

Tartu Ülikool

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Ökoloogia ja Maateaduste Instituut

Geoloogia osakond

Kristi Seevri

**FLUORIIDIDE GEOLOOGILISED ALLIKAD  
SILURI-ORDOVIITSIUMI VEEKOMPLEKSIS**

Bakalaureusetöö

Juhendaja: vanemteadur Enn Karro

Kaitsmisele lubatud:

Kuupäev:

Allkiri:

Tartu 2014

## SISUKORD

Sissejuhatus .....	3
1. Kirjanduse ülevaade .....	5
1.1 Fluori füsioloogiline mõju.....	5
1.2 Fluori geokeemiline taust.....	7
1.3 Siluri ja Ordoviitsiumi ladestu geoloogia.....	10
1.4 Siluri-Ordoviitsiumi veekompleks .....	12
1.5 Fluori esinemine ja hüdrokeemia Siluri-Ordoviitsiumi veekompleksis.....	14
2. Materjal ja meetodika.....	16
3. Tulemused ja arutelu .....	18
Kokkuvõte .....	29
Summary.....	31
Tänuavaldused.....	33
Kasutatud kirjandus .....	34
Lisa 1. ....	41
Lihtlitsents .....	43

## SISSEJUHATUS

Põhjavesi on Eesti üks olulisemaid loodusvarasid, olles enamiku linnade ja muude asulate veevarustuse allikaks ning pakkudes 2/3 kasutatavast joogi- ja olmeveest. Eranditeks on Tallinn ja Narva, sealse suure veetarbimise ja põhjavee ressursside nappuse tõttu, kasutatakse ka pinnavett. Eesti elanikkonnast 75% on liitunud ühisveevärgiga, ülejäänud kasutavad eravaldu olevaid puurkaeve või salvkaeve. Vee tarbimine on viimase 15 aasta jooksul vähenenud rohkem kui poole võrra, ulatudes tänapäeval 50 miljoni kuupmeetrini aastas. (Narusk ja Jürimägi 2008). Peamised põhjused selleks on: tööstusliku tootmise vähenemine, vee hinna tõus, vee säästlikum kasutamine, reovee ümbertöötlemise osakaalu tõus ning torustike ulatuslik renoveerimine, mille tulemusena esineb vähem lekkeid. Tootmismahdade vähenemine võimaldab tõsta joogivee kvaliteeti ning tagab parema ja intensiivsema kvaliteedinõuete kontrolli (Narusk ja Jürimägi 2008).

Põhjavee keemiline koostis sõltub eelkõige kohalikust geoloogiast ehk veekompleksi moodustavate kivimite tüübist ja koostisest. Merevee mõju vee kvaliteedile avaldub rannikulähedastes puurkaevudes, kuhu merevesi tänu intensiivsele pumpamisele sisse tungib. See viib teatud keemiliste komponentide kontsentratsiooni tõusule, mille tagajärjel vee kvaliteet muutub. Veekompleksi geokeemilised tingimused ja kivimilised iseärasused määravad ära põhjavee joogiks kasutamise kõlblikkuse ning puhastustehnoloogia vajaduse (Karro *et al.* 2009). Vee puhastusvajadusest ja -tehnoloogiast sõltub oluliselt tarbijateni jõudva vee hind.

Põhjavee keemiline koostis kujuneb mitme keskkonnateguri koosmõjul. Pikemat aega ümbriskivimitega kontaktis olnud põhjavesi peegeldab kivimi keemilist koostist ja veekompleksi geokeemilist ning hüdrodünaamilist iseloomu. Sõltuvalt geokeemiast ja kivimi keemilisest koostisest erineb piirkonniti vee keemiline tüüp, mis omakorda sõltub lahustunud keemilistest elementidest ja nende omavahelisest vahekorrast (Karro ja Uppin 2010). Vees leiduvad keemilised elemendid ja nende ühendid osalevad ainevahetuses, seega avaldavad

mõju organismi arengule, kasvule ning paljunemisele. Sellest lähtuvalt on vee keemiline koostis ja ohutus väga olulised.

Üheks kõige enam inimorganismi kahjustavaks elemendiks Eesti põhjavees võib pidada fluori, mille looduslik kontsentratsioon ületab mitmetes piirkondades joogiveele kehtestatud piinormi. Euroopa Liidu joogiveedirektiivi (Council... 1998) ja sellega kooskõlastatud Eesti joogivee kvaliteedinõuete (Joogivee... 2001) kohaselt on lubatud fluoriidide (F) sisaldus põhjavees 1,5 mg/l. Fluoriidide sisaldus Eesti looduslikus põhjavees erineb nii veekomplekside kui regioonide lõikes. Joogiveeallikana kasutatakse kõiki pealiskorra sette kivimite asuvaid põhjaveekomplekse, kuid kõrgeimad fluoriidide sisaldused esinevad Siluri-Ordoviitsiumi (S–O) veekompleksis (Karro *et al.* 2006; Indermitte jt. 2009). Peamiselt vabanevad fluoriidid põhjavette vee ja kivimi vaheliste reaktsioonide tulemusena. Madalatel ja optimaalsetel kontsentratsioonidel ( $\leq 1,5$  mg/l) esinevad fluoriidid põhjavees on kasuliku toimega, tugevdades hambaemaili ning vähendades hambakaariese teket. Liigne fluoriid ( $>1,5$  mg/l) mõjub tarbija tervisele kahjulikult, põhjustades näiteks hambafluoroosi (WHO 2004; Indermitte 2010). Joogiveevarustuse planeerimisel tuleks arvestada fluori kui toksilise elemendi kontsentratsiooni vees ning vastavalt sellele valida veekallikaid, milles fluoriidide sisaldus jääks alla 1,5 mg/l (Birk 2008).

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks on selgitada Siluri-Ordoviitsiumi veekompleksi põhjavees esinevate kõrgete fluoriidide sisalduse geoloogilisi allikaid. Eesmärgi täitmiseks teostatakse veekompleksi moodustavate kivimite (lubjakivid, merglid, dolomiidid, K–bentoniidid) leostuskatsed, mis võimaldavad selgitada fluori lahustumiseks vajalikke tingimusi ja lahustumise määra. Leovete keemilist koostist võrreldakse veekompleksi moodustavate kivimite keemilise ja mineraloogilise koostisega. Laboratoorsed tööd viiakse läbi TÜ geoloogia osakonna laboris. Töö tulemustel on lisaks teaduslikule ka rakenduslik väärtus – uus geokeemiline informatsioon aitab teha otsuseid puurkaevude asukoha ja konstruktsiooni valikul vältimaks hilisemaid investeeringuid veepuhastusseadmetesse ning sellega kaasnevat vee hinna tõusu.

# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Fluori füsioloogiline mõju

Inimorganismi peamine fluori allikas on joogivesi ja selles leiduv fluor on oluline mikroelement organismi luustiku ja hammaste arengus (Indermitte jt. 2007). Mõõduka kliimaga piirkondades on täiskasvanute fluori päevane annus 0,03–0,04 mg/kg, 3–5 aastastel lastel 0,06 mg/kg ning imikutel 0,08 mg/kg kehakaalu kohta (Erdal and Buchanan 2005). Fluoriidide optimaalne kontsentratsioon tarbitavas joogivees on 0,8–1,5 mg/l (WHO 1996). Samas sõltub fluori päevane annus oluliselt veetarbimisest. Näiteks kehalise koormuse suurenedes tõuseb veetarbimise vajadus ning juuakse rohkem, sama kehtib kuumema temperatuuriga kliimas (Indermitte ja Saava 2006). Maos ning peensooles kokku imendub üle 90% veega omastatud fluoriidist. Ligikaudu pool maos imendunud ja organismis omastatud fluoriidist eritatakse uriiniga, ülejäänud poolest, mis organismi ringlema jääb, akumuleerub 99% luudes ja hammastes. Toidu osatähtsus fluori saamisel ei ületa tavaliselt 30% (WHO 1996).

Optimaalne fluoriidisisaldus joogivees on inimorganismile kasulik, tugevdades hambaemali ja ennetades hambakaariest. Fluor transformeerib hammaste koostisse kuuluva hüdroksüülapatiidi fluorapatiidiks, mis lahustub raskemini hapetes. Antud protsess tugevdab hambaemali ja muudab hamba kaarieste suhtes vastupidavamaks (Aoba and Fejerskov 2002; Bottenberg *et al.* 2002). Lisaks sellele on fluoril omadus vähendada hambakatu bakterite happetekiitamis võimet, mis läbi on võimalik hambaemali remineralisatsiooni kiirendada piirkondades, kus hapete toimel on vähenenud hambaemali kaltsiumi sisaldus (ADA 1999; Russak 1996). Efektivsem toime avaldub fluoriidide paikselt manustamisel (Limeback 1999).

Hambakaarieste tekkimine ning areng on soodustatud juhul kui tarbitavas joogivees on fluoriidisisaldus alla 0,5 mg/l (Indermitte jt. 2005; Russak 1996). Sama tuntud on ka fluori toksiline toime ja sellest tulenevad tervisemõjud suurte päevaannuste korral (Indermitte jt.

2009). Liigse fluoriidisisalduse korral joogivees avaldub toksiline toime hambafluuroosi ( $F^- >1,5 \text{ mg/l}$ ) ja skeletifluuroosi näol ( $F^- >4 \text{ mg/l}$ ) (WHO 2004; Indermitte jt. 2005).

Hambafluuroos on üks levinumaid endeemilisi haigusi. Tegemist on hambaemali kahjustusega, mis avaldub valgete laikude, triipude, kriitja või pruunika laigulise emailina, lisaks võib haigus avalduda emaili murenemise ja tükikeste väljalangemisena (Indermitte jt. 2009). Fluuroosiga kahjustunud hammastel sageneb kaariese teke. Haiguse lõppstaadiumites pole võimalik kahjustusi enam ravida ning abi on ainult kosmeetilisest ravist (Indermitte 2010). Hambafluuroos areneb vaid hambaemali moodustumise ajal, mis on omaette märk liigse fluori tarbimisest lapsepõlves, kõige tavalisem on jäävhammaste haigestumine just nende täieliku moodustumise faasis (WHO 1984).

Hambafluuroosi levimuse ning looduslikult kõrge fluoriidisisaldusega joogivee vahel on leitud positiivseid korrelatsioone mitmetes maades (WHO 2002). Eesti laste hambafluuroosi ning hambakaariese leviku uuringutest on samuti selgunud, et piirkonniti on haigestumise määrad erinevad olles põhjustatud joogivee erinevast fluoriidisisaldusest (Saava jt. 1973; Savitski jt. 2003).

Lisaks hambafluuroosile tekivad liigse fluoriidisisaldusega joogivee tarbimise tagajärjel närvisüsteemi häired, skeletikahjustused ning geneetilised muutused (Indermitte jt. 2009; Indermitte ja Saava 2006). Skeletifluuroos on luu struktuuri kahjustumine või tiheduse muutumine ning liigeste ja ligamentide kaltsifitseerumine, mis tekib enamasti joogivee fluoriidisisalduse  $F \geq 4 \text{ mg/l}$  juures (Singh *et al.* 1961; Jolly *et al.* 1973). Hiinas tõestati, et lisaks aju- ja neeruhaigustele pidurdab liigne fluoriid joogivees laste vaimset arengut ja vähendab nende IQ (Lu Y *et al.* 2000 ja Xiang *et al.* 2003). Lisaks arvatakse eksisteerivat seos joogivee fluoriidisisalduse ja Downi sündroomi vahel (Whiting *et al.* 2001).

