

TARTU ÜLIKOOL
GEOLOOGIA INSTITUUT

Mariina Hiiob

**RAUD KESK-DEVONI PÕHJAVEEKOMPLEKSIS NING SELLE ÄRASTUS
VÕRUMAA VEEPUHASTUSSÜSTEEMIDE NÄITEL**

magistritöö

juhendaja: vanemteadur E. Karro

Kaitsmisele lubatud: TÜ geoloogia instituudi juhataja:

Kuupäev:

Allkiri:

TARTU 2005

SISUKORD

ANNOTATSIOON	3
SISSEJUHATUS	4
1. ANDMED JA METOODIKA	6
2. PÕHJAVEEKOMPLEKSID	8
3. PÕHJAVESI JA MIKROBIOELEMENDID.....	11
3.1 Raud	13
3.2 Mangaan	15
4. RAUA LEVIK	18
5. PÕHJAVEE KVALITEEDIKLASSID.....	21
6. VEEPUHASTUSSEADMED	23
7. ARUTELU	30
8. KOKKUVÕTE	42
TÄNUAVALDUSED	43
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	44
Summary	47

ANNOTATSIOON

Hiiob, M., 2005. **Raud Kesk-Devoni põhjaveekompleksis ning selle ärastus Võrumaa veepuhastussüsteemide näitel.** Tartu Ülikooli geoloogi instituut. Väitekirj geoloogiamagistri kraadi taotlemiseks, 47lk.

Töös uuriti raua levikut Kesk-Devoni põhjaveekompleksis ning veepuhastusseadmete töö efektiivsust. Uuringus kasutati Võrumaa keskkonnateenistuse hüdrokeemilist andmebaasi ning välitööde käigus kogutud originaalmaterjali.

Märksõnad: Kesk-Devoni põhjaveekompleks, raud, mangaan, joogivesi, Võrumaa, veepuhastusseadmed.

SISSEJUHATUS

Ilma veeta inimkeha dehüdratiseerub ning organismi füsioloogiliste protsesside normaalne kulgemine on tugevalt häiritud (Saava, 1998), mis omakorda mõjutab oluliselt tervist. Vett peaks inimene tarbima 1,5-2,0 liitrit päevas. Kuivõrd vesi jõuab organismis iga koe ja rakuni, on väga oluline tarbitava vee keemiline koostis ja ohutus (Saava jt., 2002). Keskkonna osatähtsust rahva tervise kujunemisel hinnatakse ligikaudu 20%-le. Eestis on vähemalt 40% üldsusest seotud keskkonnateguritega (Nehap of Estonia, 1999), kusjuures esikohal on ebakvaliteetne joogivesi ja toit (11%) (Saava, 2001).

Eesti elanikkond on joogiveega hästi varustatud. Ühisveevärgi vett kasutab umbes 77% Eesti elanikest (Sadikova, 2005), ülejäänud osa saab vee madalatest puur- ja salvkaevudest. Vee kvaliteet peab vastama joogivee kehtestatud nõuetele (Joogivee, 2002). Euroopa Liidu joogiveedirektiiviga (98/83/EC) ühtlustatud nõuete (Joogivee, 2002) täitmiseks üldraua, sulfaatide, kloriidide sisalduse, agressiivsuse, elektrijuhtivuse ja pH osas on Eestil ajapikendust aastani 2007 (asulad elanike arvuga üle 2000) ning aastani 2013 (asulad elanike arvuga alla 2000).

Kvaliteedinõuetele vastavat ühisveevärgi vett tarbis 2004. aastal 67,9% elanikkonnast (Sadikova, 2005). Indikaatornäitajad (nt raud, mangaan, ammoonium) ületavad lubatud piirsisalduse 573 ühisveevärgi vees (41% Eesti ühisveevärgide koguarvust), mida kasutab 34 4390 inimest ehk 29,6% (Tabel 1).

Tabel 1. Kvaliteedinõuetele mittevastava joogivee protsent tarbijate ühisveevärgi vett kasutavast elanikkonnast (Sossulina, 2004; Sadikova, 2005).

Aasta	Mittevastavus mikrobioloogiliste näitajate osas (%)	Mittevastavus keemiliste näitajate osas (%)	Mittevastavus indikaatorite osas (%)
2002	0,020	1,3	35,3
2003	0,006	2,3	28,0
2004	0,004	2,5	29,6

Mõnede ainete vähesus või liigsus tarbitavas vees häirib organismis toimuvaid füsioloogilisi protsesse ja võib põhjustada haigusi. Kõrged (üle 5-6mg/l) raua kontsentratsioonid joogivees mõjutavad tervist (Sossulina, 2004; Saava ja Indermitte, 2005) - ülemäärane kahevalentne raud võib põhjustada inimestel oksüdatiivset stressi (Rehemaa et al. 1998). Liigne mangaan on kahjulik eeskätt kesknärvisüsteemile.

Vastavalt sotsiaalministri määrusele (Joogivee, 2002) peab ühisveevärgi haldaja, kes müüb vett, kontrollima nii veevõrku juhtiva kui ka võrgus oleva ehk tarbijani jõudva vee kvaliteeti. Kuid 1602 ühisveevärgi haldajast teostavad joogivee kvaliteedi kontrolli vaid pooled (Sossulina, 2004). Joogivee tavakontrolli eesmärgiks on saada teavet joogivee kvaliteedist ja joogivee töötlemise tõhususest. Kuigi sotsiaalministri määrus (Joogivee, 2002) kehtestab nii rauale kui ka mangaanile joogivees piirkontsentratsioonid, kohustab sama määrus tavakontrolli käigus analüüsima vaid raua sisaldust.

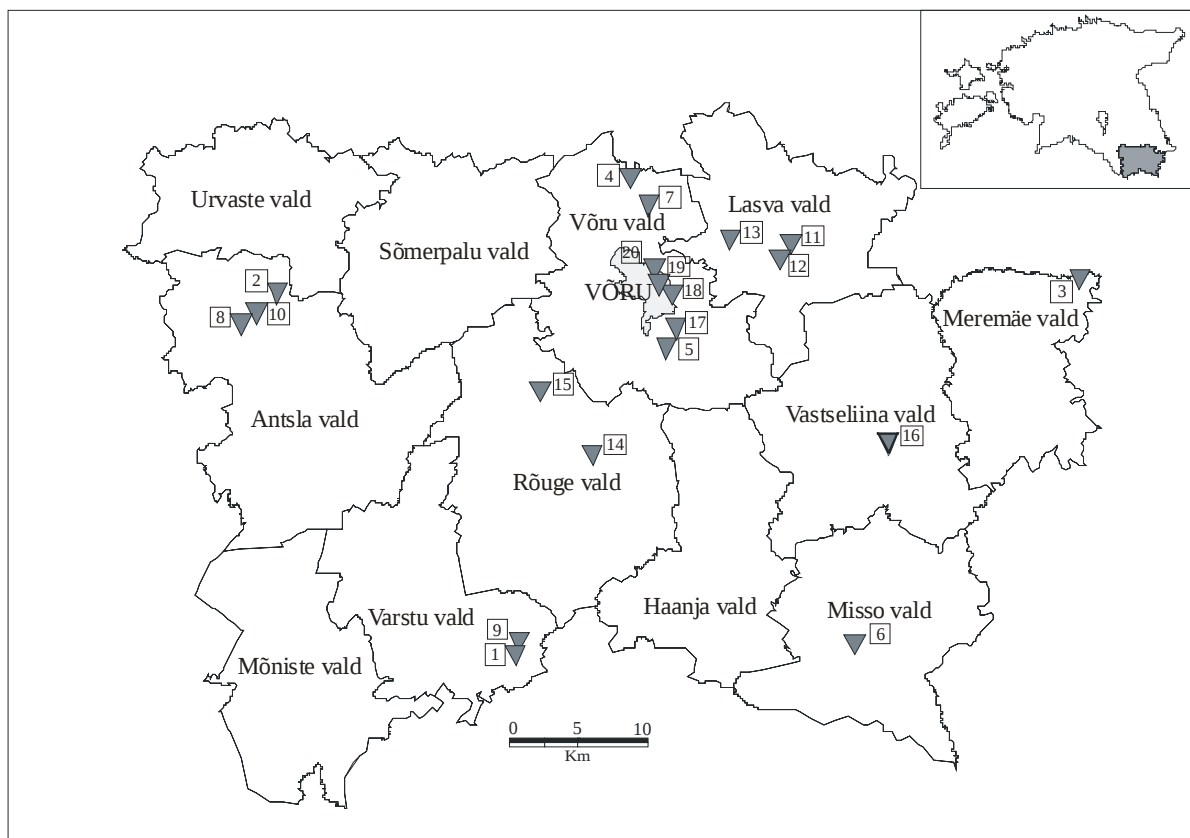
Käesoleva magistritöö eesmärgiks on anda ülevaade raua levikust Võrumaa peamises joogiveeallikas Kesk-Devoni põhjaveekompleksis, tuginedes Võrumaa keskkonnateenistuse hüdrokeemilisele andmebaasile ja välitööde käigus kogutud andmetele ning analüüsida veepuhastusseadmete tööefektiivsust.

1. ANDMED JA METOODIKA

Veeproovid võeti 19 puurkaevust ja 20 veepuhastusseadme läbinud põhjaveest 2004.a. sügisel – kokku 39 proovi. Töös käsitletud 20 veepuhastusseadmega (Joonis 1) on ühendatud 33 puurkaevu. Kõigist puhastusseadmega ühendatud puurkaevudest ei olnud võimalik põhjavee proovi võtta, kuna puhastusseadme paigaldamisel oli ehitatud kinnine süsteem.

Veeproovid analüüsimiseks võeti vastavalt keskkonnaministri määrusele nr 30 (Proovivõtumeetodid, 2002). Igast puurkaevust ja veepuhastusseadme läbinud põhjaveest võeti kolm proovi, mida kasutati:

1. kahevalentse rauasisalduse analüüsimiseks
2. mangaani sisalduse analüüsimiseks
3. vee pH, elektrijuhtivuse ja NH_4^+ , NO_3^- sisalduse määramiseks



Joonis 1. Töös käsitletud puhastusseadmete asukohad Võrumaal. Puhastusseadme juures olev number tähistab seadme jrk nr Tabelis 5.

Vahetult pärast veeproovide võtmist mõõdeti vee temperatuur ning määrati vees lahustunud hapniku hulk (mg/l) kasutades termooksümeetrit MJ 2000. Mangaani analüüsimiseks oli eelnevalt laboratooriumis proovivõtu pudelitesse lisatud lämmastikhapet. Kahevalentse raua kontsentratsiooni analüüsimiseks tuleb eelnevalt vooliku abil proovivõtupudelist läbi voolutada kahe- kuni kolmekordne maht vett, et proovipudelis oleks võimalikult hapnikuvaene keskkond. Pärast proovi kogumist lisati igasse proovipudelisse (0,5l) 12,5ml äädikhapet (CH_3COOH) ja 12,5ml naatriumatsetaati ($\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$).

Laboratoorsed analüüsid teostas AS Tartu Veevõrk labor. Laboratoorsete tööde käigus analüüsiti vee pH, elektrijuhtivust ning nitraatiooni, ammooniumiooni, üldraua, kahevalentse raua ja mangaani sisaldust. Nitraatioonide sisalduse määramiseks kasutati spektrofotomeetrit SPEKOL 11. Ammooniumiooni, kahevalentse raua ja mangaani sisaldus määrati samuti spektrofotomeetriliselt, kuid kasutades Hach Model DR/2000 spektrofotomeetrit, tööpõhimõte seisneb proovi valgustamisel valge valgusega, arvutades kui palju valgust peegeldub tagasi erinevate lainepikkuse intervallidel.

2. PÕHJAVEEKOMPLEKSID

Eestis saadakse suurem osa põhjaveest settekivimite ülemistest kihtidest, kus on soodsad tingimused sademe- ja pinnavee maasse imbumiseks, see tähendab, kus toimub intensiivne veevahetus. Intensiivse ehk vaba veevahetuse vöö, eriti aga selle ülemine veerikkaim osa (paksus ca 50-100m), on ühtlasi ka kõige rohkem mõjutatav inimtegevusest.

Käesolevas töös käsitletava piirkonna ja kogu Eesti hüdrostratigraafiline läbilõige algab Kvaternaari veekompleksiga, millele järgnevad Ülem-Devoni, Kesk-Devoni, Kesk-Alam-Devoni, Ordoviitsiumi-Kambriumi ja Kambriumi-Vendi veekompleksid (Perens & Vallner, 1997). Kagu-Eesti Kvaternaari ja Devoni vettandvad ja vettapidavad kihid on esitatud Tabelis 2.

Kvaternaari veekompleks (Q) toitub peamiselt sademeteveest, suurvee ajal ka pinnaveest. Põhjavee looduslik režiim (veetaseme ja keemilise koostise muutused) sõltub eelkõige meteoroloogilistest tingimustest, reljeefist ja vettandvate setete litoloogiast (Schmied, 1995).

Kvaternaari veekompleks hõlmab setteid, mis sisaldavad enamasti surveta vett. Kohaliku survega vett leidub vaid paiguti jõgede orgudes ja kõrgendike nõlvadel piiratud levikuga savikihtide all. Vesi allub kergesti igasugusele reostumisele. Veetase jääb maapinnast harilikult 1-5m sügavusele (Heinsalu & Vallner, 1995).

Ülem-Devoni veekompleks (D₃) levib Eesti kaguosas ligi 500km² suurusel alal. Piiratud aladel esineva Dubniki ja Plavinase lademe karstunud ja lõhelisest dolomiidist ning dolomiidistunud lubjakivist koosneva veekihi kogupaksus on 17 - 25m. Plavinase lademe alumise osa merglilise savi vahekihtidega aleuroliidid (Snetnaja Gora kihid) moodustavad keskmise isoleerimisvõimega veepideme. Veekompleks on kaetud enamasti 40-80m paksuse pinnakattega. Olenevalt reljeefist on vesi vabapinnaline või survealine, survetase jääb maapinnast enamasti 3–8m sügavusele. Üksikutes kohtades (Rõuge Ööbikuorg) väljub põhjavesi allikatena ka maapinnale. Suuri karstilehtreid esineb Rõuges, Meremäel, Meeksis ja mujal, kus sulamis- ning vihmavesi tungib kiiresti aluspõhja kihtidesse. Karstunud

karbonaatkivimite filtratsioonimoodul varieerub vahemikus 1–50m/d. Sellele vastavalt on puurkaevude erideebit 0,2–6,0l/(s×m), valdavalt aga 1l/(s×m).

Tabel 2. Kagu-Eesti Kvaternaari ja Devoni vettandvad ja vettpidavad kihid (Perens & Vallner, 1997 ja Karise jt., 2004).

Ladestu	Lade/ Kihistu	Veekompleks / Veekiht	Veepide
Kvaternaar (Q)		Kvaternaari (Q)	Jääjärveline viirsavi (lgQ _{III}) / Peeneteraline liivsavi (gQ _{III})
Devon (D)	Daugava	Ülem-Devoni (D ₃)	
	Dubniki		
	Plavinas		
	Amata		Snetnaja Gora- Amata (D _{3sn} -D _{2am})
	Gauja	Kesk-Devoni (D ₂)	
	Burtnieki		
	Aruküla		
	Narva		Narva (D _{2nr})
	Pärnu	Kesk-Alam-Devoni (D ₂₋₁)	
	Rezekne		
	Tilže		

Piiratud esinemise tõttu ei ole Ülem-Devoni veekompleksil ühisveevarustuse seisukohast erilist tähtsust. Eesti territooriumil on vesi mage, HCO₃-Ca-Mg-tüüpi, mineraalainete sisaldusega 200-600mg/l (Perens & Vallner, 1997; Karise, 1997).

