on samuti ülekaalus looduslikku päritolu Gd (8,25 pmol/kg).

## 4. Arutelu

### 4.1. Üterbiumi (Yb) saagis ja katse efektiivsus

Eelkontsentreerimise käigus lisati veeproovidele 1 mg/L Yb-d, et määrata Yb-saagis ning hinnata katse efektiivsust.

Tabel 3. Yb-saagis veeproovides.

Proovi nr	Saagis %
1	75,5
2	85,2
3	97,2
4	51,1
5	68,7

Yb-saagis proovides varieerub suures ulatuses. Jõevee proovide (proovid nr 1, 4 ja 5) saagis varieerub vahemikus 51,5 – 75,5%, mistõttu võiks kahelda katse läbiviimise kvaliteedis. Samas näitavad katse tulemused nende proovide puhul väga sarnaseid REE-de kontsentratsioone (joonis 2), seega pole tõenäoliselt mõõdetud kontsentratsioonid täpses vastavuses looduses esinevatega, kuid proovide REE-de sisalduste vahekorrad on õiged. Kõrge saagis on heitvee proovil (proov nr 3), mistõttu võib arvata, et proovist mõõdetud väärtus on väga lähedane reoveepuhasti väljavoolus esinevale kontsentratsioonile.

Shabani *et al.* (1992) viitab, et kui proovi pH on kõrgem kui 5,5, on REE-de saagis madal. Selle põhjuseks võib olla HDEHP dissotsieerumine, mille tõttu võime REE-dega komplekse moodustada väheneb. Käesolevas töös katse jooksul pH-d ei mõõdetud ja kuigi igasse proovi lisati 5 ml 6M HCl-i, oli proovide ruumala erinev, mistõttu erinesid ilmselt ka proovide pH-väärtused. Kasutades tulevikus sama meetodikat, tuleks mõõta pH-sisaldust, et tagada kõigi proovide puhul samad tingimused, mille tulemusel esineks proovides kõrge ja ühtlane saagis.

## 4.2. Üldine REE-de sisaldus veeproovides

Normaliseeritud graafikud näitavad, et REE-de sisaldused varieeruvad eri tüüpi veekogude lõikes. Kui oksilisele mereveele on omane negatiivne Ce-anomaalia ning raskete REE-de rikastumine (Shields & Webb, 2004), siis jõevees väga selgeid korduvaid mustreid ei esine ja nii erinevate jõgede summaarne REE-de kui ka konkreetsete elementide kontsentratsioonid varieeruvad suures ulatuses. Üheks erinevuste põhjuseks on aastaegadest sõltuvad muutused. Varakevadel, kui lumikate ja jää hakkavad sulama, satub jõkke sulavesi, millega kaasneb REE-de kontsentratsiooni kuni kaheksakordne tõus ning vastupidiselt mereveele võib esineda positiivne Ce-anomaalia. Suurvesi kannab pinnasest ja jõeümbrusest jõgedesse nii orgaanikat, mis looduslike REE-de sisaldust tõstab (Shiller, 2010), kui ka pinnasesse akumulunud REE-sid (Aide & Aide, 2012).

Erinevate jõgede REE-de varieeruvaid väärtusi iseloomustab ka Bau & Dulski (1996) tehtud uuring, kus analüüsiti vett erinevates Saksamaa jõgedes, mis läbivad tiheda asustusega ning tööstuspiirkondi. Võrdluseks mõõdeti REE-sid väiksema reostuskoormusega Rootsi jõe Västerdalälveni ja Jaapani jõe Toshibetsu vees. Tulemustest on näha, et iga jõe REE-de sisaldus erineb mitmekordselt võrreldes teiste jõgedega. Emajõe veeproovide REE-de sisaldus sarnaneb suurusjärgu poolest Toshibetsu jõega, kuid võrdluses Rootsi ja Saksamaa jõgedega esinevad samuti mitmekordsed erinevused. REE-de sisalduste suur varieeruvus eri jõgede lõikes on tõenäoliselt tingitud peamiselt looduslikust taustast – piirkonna geoloogilisest ehitusest, REE-sid sisaldavate mineraalide tüübist ja levikust ning REE-de jõudmisest pinnasesse (Aide & Aide, 2012), kust elemendid võivad jõevette leostuda. Tulemuste võrdlemist häirib ka asjaolu, et puudub pikaajaline andmestik ning jõeproovide kogumisel ja analüüsimisel pole aastaegadest sõltuvaid varieerumisi arvestatud.