## 1.2 Fluori geokeemiline taust

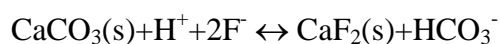
Fluor olles kõige elektronegatiivsem element maakoos, on keemiliselt aktiivne ning reageerib praktiliselt kõikide orgaaniliste ja anorgaaniliste ainetega (Hem 1989). Looduses ei esine seda kunagi ehedalt, vaid kombinatsioonis teiste elementidega. Hinnanguliselt on fluori kontsentratsioon maakoos 0,05–0,1 % e. 500–1000 mg/kg ning see asetab ta elementide seas levikult 13. kohale. (Turekian and Wedepohl 1961; Adriano 1986; Wedepohl 1995). Fluoriga rikastatud kivimid on tekkinud magma diferentseerumisel, selle kristalliseerumise hilisemates etappides, ning jääklahuste ja auru diferentseerumisel. Fluor kui litofiilne element on esindatud silikaatsetes graniitides, hüdrotermaalsetes mineraalikooslustes ning leeliselistes kivimites. (Hopkins 1977). Osa looduses esinevast fluorist on seotud savikate setete ja kivimitega. Fluuriioonide esinemine põhjavees on mõjutatud kõrgest sorptsioonivõimest savipinnastel, mis võimaldab neil pinnastel käituda looduslike geokeemiliste barjääradena (Hübner 1969; Flühler *et al.* 1982). Fluor adsorbeerub saviosakeste pinnale, toimub ioonvahetus vesilahuses oleva fluuriioonide ja savimineraalide struktuuri kuuluvate hüdroksüülioonide vahel (Hübner 1969; Flühler *et al.* 1982). Looduslikus pinnases on üle 90% seal leiduvast fluorist seotud saviosakestega, kuid fluor võib esineda ka fosfaatsetes mineraalides (Lahermo and Backman 2000).

Kõige fluoririkkamad mineraalid on fluuriit ( $\text{CaF}_2$ ), fluorapatiit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  ja apatiit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ , olles lisandmineraalid paljudes kivimitüüpides (Hem 1989; Kundu *et al.* 2001; Saxena and Ahmed 2003). Kivimites ka väiksel määral esinev fluuriid on olulise mõjuga fluuriidi kontsentratsioonile põhjavees, kuna antud mineraalis võib fluori osakaal ulatuda 50 kaaluprotsendini (Correns 1956). Samas loodusliku fluorapatiidid fluori sisaldus on 3,8%.

Savimineraalides, vilkudes, amfiboolides ja pürokseenides esineb samuti fluori (Hem 1989; Saxena and Ahmed 2003; Sujatha 2003; Edmunds and Smedley 2005). Fluuriidid vabanevad vilkudest vahetult pärast murenemisprotsessi algust. Amfiboliitides on nad hüdroksüüliooni asendajaks. Savifraktsioonis olevatest fluuriididest on 80–90% seotud muskoviidi, illiidi ja vilgu grupi mineraalidega (Koritnig 1972).

Fluoriide satub keskkonda ka tehislisest allikatest. Fosforvætised on neist üks olulisem, fluoriidid vabanevad vætisest esialgu pinnasesse ja sealt edasi põhjavee. Fluori sisaldus fosforvætistes ulatub 4%, mis omakorda sõltub nii fosforiidi päritolust kui ka selle fluorapatiidi sisaldusest (Fleischer *et al.* 1974). Pinnase fluorisisaldus tõuseb putukamürkide ning umbrohu hävitamiseks mõeldud fluororgaaniliste ühendite kasutamisel. Reovesi ja tööstuslikud emissioonid mõjutavad pinnase ja põhjavee fluoriidisisalduse suurenemist. Erinevates tööstustes, nagu näiteks alumiiniumi- ja klaasitööstustes, mõjutab fluori kasutamine tootmisprotsessides fluoririkka tolmu, aerosoolide ning reovee levimist keskkonda (Arnesen *et al.* 1995; Haidouti 1995).

Peamiselt esineb fluor põhjavees ioonsel kujul, kuid ka orgaaniliste ja anorgaaniliste kompleksühendite koostises. Peamine osa elemendist on sattunud põhjavee kivimite kauaaegsel leostumisel, olles esmalt kuhjunud setetes nende tekkimisperioodil ning allunud mitmetele geokeemilistele protsessidele (Karro ja Uppin 2010). Fluori sisaldavad mineraalid normaaltingimustel hästi ei lahustu, kuid protsesside madal kineetika võimaldab vee ning kivimi pikemaajalist leostumist ja seeläbi vee fluoriidiga rikastumist (Hem 1989). Peamine osa fluoriididest satub põhjavee  $\text{CaF}_2$  lahustumisel, kuid põhjavees esinevad kaltsiumiioonid on ka kontrollivaks faktoriks fluoriidisisaldusele (Jacks 1973).  $\text{CaF}_2$  tasakaalukonstant on jääv suurus, mistõttu saab biokarbonaadi isegi väike kasv, püsiva pH juures, endaga kaasa tuua fluoriidi kontsentratsiooni tõusu. Seda seost kajastab termodünaamilise tasakaalu arvutamise võrrand, milles kaltsiit ja fluoriit on kontaktis põhjaveega (Handa 1975).



tasakaalukonstant:

$$K_{\text{cal-fluor}} = a_{\text{HCO}_3^-} / a_{\text{H}^+} * [a_{\text{F}^-}]^2 = 1,06 * 10^{-11} \text{ (Helgeson, 1969)}$$

Põhjavee fluoriidi kontsentratsioon on proportsionaalselt seotud nii  $\text{HCO}_3^-$  sisalduse kui ka pH väärtusega. Biokarbonaatide rikkad, aluselised veed, on fluoriide väljaleostamist soodustava toimega. Seega kõrge fluoriidide sisaldus võib esineda nendes piirkondades, kus karbonaatsed, aluselised veed on kontaktis mineraalidega, mis sisaldavad fluori.

Vulkaanipurske ajal paiskub atmosfääri olulisel määral vulkaanilist tuhka ja gaasi, mis maapinnale langevad, sisaldades peamiselt HF,  $\text{H}_2\text{F}_2$  või  $\text{F}_2$ , aga ka  $\text{SiF}_4$  ja  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  ühendeid

(Fleischer *et al.* 1974; Cronin *et al.* 2003). Vulkaanilisest materjalist koosnevad savikad settekivimite kihid moodustavad ideaalse keskkonna fluoriioonide adsorptsiooniks ning ioonvahetuseks. Ühed vulkaanilise tuha kihid, mis antud keskkonna loovad on näiteks K–bentoniidid. Eestis levivad need Siluri ja Ordoviitsiumi ladestutes karbonaatkivimite vahekihtidena. Bentoniit oma olemuselt on savirikas, vulkaanilise tuha porsumisel tekkiv sete, mis võib sisaldada ka terrigeenset materjali. Kõige tavalisem savimineraal bentoniitides on montmorilloniit, mis kuulub smektiidigruppi. Sõltuvalt koostisest esineb bentoniitides erineval hulgal kvartsi ja päevakive. Vanemaid bentoniite, milles smektiit on asendunud illiidi ning K–päevakividega nimetatakse K–bentoniitideks. Fluori rikkus K–bentoniitides tuleneb eelkõige nende suurest savisisaldusest (Jürgenson 1964; Kiipli *et al.* 2001).