Kesk-Devoni veekompleks (D₂) levib kogu Lõuna-Eestis Liivi lahe ja Peipsi järve vahelisel alal ning on selle piirkonna tähtsaim veevarustusallikas. Selle moodustavad Amata, Gauja, Burtnieki ja Aruküla lademe valged, kollakad või punakaspruunid liivakivid ja aleuroliidid savi vahekihtide ning –läätsedega. Savikas materjal valdab Amata lademes, mistõttu ta moodustab koos Snetnaja Gora kihtidega Ülem- ja Kesk-Devoni kivimite vahelise nõrga kuni keskmise veepideme (D_{3sn}-D_{2am}) (Tabel 2). Üldse hõlmavad ligikaudu kolmandiku veekompleksi mahust savikad kivimid, mis nõrkade või keskmiste veepidemetena toimides moodustavad tõenäoliselt rea

lokaalse levikuga survelisi veekihte, ent viimaste esinemine pole senini veel küllaldaselt tõestatud.

Kesk-Devoni veekompleksi põhjapoolseks piiriks on ligikaudu Häädemeeste – Mustvee mötteline joon. Sealt kasvab selle paksus kagu suunas kuni 250 meetrini Haanja kõrgustikul. Veekompleks paljandub vaid kohati sügavamates jõeorgudes, mujalt katavad teda Kvaternaarisetted, mille paksus muutub valdavalt vahemikus 5–80m. Vee survetase jääb kõrgustikel 10–15m sügavusele maapinnast, kuid madalamatel aladel esineb ka ülevoolavaid kaeve (Tõrva, Valga, Antsla, Võru ja mujal). Survepinna absoluutkõrgus on Haanja ja Otepää kõrgustikul 80–130m ning Sakala kõrgustikul 50-80m.

Veekompleksi lateraalne filtratsioonimoodul on üsna ühtlane: enamasti 1–3m/d. Suhteliselt suurem veekihi veejuhtivus esineb Sakala, Otepää ja Haanja kõrgustikul, moodustades seal 200–500m²/d, mujal ei ületa veejuhtivus tavaliselt 100m²/d.

Kesk-Devoni veekompleksi kasutatakse ühisveevarustuses peamiselt Häädemeeste – Põlva joonest lõuna pool. Vesi on mage, valdavalt HCO₃-Ca-Mg-tüüpi. Mineraalainete sisaldus jääb tavaliselt vahemikku 300 - 500mg/l. Valgast põhja pool võib esineda HCO₃-Mg-Ca-tüüpi vett. Ainult Eesti äärmises edelanurgas Iklast põhja pool esineb ka HCO₃-Na-Mg-tüüpi vett (Perens, 2005).

3. PÕHJAVESI JA MIKROBIOELEMENDID

Inimorganismile vajalikud keemilised elemendid levivad algselt peamiselt pinnases, kust nad aineriingiga satuvad vette, taimedesse ja loomadesse, osaliselt ka õhku. Inimorganism on looduses toimuvaisse keemiliste elementide ringetesse lülitatud peamiselt toidu ja joogivee vahendusel (Saava jt., 1973).

Joogivee looduslik keemiline koostis on erinev ja oleneb vee päritolust. Põhjavee kasutamiskõlblikkus joogiveena sõltub oluliselt piirkonna hüdrogeoloogilistest tingimustest. Mikroelementide sisaldus pinna- ja põhjavees peegeldab nende esinemist geoloogilises keskkonnas – kivimites, setetes, mullas. Seega on vee mikroelementide sisaldus ja kooslus üheks indikaatoriks biogeokeemiliste piirkondade iseloomustamisel ning mikroelementide vähesusest või üleküllusest tingitud endeemiliste haiguskollete avastamisel (Saava jt., 1973). Aktiivses veevahetusvöös, kus valdavad oksüdeerivad tingimused, on mikroelementide kontsentratsioon reeglina madal. Põhjaveekiht, kus veevahetus on aeglane ning valdab redutseeriv keskkond, on rikas mikroelementide poolest (Karise, 1997). Mikroelementide vähesus põhjavees tuleneb sellest, et nad kuuluvad enamasti vees raskesti lahustuvate ühendite koosseisu ning nende võimest adsorbeeruda saviosakestel (Appelo & Postma, 1999).

Elusorganismidest on leitud üle 70 keemilise elemendi. Organismid saavad neid toidust, joogiveest, sissehingatavast õhust ja ümbritsevast keskkonnast. Elussüsteemide talitlusteks on olulised 27 keemilist elementi, mida nimetatakse bioelementideks. Kõik 27 bioelementi ei pea igas elusorganismis tingimata esinema. Nii raud kui mangaan on inimese elutegevuseks hädavajalikud ja kindlapiiriliste funktsioonidega mikrobioelemendid. Inimorganismi rauasisaldus on 300 - 420g/70kg ja mangaani sisaldus keskmiselt 10 - 25g/70kg (Zilmer jt., 1996; Yip & Dallmann, 1996).

Vees sisalduvate keemiliste elementide liigsus kui ka defitsiit võib vee pikemaajalisel tarbimisel põhjustada tervisehäireid (Saava, 1998). See on üks oluline põhjus, miks joogivee kvaliteedinõuded peavad olema ranged, sest kontakt vees sisalduvate ainetega on pidev, tihti kogu elu kestev (Santti jt., 1996). Keemiliste elementide puuduse või liigsuse otsene efekt realiseerub eeskätt ensüümide ja hormoonide

toime häirumises (Zilmer jt., 1996). Oluline on ka organismi geneetiline tundlikkus ning sellest lähtuv kohanemisvõime konkreetse elemendi sisalduse muutuse suhtes. Seda aga mõjutab omakorda organismi vanus, sugu, füsioloogiline seisund (Zilmer jt., 1996). Tabelis 3 on esitatud raua ja mangaani soovitatav ööpäevane kogus, sõltuvalt soost, vanusest ja füsioloogilisest seisundist.

Tabel 3. Raua ja mangaani soovitatav ööpäevane kogus (mg) (Zilmer jt., 1996). Arvud 1..10, 11..22, jne. näitavad vanuselisi piire aastates.

	Imik	Laps	Mees			Naine			Rasedus	Laktatsioon
		1...10	11..22	23..50	>51	11..22	23..50	>51		
Fe	8-12	12-16	12-16	10-14	10-14	11-16	12-15	10-14	20-25	12-18
Mn	0,5-1	1-3,5	2,5-4	2,5-5	2,5-5	2,5-4	2,5-5	2,5-5	2,5-5,3	2,5-5,3

Erinevate keskkonnateguritega, sealhulgas veega seonduvate terviseriskidega kokkupuutuvate elanike arv on suhteliselt suur. Mitmete toksiliste komponentide (raua, mangaani, baariumi, boori, fluori) liigse sisaldusega joogivett tarbib 10% Eesti elanikkonnast, samas esineb ligi poolte tarbijate joogivees normaalseks elutegevuseks vajalike komponentide (joodi, fluori) defitsiit (Nehap of Estonia, 1999). Hüdrokeemiliste uuringute vähesusest tingituna võib toksiliste komponentide rikka vee tarbijate hulk olla suurem kui 10%.

Vee kvaliteeti ning inimese tervist seostav epidemioloogiline andmestik on vähene. Tavaliselt teavitatakse vee kvaliteedi muutusest ehk mittevastavust standardile, kuid selgitamata jääb, kas seda vett kasutati ka joogiveena ja kui kasutati siis palju inimesi sellist vett tarbis ning kui pika aja jooksul (Saava, 1998). Seetõttu on Tervisekaitseinspeksioon hakanud järjest rohkem tähelepanu pöörama joogivee bioloogilisele väärtusele – kui palju ja missuguses vahekorras sisaldab vesi mineraalaineid, sealhulgas ka mikroelemente. Vees leiduvate mitmesuguste mikroelementide optimaalsed hulgad ja nende omavahelised seosed ei ole veel lõplikult välja selgitatud. Mitme mikroelemendi samaaegne toime organismile võib olla sünergeetiline või antagonistlik ning seepärast on oluline teada mitte ainult ühe mikroelemendi sisaldust vees, vaid mikroelementide kogu spektrit kindlas geograafilises piirkonnas (Saava jt., 1973). Joogiveeallikate vees sisalduvad tervistmõjutavaid komponente (enamuses on nendeks mikroelemendid) määratakse

tavaliselt enne veevarude kinnitamist ja uute joogiveeallikate kasutamisele võtmist (Saava jt., 2002).

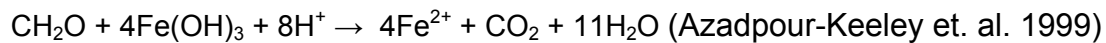
Viimastel aastatel on hakatud Eestis üha enam tähelepanu pöörama vees esinevatele mikrokomponentidele ning on teadvustatud nendega seotud terviseriskide hindamise vajadust. Kohaliku seadusandluse ühtlustamine Euroopa Liidu direktiividega ning sellega kaasnevad uued nõuded intensiivistavad veekeemia alaseid uuringuid. Hetkel olemasolevad andmed on aga ebapiisavad keemiliste elementide ülemäärasest või vähesest sisaldusest põhjustatud terviseriskide adekvaatseks hindamiseks (Nehap of Estonia, 1999).

3.1 Raud

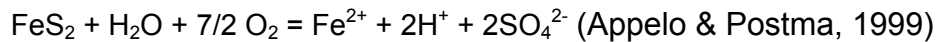
Raua keemilist käitumist vees võib käsitleda kui funktsiooni süsteemi pH-st, redokspotentsiaalst ning teiste ionide esinemisest ning käitumisest. Raud esineb looduslikes vetes põhiliselt oksüdatsiooniastmes $2+$ ning seotuna bikarbonaadis $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Monohüdroksiidne ühend FeOH^+ domineerib pH=9,5 juures (Baes & Mesmer, 1976). Kui pH tõuseb üle 11, saavutab ülekaalu $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ või HFeO_2 , kuid sellise kõrge pH-ga veed on looduslikes tingimustes väga haruldased. Happelistes lahustes esineb raud kas Fe^{3+} , FeOH^{2+} või $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -na. Osa rauast võib olla seotud huumushapete ja kolloidsete ränihappe kompleksidega. Need kompleksid on väga stabiilsed, seetõttu on nende ühendite ärastamine vetest keeruline (Veressina et al. 2000).

Mitmed mineraalid (amfibool, biotiit, magnetiit ja oliviin) on kõrge raua sisaldusega. Näiteks oliviin tekib peamiselt lahuses, mille lõpp-produktid on forsteriit (MgSiO_4) ja fajaliit (FeSiO_4). Valdavalt esineb raud nendes ühendites Fe^{2+} -na, magnetiidis (Fe_3O_4) aga Fe^{3+} -na. Kivimite-mineraalide murenemise ja leostumise tulemusena satub raud vesilahusesse, kandudes edasi ja settides välja. Redutseerivas keskkonnas, kus esineb väävliit, võivad tekkida raudpolüsulfiidid, nagu näiteks püriit, markasiit. Kui väävliit on vähem, võib moodustuda sideriit. Oksüdeerivas keskkonnas on tingimused raua oksiidide ja hüdroksiidide nagu näiteks hematidi (Fe_2O_3) ja götiidi $[\text{FeO}(\text{OH})]$ moodustumiseks (Hem, 1985).

Raua esinemist vees kontrollivad keskkonna redoksomadused. Kõrge vees lahustunud raua sisalduse põhjuseks võib olla nii raudhüdroksiidi redutseerimine



kui ka raudsulfidi oksüdeerumine



Raua lahustuvus on kahel juhul väga aeglane:

- tugevalt redutseeriv keskkond [püriidi (FeS_2) stabiilsuspiirkond]
- kergelt oksüdeeriv keskkond [$\text{pH} > 5$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ stabiilsuspiirkond].

Nende kahe piirkonna vahel, eriti madala pH juures, on raud suhteliselt hästi lahustuv. Seega kui püriit reageerib hapnikuga küllastunud veega või toimub rauahüdroksiidi redutseerumine, satub raud vesilahusesse.

Põhjavees pH väärtusega 6-8 on geokeemiliselt võimalik ligi 50mg/l raudiooni esinemine tingimusel, et vees on vähe HCO_3^- (<61mg/l) (Hem, 1985). Paljude piirkondade põhjavees on raua kontsentratsioon 1,0 –10mg/l täiesti tavaline.

Raud on tänu oma redoksomadustele vajalik paljude ensüümide ja valkude ehituses/funktsioneerimises. Hemo- ja müoglobiinide puhul on raudal võtmeroll eluks vajaliku hapniku sidumises ja transpordis (Zilmer jt., 1996). Rauda esineb inimorganismis ainult seotud vormis, mis on mittetoksiline. Vaba raud on toksiline (oksüdeerub organismis koheselt raskestilahustuvateks toksilisteks ühenditeks). Seotud raud on organismis kahes oksüdatsiooniastmes: Fe^{2+} (ferro-; prevaleerib happelises keskkonnas) ja Fe^{3+} (ferri-; prevaleerib neutraalses ja aluselises keskkonnas) (Zilmer jt., 1996).

Ööpäevas kaotab inimorganism normaalselt umbes 1mg rauda. Toiduga seedekulglasse sattunud rauast imendub vaid 10%. Seega peaks ööpäevane raua vajadus olema 10...15mg, kuna selline hulk kompenseerib umbes 1mg rauakao ööpäevas (Zilmer jt., 1996).

Raua defitsiidi sümptomiteks on kahvatu nahk ja väsimus, kõhukinnisus, küünte rabedus, raske hingamine. Raua defitsiitne aneemia on üks levinumaid toitumisest tingitud haigusi maailmas. Raua adekvaatne manustamine võib olla raviva efektiga aneemia, alkoholismi, gastriidi puhul. Raua liigsuse esmaste sümptomite hulka võivad kuuluda peavalu, väsimus, kehakaalulangus (Zilmer jt., 1996). Mitmete haiguste puhul täheldatakse raua kuhjumist (hemokromatoos) maksas (tsirroos, kasvaja), pankreases (suhkrutõbi), südames (südamepuudulikkus, südameveresoontehaigused). Seda eeskätt meestel (naised on kaitstud menstruaaltsükli ja sünnitusega).

Viimased uuringud on näidanud, et kõrge rauasisaldus vees võib põhjustada oksüdatiivset stressi (Rehema et al., 1998). Kõrgenenud stressi näitajaid seostatakse eelkõige kahevalentse raua (Fe^{2+}) kõrge sisaldusega tarbitavas vees. Oksüdatiivne stress võib põhjustada mitmeid haigusi (põletikud, ateroskleroos, kasvaja) ja võib ilmneda juba enne kliinilisi sümptomeid (Greene, 1995; Meyers, 1996; Sohal & Weindruch, 1996).

3.2 Mangaan

Kuigi mangaan on samuti üks levinumaid metalle maakoores, moodustab mangaani levik raua levikust vaid 1/15. Mangaan ei ole silikaatsete kivimite põhikomponent, aga Mn võib asendada nii rauda, magneesiumi kui ka kaltsiumi silikaatide struktuuris.

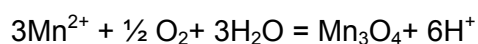
Mangaani keemia sarnaneb raua keemiale, kuna mõlemad osalevad redoksreaktsioonides. Mangaanil on kolm võimalikku valentsusastet – 2+, 3+ ja 4+ ning Mn võib moodustada suurel hulgal erineva oksüdatsiooniastmega okside (Hem, 1985).

Paljud vulkaanilised ja metamorfseid kivimid sisaldavad kahevalentset mangaani – näiteks basalt, amfiboliidid. Väikestes kogustes võib mangaani leida ka dolomiidis ja lubjakivis, asendades kaltsiumi.

Murenemisprotsessi käigus veekeskkonda leostunud kahevalentne mangaan on stabiilsem kui kahevalentne raud. Mn^{2+} kokkupuutumisel õhuga, moodustub Mn^{4+} oksiid, mis setitatakse välja piirkonda, kus on piisavalt kõrge pH. Väljasettinud mangaanioksiid võib sisaldada ka rauda ja mõnel juhul hulgaliselt teisi metalle, peamiselt koobalti, pliid, tsinki, vaske, niklit ja baariumi. Järvedes ja teistes reservuaarides, kus toimub termaalne kihistumine, muutuvad alumistes settekihtides tingimused redutseerivateks ning eelnevalt settinud mangaanioksiid lahustub ja satub lahusesse. Seetõttu reservuaari sügavamast osast võetud veeproov, võib vahetevahel sisaldada suurtes kogustes lahustunud Mn^{2+} iooni. Lahustunud mangaaniioonide maapinnale jõudes ja/või reageerides hapnikuga küllastunud veega, toimub uuesti mangaaniioonide lahusest väljasettimine (Callender & Bowser, 1980).