Sarnasused puuduvad ka Tartu heitvee ja Berliini heitvee REE-de sisalduste vahel (Bau & Dulski, 1996). Kõik REE-d peale Gd, Tm ja Lu esinevad Tartu heitvees kõrgemas kontsentratsioonis, kuid summaarne REE-de sisaldus on väga kõrge Gd-kontsentratsiooni (7087 pmol/kg) tõttu Berliini heitvees tunduvalt suurem. Kulaksiz & Bau (2013) hilisemas uuringus analüüsitud Wormsi linna (Saksamaa) heitvee REE-de sisaldused on kordades suuremad nii Tartu kui ka Berliini 1996. aasta heitvee REE-de kontsentratsioonidest. Üheks faktoriks, mis REE-de sisalduse heitvees määrab, võib olla eri piirkondade erinev heitvee

keemiline koostis, mis sõltub piirkonnale omase olmereovee ning tööstusliku reovee koostisest (Larsen *et al.*, 2013).

Emajõest mõõdetud REE-de kontsentratsioonide suurusjärk on sarnane Shilleri (2010) uuritud jõgikonnale Colorados, mis on Emajõega analoogne, sest osa aastast on see jääkatte all. Seetõttu esinevad ilmselt ka Emajões aastaegadest sõltuvad REE-de varieeruvused ning varakevadel REE-de mitmekordne rikastumine. Selle kinnitamiseks oleks aga vaja teha arvukalt lisamõõtmisi eri aastaegadel ning seejärel võrrelda tulemusi olemasolevate andmetega.

Emajõe proovide (nr 1, 4 ja 5) REE-de sisaldused on väga sarnased, mistõttu võib arvata, et jõe eri piirkondades varieerub REE-de kontsentratsioon vähe. Samas on proovid kogutud üksteisele suhteliselt lähedal asuvatest punktides (joonis 1) ning REE-de leviku hindamiseks tuleks analüüsida lisaproove kaugematest punktides Emajõel.

Summaarne REE-de sisaldus on kõige kõrgem jõevee proovides, kus REE-d on peamiselt looduslikku päritolu (tabel 2). Heitvee proovi (nr 3) summaarne REE-de sisaldus on kaks kuni kolm korda väiksem kui jõevee puhul, järelikult reoveepuhasti väljavoolus heitvesi jõeveega veel ei segune ning see toimub jõelõigus punktide 4 ja 5 lähedal. Looduslikud REE-d seega heitvee keemilist koostist oluliselt ei mõjuta ning REE-de sisaldust kontrollivad peamiselt olmereoveest, meditsiinasutustest ja tööstustest tulevad ühendid, mis reoveepuhastisse jõuavad.

Kraanivee summaarne REE-de sisaldus erineb jõeveest viiekordselt ning jääb ka heitvee väärtusest madalamale. Tartu kraanivesi pärineb põhjaveest, mille REE-de sisaldus sõltub põhjaveega kontaktis olevatest kivimitest, kust REE-sid võib vette leostuda. Mõjutada võivad ka osaliselt pinnavee infiltratsiooni käigus pinnasesse akumulunud REE-d (Aide & Aide, 2012). Kui jõevee kõrget REE-de taset seostatakse kõrge orgaanika sisaldusega vees ja aastaegadest tingitud muutustega (Shiller, 2010), siis põhjavee puhul need näitajad vee keemilist koostist oluliselt ei mõjuta ja REE-de lisisissekannet ei põhjusta. Kuna osa REE-dest võivad agregeeruda kolloidosakestele (Kulaksiz & Bau, 2011b) ning põhjavesi läbib enne tarbijani jõudmist veepuhasti, kus enamuse kolloidosakesi eemaldatakse (Tartu Linnavolikogu, 2016), on kraanivee REE-de sisaldus tunduvalt madalam kui jõe- ja heitvees.