### 1.3 Siluri ja Ordoviitsiumi ladestu geoloogia

Ordoviitsiumi ladestu avamus esineb Põhja–Eesti pangast Haapsalu–Porkuni–Mustvee piirini. Ladestu koosneb peamiselt karbonaatsetest kivimitest, esineb nii eri savikusega lubjakive kui ka mergleid (Tabel 1) (Raukas and Teedumäe 1997). Terrigeensed kivimid levivad Ordoviitsiumi ladestu alumises osas. Ladestu kogupaksuseks hinnatakse 70–180 m, mis on suurem Kesk–Eestis ning väheneb edela, ida ja lõuna suunas (Rõõmusoks 1983). Settingimuste ja fauna koostise põhjal eraldatakse kahte Ordoviitsiumi paleobasseinis esinevat vööndit: põhjavöönd ja telgvöönd. Põhjavööndis settisid karbonaadid rannikulähedastes, madalaveelistes tingimustes (Viiding 1995). Karbonaatkivimid sisaldavad glaukoniiti, kvartsiterasid ja oiide ning on hallika värvusega. Lõuna–Eestis ehk telgvööndis levivad peamiselt süvavee tingimustes tekkinud savikad lubjakivid ja merglid (Viiding 1995).

Setted, mis pärinevad Siluri ajastust on ladestunud meie aladel peamiselt merelistes, madalaveelistes tingimustes. Lisaks settebasseini rannajoonele muutusid fatsiaalsete vööndite piirid tektooniliste liikumiste tõttu Siluri ajastu vältel mitmeid kordi. Muutusi nii litoloogilises koostises kui ka faunakoosluste seaduspärasustes võib märgata vaadates sette kivimite läbilõiget (Viiding 1995). Terrigeense aine, peamiselt savi, sisaldus olles indikaatoriks basseini sügavusele, näitab ka basseini tsüklilist arengut. Savi miinimumhulkadele (Raikküla, Rootsiküla ja Paadla lade) vastab mere regressioon, maksimumhulkadele (Juuru, Adavere ja Jaani lade) aga transgressioon (Viiding 1995). Siluri ladestu avamus haarab Lõuna-Hiiumaa, Saaremaa, Muhu ja moodustab Mandri–Eesti keskosas Haapsalu ja Pärnu vahele jääva vöötme, mis idas ulatub peaaegu Peipsi järveni. Saaremaal on ladestu paksus maksimaalne, 436 meetrit. Keskmise ladestu paksus on 250–350 meetrit, vähenedes ida ja põhja suunas. (Rõõmusoks 1983). Antud ladestu koostises on valdavalt karbonaatsed kivimid nagu näiteks dolomiidid, lubjakivid ja merglid (Tabel 1).

**Tabel 1.** Siluri ja Ordoviitsiumi ladestute geoloogiline läbilõige (Raukas and Teedumäe 1997 põhjal).

Ladestu	Ladestik	Lade	Indeks	Kivimiline koostis
SILUR	Přidoli	Ohesaare	S <sub>4</sub> oh	Savikas lubjakivi, mergel, dolomiit, domeriit
		Kaugatuma	S <sub>4</sub> kg	Detriitlubjakivi, mergel, savikas lubjakivi
	Ludlow	Kuressaare	S <sub>3</sub> kr	Savikas lubjakivi, mergel, domeriit
		Paadla	S <sub>3</sub> pd	Detriitlubjakivi, biohermlubjakivi, dolomiit, savikas lubjakivi, mergel, domeriit
	Wenlock	Rootsiküla	S <sub>2</sub> rt	Lubjakivi, dolomiit, domeriit
		Jaagarahu	S <sub>2</sub> jg	Detriitlubjakivi, biohermlubjakivi, savikas lubjakivi, mergel, dolomiit
		Jaani	S <sub>2</sub> jn	Savikas lubjakivi, mergel, lubjakas savi, domeriit, savikas dolomiit
	Llandovery	Adavere	S <sub>1</sub> ad	Mergel, domeriit, savi, detriitlubjakivi, savikas lubjakivi, dolomiit
		Raikküla	S <sub>1</sub> rk	Detriitlubjakivi, afaniitlubjakivi, biohermlubjakivi, dolomiit, mergel
		Juuru	S <sub>1</sub> jr	Biohermlubjakivi, detriitlubjakivi, savikas lubjakivi, mergel, domeriit
ORDOVIITSIUM	Ülem-Ordoviitsium	Porkuni	O <sub>3</sub> pr	Detriit- ja purdlubjakivi, biohermne liivlubjakivi, dolomiit, mergel
		Pirgu	O <sub>3</sub> pg	Savikas lubjakivi, mergel, afaniitne lubjakivi
		Vormsi	O <sub>3</sub> vr	Savikas lubjakivi, mergel
		Nabala	O <sub>3</sub> nb	Afaniitne ja savikas lubjakivi
		Rakvere	O <sub>3</sub> rk	Afaniitne ja mikrokristalliline lubjakivi
		Oandu	O <sub>3</sub> on	Savikas lubjakivi, mergel, detriit- ja biohermne lubjakivi
		Keila	O <sub>3</sub> kl	Detriit-, savikas või mikrokristalliline lubjakivi
		Haljala	O <sub>3</sub> hl	Savikas lubjakivi, mergel, detriitlubjakivi
		Kukruse	O <sub>3</sub> kk	Lubjakivi, savikas lubjakivi, kukersiit
	Kesk-Ordoviitsium	Uhaku	O <sub>2</sub> uh	Savikas lubjakivi, mergel kukersiidi vahekihtidega
		Lasnamäe	O <sub>2</sub> ls	Detriitlubjakivi, dolomiidistunud lubjakivi
		Aseri	O <sub>2</sub> as	Ooidlubjakivi, detriitlubjakivi
		Kunda	O <sub>2</sub> kn	Detriitlubjakivi, savikas liivalubjakivi, dolomiidistunud lubjakivi, ooidlubjakivi
		Volhovi	O <sub>2</sub> vl	Glaukoniitlubjakivi, mikrokristalliline lubjakivi, dolomiidistunud lubjakivi
	Alam-Ordoviitsium	Billingeni	O <sub>1</sub> bl	Glaukoniitlubjakivi
		Hunnebergi	O <sub>1</sub> hb	Glaukoniitliivakivi
		Varangu	O <sub>1</sub> vr	Savikas aleuroliit, argilliit
		Pakerordi	O <sub>1</sub> pk	Argilliit, aleuroliit, liivakivi, oobulusliivakivi