Looduslikes vetes on mangaani lahustunud vormi oksüdatsiooniaseme $2+$. Hüdroksiid $MnOH^+$ esineb peamiselt kui $pH > 10,5$ ja anioonine vorm kui $pH > 12$. Kompleks $MnHCO_3$ on oluline kui lahuse bikarbonaadi HCO_3 kontsentratsioon on ligikaudu 1mg/l (Hem, 1963a,b). $MnSO_4$ esineb peamiselt lahuses, mille sulfaatide sisaldus on suurem kui 200mg/l (Nair and Nancollas 1959). Mõned Mn^{3+} ühendid võivad olla stabiilsed väga happelistes lahustes. Mangaan kõrgema oksüdatsiooniasemega kui $4+$ ei esine märkimisväärtsetes kogustes looduslikes tingimustes, vaid väga kõrge pH korral. Permanganaati (MnO_4^-) kasutatakse veepuhastussüsteemides, kui oksüdeerijat raua, mangaani ja orgaanilise materjali eemaldamiseks.

Lahustunud mangaani kokkupuutel hapnikuga küllastunud veega toimub reaktsioon, mille käigus mangaani oksüdatsiooniaseme muutub $3+$



Kuna mangaan valentsusega $3+$ ei ole nii stabiilne kui Mn^{4+} , toimub kahe Mn^{3+} iooni omavaheline reaktsioon, mille tulemuseks on üks Mn^{4+} ioon, mis seotakse kristallstruktuuri ja üks Mn^{2+} ioon, mis on võimeline uuesti reageerima O_2 (Hem, 1985)



Mangaandioksiidi pind sobib väga hästi katalüsaatoriks oksüdatsiooniprotsessis, sest MnO_2 pind on tugevalt negatiivselt laetud ja on võimeline siduma suures koguses katioone ruumalaühiku kohta (Murray, 1974).

Mangaan on vajalik mitmete ensüümide tööks. Mangaani on vaja rinnapiima normaalseks eritumiseks, karbamiidi, kilpnäärme hormoonide, rasvhapete ja kolesterooli sünteesiks. Mangaan tõstab biotiini, tiamiini ja vitamiin C aktiivsust organismis ning tugevdab ka insuliini toimet. Kudede tasandil soodustab mangaan vereloomet, side- ja luukoe moodustamist (Zilmer jt., 1996). Mangaani kiirendab kasvu, avaldab mõju sugulisele küpsemisele ja sigimisvõimele, võtab osa vereloome protsessist, mõjutab kudedes toimuvaid oksüdatsiooni-reduktsiooni protsesse ning soodustab valkude ainevahetust.

Mangaani leidub kõige rohkem luudes, neerudes, maksas, hüpofüüsis, pankreases. Mangaani ööpäevaseks vajaduseks loetakse 2,5–5,0mg (Zilmer jt., 1996). Rohke fosfori ja kaltsiumi puhul toidus ja kestva raske füüsilise koormuse korral on organismi mangaani vajadus suurenenud. Organism omastab joogiveest mangaani paremini kui toidust. Täiskasvanud inimese toidus ja joogivees on leitud mangaani keskmiselt 4,0mg. Inimene eritab päevas sama hulga mangaani. Mangaani annuse soovitatavaks ülemiseks piiriks lastel vanuses 1-3 aastat loetakse 2,0mg päevas, 4-8 aastastel 3,0mg ja 9-13 aastastel 6,0mg ja 14-18 aastastel 9,0mg päevas. Täiskasvanutel loetakse selleks ülemiseks piiriks 11,0mg (Institute of Medicine, 2001).

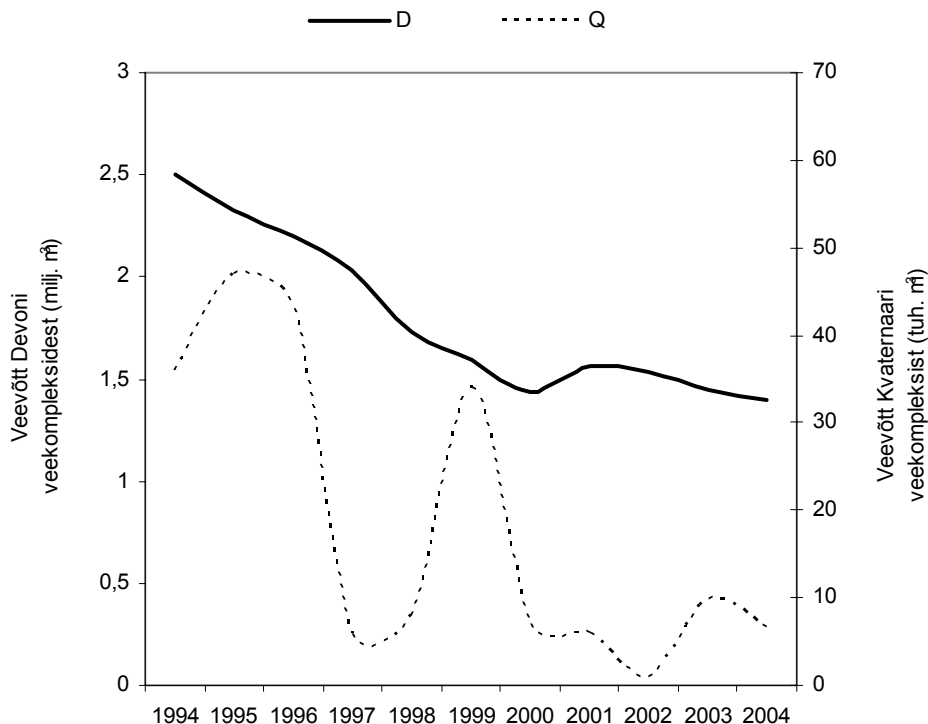
Mangaani liigsus põhjustab raua kasutamise häired organismis. Mangaani liigsuse sümptomiteks on nõrkus, ärrituvus, impotentsus (Zilmer jt., 1996). Mangaani toksilisus avaldub peamiselt hingamisteede või aju kahjustuses. Mangaani mürgistus võib põhjustada pöördumatu närvikahjustuse (hallutsinatsioonid, agressiivsus) (Pal, et al. 1999). Mangaan võib põhjustada ka kopsu embooliat ja kopsupõletikku. Maksahaiguste tagajärjel võib aeglustuda mangaani väljutamine kehast, mis võib põhjustada mangaani mürgistuse (Keen et al. 1999).

4. RAUA LEVIK

Võru maakonnas on Võrumaa keskkonnateenistuse andmetel ligikaudu 300 puurkaevu, milledest enamused ulatuvad Kesk-Devoni põhjaveekompleksini. Veeseaduse alusel peab vee erikasutuse korral (veevõtt üle 5 m³/d) vee kasutajal olema alaline või ajutine vee erikasutusluba. Võrumaa 300 puurkaevust toimub 121-st veevõtt vee erikasutusloa alusel ning hetkel on Võru maakonnas vee erikasutuslubasid veevõtuks ja heitvee ärajuhtimiseks 55.

Reeglina puuduvad Võrumaal probleemid põhjavee kvantiteedi osas, küll aga ei vasta piirkonniti põhjavesi oma keemiliselt koostiselt joogiveele kehtestatud kvaliteedinõuetele. Võru maakonna veevarustuses kasutatakse peamiselt Kvaternaari, Ülem-Devoni ning Kesk-Devoni veekomplekside põhjavett. Viimase kümnekonna aasta jooksul on põhjavee tarbimine Võrumaal vähenenud 2,5 miljonilt m³ 1,4 miljonile m³ (Joonis 2). Enamuse sellest veest moodustab Kesk-Devoni veekompleksi põhjavesi.

Võrumaa, sealhulgas Võru linna, veevarustuse probleemiks on läbi aegade olnud kõrge raua (Fe) ja väävelvesiniku (H₂S), kohati ka kõrgem mangaani (Mn) sisaldus põhjavees. Paljude potentsiaalselt toksiliste elementide (Al, As, Ba, Cd, Cr, F, Hg, Ni, Pb, Se) kohta on analüüsiandmeid vähe. Keskkonnaministeeriumi tellimusel on Eesti Geoloogiakeskus 1996. aastal teostanud üksikuid mikroelementide analüüse (Savitskaja jt., 1996). Põhjalikumalt on Võrumaa põhjavee kvaliteeti mikrokomponentide osas uurinud MTÜ Eesti Veeühingu töögrupp (1999 – 2001). Uuringu tulemused näitasid, et Lõuna-Eestis kasutatav vesi on vaene selliste tervistohustavate komponentide poolest nagu alumiinium, arseen, elavhõbe, kaadmium, kroom ja plii (Saava jt., 2002). Samuti on vähe molübdeeni ja seleeni, mida peetakse küll organismile vajalikeks komponentideks, kuid suurtes kogustes võivad need organismile avaldada kahjulikku mõju. Lõuna-Eesti põhjavesi on üldiselt fluorivaene (F⁻ < 0,5mg/l), mistõttu selle tarbija ei saa joogiveest hammaste ja skeleti normaalseks arenguks vajalikku hulka fluori (Saava ja Indermitte, 2005). Eesti Geoloogiakeskuse andmetel on Kesk-Devoni põhjavesi radioloogiliselt ohutu (Savitskaja jt., 1996).



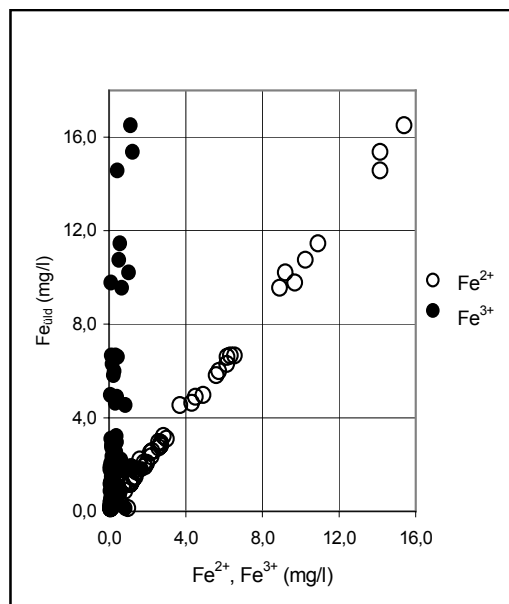
Joonis 2. Veevõtt Kvaternaari (Q) (tuh. m³) ja Devoni (D) veekompleksidest (milj. m³) Võru maakonnas aastatel 1994-2004 (aruannete "Veekasutus" alusel, ITK).

Savika ja valdavalt paksu pinnakatte tõttu vaesustub infiltreeruv vesi pinnasest ja sademetest pärit hapnikust ning keskkonnatingimused muutuvad oksüdeerivatest redutseerivateks. Redutseerivate tingimuste domineerimisele viitavad Fe^{2+} , H_2S ja NH_4^+ kõrged sisaldused põhjavees.

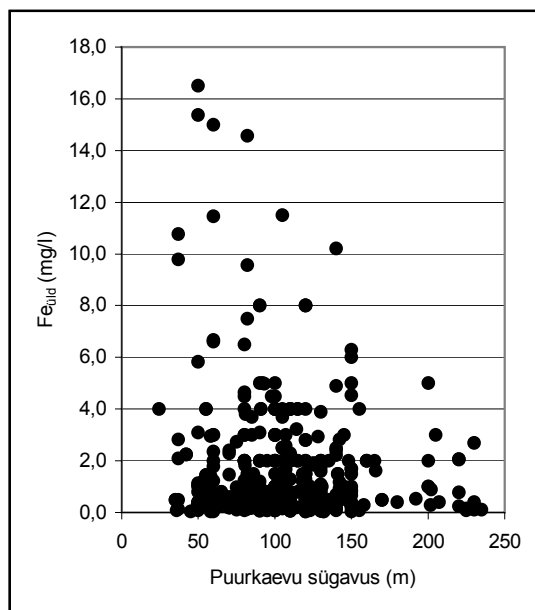
Teisalt võib Fe^{2+} , H_2S ja lämmastikühendite kõrge sisalduse põhjuseks olla ka veevarustussüsteemide halb sanitaartehniline seisund - tehniliselt mittekorras puurkaevud ning amortiseerunud veetorustikud. Järjest väheneva veekasutuse tõttu jääb vesi torustikku seisma, kahjustades veevarustussüsteemi. Puurkaevudes, kus on viimastel aastatel veevõtt vähenenud, täheldatakse kõrge sisaldust. Veevõtu vähenemisega kaasnevad vee Fe^{2+} -sisalduse suurenemine, SO_4^{2-} -sisalduse vähenemine ning H_2S tekkimine anaeroobsete bakterite elutegevuse tulemusena (Schmied, 1999).

Võrumaa Keskkonnateenistuse hüdrokeemilisele andmebaasile (sisaldab ligikaudu 500 põhjavee analüüsi) tuginedes võib väita, et üldraua kontsentratsioon ületab ligi

70% puurkaevudes kehtivas joogivee kvaliteedinõudeid reguleerivas määruises (Joogivee, 2002) lubatud kontsentratsiooni (0,2mg/l), ulatudes kohati 16mg/l. Kesk-Devoni veekompleksist võetud põhjavee proovides on kõrge $Fe_{\text{üld}}$ –sisaldus, millest enamuse moodustab kahevalentne raud (Joonis 3). Tarbepuurkaevude konstruktsiooni ja vee rauasisalduse kõrvutamisel ei ilmne selget seost kaevu sügavuse ning rauasisalduse suurenemise ja vähenemise vahel (Joonis 4).



Joonis 3. Fe^{2+} ja Fe^{3+} osa $Fe_{\text{üld}}$ bilansist.



Joonis 4. $Fe_{\text{üld}}$ sisalduse sõltuvus puuraugu sügavusest.

5. PÕHJAVEE KVALITEEDIKLASSID

Põhjavee keemilist koostist iseloomustab suur muutlikkus nii horisontaal- kui ka vertikaalsuunas. See väljendub vee keemilistes tüüpides, geoloogilistest ning paleohüdrogeoloogilistest tingimustest sõltuvates makro- ja mikrokomponentide sisalduses, vee happelisuses või leelisuses ning oksüdeerivates või redutseerivates tingimustes (Appelo & Postma, 1999). Need tingimused kokku kujundavad põhjavee kvaliteedi. Mikrokomponentide sisaldus põhjavees on reeglina nende halva migratsiooni tõttu väike, sõltudes keskkonna happelisusest või leelisusest ning oksüdeerivatest või redutseerivatest tingimustest (Appelo & Postma, 1999).

Põhjavee kui joogiveeallika kvaliteediklasside väljatöötamisel Eestis võeti aluseks Euroopa Nõukogu joogiveedirektiiv 98/83/EC, direktiiv 80/778/EC, kus on nimetatud joogivee kvaliteedinäitajate juhtarvud, s.o soovitatavad ainete sisalduspiirid joogivees, Eesti Standard EVS 663:1995 (Joogivesi, 1995) ning põhjaveekatastri andmed vee keemilise koostise kohta. Direktiivide ja joogiveestandardis käsitletud ainete piirsisaldused vastavad tervisekaitse nõuetele (WHO, 2004).

Eestis jagatakse põhjavesi viide erinevasse kvaliteediklassi (I-V), I-III kvaliteediklassi vett võib kasutada joogiveena. Põhjavett, mille näitajate piirväärtused ületavad III kvaliteediklassi näitajate piirväärtusi tohib kasutada joogiveeallikana, kui muud joogiveeallikad puuduvad ning kui vee töötlemine ja keskkonnaseisundit parandavad meetmed tagavad kvaliteetse joogivee (Joogivee, 2002).