Proovis nr 3 esineb pisut kõrgem luteetsiumi kontsentratsioon võrreldes teiste elementidega (joonis 2), kuigi Yb graafikult puudumise tõttu on raske hinnata, kas tegu võiks olla anomaalse sisaldusega. Kuna looduslikult võib esineda väikeseid positiivseid Lu-anomaaliaid, sest elemendil on täielikult täitunud 4-f orbitaal, mistõttu on Lu stabiilsem naaberelementidest Tm-st ja Yb-st, on Lu kõrgem kontsentratsioon proovis nr 3 ilmselt loodusliku taustaga. Seevastu esineb kraanivees (proov nr 2) võrreldes selle proovi ülejäänud REE-dega tunduvalt kõrgem Lu-sisaldus, mistõttu on tegu kas mõõtmistulemustes esineva veaga või mitteloodusliku päritoluga anomaaliaga.

### 4.3. Gadoliiniumi sisaldus veeproovides

Bau & Dulski (1996) tehtud uuringus leiti, et MRT jaoks kasutatavad Gd-baasil kontrastained, mis jõuavad jõevette reoveepuhastitest tuleva heitveega, on peamiseks antropogeense Gd-anomaalia põhjustajaks. Kuna Gd-baasil kontrastained on vees väga stabiilsed, läbivad nad reoveepuhasti nii, et ei toimu ühendi keemilist muutust. Anomaalia meditsiinilist päritolu toetab ka fakt, et vees lahustuvad Gd-ühendid esinevad valdavalt vaid kontrastainete koostises, mille tõttu Gd sattumine reovette teistest allikatest on minimaalne (Rogowska *et al.*, 2018). Vähesel määral võib ka tööstuspiirkondades Gd anomaalseid kontsentratsioone esineda, sest intensiivse REE-de töötlemise ja kasutamise tõttu satub osa neist tagasi keskkonda (Kulaksiz & Bau, 2011b).

Keskmiselt manustatakse patsiendile 1,1 – 3,3g Gd-d iga doosiga, seega jõuab igal aastal keskkonda suur kogus antropogeenset gadoliiniumit (Kulaksiz & Bau, 2011a). Bau & Dulski (1996) andmetel kasutati Berliini haiglates kontrastainetes umbes 100 kg Gd-d ühe aasta jooksul. Tartus tehakse MRT-uuringuid Tartu Ülikooli Kliinikumis ning 2018. aastal kasutati ~3,2 kg Gd-d. (Takis, 2019).

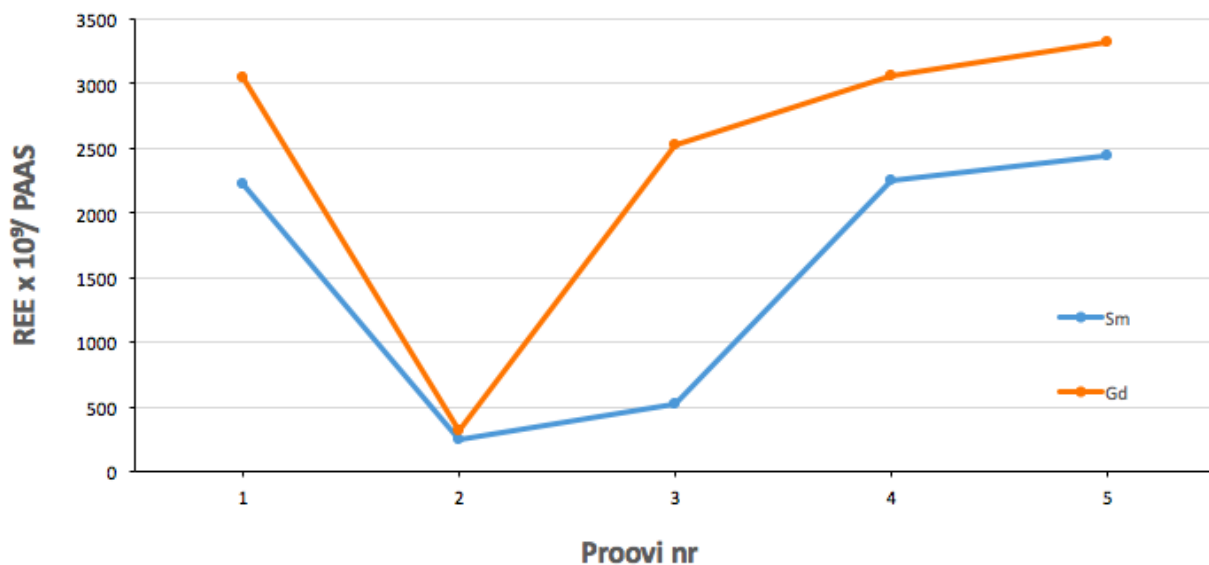
Gadoliiniumi anomaaliat on eelkõige täheldatud tiheda asustusega linnades ja tööstuspiirkondades, kus üldjuhul asuvad ka suuremad meditsiinasutused (Bau & Dulski, 1996), samas nendib Bau *et al.* (2006), et tiheda asustusega linnades, kus puudub MRT-tehnoloogia ja kõrgelt arenenud tervishoiusüsteem, ei pruugi gadoliiniumi anomaaliaid esineda. Rabiet *et al.* (2009) teostatud hilisem uuring mainib, et kontrastainetest pärit gadoliinium jõuab reovette ka hõredama asustusega piirkondades, kuna patsiendid ei väljuta kogu kontrastainet