## 1.4 Siluri-Ordoviitsiumi veekompleks

Siluri ja Ordoviitsiumi ladestus esinevaid lubjakive ja dolomiite hõlmav Siluri-Ordoviitsiumi (S–O) veekompleks on Mandri–Eestis, Pärnu–Põlva joonest põhja pool ja Lääne–Eesti saartel oluline veevarustuse allikas. Veekompleks on kivimiliselt ühtlane, ent tinglikult jagatakse see Siluri ja Ordoviitsiumi veekompleksiks. Siluri veekompleksis võib Lääne–Eesti mandriosas eristada geoloogilis–hüdrogeoloogilise materjali, vee keemilise koostise ja veetaseme põhjal kaks veekihti: Jaagarahu–Jaani ja Adavere–Raikküla (Savitski jt. 2003). Neid veekihte eraldavad teineteisest Alam–Siluri Jaani ja Adavere lademe halvasti vett juhtivad lubjakivid, savikad dolomiidid ja merglid (Hints *et al.* 2008; Kiipli *et al.* 2008, Somelar *et al.* 2010). Põlevkivikaevanduste piirkonnas Põhja–Eestis eristatakse Ordoviitsiumi veekompleksis nelja veekihti, mida eraldavad vett halvasti juhtivad Oandu, Haljala ja Uhaku veepidemed. Vettandvateks kihtideks on Nabala–Rakvere, Keila–Haljala, Haljala–Kukruse ning Lasnamäe–Kunda veekihid (Perens and Vallner 1997).

Ülemine 30 meetri paksune osa S–O veekompleksist on tugevalt karstunud ning lõhenenud. Karstiõõnsused kujutavad endast valdavalt aluspõhja kihilisuse ja püstitõhede järgi kulgevaid kuni poolemeetrise kõrgusega kanalikesi (Perens and Vallner 1997). Mööda lõhesid ja karstiõõnsustes on vee liikumiskiirus küllalt suur. Õhukese pinnakattega kohtades on suur põhjavee reostumisoht (Perens and Vallner 1997). Põhjavesi liigub Siluri ja Ordoviitsiumi ladestu karbonaatkivimites horisontaalsuunas mööda 1–2 m paksuseid tugevalt lõhestunud vööndeid, mis paiknevad paralleelselt. Neid vööndeid eraldavad 5–10 meetri paksused veepidemed, milles vesi liigub piki vertikaallõhesid (Perens and Vallner 1997; Heinsalu 1995). Veekompleksi kivimite suurim veejuhtivus on Pandivere kõrgustikul ( $500\text{--}2000\text{ m}^2/\text{d}$ ). Filtratsioonimooduli väärtused vähenevad sügavuse suunas, olles ülemise 20 meetri paksuses osas  $10\text{--}50\text{ m/d}$  ja  $50\text{--}100$  meetri sügavusel ainult  $1\text{--}2\text{ m/d}$  (Perens and Vallner 1997; Heinsalu 1995). Sügavuse suurenedes muutub veekompleks veepidemeks.

Põhjavee keemiline koostis on tulenevalt põhjavee kujunemistingimustest väga muutlik. Piirkondades, kus õhukese pinnakatte ja alvarite tõttu toimub intensiivne sademete infiltratsioon, on levinud  $\text{HCO}_3\text{--Ca--Mg}$ - ja  $\text{HCO}_3\text{--Mg--Ca}$ -tüüpi vesi, mille mineraalainete

sisaldus on 0,3–0,5 g/l. Sellised piirkonnad on näiteks Põhja–Eestis Harju ja Viru lavamaadel ning Pandivere kõrgustikul. (Perens *et al.* 2001). Veekompleksi levikuala lääneosas on põhjavee keemilises koostises märgatav nii vertikaalne kui ka horisontaalne vööndilisus. Ranniku erinevates osades tuleneb põhjavee keemilise koostise muutumine difusiooniprotsesside intensiivsuse erinevusest (Perens *et al.* 2001). Mineraalainete sisaldus suureneb märgatavalt lähenedes rannikule, rannikul asendub  $\text{HCO}_3\text{--Ca--Mg}$ -tüüpi vesi  $\text{HCO}_3\text{--SO}_4\text{--Mg--Ca--Na}$ - ja  $\text{HCO}_3\text{--Cl--Na}$ -tüüpi veega (Perens *et al.* 2001). Põhjavee mineraalainete sisaldus ulatub seal 2–3 g/l ning kloriidi kontsentratsioon üle 350 mg/l. Hüdrogeoloogilises läbilõikes võib märgata horisontaalse vöödilisuse kõrval ka vertikaalset vööndilisust. Näiteks  $\text{Na}^+$  ja  $\text{Cl}^-$  sisaldus sügavuse suunas suureneb, mille tagajärjel muutub veetüüp  $\text{HCO}_3\text{--Cl--Na}$ -ks ning mineraalainete sisaldus vees jääb 0,6–1,0 g/l vahele (Boldõreva 1999). Veetüübi muutmine on tingitud ka karbonaatsete kivimite lõhelistuse vähenemisest, mistõttu veevahetus on aeglasem. Pikemat aega ümbriskivimiga kontaktis olles suureneb põhjavees lahustunud ionide sisaldus (Perens and Vallner 1997).