I põhjavee kvaliteediklassi (väga hea kvaliteediga põhjavesi) kuuluva põhjavee keemilise koostise näitajad on lähedased direktiivi 80/778/EC juhtarvudele. Sellest lähtuvalt on I kvaliteediklassi põhjavee põhiliste keemiliste ainete sisaldused tunduvalt väiksemad kui direktiiviga 98/83/EC kehtestatud piirsisaldused joogivees ning mikrokomponentide, sealhulgas toksiliste ainete (Sb^{2+} , As^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Se^{4+} jt.) sisaldused on analüüsi meetodi lahutuspiirist väiksemad. Erandiks on rauasisaldus ($\text{Fe}_{\text{üld}}$), mis on võetud võrdseks joogiveedirektiivi (98/83/EC) piirsisaldusega, s.o 0,2mg/l (Tabel 4). Väga hea kvaliteediga põhjavesi ei vaja joogiveena kasutamiseks mingit töötlust. Ka mikrobioloogiliste näitajate poolest on vesi ohutu ega vaja desinfitseerimist.

Tabel 4. Raua ja mangaani piirsisaldused (mg/l) joogiveeks kasutatavas põhjavees (Joogivee, 2002; Joogivee, 2003) võrrelduna vastavate väärtustega rahvusvahelistes (98/83/EC; WHO, 2004) ja USA (EPA, 1995) standardites.

Joogivee keemilised kvaliteedinäitajad	Piirsisaldused (mg/l)					
	Joogivee, 2003			Joogivee, 2002 ja 98/83/EC	WHO, 2004	EPA, 1995
	I klass väga hea	II klass hea	III klass rahuldav			
Raud	0,20	1,0	10,0	0,20	-	0,30
Mangaan	0,05	0,1	0,2	0,05	0,4	0,05

II põhjavee kvaliteediklassi (hea kvaliteediga põhjavesi) kuuluva põhjavee keemiliste komponentide sisaldus on valdavalt väiksem joogiveele lubatud piirsisaldustest, välja arvatud rauasisaldus, mis on võetud võrdseks 1,0mg/l ning on seega joogiveedirektiivi 98/83/EC kohasest piirsisaldusest 5 korda suurem. Mikrokomponentide, sealhulgas toksiliste ainete sisaldus on selle kvaliteediklassi põhjavees madalam või võrdne nende ainete lubatud piirsisaldusega joogivees. II kvaliteediklassi põhjavett on vaja raua ja mangaani kõrvaldamiseks oksüdeerida. Mikrobioloogiliselt on vesi ohutu ja ei vaja töötlemist.

III põhjavee kvaliteediklassi (rahuldava kvaliteediga põhjavesi) kuulub põhjavesi, mille keemilise koostise näitajad on valdavalt võrdsed lubatud piirsisaldusega joogivees (direktiiv 98/83/EC), välja arvatud Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{Fe}_{\text{üld}}$, Mn^{2+} , F^- , B, Ba^{2+} ja H_2S sisaldus, mis on lubatud piirsisaldusest suurem. Nende ainete suurenenud sisaldust esineb põhjavees üsna sageli. Kui muud joogiveeallikad puuduvad, siis tuleb sellist põhjavett paratamatult töödelda, et saada vähemalt hea kvaliteediga joogivesi.

IV põhjavee kvaliteediklassi (mitterahuldava kvaliteediga põhjavesi) kuuluv põhjavesi ei kõlba looduslikult väga suure Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{Fe}_{\text{üld}}$, Mn^{2+} , Ba^{2+} , F^- jt mikrokomponentide sisalduse (III klassi näitajatest suuremad) tõttu joogiveeks, sest tõhusad veetöötlusmeetodid puuduvad.

V põhjavee kvaliteediklassi (tugevasti reostunud põhjavesi) kuulub põhjavesi, milles ohtlike ainete sisaldus on suurem keskkonnaministri määruses nr 58 (Ohtlike, 1999) antud ohtlike ainete piirnormidest põhjavees (Savitskaja, 2000), mistõttu selle klassi vesi ei kõlba joogiveeks.

6. VEEPUHASTUSSEADMED

Joogivee tootmiseks kasutatav põhjavesi, välja arvatud põhjavee I kvaliteediklassi vesi, peab olema töödeldud. Sõltuvalt vee kvaliteediklassidest kasutatakse joogivee kvaliteedi tagamiseks järgmisi põhjavee töötlusmeetodeid:

- 1) II kvaliteediklass – vee aereerimine raua ärastamiseks ja vee filtreerimine;
- 2) III kvaliteediklass – vee eritöötlusmeetodid, mis võimaldavad tagada kvaliteetse joogivee saamise kõikide näitajate osas, vajadusel desinfitseerimine.

Rauaeemaldusseadmed eemaldavad veest nii juba settinud kui ka vees lahustunud kujul esineva raua. Lisaks aitavad rauaärastusfiltrid tõsta vee pH-d ja sellega parandada nii happe-leelistasakaalu kui elimineerida või vähendada agressiivse süsihappegaasi sisaldust vees (Kornel, 2002). Rauaeemaldussüsteemi abil on võimalik vabaneda ka tülikast mangaanist ja ebameeldivat mädamuna haisu tekitavast väävelvesinikust. Euroopa Liidu normide (98/83/EC) ja Eesti Vabariigi sotsiaalministri määruse (Joogivee, 2002) järgi tohib tarbija kraanist voolava joogivee rauasisaldus olla kuni 0,2mg/l. Et see nii oleks, ei tohiks veevõrku antavas vees olla rauda üle 0,05mg/l.

Rauaeemaldusseadme põhiosa on filtermaterjaliga täidetud anum. Filtermaterjal valitakse vastavalt veeanalüüsile, soovitud lõpptulemusele, arvutuslikule veetarbimisele ja süvaveepumba jõudlusele. Veepuhastusprotsessi tõhusamaks muutmiseks kasutatakse doseerimist või aereerimist. Doseerimise puhul lisatakse puhastatavasse vette kemikaali, mis kiirendab vees lahustunud raua väljasettimist. Aereerimine seisneb puhastatava vee hapnikuga rikastamises, mille käigus vees lahustunud raud reageerib õhuhapnikuga ning tulemuseks on samuti kolmevalentne väljasettinud raud. Rauasade eemaldatakse filtermaterjalist läbipesu tsükliks. Läbipesule võib järgneda filtermaterjali töövõime taastamine – regenereerimine. Läbipesu ja regenereerimine toimuvad etteantud päeval ja kellaajal, sagedusega 1-7 korda nädalas, sõltuvalt vee rauasisaldusest ja tarbitava vee kogusest.

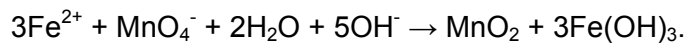
Käesolevas töös käsitletud 20-s veepuhastusseadmes kasutati kaheksat erinevat veetöötluste meetodit (Tabel 5).

Tabel 5. Veetöötluste meetodid uuritud veepuhastusseadmetes.

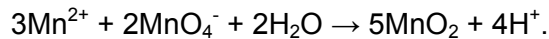
Jrk nr	Seadme nimi	Seadme tüüp		Asukoht	Paigaldamise aeg
1	Krabi kool	1	filtermaterjal „roheline mangaaniliiv“	Varstu vald	2004
2	Kraavi	1		Antsla vald	2003
3	Võmmorski	1		Meremäe vald	2002
4	Parksepa	1		Võru vald	2001
5	Puiga	1		Võru vald	2001
6	Misso	1		Misso vald	2001
7	Väimela	2	filtermaterjal „birm“	Võru vald	2001
8	Lusti	3	filtermaterjal „Nevtraco, Hydrolit-Mn, Magno-Dol“	Antsla linn	1997
9	Krabi küla	4	lahtine aeratsioon ja filtermaterjal „birm“	Varstu vald	2002
10	Kooli tn.	4		Antsla linn	2001
11	Lasva	5	lahtine aeratsioon, eelfilter ja filtermaterjal „birm“	Lasva vald	2003
12	Pässa.	5		Lasva vald	2003
13	Kääpa	5		Lasva vald	2003
14	Rõuge kool	6	kinnine aeratsioon ja filtermaterjal „birm“	Rõuge vald	2002
15	Nursi kool	6		Rõuge vald	2002
16	Vastseliina	7	kinnine aeratsioon ja filtermaterjal „roheline mangaaniliiv“	Vastseliina vald	1998
17	Kose	7		Võru vald	
18	Võru Juust	8	kinnine aeratsioon ja filtermaterjal kvartsiliiv	Võru vald	1989
19	Võrusoo	8		Võru linn	1986
20	Kirsi-Veski	8		Võru linn	1976

Puhastusseadme tüüp nr 1. Veepuhastussüsteemi põhiosaks on filter, mille täitematerjaliks on „roheline mangaaniliiv“ („*maganese greensand*). „*Roheline mangaaniliiv*“ on looduslik või tööstuslikult toodetud materjal, mida on töödeldud MnCl_2 ja regenereeritud kaaliumpermanganaadiga (KMnO_4) (Keller, 2005). Katalüsaatormaterjali juuresolekul Fe^{2+} ionid oksüdeeritakse Fe^{3+} ionideks,

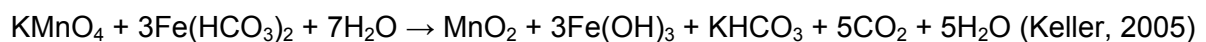
moodustades raskesti lahustuva ühendi $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, mis settib välja filtreerivas materjalis:



Sama toimub ka mangaani ioonidega:



Lisaks võib töödeldavasse vette enne filtrit lisada dosaatorpumbaga kindla koguse KMnO_4 lahust (lahuse kontsentratsioon sõltub konkreetsest situatsioonist, varieerudes 0,5-3%) arvestusega 1-1,4 grammi KMnO_4 1 grammi raua kohta 1m^3 vees. Oksüdatsioon ja raua ning mangaani väljasettimine algab juba enne kontakti saavutamist mangaaniliivaga,

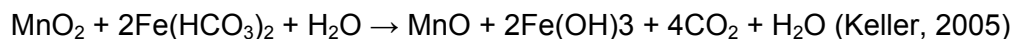


mille katalüütilised omadused soodustavad täielikult oksüdatsiooni nii, et praktiliselt eemaldatakse kõik raua- ja mangaanijäljed. Kaaliumpermanganaadi lahuse doseerimine võib toimuda pidevalt (Parksepa) või perioodiliselt (Karbi kool).

Raua ärastuse toimumiseks peab pH väärtus olema vähemalt 6,2, sest happeline vesi lõhub filtermaterjali katva MnO_2 kihi (Keller, 2005). Mangaani ärastuse toimumiseks peab pH olema > 8 (Martin, 2003).

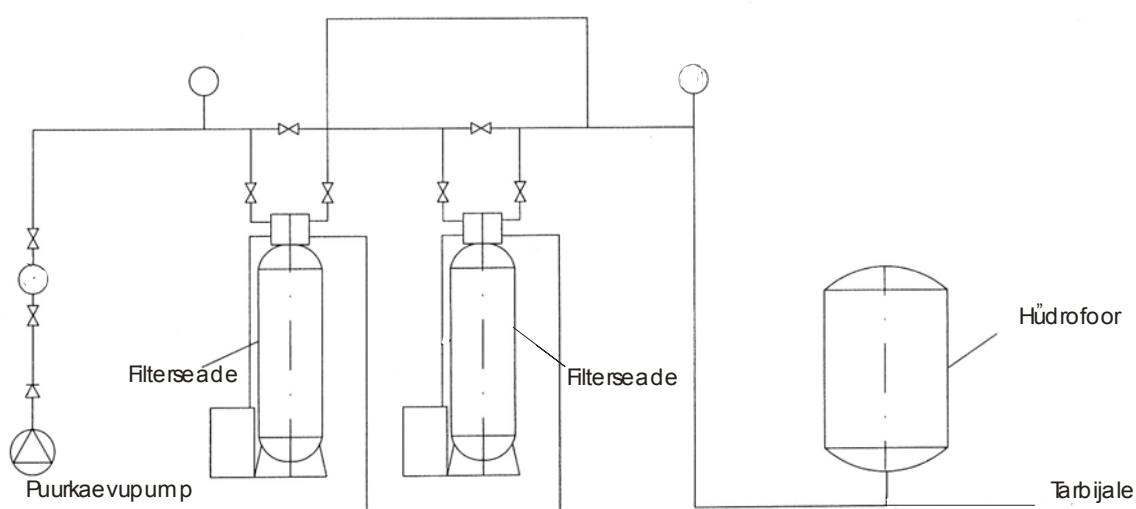
„Roheline mangaaniliiv“ vajab töövõime säilitamiseks kaaliumpermanganaadiga regeneratsiooni (MnO oksüdeeritakse MnO_2) (Keller, 2005). Väljasettinud raua- ja mangaaniühendid pestakse kanalisatsiooni perioodiliste läbipesude käigus 1-2 korda nädalas.

Puhastusseadme tüüp nr 2. Veepuhastussüsteemi põhiosaks on filter, mille täitematerjaliks on „birm“. Rauaeraldusseadme põhikomponendiks on kaks paralleelselt töötavat rauaeraldusfiltrit (Joonis 5), mis on täidetud filtermaterjaliga „birm“ – mangaandioksiid (MnO_2), sideained ja kristalliline räni. „Birm“-materjal on katalüsaatoriks raua oksüdatsiooniprotsessis.



Kuna materjalis on piiratud koguses MnO_2 , ei jätku hapnikku kogu reaktsiooni ajaks. Seetõttu peab O_2 kontsentratsioon moodustama vähemalt 15% üldraua sisaldusest. Kui hapniku sisaldus on väiksem kui 15% on vaja vesi eelnevalt aereerida (Keller, 2005; Munter et al. 2000). Filtermaterjali „birm“ töövõime säilitamiseks on vaja perioodiliselt teha filtri läbipesu.

Raua ärastuse toimumiseks peab pH olema vähemalt 6,8 (Munter et al. 2000). Mangaani ärastuse toimumiseks peab pH olema $> 8,0 - 8,5$ (Green, 1997).

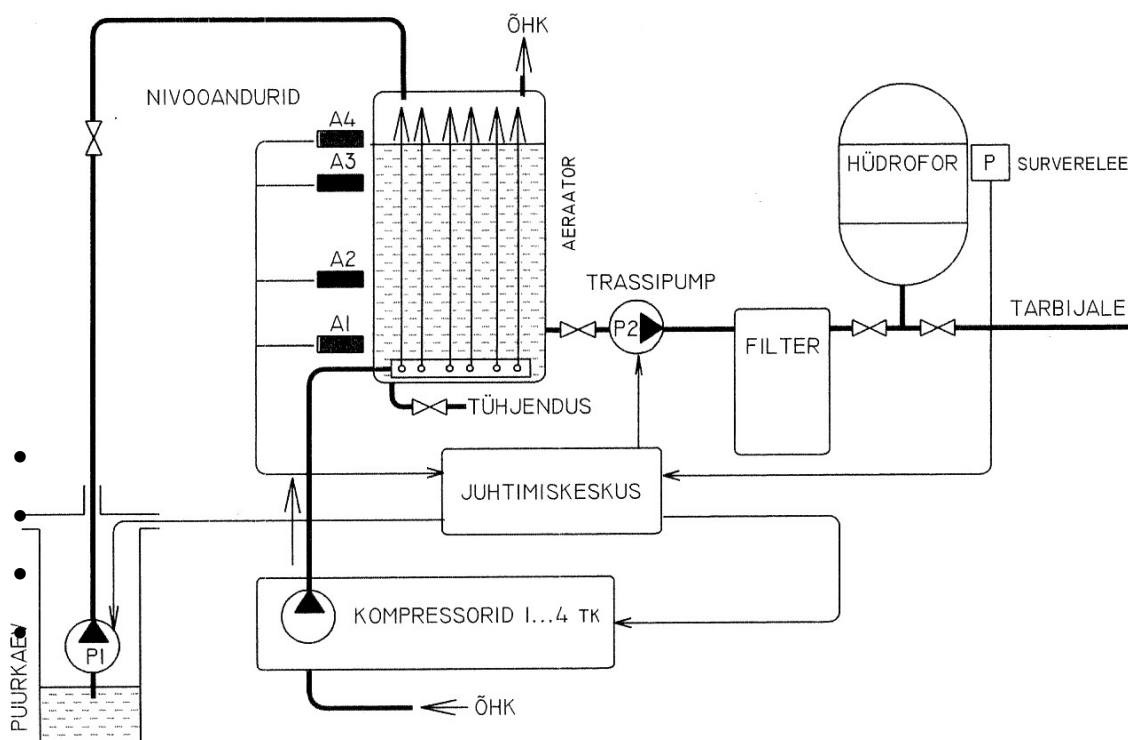


Joonis 5. Filterseadmega veepuhastusseadme põhimõtteline skeem.