haiglas, vaid hiljem kodus. Kümmereri & Helmersi (2000) mõõtmiste järgi jõuab 90% Gd-st reovette ajal, kui patsient veel haiglas viibib, ülejäänud satub sinna pikema ajaperioodi jooksul.

Gadoliiniumi kontsentratsioon jõevees sõltub mitmetest teguritest. Antropogeense Gd jõudmist jõe vette reguleerib peamiselt konkreetsetes piirkonnas elavate ja MRT-uuringutes osalevate inimeste arv. Mida rohkem patsiente, seda suurem on antropogeense Gd sissekanne piirkonna lähiumbruses voolavatesse vetesse (Bau & Dulski, 1996). Arvestades, et inimkond kasvab, suureneb eeldatavasti ka antropogeensete saasteainete hulk vees.

Veekogu reostustasemeid mõjutab ka aastaegadest sõltuv vooluhulk, veetase ja loodusliku Gd sissekanne (Rabiet *et al.*, 2009; Shiller, 2010) ning antropogeense Gd-ga rikastunud vee sissevoolu ja rikastumata vihma- ja põhjavee sissevoolu vahekord (Bau & Dulski, 1996). Antropogeense Gd sissekanne on eeldatavasti aasta lõikes valdavalt stabiilne, sest MRT-uuringuid tehakse nii TÜ Kliinikumis kui teistes maailma haiglates aastaringelt.

Bau & Dulski (1996) näitavad, et  $Gd_{SN}/Gd_{SN}^*$  sisaldus Saksamaa suurlinnade jõgedes nagu Spree Berliinis, Havel Potsdamis, Rhein Düsseldorfis ja Elbe Hamburgis jääb vahemikku 1,9 – 126, hõreda ja tööstuseta piirkondades Västerdalälveni (Dalarna, Rootsi) ja Tshibetsu (Hokkaido, Jaapan) jõgedes ei ületa sama näitaja 1,2 piiri. Emajões on  $Gd_{SN}/Gd_{SN}^*$  sisaldus madal (tabel 2) ning võrreldav Rootsi ja Jaapani jõgede andmetega. Anomaalse Gd-kontsentratsiooniga proovis nr 3 oli kõige kõrgem  $Gd_{SN}/Gd_{SN}^*$  sisaldus väärtusega 3,51, mis on viis korda väiksem Berliini Ruhlebeni reoveepuhasti väljavoolus mõõdetud väärtusest. Kraanivee ja jõevee proovide  $Gd_{SN}/Gd_{SN}^*$  sisaldus jääb vahemikku 1,04 – 1,17 ning on samas suurusjärgus Västerdalälveni (1,2) ja Tshibetsu (1,2) jõgede näitajatega. Kuna Rootsi ja Jaapani jõgede ümbruses puudub tihe asustus ning meditsiinasutused, st puudub antropogeense Gd-allikas, on madal  $Gd_{SN}/Gd_{SN}^*$  väärtus põhjendatav loodusliku Gd-anomaaliaga. Sama kehtib ilmselt ka Emajõe, kus  $Gd_{SN}/Gd_{SN}^*$  väärtus on veel madalam.



Joonis 3. Gd-kontsentratsiooni käik veeproovides võrreldes samaariumiga (Sm).