## 1.5 Fluori esinemine ja hüdrokeemia Siluri-Ordoviitsiumi veekompleksis

Põhjavee keemiline koostis on mõjutatud mitmetest teguritest. Vesi olles ümbriskivimiga kauemat aega kontaktis peegeldab veekompleksi geokeemilist iseloomu, kivimi keemilist koostist ning veekompleksi hüdrodünaamilist iseloomu (Indermitte jt. 2009). Sellest tingituna on vees lahustunud keemiliste elementide hulk ja nende vahekorra tulenev vee keemiline tüüp samuti piirkonniti erinev. Põhjavee looduslikust keemilisest koostisest sõltub ka teiste elementide sisaldus vees (Indermitte jt. 2009). Eesti põhjavees esinevad kõrgeimad fluoriidide sisaldused Siluri ja Ordoviitsiumi ladestu kivimite avamusega, kus Siluri-Ordoviitsiumi veekompleks enamasti ainsaks joogiveeallikaks (Karro *et al.* 2009). Looduslik fluori sisaldus Siluri–Ordoviitsiumi veekompleksi põhjavees ulatub 6–7 mg/l, olles valdavalt kõrgem Lääne–Eestis (Karro jt. 2006; Karro and Uppin 2013).

Erinevate hüdroloogiliste uuringute põhjal on teada, et fluoriidide kontsentratsioon põhjavees on olulises sõltuvuses eelkõige põhjavee  $\text{HCO}_3^-$  sisaldusest ning keskkonna pH-st (Lahermo and Backman 2000; Saxena and Ahmed 2003; Karro *et al.* 2006; Pennisi *et al.* 2006). Kõige vähem leostub põhjavette fluoriide pH vahemikus 5,0–6,5 (Adriano 1986). Sellest kõrgemal pH väärtusel toimub fluori- ja hüdroksüülionide vahel ioonvahetus, mis on iseloomulik vilkudele, illiidile, amfiboliitidele ja kloriididele (Englund and Myhrstad 1980) ning viib fluoriidisisalduse kasvule põhjavees (Banks *et al.* 1993). Mida happelisem on keskkond, seda enam leostub vette  $\text{F}^-$  ja  $\text{Al}^{3+}$  ioone ning vees moodustuvad  $[\text{AlF}]^{2+}$  ja  $[\text{AlF}_2]^+$  –kompleksid (Hem 1989; Wenzel and Blum 1992; Haidouti 1995; Neal 1995). Happelises keskkonnas seotakse vesilahusest fluoriide rauaoksiidide (götiit) pinnale (Jinadasa *et al.* 1993).

Fluori puhul on adsorptsioon, mis oluliselt sõltub pH-st, intensiivsem pigem happelises kui aluselises keskkonnas (Saxena and Ahmed 2003). Vastupidine olukord on desorptsiooniga, mis on oluliselt intensiivsem kergelt aluselises põhjavees. Seega, mida suurem on pH väärtus, seda suurem on põhjavee fluoriidide sisaldus. Eesti Siluri–Ordoviitsiumi veekompleksis esineb samuti seaduspärasus, mille kohaselt on kõrgemad fluoriidide sisaldused jälgitavad pH väärtuse 7,6 ja enam juures (Karro and Uppin 2013).

Lisaks pH-le mõjutab fluoriidisisaldust põhjavees  $\text{HCO}_3^-$  kontsentratsioon. Vee keemiline tüüp, mis sõltub põhiliste katioonide ja anioonide suhtelisest vahekorra vee, on sama sügavusega kaevudes varieeruv, selle tõttu on ka fluoriidisisaldus piirkonniti erinev. Siluri-Ordoviitsiumi veekompleksis on kõige enam levinud  $\text{HCO}_3^-$ -Ca-Mg- ja  $\text{HCO}_3^-$ -Mg-Ca-tüüpi veed, milles on kõrge  $\text{Ca}^{2+}$  ja  $\text{Mg}^{2+}$  sisaldus. Samas seostub nende veetüüpidega põhjavee suhteliselt madal fluoriidisisaldus (Karro and Uppin 2012).  $\text{Ca}^{2+}$  leostub vette karbonaatkivimitest, kui seda on piisaval hulgal, reageerib ta  $\text{F}^-$ , moodustades  $\text{CaF}_2$ , mis lahusest välja settib. Sellise reaktsiooni tõttu on  $\text{Ca}^{2+}$  ja  $\text{F}^-$  kontsentratsioonid põhjavees omavahel pöördvõrdelises seoses. Kaltsiumivaesed põhjaveed on üldiselt ka fluori rikkad (Karro and Uppin 2012). Samas  $\text{Na}^+$  suurema kontsentratsiooni korral põhjavees on märgatav ka fluoriidide sisalduse tõus.

$\text{Na}^+$  ja  $\text{Cl}^-$  sisaldus põhjavees suureneb koos sügavuse suurenemisega, samas suureneb ka pH väärtus. Sellest tulenevalt suureneb sügavuse suunas  $\text{Cl}^-$ - $\text{HCO}_3^-$ -Na või  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Cl}^-$ -Na veetüübi esinemise osakaal, mis omakorda loob fluoriidide esinemiseks soodsad geokeemilised tingimused. Seetõttu on kõrgefluoriidisisaldused iseloomulikud peamiselt  $\text{Na}^+$  ja  $\text{Cl}^-$  rikkale  $\text{Cl}^-$ - $\text{HCO}_3^-$ -Na- ja  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Cl}^-$ -Na-tüüpi põhjaveele, mis on valdavaks veetüübiks Lääne-Eestis ning veekompleksi sügavamates osades (Karro and Uppin 2012). Aktiivse veevahetuse võõndis paiknevate madalate puurkaevude fluoriidisisaldus on reeglina nõuetekohane ning kõrgemad kontsentratsioonid esinevad sügavates, lühikese töötava intervalliga savikaid lubjakive ja dolomiite avavates puurkaevudes. Puurkaevu sügavus, peegeldades keemiliste komponentide kontsentratsiooni muutust põhjavees, on üldiselt heaks, kuid mitte piisavaks parameetriks, fluoriidide sisalduse määra prognooside tegemisel. Lisaks puurkaevu sügavusele tuleks arvesse võtta ka kivimilist koostis ning vee keemilist tüüpi ja puurkaevu avatud intervalli ulatust (Karro and Uppin 2013).

## 2. MATERJAL JA METOODIKA

Selgitamaks fluori geoloogilisi allikaid põhjavees viidi läbi laboratoorsed leostuskatsed, kus purustatud kivimiproove leostati destilleeritud vees, lisaks sellele määrati uuritavate kivimite mineraloogiline ja keemiline koostis.