Veepuhastusseadme tüüp nr 3. Veepuhastussüsteemi põhiosaks on filter, mille täitematerjaliks on „Nevtraco, Hydrolit-Mn ja Magno-Dol“. Puhastusseade koosneb kahest survefiltrist, mille täitematerjaliks on „Nevtraco“, „Hydrolit-Mn“ ja „Magno-Dol“. Raua eemaldamiseks ja filtreerimiseks kasutatakse „Nevtraco“ materjali, mis koosneb peamiselt kaltsiumkarbonaadist (kaltsiit) ning töötab pH vahemikus 5,8 – 7. Materjal peab vastu aastaid, kui tagasipesu on tehtud korralikult. Mangaani eemaldamiseks kasutatakse spetsiaalset filtermaterjali „Hydrolit-Mn“: teraline kergelt happeline filtermaterjal, milles katalüsaatoriks on mangaani vahekiht.

Vee happelisuse neutraliseerimiseks kasutatakse „Mango-Dol“ materjali - dolomiitne nõeljas filtermaterjal, mis vähendab vee agressiivsust (CO_2) ja tõstab pH väärtust. Reaktsioon kestab kuni saavutatakse kaltsiidi küllastusaste ehk toimub kaltsiumi-magneesiumi ja vesinikkarbonaatioonide kontsentratsioonide tõus lahuses.

Veepuhastusseadme tüüp nr 4. Veepuhastussüsteemi põhiosa moodustavad lahtine aeratsioon ja filter, mille täitematerjaliks on „birm“. Veepuhastusseadmes rakendatakse eeloksüdeerimisega mehhaanilist filtrimist. Sügavveepump suunab vee rõhuvabasse eeloksüdatsioonimahutisse (Joonis 6). Mahuti põhjas asuva jaotussüsteemi kaudu pumbatakse kompressori abil läbi vee õhku, rikastades niiviisi vett mahutis hapnikuga, mis soodustab vees lahustunud raua ja mangaani oksüdeerumist ja üleminekut mittelahustuvasse helbelisse vormi, mida on võimalik eemaldada filtrimise teel. Selleks juhitakse filtripumba abil vesi eeloksüdatsioonimahutist läbi mitmekihilise mehhaanilise filtri. Perioodiliselt on vaja teha filtrite läbipesu, et kõrvaldada kogunenud sade ja tagada filterseadme pikaajaline efektiivne töövõime. Veega läbipesemisele eelneb filtermaterjali õhkkobestus.



Joonis 6. Aereerimise ja filterseadmega veepuhastusseadme põhimõtteline skeem.

Veepuhastusseadme tüüp nr 5. Veepuhastussüsteemi põhiosa moodustavad lahtine aeratsioon, eelfilter ja filter, mille täitematerjaliks on „*birm*“. Tehnoloogiline lahendus – aereerimine koos järgneva õhueralduse ja rõhuvaba kontaktmahuti kasutamisega, et kindlustada oksüdatsioon järgnevas katalüütilise toimega rauaärastusfiltris. Sisenev vesi suunatakse rõhuvabasse kontaktmahutisse, millest juhitakse madalsurve lamellkompressori abil läbi õhku, et tagada lahustunud gaaside eraldumine ja katalüütilise rauaeraldusfiltri efektiivsemaks toimimiseks vajalik lahustunud raua eeloksüdatsioon. Kontaktmahutist suunatakse vesi läbi mehaanilise padrunfiltri rauaeraldusfiltrisse ja sealt hüdrofoori.

Veepuhastusseadme tüüp nr 6. Veepuhastussüsteemi põhiosa moodustavad kinnine aeratsioon ja filter, mille täitematerjaliks on „*birm*“. Tehnoloogilise lahendusena kasutatakse aereerimisega filtratsiooni. Sisenev vesi juhitakse läbi surve all töötava spetsiaalse aeraatori ja katalüütilise rauaeraldusfiltri tarbivasse süsteemi. Aeraatori efektiivne töö garanteeritakse õlivaba kompressori abil antava täiendava oksüdatsiooniõhu abil.

Veepuhastusseadme tüüp nr 7. Veepuhastussüsteemi põhiosa moodustavad kinnine aeratsioon ja filter, mille täitematerjaliks on „*roheline mangaaniliiv*“. Puhastatav piisava survega vesi juhitakse läbi katalüütilise toimega granuleeritud filtermaterjali kihi. Filtermaterjal oksüdeerub vees leiduv lahustunud raud ja settib helveste kujul koos teiste vees leiduvate mittelahustuvate osakestega filtermaterjali graanulite vahele. Filtreerimise vaheaegadel toimub filtermaterjali puhastamine läbipesu teel. 1-6 kuulise kasutusperioodi järgselt vajab filtermaterjal katalüütiliste omaduste säilitamiseks ja taastamiseks kemikaaliga regenereerimist. Kogunev seade eemaldatakse filtrist perioodiliselt. Selleks vajalik kaheosaline läbipesu (tagasipesu koos kobestamisega ja kiirloputusega) käivitatakse vastavalt vajadusele käsitsi või käivitab automaatrežiimis eelnevalt seatud ajaprogrammi järgi. Jääkvesi juhitakse kanalisatsiooni.

Läbipesu kvaliteet sõltub eelkõige vee sisendsurve, mis peab üldjuhul olema piirides 2,5-6,0 bar. Madala sisendusurve puhul pesurežiimi ajal võib ebapiisava läbipesu tõttu aja jooksul saastuda filtermaterjali graanulite aktiivkatalüütiline pinnakiht ja materjal tervikuna kaotada pöördumatult võime oksüdeerida rauda. Ohtlik

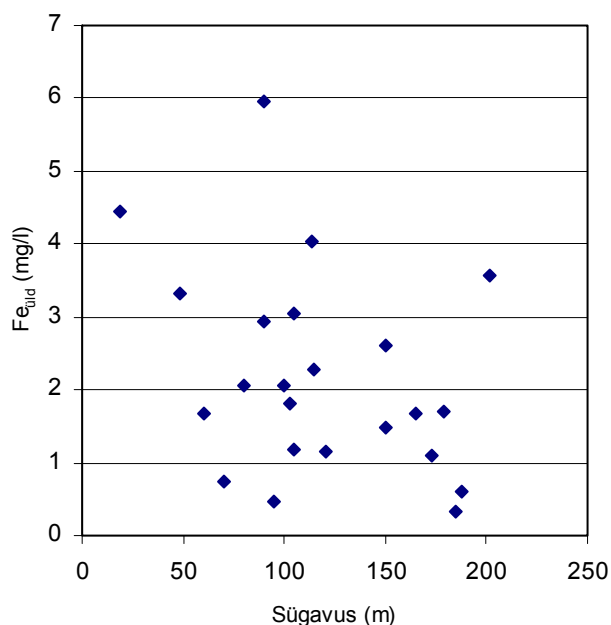
on samuti ülemäära kõrge veesurve pesurežiimis, mis võib põhjustada filtermaterjali väljakandumise filtrist koos jääkveega.

Veepuhastusseadme tüüp nr 8. Veepuhastussüsteemi põhiosa moodustavad kinnine aeratsioon ja filter, mille täitematerjaliks on kvartsiliiv. Rauaärastus on projekteeritud lihtaeratsiooni meetodil. Lihtaeratsiooni meetodi puhul vesi küllastatakse hapnikuga ja kahevalentne raud oksüdeeritakse kolmevalentseks rauaks. Selleks puhutakse kompressori abil sururõhku. Oksüdeerumisel tekkinud kolmevalentse raua kolloidsed ühendid peetakse kinni survefiltrite kvartsiliivatäidis (Kornel, 2003). Moodustuva vähelahustuva $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kolloidse hägu on võimalik setitada rõhkfiltrites asuva kvartsiliiva teradele. Aeg-ajalt pestakse sadestunud sete kvartsliiva teradelt. Puhtas filtris pääsevad hõljuvained kogu filtri teralise täitematerjali kihi sügavusse ja kleepuvad täitematerjali terade ümber. Filtrite puhastamiseks pestakse (uhutakse) filtri täitematerjal läbi. Läbides filtri täitematerjali alt üles, tõstab see täitematerjali terad hõljuvasse olekusse. Toimub täitematerjali kobestus ja terade turbulentne segunemine. Terade ümber olev mudakelme (ärastatud raud) rebitakse lahti ja uhutakse pesuveega filtrist välja. Pesemisele järgneb filtri ja selle täite desinfitseerimine. Desinfitseerimist tehakse kloorlubjast valmistatud kloorveega. Kontakt klooriveega peab olema vähemalt 1 tund. Desinfitseerimisele järgneb filtri pesemine. Filtri laadimiseks lülitatakse filter töörežiimile. Laadimine võib kesta 30-40 tundi. Mõningail juhtudel võib see kesta kuni 10 päeva. Selle aja jooksul kujuneb filtrit täitva kvartsliiva teradele rauaoksiidist ja hüdroksiidist kile, nn metalüütliline kile, mille toime hakkab toimuma rauaärastus filtris. Veest raua ärastamine sõltub filtris oleva täite liivateradel oleva kolmevalentse raua hulgast, vee liikumise kiirusest filtris, s.o kontakti kestusest, vette antud õhu hulgast, õhu ja vee segunemisest ning vees olnud raua hulgast.

7. ARUTELU

Veepuhastusseadmetesse siseneva ja väljuva vee proovide analüüsitulemused on esitatud tabelis 6. Puhastisse juhitud põhjavees varieerus üldraua sisaldus 0,5 ja 4,5 mg/l vahel (Tabel 6). Sügaval lasuvates kivimikihtides on veevahetus tunduvalt aeglasem kui maapinna lähedastes kihtides, kus kivimite poorsus ja lõhelisus ning sellest tulenevad filtratsiooniparameetrid on suuremad. Aeglase veevahetuse tõttu on vesi pikemat aega kontaktis ümbriskivimiga ning rikastub vees lahustunud ionidega. Selle tulemusena kasvab reeglina ka Eesti põhjavee mineralisatsiooni ning keemiliste komponentide sisaldus sügavuse suunas (Perens & Vallner, 1997; Karise 1997).

Varasemates töödes on täheldatud, et Kesk-Devoni veekompleksist määratud rauasisaldused ei järgi eespool kirjeldatud seaduspära – põhjavee rauasisaldus ei sõltu selle lasumissügavusest (Kuik, 1964; Hiiob, 2002). Seda kinnitavad ka käesoleva töö tulemused. Kõrvutades põhjavee üldraua sisaldust puurkaevude sügavustega, ilmneb, et üldraua kontsentratsioon ei korreleeru puurkaevu sügavusega (Joonis 7).



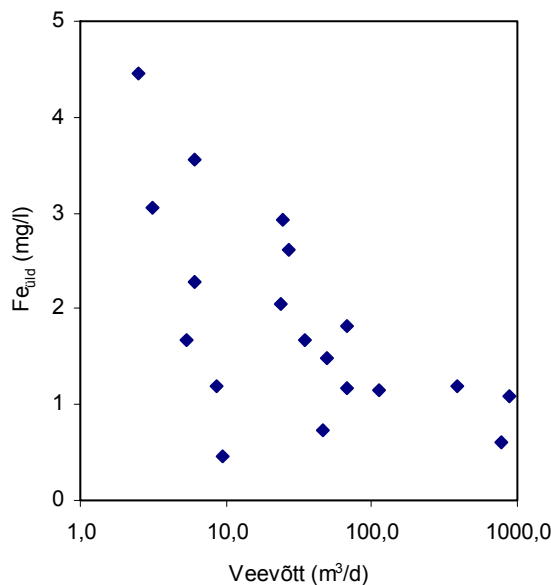
Joonis 7. Fe_{üld} sisalduse sõltuvus puurkaevu sügavusest.

Tabel 6. Veeproovide analüüsitulemused. T – temperatuur, EC – elektrijuhtivus, LPK – lubatud piir kontsentratsioon.

		enne	pärast	enne	pärast	enne	pärast	enne	pärast	enne	pärast	enne	pärast	enne	pärast	enne	pärast	enne	pärast
Veepuhastus- seade	veevõtt (m ³ /d)	O ₂ (mg/l)	O ₂ (mg/l)	T °C	T °C	EC μS/cm	EC μS/cm	pH	pH	NO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	Fe _{üld} (mg/l)	Fe _{üld} (mg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)	Mn (μg/l)	Mn (μg/l)
Krabi kool	2,5	1,2	1,2	10	9,5	650	653	7,35	7,42	0,2	0,44	0,1	0,44	4,46	0,03	4,4	0,01	206	1355
Kraavi	9,4	3,6	2,4	8,4	8,4	426	427	7,36	7,37	0,1	0,1	0,26	0,14	0,46	0,12	0,39	0	209	322
Võmmorski	5,3	2,2	2,4	7,6	8,8	538	533	7,23	7,22	0,1	0,1	0,17	0,15	1,68	1,29	1,62	1,26	129	197
Parksepa	68,6	2,2	1,7	7,3	7,4	456	451	7,42	7,2	0,1	0,1	0,17	0,17	1,18	0,52	1,15	0,01	200	360
Puiga	26,9	1,9	0,8	7,3	7,2	525	523	7,27	7,42	0,1	0,1	0,3	0,27	2,61	2,13	2,59	2,11	140	485
Misso	46,8	2,3	2,6	7,3	7,2	392	391	7,77	7,76	0,1	0,1	0,37	0,35	0,73	0,56	0,7	0,52	71	100
Väimela	112,7	1,1	2,6	8	7,6	429	431	7,26	7,3	0,1	0,1	0,31	0,18	1,16	0,04	1,12	0,01	319	329
Lusti	48,8	2,6	4,5	8,3	8	508	512	7,25	7,18	0,1	0,1	0,31	0,36	1,49	0,22	1,46	0,19	262	469
Krabi küla	6,0	3,2	7,6	7,7	8,4	481	475	7,41	7,59	0,1	2,1	0,66	0,15	3,56	0,27	3,5	0,09	148	46
Kooli tn	35,2	1,5	9,6	9,15	9,2	506	489	7,3	7,33	0,1	0,44	0,3	0,09	1,68	0,04	1,55	0,01	268	30
Lasva*	24,9	1,8	6,2		8,7	580	573	7,35	7,43	0,4	0,8	0,14	0,06	2,93	0,06		0,02	530	37
Pässa*	8,5	0,8	0,9		9,5	657	658	7,35	7,37	0,4	0,1	0,98	1,1	1,2	0,68		0,62	247	585
Kääpa*	23,8	2,4	5,3		8,4		594	7,64	7,28		0,66	0,266	0,18	2,05	0,15		0,03	376	123
Rõuge kool	6,0	0,6	21,3	7	7	480	478	7,51	7,49	0,2	0,2	0,4	0,22	2,28	0,06	2,22	0,02	78	88
Nursi	0,8	0,9	2,1	7,5	6,8	498	723	7,91	7,31	0,1	0,2	0,23	0,19	3,32	0,09	2,9	0,03	120	283
Vastseliina	67,2	1,2	15,3	7,1	7,6	471	471	7,59	7,66	0,13	0,27	0,3	0,13	1,81	0,27	1,76	0,07	136	110
Kose	3,1	1,5	2,1	9	8,8	516	515	7,41	7,35	0,1	0,1	0,59	0,23	3,06	0,04	3,02	0,02	182	155
Võru Juust	787,3	3	8,6	8,2	8,2	537	555	7,51	7,59	0,1	0,7	0,31	0,1	0,61	0,06	0,57	0,02	57	32
Võrusoo	881,2	3,4	1,3	9,4	8,6	628	527	7,35	7,28	0,1	0,31	0,3	0,19	1,09	0,12	1,06	0,09	86	92
Kirsi-Veski	391,8	1,8	12	10,2	11,8	541	553	7,3	7,42	0,1	0,53	0,32	0,13	1,2	0,06	1,15	0,02	96,5	37
LPK							2500		6,5-9,5		50		0,5		0,2				50

* Lasva, Pässa ja Kääpa veepuhastussüsteemidega ühendatud puurkaevudest ei olnud võimalik põhjaveeproovi võtta, sest puhastusseadme paigaldamisel oli ehitatud kinnine süsteem, seetõttu kasutati varasemaid määranguid.