Kõige kõrgem  $Gd_{SN}/Gd_{SN}^*$  sisaldus esineb heitvee proovis (nr 3) väärtusega 3,51 ning toob selgelt esile Gd anomaalse kontsentratsiooni. Sama on märgata ka joonisel 2 ja joonisel 3. Joonisel 3 on esitatud samaariumi ja gadoliiniumi kontsentratsioonide võrdlus kõigis veeproovides. Kuna Sm on MREE nagu ka Gd, on nende elementide käitumine looduslikus keskkonnas analoogne (Beltrami *et al.*, 2015). Proovis nr 3 on Sm ja Gd käik vastupidine, teistes proovides on elementide kontsentratsioonide käik sarnane, tõestades heitvee Gd-anomaalia antropogeenset päritolu. Sama proovi looduslik Gd-sisaldus ( $Gd^*$ ) on kõige madalam võrreldes teiste proovidega, seega toimub heitvee ja jõevee segunemine Emajões, kui heitvesi on väljavoolukraavist väljunud. Heitvee  $Gd_{antr}$  kõrge väärtus võrreldes jõevee proovidega viitab sellele, et heitvee ja jõevee segunemine reoveepuhasti väljavoolusuudmes toimub väga kiiresti ning tugeva lahjenemise ja laialikandumise tõttu kaugemal jões Gd anomaalne sisaldus esile ei tule ning antropogeense Gd kontsentratsioon jääb Emajões madalaks.

Jõevee proovides esineb võrreldes naaberelementidega veidi kõrgem Gd-kontsentratsioon (joonis 2), kuid tõenäoliselt on tegu väikese loodusliku anomaaliaga, mis tuleneb Gd elektronkonfiguratsioonist (Bau, 1999) ning antropogeenne Gd mõjutab jõevee Gd-kontsentratsiooni kas väga vähe või üldse mitte. Võrreldes proovidega nr 4 ja 5 on reoveepuhasti väljavoolust kaugemal asuvast Karlova sadamast võetud proov nr 1 (joonis 1) märgatavalt väiksema  $Gd_{antr}$  -sisaldusega (3,86 pmol/kg), seega on ka antropogeense Gd sissekanne seal kõige madalam.

## Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti Gd ja teiste REE-de sisaldusi Emajões, Tartu Ülikooli keemiahoone kraanivees ja Tartu reoveepuhasti väljavoolus. Eesmärgiks oli hinnata antropogeense Gd sisaldust Tartu heitvees, kraanivees ja Emajões, tuvastada võimalik anomaalia ning selle tekkeallikas. Uurimiseks koguti 5 veeproovi, mis läbisid eelkontsentreerimise protseduuri, ning mida analüüsiti induktiivsidestatud plasma massispektromeetri (ICP-MS) meetodiga.

Katse tulemused näitavad, et antropogeense Gd anomaalselt kõrge sisaldus esineb Tartu reoveepuhasti väljavoolus ning on tõenäoliselt põhjustatud TÜ Kliinikumis MRT-uuringute jaoks kasutatavatest gadoliiniumipõhistest kontrastainetest. Emajões ja TÜ keemiahoone kraanivees anomaalseid Gd-kontsentratsioone ei tuvastatud. Kuigi summaarne REE-de sisaldus oli kõrgeim jõevee proovides, ei tuvastatud antropogeense gadoliiniumi anomaaliat, seega mõjutab REE-de kontsentratsiooni jõevees peamiselt looduslik taust. Kõigis jõevee proovides esinesid väga sarnased REE-de sisaldused. Põhjaveest pärinevas kraanivees esinesid kõige madalamad REE-de kontsentratsioonid ilmselt seetõttu, et selles sisaldub oluliselt vähem kolloidosakesi kui jõe- ja heitvees. Kraanivees antropogeense Gd anomaaliat ei tuvastatud.

Kuna Emajõega analoogsetes jõgedes on täheldatud aastaegadest sõltuvat REE-de sisalduste varieerumist, esineb sarnane REE-de käitumine tõenäoliselt ka Emajões. Seetõttu oleks vajalik analüüsida Emajõe vett pikema ajaperioodi jooksul ning võtta proove erinevatel aastaegadel, et andmeid hiljem omavahel võrrelda.

## **Anthropogenic gadolinium anomaly in river Emajõgi within Tartu city**

The aim of this study was to evaluate the concentration of anthropogenic Gd in the tap water and the wastewater effluent of Tartu city and river Emajõgi, detect the presence and the source of the anomaly. Gadolinium and other REE concentrations in river Emajõgi, in the tap water of the chemistry building of University of Tartu and in the wastewater effluent of Tartu were measured and discussed. Five samples were collected for examination. Samples were preconcentrated and then analysed using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method.