Kokku oli keemiliselt analüüsitud kivimiproove 91, kuid leostuskatsete ja mineraloogiliste analüüside käigus uuriti neist 29 proovi. Antud töö raames analüüsiti autori poolt 9 erinevat kivimiproovi (lubjakivid, dolomiidid, K–bentoniidid, mergel, savi), lisaks neile on töösse kaasatud 20 varasemalt sama meetodika alusel analüüsitud proovi (Karro and Uppin 2013). Kõik analüüsitud kivimid on pärit Siluri ja Ordoviitsiumi lademetest ehk Siluri–Ordoviitsiumi veekompleksi moodustavatest kivimitest. Uuritud kivimiproovide valikul ei lähtunud territoriaalsest aspektist, vaid asjaolust, et katta uuringutega võimalikult lai spekter erinevat tüüpi kivimeid.

Kõigi 91 kivimiproovi kivimite keemiline koostis analüüsiti ACME Analüütilises Laboris Vancouveris Kanadas 2008–2010 aastal. Seal määrati kivimeis esinevad  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Ba, Sr, Cu, Ni, Co, B ja F kontsentratsioonid. Analüüsimiseks kivimipalad purustati, sõeluti (0.074 mm) ning kuivatati  $105^\circ\text{C}$  juures. Keemilise koostise määramiseks kasutati standardset induktiivsidestunud plasma emissioonspektromeetriat (ICP–ES) ja induktiivsidestunud plasma massispektromeetriat (ICP–MS). Fluori kontsentratsioon määrati ioon-selektiivse elektroodi abil.

Kivimiproovide mineraloogiline koostis (kvartsi, kaltsiidi, dolomiidi, apatiidi, K–päevakivi, albiidi, illiidi/illiit-smektiidi, kaoliniidi, kloriidi, püriidi ja biotiidi sisaldus) määrati röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD) abil Tartu Ülikooli geoloogia osakonna laboris.

Leostuskatsed kivimiproovidega teostati TÜ geoloogia osakonna laboris. Tihedalt korgitud koonilised kolbid (500 ml), millesse oli paigutatud 30 g pulbrilist kivimiproovi (osakese suurusega alla 1 mikromeetri) ja 300 ml destilleeritud vett asetati loksutisse (GFL 3005), mis

pöörles toatemperatuuril (20°C) sagedusel 170 pööret minutis järjest 49 ööpäeva. Esimesed proovid leovetest (10 ml) võeti 48 tundi pärast loksumise alustamist. Võetud proovid tsentrifuugiti ning filtreeriti kasutades 45 mikromeetrist filtrit. Proovid säilitati külmikus kuni analüüsimiseni. Järgmised leovete proovid võeti katse algusest loetuna 7, 14 ja 49 päeval ning paigutati samuti külmikusse. Leovete proovivõtmise päevadel mõõdeti ka kõikide leovete pH-d, selleks kasutati pH-meetrit Mettler Toledo Sg8-ASK.

Hiljem analüüsiti külmikus säilitatud leovete proovid peamiste kationide ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ja  $\text{K}^+$ ) ja anioonide ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ja  $\text{HCO}_3^-$ ) suhtes kasutades TÜ geoloogia osakonna ioonkromatograafi (Dionex ICS-1000). Leovete  $\text{HCO}_3^-$  kontsentratsioon määrati Eesti Keskkonnauuringute Keskuse Tartu filiaali laboris potentsiomeetriliselt.

Ioonkromatograafi töö korrektsuse kontrolliks ja mõõtmistäpsuse määramiseks analüüsiti kordusproove valitud proovidest ning testiti aparatuuri milli-Q ehk ülipuhta vee proovi abil. Laboratoorsete tööde käigus kogunenud leovete ning kivimite keemilise koostise andmestikku kasutati hüdrokeemiliste interpretatsioonide teostamisel ning programmis AquaChem vee keemiliste tüüpide arvutamisel ja graafilisel kujutamisel.

### 3. TULEMUSED JA ARUTELU

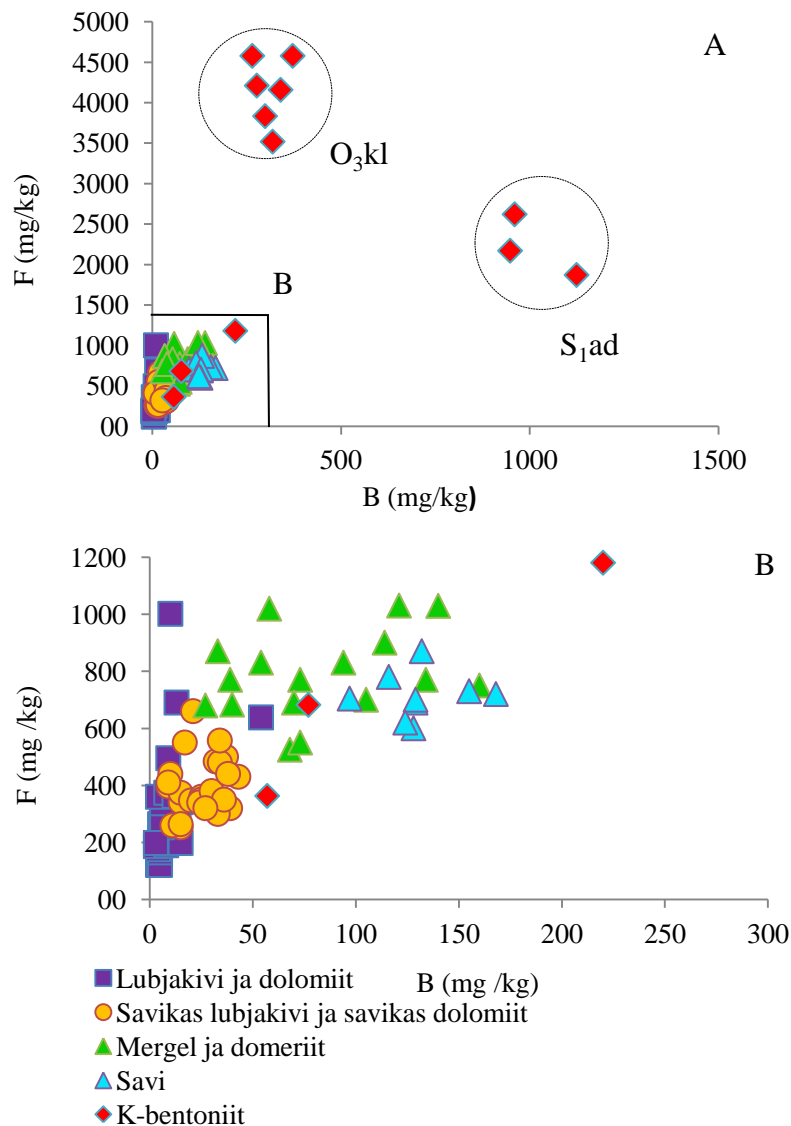
Siluri–Ordoviitsiumi veekompleksi moodustavad erinevat tüüpi kivimid (lubjakivid, merglid, dolomiidid, savikad lubjakivid, savikad dolomiidid, savid ja K–bentoniitide vahekihid). Kivimiproovides määratud fluori ja boori sisaldused erinevate kivimitüüpide lõikes on esitatud Tabelis 2.