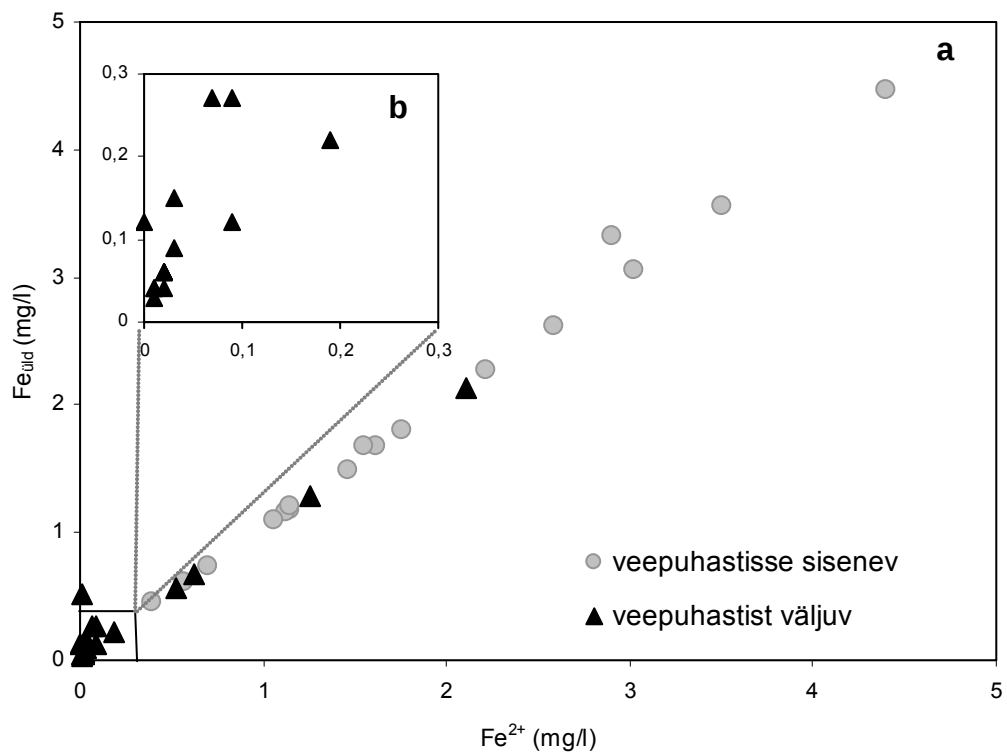
Samas on täheldatav seos väljapumbatava vee koguse ja üldraua kontsentratsiooni vahel (Joonis 8). Mida rohkem vett puurkaevust ajaühikus välja pumbatakse, seda madalam on väljapumbatava vee üldraua kontsentratsioon.



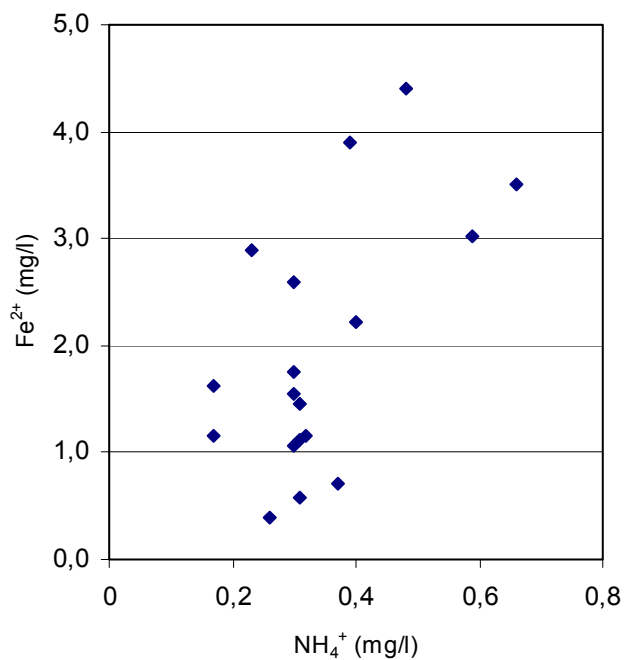
Joonis 8. Fe_{üld} sisalduse sõltuvus veevõttust.

Madala deebiti korral ($Q \leq 10 \text{ m}^3/\text{d}$) sisaldab väljapumbatav põhjavesi paiguti 3,0-5,0mg/l rauda. Suuremate veevõttude puhul, alates ($Q > 100 \text{ m}^3/\text{d}$) on vesi pidevas liikumises ning rohkem küllastunud hapnikust, mistõttu põhjavee jõudmisel maapinnale on juba mingi osa rauast reageerinud hapnikuga ning veest välja settinud.

Üldiselt savika ja valdavalt paksu pinnakatte tõttu vaesustub Lõuna-Eestis infiltreeruv vesi pinnasest ja sademetest pärit hapnikust ning keskkonnatingimused muutuvad oksüdeerivatest redutseerivateks. Kesk-Devoni veekompleksis valitsevatele redutseerivatele tingimustele viitavad kahevalentse raua ja ammooniumiooni kõrged sisaldused põhjavees. Puurkaevude vee üldrauasaldusest moodustab enamuse kahevalentne raud (Joonis 9a). Fe²⁺ ja NH₄⁺ vaheline sõltuvus (Joonis 10) näitab, et Võrumaal peamiselt joogiveena kasutatavas Kesk-Devoni veekompleksis on ülekaalus redutseerivad tingimused.

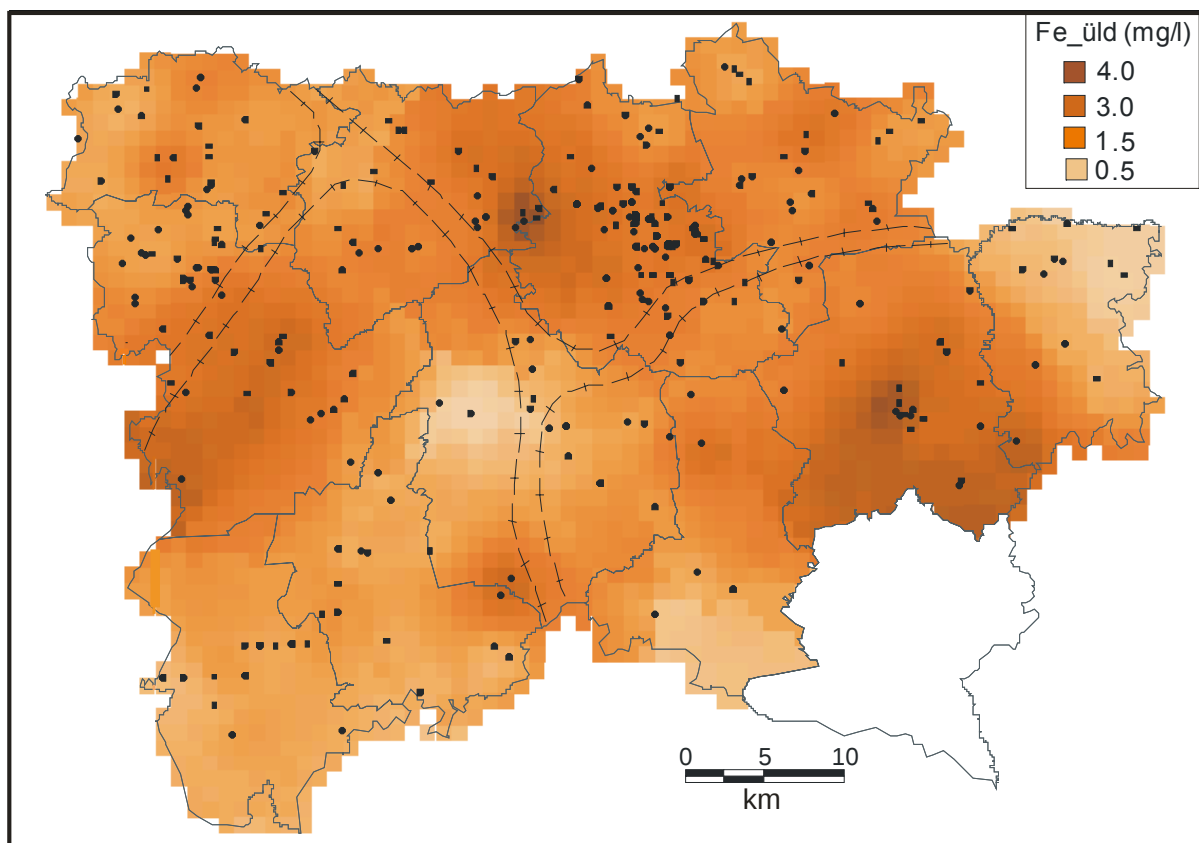


Joonis 9 a-b. Veepuhastisse siseneva ja sealt väljuva vee $Fe_{\text{üld}}$ ja Fe^{2+} vaheline korrelatsioon.



Joonis 10. Fe^{2+} ja NH_4^+ vaheline sõltuvus põhjavees.

Ka kaardipildis (Joonis 11) ei eristu kindlapiirilisi Fe_{üld} anomaaliaid Kesk-Devoni veekompleksis. Raua pind-teemakaart on koostatud MapInfos kasutades *Inverse Distance Weighting (IDW)* meetodit. Kõrge rauasisaldusega põhjavett esineb kogu Võrumaa ulatuses. Veekompleksi piires toimub aktiivne veevahetus (Vallner, 2003) ning selget põhjavee hüdrokeemiline tsonaalsust ei täheldatud. Mõnede piirkondade põhjalikum uuritus võib kunstlikult esile tõsta sealse põhjavee kõrgemat rauasisaldust võrreldes ümbritsevaga. Samas võib teatud piirkondade madalam Fe_{üld} sisaldus olla põhjustatud intensiivsemast veevahetusest Kvaternaari ja Kesk-Devoni põhjaveekompleksi vahel. Sellele võimalusele viitavad ürgorgude kontuuride mõningane ühildumine madalama üldraua kontsentratsiooni piirkondadega. Sügavate ürgorgude kaudu võib toimuda O₂ rikka ja rauavaese vee filtratsioon Kesk-Devoni põhjaveekompleksi.



Joonis 11. Fe_{üld} levik Kesk-Devoni põhjaveekompleksis Võrumaal.

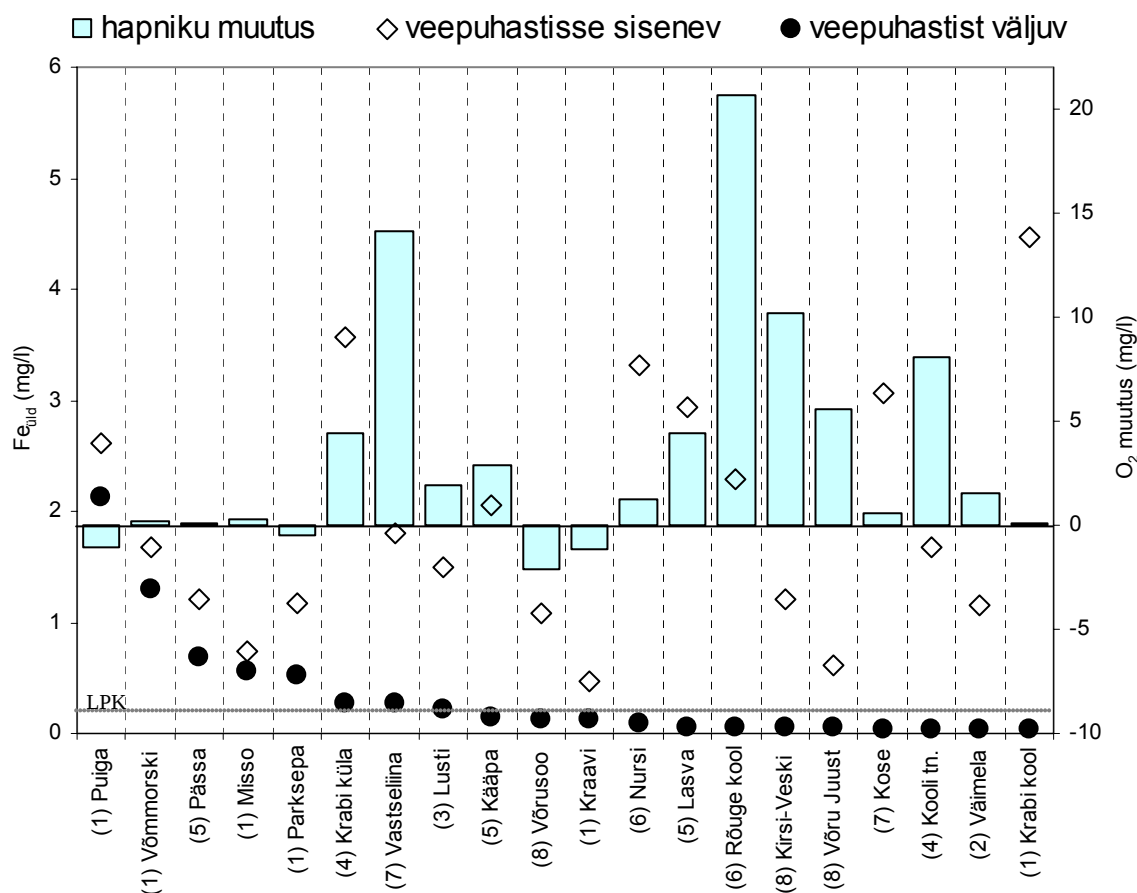
--- ürgorgude ligikaudne paiknemine (Tavast ja Raukas, 1982), • puurkaevud

Looduslikus kõrge rauasisaldusega põhjavees võib esineda kõrge mangaanisisaldus (Hem, 1985). Neutraalses keskkonnas on Mn^{2+} reageerimine O_2 võrreldes Fe^{2+} 10^6 korda aeglasem. Alates pH väärtusest 8 kasvab reaktsiooni kiirus märgatavalt. (Martin, 2003). Seetõttu põhjaveele tüüpilises neutraalses keskkonnas (pH~7) analüüsitud vete kõrge mangaanisisaldus ei korreleeru kõrge rauasisaldusega, sest proovi võttes on osa lahustunud rauast reageerinud hapnikuga, moodustades rasklahustuva $[Fe(OH)_3]$ ühendi (Hem, 1985). Töös käsitletud puurkaevude vees varieerus mangaani sisaldus $57\mu g/l$ ja $530\mu g/l$ vahel (Tabel 6).

Kokkuvõtvalt võib öelda, et Võrumaa ühisveevarustuses kasutatavas põhjavees valdavad redutseerivad tingimused, mida iseloomustavad madalad O_2 (kuni $3,6mg/l$) ja NO_3^- (kuni $0,66mg/l$) sisaldused (Tabel 6). Vees esineb kõrge $Fe_{\text{üld}}$ ja Mn sisaldused, kusjuures raud esineb redutseerivate tingimuste tõttu valdavalt Fe^{2+} vormis.

Antud töös käsitletud kaheksa erinevat puhastusmeetodit puhastavad põhjavett rauast ja mangaanist erinevalt. Kõigis puhastusseadmetes toimub raua oksüdeerumine. Selle tulemusena raua sisaldus kõikjal langes, kuid uuritud 20 veepuhastusseadmes puhastatud põhjavesi vastas joogiveele kehtestatud kvaliteedinõuetele ($0,2mg/l$) 13 juhul ehk 60% seadmetest (Joonis 12).