The results of the experiment show anomalously high concentration of anthropogenic Gd present in the wastewater effluent of Tartu, probably caused by gadolinium-based contrast agents used in magnetic resonance imaging (MRI) in the Tartu University Hospital. In tap water and river Emajõgi, high anthropogenic Gd concentrations were not detected. Although the highest REE concentrations were detected in the river water, no anthropogenic Gd anomaly was detected and the REEs in river water are probably of natural origin. All river water samples had very similar REE concentrations. Tap water, originating from groundwater, had the lowest REE concentrations, probably because of a smaller concentration of colloid particles than in the river water and wastewater effluent. Anthropogenic gadolinium anomaly was not detected in the tap water.

In rivers similar to Emajõgi, seasonal changes in the concentration of REEs are observed, thus alike patterns of REE behaviour probably appear in Emajõgi as well. Therefore, additional analyses from river Emajõgi should be carried out during a longer period of time and different seasons to compare the data.

## Kasutatud kirjandus

- Aide, M. T. & Aide, C., 2012. Rare Earth Elements: Their Importance in Understanding Soil Genesis. *ISRN Soil Science*, nr 2012, 1–11.
- Bau, M., 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, nr 63, 67–77.
- Bau, M., Balan, S., Schmidt, K. & Koschinsky, A., 2010. Rare earth elements in mussel shells of the Mytilidae family as tracers for hidden and fossil high-temperature hydrothermal systems. *Earth and Planetary Science Letters*, nr 299, 310–316.
- Bau, M. & Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, nr 143, 245–255.
- Bau, M., Knappe, A. & Dulski, P., 2006. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Eric, northeastern United States. *Chemie der Erde*, nr 66, 143–152.
- Bau, M. & Koschinsky, A., 2009. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochemical Journal*, nr 43, 37–47.
- Beltrami, D., Deblonde, G. J.-P., Bélair, S. & Weigel, V., 2015. Recovery of yttrium and lanthanides from sulfate solutions with high concentration of iron and low rare earth content. *Hydrometallurgy*, nr 157, 356–362.
- Chen, J. *et al.*, 2015. Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China. *Earth-Science Reviews*, nr 149, 181–202.
- Chen, Y. *et al.*, 2015. Supramolecular aggregates from polyacrylates and Gd(III)-containing cationic surfactants as high-relaxivity MRI contrast agents. *Polymer Chemistry*, nr 6, 1521–1526.
- Fingerhut, S. *et al.*, 2018. Spatially resolved quantification of gadolinium deposited in the brain of a patient treated with gadolinium-based contrast agents. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, nr 45, 125–130.
- Grobner, T., 2006. Gadolinium - a specific trigger for the development of nephrogenic fibrosing dermopathy and nephrogenic systemic fibrosis? *Nephrology Dialysis Transplantation*, nr 21, 1104–1108.

- Kümmerer, K. & Helmers, E., 2000. Hospital Effluents as a Source of Gadolinium in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology*, nr 34, 573–577.
- Künnemeyer, J. *et al.*, 2009. Speciation Analysis of Gadolinium Chelates in Hospital Effluents and Wastewater Treatment Plant Sewage by a Novel HILIC/ICP-MS Method. *Environmental Science & Technology*, nr 43, 2884–2890.
- Kulaksiz, S. & Bau, M., 2007. Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, nr 260, 361–371.
- Kulaksiz, S. & Bau, M., 2011a. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Applied Geochemistry*, nr 26, 1877–1885.
- Kulaksiz, S. & Bau, M., 2011b. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environment International*, nr 37, 973–979.
- Kulaksiz, S. & Bau, M., 2013. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, nr 362, 43–50.
- Larsen, T. A., Lienert, J. & Udert, K. M. (toim.), 2013. Wastewater Composition. *Source Separation and Decentralization for Wastewater Management*. London: IWA Publishing, 241–257.
- Lawrence, M. G., Ort, C. & Keller, J., 2009. Detection of anthropogenic gadolinium in treated wastewater in South East Queensland, Australia. *Water Research*, nr 43, 3534–3540.
- Loopmann, A., 1964. Ülevaade Emajõe suudmeala soostikust. *Eesti Geograafia Seltsi aastaraamat 1963*. Tallinn: EGS, 73–97.
- Möller, P. & Dulski, M., 2010. Gd-DTPA in the hydrosphere: Kinetics of transmetallation ions of rare earth elements, Y and Cu. *Chemie der Erde*, nr 70, 125–136.
- Merschel, G. *et al.*, 2015. Tracing and tracking wastewater-derived substances in freshwater lakes and reservoirs: Anthropogenic gadolinium and geogenic REEs in Lake Paranoa, Brasilia. *Comptes Rendus Geoscience*, nr 347, 284–293.
- Miidel, A., 1966. Orgude ja tektooniliste lõhede suundade vahelisest seosest Eestis. *Eesti Geograafia Seltsi aastaraamat 1964/1965*. Tallinn: EGS, 31–32.
- Orviku, K., 1946. Tartu linna hüdrogeoloogia. *Eesti NSV Tartu Riikliku Ülikooli Toimetised. Geoloogia ja Geograafia*, nr 1, 11.