Mida kõrgem on veepuhastisse siseneva põhjavee üldraua kontsentratsioon, seda efektiivsemalt toimub puhastusprotsess (Joonis 12). Joonisel 10 on kõrvutatud puhastisse siseneva põhjavee ja puhastist väljuva vee üldraua sisaldus ja hapniku hulga muutus puhastusprotsessi käigus. Puhastusprotsessi käigus oksüdeeritakse kahevalentne raud õhuhapniku abil kolmevalentseks, raskesti lahustuvaks ühendiks, mis settib veest välja. Et keemiline reaktsioon kulgeks edukalt, peab põhjavee lahustunud hapniku sisaldus moodustama vähemalt 15% üldraua kontsentratsioonist, kui filtermaterjali aktiivpinnaks on MnO_2 kiht (Munter et. al 2000). Tihti on põhjavee O_2 sisaldus nulli lähedane, mistõttu on oluline eeloksüdeerimine. Lähtudes analüüsitulemustest võib väita, et eelaereerimisega puhastusseadmed puhastavad enamasti vee üldraua osas joogiveele kehtestatud nõuetele vastavaks (Joonis 12).



Joonis 12. Veepuhastisse siseneva ja sealt väljuva vee $Fe_{\text{üld}}$ sisaldus (mg/l) ning hapniku sisalduse muutus (mg/l) puhastussprotsessi käigus. LPK – lubatud piirkontsentratsioon (0,2mg/l). Puhastusseadmete ees sulgudes olevad numbrid tähistavad puhastussüsteemi tüüpi (ptk.6).

Oletus, et puhastussprotsessi käigus toimub hapniku sisalduse tõus ei kehti kõigi töös uuritud puhastussüsteemide puhul. Näiteks Puiga, Parksepa ja Kraavi puhastussüsteemides, mis kuuluvad esimesse tüüpi (filtermaterjaliks „roheline mangaaniliiv“) on hapniku hulk puhastatud vees vähenenud (Joonis 12). Puiga puhastussüsteemi puhul on negatiivne hapniku diferents seletatav veepuhastussüsteemi rikkega. Isegi hapniku hulga vähenedes vastab Kraavi veepuhastussüsteemi läbinud põhjavesi üldraua osas joogiveele kehtestatud nõuetele. See on seletatav asjaoluga, et veepuhastussüsteemi juhitava põhjavee Fe kontsentratsioon on madal – 0,46mg/l ning filtermaterjal on suuteline rauda äraastama. Samas on Parksepa veepuhastisse siseneva vee algne üldraua

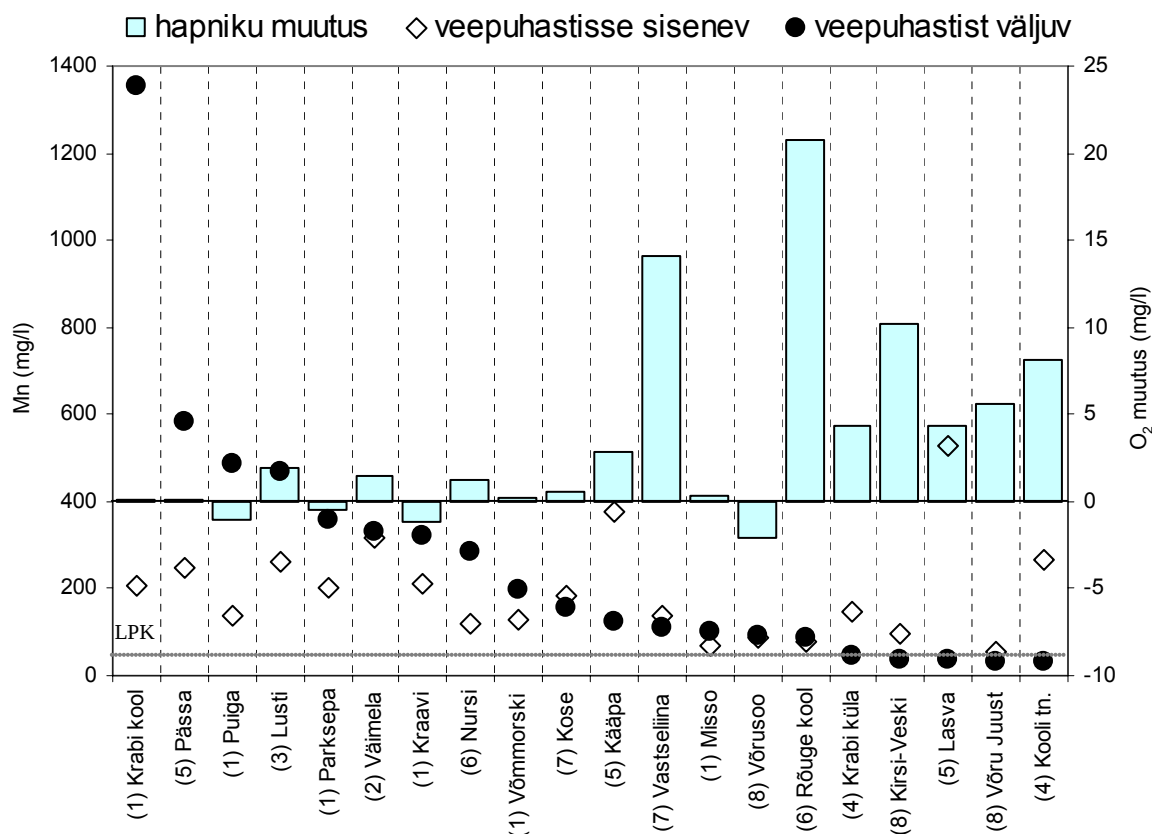
kontsentratsioon ligikaudu kolm korda kõrgem kui Kraavis – 1,18mg/l ning filtermaterjal ei ole suuteline seda nõutavale kontsentratsioonini alandama.

Filtermaterjal „*roheline mangaaniliiv*“ kasutatakse kaheksas puhastusseadmes (Krabi kool, Kraavi, Võmmorski, Parksepa, Puiga, Misso, Vastseliina, Kose), kuid joogivesi vastab peale puhastust nõuetele ainult kolmel juhul (Krabi kool, Kraavi, Kose). Samuti ei puhasta filtermaterjal „*roheline mangaaniliiv*“ põhjavett mangaanist selliselt, et vesi vastaks joogiveele kehtestatud nõuetele (50µg/l) (Joonis 13). Mangaani kontsentratsioon langes kehtestatud piirväärtusest madalamale juhul kui kasutati vee eelaeratsiooni ning filtermaterjalina „*birmi*“ või kvartsiliiva või siis ainult filtrit, mis sisaldas spetsiifilisi materjale – „*Nevtraco*“, „*Hydrolit-Mn*“ ja „*Magno-Dol*“ (Lusti). Puhastusseadmetes töödeldud põhjavees alanes Mn sisaldus nõuetele vastavaks vaid 29% juhtudel (Joonis 13). Vee Mn sisaldus suurenes puhastusseadet läbides 12 juhul 20-st.

Mangaani ärastus toimub kui hapniku muutus puhastusseadmesse sisenevas ja sealt väljuvas vees on suhteliselt suur – keskmiselt neljakordne (Krabi küla, Kooli tn, Võru Juust, Kirsi-Veski, Lasva). Kui hapniku sisalduse muutus on väike või hoopis negatiivne, jääb mangaani sisaldus peaaegu muutumatuks või suureneb (Joonis 13). Vastseliina veepuhastussüsteemi läbinud vee hapniku hulk tõuseb märgatavalt (1,2mg/l 15,3mg/l), mis tagab selle, et mangaani sisaldus väheneb küll 136-lt 110µg/l, kuid vesi ei puhastu siiski nõuetele vastavaks.

Vastseliina veepuhastussüsteemi filtermaterjaliks on „*roheline mangaaniliiv*“. Jooniselt 13 on näha, et üheski puhastussüsteemis, mis kasutab filtermaterjalina „*rohelist mangaaniliiva*“ (tüüp 1) ei toimu mangaani ärastust (v.a Kose veepuhastussüsteem, kus mangaan väheneb 182-lt 155µg/l), olgu hapniku sisalduse muutus väike või negatiivne. Mangaani sisaldus nendes puhastussüsteemides hoopis suureneb (Krabi kool, Puiga, Parksepa, Kraavi, Võmmorski, Misso). Kuna kahevalentne mangaan on geokeemiliselt stabiilsem kui kahevalentne raud, siis esimesena settib lahusest välja Fe(OH)₃. Nii Krabi kooli, Vastseliina, Kraavi kui ka Kose veepuhastussüsteemid puhastavad põhjavee üldraua osas joogiveele kehtestatud nõuetele vastavaks. (Vastseliina veepuhastussüsteemi siseneva vee üldraua sisaldus on kõrge - 4,46mg/l.). Seega kulub süsteemis olemasolev hapnik

raua oksüdeerimiseks ning filtermaterjal „roheline mangaaniliiv“ on võimeline kinni pidama vaid rauaühendid. Ülejäänud neljas veepuhastussüsteemis (Puiga, Parksepa, Võmmorski, Misso), toimub küll üldraua ärastus, kuid väga väikeses matus ehk üldraua sisaldus jääb praktiliselt muutumatuks. Seega, antud juhtudel vajab filtermaterjal kas kohest regenereerimist filtermaterjali töövõime taastamiseks või hoopis väljavahetamist.



Joonis 13. Veepuhastisse siseneva ja sealt väljuva Mn sisaldus (µg/l) ning hapniku sisalduse muutus (mg/l) puhastussprotsessi käigus. LPK – lubatud piirkontsentratsioon (50µg/l). Puhastusseadmete ees sulgudes olevad numbrid tähistavad puhastussüsteemi tüüpi (ptk.6).

Rõuge kooli veepuhastussüsteemi suur hapniku positiivne diferents on seletatav eelaeratsiooniga, mis on üks osa puhastussprotsessist. Kuigi hapniku lisatakse süsteemi küllaldaselt, ei toimu mangaani ärastust. Veepuhastussüsteemi siseneva vee mangaani sisaldus on 78µg/l ning väljuva 88µg/l. Kuid nimetatud veepuhastussüsteem puhastab põhjavee üldraua osas joogivee normidele vastavaks (raua kontsentratsioon veepuhastisse sisenevas ja väljuvas vees vastavalt 2,28mg/l ja 0,06mg/l). Seega suudab filtermaterjal („birm“) antud juhul välja setitada

vaid rauaioonid, kuid mangaan jääb protsessi käigus oksüdeerimata. Filtermaterjali „birm“ kasutatakse veel Krabi küla, Kooli tn, Lasva veepuhastussüsteemides, kuid neis eelneb filtrile lahtine aeratsioon ning nii raua (v.a. Krabi küla – 0,27mg/l) kui mangaani sisaldus viiakse lubatud piirkontsentratsioonini. Ülejäänud „birmi“ filtermaterjalina kasutavad veepuhastusseadmed on Väimelas, Pässas, Kääpa ja Nursi kools. Väimela, Kääpa ja Nursi kooli puhastusseadmetes kulub süsteemis olev hapnik üldraua oksüdeerimiseks ning kuna Pässa veepuhasseadmesse siseneva ja väljuva vee hapniku hulk jääb praktiliselt muutumatuks ei toimu raua ega ka mangaani ärastust nõutava väärtuseni. Seega vajab veepuhastussüsteem, mis kasutab filtermaterjalina „birmi“ Võrumaa tingimustes eelaeratsiooni. Kuid samas ei tohi unustada filtermaterjali hooldust ehk läbipesu.

Veepuhastusseadmete tööefektiivsust hinnati käesolevas töös puhastusastmete (PA) abil. Puhastusaste on puhastusseadmesse siseneva ja väljuva vee üldraua või mangaani kontsentratsioonide suhe (vastavalt PA_{Fe} ja PA_{Mn}):

$$PA_{Fe} = \frac{Fe_{\text{üld}}^{\text{enne}}}{Fe_{\text{üld}}^{\text{pärast}}} \qquad PA_{Mn} = \frac{Mn^{\text{enne}}}{Mn^{\text{pärast}}}$$

$Fe_{\text{üld}}^{\text{enne}}$ – puhastusseadmesse siseneva vee üldraua sisaldus mg/l

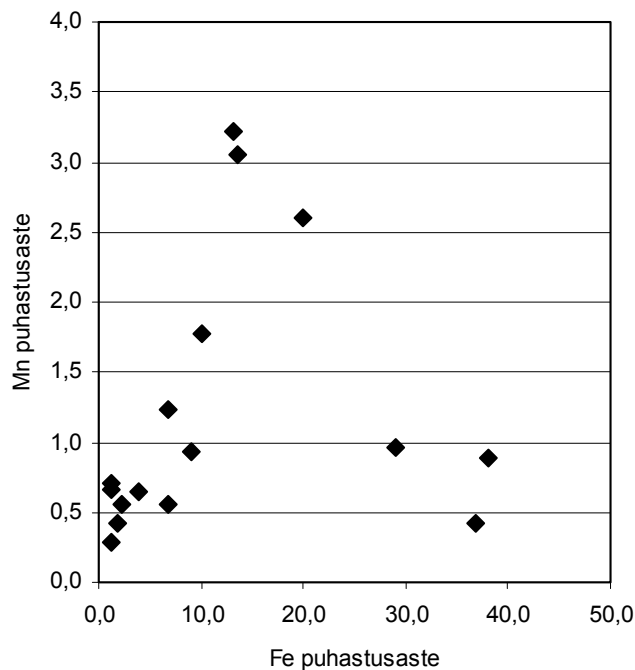
$Fe_{\text{üld}}^{\text{pärast}}$ – puhastusseadmeist väljuva vee üldraua sisaldus mg/l

Mn^{enne} – puhastusseadmesse siseneva vee mangaani sisaldus µg/l

$Mn^{\text{pärast}}$ – puhastusseadmeist väljuva vee mangaani sisaldus µg/l

Mangaani ja raua puhastussastmete kõrvutamisel selgub, et puhastusseadme kõrge rauaärastus ei pruugi tagada samaaegselt mangaani ärastust (Joonis 14). Kuna kahevalentne mangaan on lahuses geokeemiliselt stabiilsem kui Fe^{2+} ja enamuse puhastussüsteemides on üheastmelised, toimub küll raua oksüdeerumine ja välja settimine, aga mangaani oksüdatsiooniprotsess kulgeb poolikult või ei toimu üldse. Mangaan kuhjub puhastusseadmesse ja ka läbipesu ei suuda mangaani filtrist välja pesta. Kui veepuhastusseadme läbipesu jaoks ei ole valitud õigeid survetugevusi ega kiirusi, võib juhtuda, et suure survega uhutakse mangaan filtermaterjalist lihtsalt välja

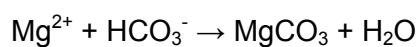
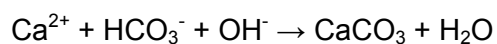
ning filtermaterjal on kaotanud oma töövõime ehk läbipesu käigus, mille eesmärgiks on filtermaterjali puhastus, tegelikult filtermaterjal rikutakse.



Joonis 14. Raua ja mangaani puhastusastmete korrelatsioon.

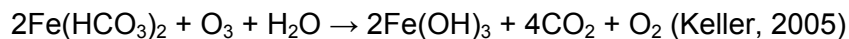
Üheks puhastusseadmete efektiivsust limiteerivaks faktoriks võib olla pH. Raua ärastuse toimumiseks peab pH olema vähemalt „rohelist mangaaniliiva“ puhul 6,2 ning „birm“ puhul 6,8. Mangaani oksüdeerumiseks on vaja, et pH oleks „rohelise mangaaniliiva“ korral 8 ning filtermaterjali „birm“ kasutades vahemikus 8,0 – 8,5. Käesolevas töös analüüsitud põhjaveeproovide pH varieerus 7,25 – 7,7 (Tabel 6).

Puhastatava vee pH tõstmiseks võib lisada leeliselist (tavaliselt NaOH) vesilahust vastava doseerimissüsteemi abil (Sutt, 2003). Kuid pH väärtusel 8,2 võib toimuda Ca^{2+} ja Mg^{2+} ionide väljasettimine (Green, 1997; Appelo & Postma, 1999), mille tulemusena võivad ummistuda veetorustikud.



Vaatamata vee aereerimisele (puhastusprotsessi käigus O_2 kontsentratsioon vee suureneb) on ka puhastist väljuva vee $Fe_{\text{üld}}$ osas Fe^{2+} oluline (Joonis 9a). Väikeste $Fe_{\text{üld}}$ väärtuste korral (Joonis 9b, kontsentratsioon $< 0,5\text{mg/l}$) hakkab oksüdatsiooni protsessi tulemusena domineerima kolmevalentse raua osakaal.