- Piirsoo, K., Pall, P., Tuvikene, A. & Viik, M., 2008. Temporal and spatial patterns of phytoplankton in a temperate lowland river (Emajõgi, Estonia). *Journal of Plankton Research*, nr 30, 1285–1295.
- Piper, D. Z. & Bau, M., 2013. Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *American Journal of Analytical Chemistry*, nr 4, 69–83.
- Rabiet, M. *et al.*, 2009. Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere*, nr 75, 1057–1064.
- Ritsberg, K., Hang, T. & Miidel, A., 2005. Andmeid Emajõe oru geoloogia ja morfoloogia kohta. *Eesti Geograafia Seltsi aastaraamat*. Tallinn: Eesti Entsüklopeediakirjastus, 130–145.
- Rogowska, J., Olkowska, E., Ratajczyk, W. & Wolska, L., 2018. Gadolinium as a New Emerging Contaminant of Aquatic Environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, nr 37, 1523–1534.
- Shabani, M. B., Akagi, T. & Masuda, A., 1992. Preconcentration of Trace Rare-Earth Elements in Seawater by Complexation with Bis (2-ethylhexyl) Hydrogen Phosphate and 2-Ethylhexyl Dihydrogen Phosphate Adsorbed on a C18 Cartridge and Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, nr 64, 737–743.
- Shields, G. A. & Webb, G. E., 2004. Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chemical Geology*, nr 204, 103–107.
- Shiller, A. M., 2010. Dissolved rare earth elements in a seasonally snow-covered, alpine/subalpine watershed, Loch Vale, Colorado. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, nr 74, 2040–2052.
- Takis, M., isiklik suhtlus. 14.05.2019.
- Tartu Linnavolikogu, 2006. *Tartu linna ühisveevärgi ja -kanalisatsiooniga liitumise eeskirja ning Tartu linna ühisveevärgi ja -kanalisatsiooni kasutamise eeskirja kinnitamine*, Tartu: Tartu Linnavolikogu.
- Tartu Linnavolikogu, 2016. *Tartu linna ühisveevärgi ja -kanalisatsiooni arendamise kava aastateks 2016-2030*, Tartu: Tartu Linnavolikogu.
- Taylor, S. R. & McLennan, S. M., 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. United States: Blackwell Scientific Publications.
- Tuvikene, A. *et al.*, 2006. Emajõe hüdrobioloogiline uurimine. *KIK-i veekaitse programmi projekt nr 56*.

Tyler, G., 2004. Rare earth elements in soil and plant systems - a review. *Plant and Soil*, nr 267, 191–206.

Wang, L. & Liang, T., 2015. Geochemical fractions of rare earth elements in soil around a mine tailing in Baotou, China. *Scientific Reports*, nr 5, 1–11.

## **Tänuavaldused**

Töö autor soovib tänada juhendajat Kaarel Lumistet nõu ja abi eest. Tänavaldused lähevad ka Päärn Paistele, kelle abiga viidi läbi ICP-MS analüüsid, ning autori kursusekaaslastele, kes igati toeks olid.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Elina Kuusma,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

### **Antropogeense gadoliiniumi anomaalia Emajões Tartu linna piires,**

mille juhendaja on Kaarel Lumiste,

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab kasutada teost ärieesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandit ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Elina Kuusma

Tartus, 1.06.2019