Veressinina jt (2000) uurisid raua ärastamist erinevate teraliste filtermaterjalide abil. Uuring käsitles mangaani sisaldavaid materjale „Birm“, „Pyrolox“ ja „Manganese Greensand“, kationiiti „Crystal Right“ ning kvartsiliiva. Efektiivseim neist oli Crystal Right, mis samal ajal pehmendab ka vett. Munter jt (2000) on leidnud et raua ja mangaani õhuhapnikuga oksüdeerimise kõrval on osutunud efektiivsemaks hoopis osoneerimine ja oksüdeerumine vesinikperoksiidi abil, mille käigus ärastatakse 98-99% rauast.



Antud töö käigus kogutud andemete alusel võib järeldada, et eelaereerimisega puhastusseadmed puhastavad enamasti vee üldraua osas joogiveele kehtestatud nõuetele vastavaks. Mangaani sisaldus puhastusseadet läbinud vees ei vastanud nõuetele 71% juhtudest. Filtermaterjalidest osutus kõige efektiivsemaks „birm“. 20- st uuritud puhastusseadmest, puhastas põhjavee nõuetele vastavaks nii raua kui mangaani osas vaid neli veepuhastusseadet – Kirsi-Veski, Võru Juust, Lasva ja Kooli tn. Kõigi nende veepuhastussüsteemide põhiosaks on eelaeratsioon.

8. KOKKUVÕTE

Võrumaa veevarustus baseerub valdavalt Kesk-Devoni põhjaveekompleksi veel ning kogu maakonna ulatuses on põhiliseks veevarustuse probleemiks põhjavee kõrge raua ja mangaani sisaldus. Vee looduslik raua sisaldus on kõrge, olenemata selle lasumissügavusest. Kesk-Devoni veekompleksis valitsevate redutseerivate tingimuste tõttu, moodustab üldraua bilansist enamuse kahevalentne raud.

Joogiveeks kasutatava põhjavee raua sisaldus ületab enamikel juhtudel joogiveele kehtestatud piirkontsentratsiooni (0,2mg/l) - kõrgeimad analüüsitud väärtused ulatuvad 10-16mg/l. Kõrged raua kontsentratsioonid esinevad kogu Võrumaa ulatuses, kuid mõnede piirkondade põhjalikum uuritus võib kunstlikult esile tõsta sealse põhjavee rauarikkust võrreldes ümbritsevaga. Samas võib teatud piirkondade madalam raua sisaldus olla põhjustatud intensiivsemast veevahetusest Kvaternaari ja Kesk-Devoni põhjaveekompleksi vahel, mis võib toimuda Devoni sette kivimitesse lõikunud ürgorgude kaudu.

Joogiveena tarbitava põhjavee kvaliteedi vastavusse viimiseks kehtestatud nõuetega puhastatakse vett erinevate veepuhasmeetoditega, kasutatakse nii vee eelnevat aereerimist kui ka erinevaid filtermaterjale („roheline mangaaniliiv“, „birm“, „Nevtraco“, „Hydrolit-Mn“, „Mangno-DoI“, kvartsiiv). Käesoleva uuringu tulemused näitasid, et raua ärastus toimus kõige efektiivsemalt eelaereerimisega puhastusseadmetes. Kesk-Devoni veekompleksis valdavate redutseerivate tingimuste tõttu oleks vaja Võrumaal puhastatavat põhjavett eelnevalt kindlasti aereerida. See intensiivistaks raua oksüdatsiooniprotsessi ning veest välja settimist.

Veepuhastites kasutatavatest mangaani sisaldavatest filtermaterjalidest osutus efektiivseimaks „birm“. Kuivõrd mangaani ärastus toimub vaid 30% juhtudest, on vaja uurida tehnoloogilisi võimalusi mangaani efektiivsemaks ärastuseks põhjaveest. Veepuhastussüsteemi tõrgeteta toimimiseks on väga oluline seadme hooldus, mis peab olema regulaarne ning vastama seadme valmistaja ja tarnija nõuetele.

TÄNUAVALDUSED

Käesolev töö on teostatud Tartu Ülikooli Geoloogia Instituudi rakendusgeoloogia õppetoolis.

Põhjaveeanalüüsid teostati AS Tartu Veevärgi laboris ning finantseeriti Keskkonna Investeeringute Keskuse poolt (KIK).

Ma tänan koostöö ja abi eest ning mõistva suhtumise eest:

- juhendajat vanemteadur Enn Karrot;
- AS Tartu Veevärgi labori juhatajat Jüri Hallerit ja keemikut Lia Suitsu;
- Võrumaa keskkonnateenistust;
- veepuhastusseadmeid tarnivaid ettevõtteid;
- kohalikke omavalitsusi.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

Appelo, C. A. J. & Postma, D. 1999. Geochemistry, groundwater and pollution. Balkema, Rotterdam, 536.

Azadpour-Keeley, A., Russell, H. H., Sewell, W. & Guy. 1999. Microbial Processes Affecting Monitored Natural Attenuation of Contaminants in the Subsurface. United States Environmental Protection Agency, EPA/540/S-99/001.

Baes, C. F. Jr. & Mesmer, R. E. 1976. The hydrolysis of cations: New York, Wiley, 489 p.

Callender, E., & Bowser, C. J. 1980. Manganese and copper geochemistry of interstitial fluids from manganese nodule-rich pelagic sediments of the north-eastern equatorial Pacific Ocean. American Journal of Science, 280, 1063 – 1096.

Council directive **98/83/EC** - on the quality of water intended for human consumption. Official Journal L 330 , 05/12/1998, 0032 – 0054.

Council directive **80/778/EC** - relating to the quality of water intended for human consumption. Official Journal L 229 , 30/08/1980, 0011 – 0029.

Green, A. 1997. The right mix for a greensand cocktail. Water Technology online magazine, 20, 11, 1-7.

Greene L. S. 1995. Asthma and oxidant stress: Nutritional, environmental and genetic risk factors. J Am Coll Nutr, 14, 317-324.

EPA 1995. Contaminant Specific Fact Sheets. Inorganic Chemicals – Consumer Version. National Primary Drinking Water Regulations. EPA 811-F-95-002-C, October 1995.

Heinsalu, Ü. & Vallner, L. 1995. Vesi pinnakattes. Rmt: Raukas, A. (koost.). Eesti Loodus. Valgus, Tallinn, 304-305.

Hem, J. 1963a. Chemical equilibria and rates of manganese oxidation. U.S Geological Survey Water-Supply Paper 1667-A, 64.

Hem, J. 1963b. Manganese complexes with bicarbonate and sulfate in natural water. Journal of Chemical and Engineering Data, 8, 99-101.

Hem, J. 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters. U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 2254, 76-89.

Hiiob, M. 2002. Põhjavee tarbimine Võrumaal ning sellega seonduvad kvaliteediprobleemid. Ülemastmetöö. Tartu, 1-14. Käsikiri. TÜ geoloogia instituudi raamatukogus.

Institute of Medicine. 2001. Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. Washington D.C. National Academy Press, 10-22.

Joogivesi. 1995. Üldnõuded. Eesti standard. EVS 663: 1995. Eesti Standardiamet.

Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid. 2002. SOMm RTL 100, 1369.

Joogivee tootmiseks kasutatava või kasutada kavatsetava pinna- ja põhjavee kvaliteedi- ja kontrollinõuded. 2003. SOMm RTL 9,100.

Karise, V. 1997. Composition and properties of groundwater under natural conditions. In: Raukas, A., Teedumäe, A. (eds). Geology and mineral resources of Estonia. Estonian Academy Publishers, Tallinn, 152-156.

Karise, V., Metsur, M., Perens, R., Savitskaja, L., Tamm, I. 2004. Põhjaveekihid Eestis. Rmt.: Eesti põhjavee kasutamine ja kaitse. Tallinn, 14-21.

Keen, C. L., Ensunsa, J. L., Watson, M. H., Baly, D. L., Donovan, S. M., Monaco, M. H., Clegg, M. S. 1999. Nutritional aspects of manganese from experimental studies. *Neurotoxicology*, 20, 213-224.

Keller, C. M. 2005. Iron removal.
[http://www.ionexchange.com/service/nafta_technical.html]. 20.03.2005

Keskkonnaministeeriumi (KKM) Info- ja Tehnokeskus, 2001. 2000.aasta Eesti veemajanduse ülevaade ja aruanne VEEKASUTUS alusel. Tallinn.

Kornel, K. 2002. Veepuhastusfilter puurkaevu juures – säästlik lahendus kvaliteetse joogivee saamiseks. *Keskkonnatehnika*, 1.

Kornel, K. 2003. Veepuhastusfiltrid ühisveevarustuse puurkaevudel. *Keskkonnatehnika*, 5, 56-57.

Kuik, L. 1964. Mikroelementide fluori- ja joodisisaldusest Eesti põhjavetes. Väitekirj farmaatsiakandidaadi kraadi taotlemiseks. Tallinn, 192.

Martin, T. S. 2003. Precipitation and dissolution of iron and manganese oxides. Division of Engineering and Applied Sciences. Harvard University, Cambridge, 1-43.

Meyers D.G. 1996. The iron hypothesis: Does iron cause atherosclerosis? *Clinical Cardiology*, 19, 925-929.

Munter, R., Kallas, J., Trapido, M., Veressinina, Y. & Loorits, H. 2000. Estonian ground water: quality problems and possible technology for improvement. International Conference Eco-Balt, Riga, 26-27 May, 1, 17-27.

Murray, J. W. 1974. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 46, 357-371.

Nair, V. S. K. & Nancollas, G. H. 1959. Thermodynamics of iron association. *Transition metal sulfates: Chemical Society (London) Journal*, 1959, 3934-3939.

Nehap of Estonia. 1999. Eesti Keskkonnatervise riiklik tegevusplaan. Eesti Vabariigi Sotsiaalministeerium, Tallinn, 1-69.

Ohtlike ainete piirnormid pinnases ja põhjavees. 1999. KKMm RTL 105, 1319.

Pal, P.K., Sarnii, A. & Calne, D. B. 1999. Manganese neurotoxicity: a review of clinical features, imaging and pathology. *Neurotoxicology*, 20, 227-238.

Perens, R. 2005. Põhjaveekihtide, -komplekside ja -kogumite iseloomustus. Rmt.: Perens, R. (koost.) Põhjavee seisund 1999.-2003. aastal. Prisma Print, Tallinn, 7-16.

Perens, R. & Vallner, L. 1997. Water-bearing formation. In: Raukas, a., Teedumäe, A. (eds.). *Geology and mineral resources of Estonia*. Estonian Academy Publisher, Tallinn, 137-145.

Proovivõtumeetodid. 2002. KKMn RTL 56, 833.

Rehema, A., Zilmer, M., Zilmer, K., Kullisaar, T. & Vihalemm, T. 1998. Could long-term alimentary iron overload have an impact the parameters of oxidative stress? A study on the basis of a village on South Estonia. *Annals of Nutrition & Metabolism* 42, 40-43.

Saava, A. 1998. Health hazards due to drinking water. *Proceedings of the Latvian Academy of Sciences, section B*, 52, 162-167.

Saava, A. 2001. Vesi ja tervis – poliitika. Konverents „Vesi ja tervis“ 22. märtsil 2001. a, teesid. Tallinn.

Saava, A., Ratnik, V. & Uiho, M. 1973. Eesti vete mikroelementide tähtsus patoloogias. Eesti Loodus 10, 606-608.

Saava, A., Indermitte, E. & Otsmaa, S. 2002. Tervistohustavad komponendid Lõuna-Eesti elanike joogivees. Keskkonnatehnika, 2.

Saava, A. & Indermitte, E. 2005. Kas meie joogivesi võib tervist ohustada. Eesti Loodus, 4, 16-19.

Sadikova, O. 2005. Lühikäikvaade veeohutuse olukorrast Eestis. Tervisekaitseinspeksioon. Tallinn, 1-7. Käsikiri. Keskkonnaministeeriumi Veeosakond,

Santti, R., Suominen, J., Tenovuo, R., Ahotupa, M., Mäkelä, S., Tenovuo, O. & Saava, A. 1996. Muutuv keskkonda ja tervis. Tallinna Tehnikaülikool, 63-86.

Savitskaja, L., Viigand, A. & Jaštšuk, S. 1996. Ülem-Kesk-Devoni veekompleksi põhjavee kvaliteedi uurimistöö. Aruanne EGF-is, Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn, 1-30.

Savitskaja, L. 2000. Põhjavesi kui joogivesi. Keskkonnatehnika, 4, 6-10.

Schmied, A. 1995. Põhjaveerežiimist Lõuna-Eesti devoni platool. Rmt: Meidla, T., Jõeleht, A., Kalm, V. ja Kirs, J (toim.). Liivimaa geoloogia. Tartu Ülikool, Eesti Geoloogia Selts, Tartu, 132-138.

Schmied, A. 1999. Keskdevoni veekompleks. Savitskaja, L. (toim.) Põhjavee seisund 1997.-1998. Aastal. Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn, 6-12.

Sohal R.S. & Weindruch R. 1996. Oxidative stress, caloric restriction and aging. Science, 273, 59-63.

Sossulina, N. 2004. Joogivee terviseohutus 2003. aastal. Tervisekaitseinspeksioon. [<http://www.tervisekaitse.ee/jutud/vesi2003.htm>]. 23.04.2005

Sutt, J. 2003. Hinnang OÜ Vee-Eksperdi poolt paigaldatud joogivee puhastuse seadmetele. Ekspertarvamus. Käsikiri Võrumaa keskkonnateenistuses.

Tavast, E. & Raukas, A. 1982. Eesti aluspõhja reljeef. Tallinn, Valgus, 192 (vene k.).

Vallner, L. 1996. Groundwater. In: Raukas, A. (ed.). Estonian Environment: Past, Present and Future. Ministry of the Environment, Information Centre, Tallinn, 60-71.

Vallner, L. (2003). Hydrogeological model of Estonia and its applications. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Geology, 52, 3, 179-192.

Veressinina, Y., Trapido, M., Ahelik, V. & Munter, R. 2000. Catalytic filtration for the improvement of drinking water quality. Estonian Acad. Sci.Chem., 49, 3, 168-179.

Zilmer, M., Karelson, E. & Vihalemm, T. 1996. Biomolekulid. Rmt: Zilmer, M. (koost.) Meditsiiniline biokeemia I. Tartu, 4-23.

WHO 2004. Guidelines for drinking-water quality. 3rd ed, 1. Recommendations. World Health Organisation, Geneva.

Yip, R. & Dallman, P.R. 1996. Iron. In *Present knowledge in nutrition* (7th Ed) Ziegler, E.E. & Filer, L.J. (eds), pp. 278-292, ILSI Press, Washington DC.

Iron in Middle-Devonian aquifer system and its removal by water treatment plants in Võru county

Mariina Hiiob

Summary

Water supply of Võru county is based on Middle-Devonian aquifer system and the main problem is high iron and manganese content in water. Naturally high iron concentration in groundwater doesn't depend on well depth. Because of the lack of oxygen in Middle-Devonian aquifer system the iron in water is mainly as Fe^{2+} .

The iron concentration is over the limit value (0,2mg/l) in groundwater used for dinking purposes – the highest concentrations are as high as 10-16mg/l. High iron contents occur over the hole Võru county, but in places the iron anomalies might be caused by more thorough water chemistry studies compared with adjacent areas. On the other hand, intensive water exchange between Quaternary and Middle-Devonian aquifer systems near the ancient valleys may be the reason of low iron areas.

For water treatment different purification systems are used: aeration and different filter materials ("*manganese greensand*", "*birm*", "*Nevtraco*", "*Hydrolit-Mn*", "*Mangno-DoI*", sand). The study results indicate that for iron removal the most efficient is aeration. While there are mainly oxygen poor conditions in Middle-Devonian aquifer system, for iron removal aeration is needed in Võru county.

Among different manganese filter materials the "*birm*" appeared to be the best. While manganese removal took place only in 30% of cases, the proper research is needed to find more efficient manganese removal systems.

To achieve the best results in water cleaning the water treatment plant should be maintained regularly and according to requirements of the deliverer and producer of purification system.