**Tabel 2.** Siluri–Ordoviitsiumi veekompleksi moodustavate kivimite boori ja fluori sisaldused (Uppin and Karro 2012 põhjal) n – kivimiproovide arv.

Kivimitüüp	n	Boor (mg/kg)				Fluor (mg/kg)			
		keskm.	mediaan	min	max	keskm.	mediaan	min	max
Lubjakivi	18	8.9	5.0	3.0	54.0	261.8	205.0	70.0	690.0
Dolomiit	10	10.5	8.5	3.0	32.0	377.3	308.0	187.0	1001.0
Savikas lubjakivi	17	22.8	24.0	3.0	43.0	356.4	350.0	187.0	500.0
Savikas dolomiit	8	24.6	24.0	9.0	38.0	443.9	425.0	264.0	660.0
Mergel	12	89.0	73.0	33.0	160.0	771.3	760.0	525.0	1029.0
Domeriit	5	67.0	54.0	27.0	121.0	828.0	830.0	680.0	1030.0
Savi	9	130.8	129.0	97.0	168.0	712.7	704.0	600.0	870.0
K–bentoniit	12	438.1	309.0	57.0	1124.0	2813.4	3069.0	363.0	4578.0

Esitatud andmetest järeldub, et eri kivimitüüpides kogukivimi fluori ja boori sisaldused varieeruvad laiades piirides olles kõrgemad savikamates lubjakivides ja dolomiitides, vastavalt 356,4–443,9 mg/kg ja 22,8–24,6 mg/kg, madalamad lubjakivides ja dolomiitides, vastavalt 261,8–377,3 mg/kg ja 8,9–10,5 mg/kg, merglites ja domeriitides 771,3–828,0 mg/kg ja 67,0–89,0 mg/kg. Kõige kõrgemad fluori ja boori sisaldused esinesid K–bentoniitide puhul, vastavalt 2813,4 mg/kg ja 438,1 mg/kg.

Kivimite boori ja fluori sisalduste vahel eksisteerib selge seos. Kivimeis, mis on fluoririkkad on ka kõrgem boori sisaldus (Joonis 1). Lisaks sellele on näha seos kivimite savikuse ning mõlema elemendi kontsentratsiooni vahel – mida savikam on kivim, seda enam leidub seal fluori ja boori.



**Joonis 1.** Siluri ja Ordoviitsiumi ladestu kivimite fluori- ja boorisalduse vahelised seosed. Joonise A osal on kajastatud kõigis 91 kivimiproovi analüütilised tulemused, B osa illustreerib detailsemalt madalamaid kontsentratsioone.

Jooniselt on näha, et kõige vähem sisaldavad fluori ja boori lubjakivid ja dolomiidid ning kõige enam K–bentoniidid. Joonise A osal on ringiga ümbritsetud kaks gruppi K–bentoniitide proovide tulemusi. Need K–bentoniitide väljad (O<sub>3</sub> Keila lade ja S<sub>1</sub> Adavere lade) eristuvad selgelt ülejäänutest uuritud elementide kõrgete sisalduste poolest. Kuigi mõlemal juhul on tegemist K–bentoniitidega, erinevad need teineteisest keemilise koostise poolest. Ordoviitsiumi ladestu Keila lademe K-bentoniitides on väga kõrged fluori sisaldused, ulatudes kuni 4578 mg/kg, samas on seal boori sisaldus madalam jäädes 200–300 mg/kg.

Siluri ladestu Adavere lademe K–bentoniitide proovides on seevastu kõrge boori sisaldus, ulatudes kuni 1124 mg/kg, kuid fluori sisaldus jääb seal 1100–2600 mg/kg vahele, olles märkimisväärselt madalam kui Ordoviitsiumi ladestu proovides. Ilmselt ei ole selline seaduspära üldlevinud, sest varasemad uuringud (Karro *et al.* 2006) on näidanud, et kõrged F väärtused (2800–4000 mg/kg) esinevad ka Adavere bentoniitides (Paatsalu, Varbla puuraugud).

Fluori sisaldus kivimis sõltub eelkõige fluori sisaldavate mineraalide hulgast. Erinevate uuringute tulemusena on täheldatud, et fluori sisaldavad mineraalid nagu fluoriit, biotiit, apatiit, amfiboliit ja savimineraalid on põhilised fluori allikad nii kivimis kui ka nende kivimitega kontaktis olevas põhjavees (Hem 1989; Kundu *et al.* 2001, Saxena and Ahmed 2003; Sujatha 2003). Fluoriidisisaldus põhjavees sõltub omakorda mitmetest teguritest, nagu näiteks veekompleksi moodustavate kivimite keemiline ja mineraloogiline koostis, põhjavee keemiline koostis, pH, temperatuur ja kivimi ning vee omavaheline kokkupuute aeg (Karro and Uppin 2013). Kõiki neid faktoreid tuleb arvestada, kui selgitada põhjavee keemilise koostise kujunemist, sealhulgas kõrgete fluoriidisisalduste põhjuseid. Seega, looduslikes tingimustes on väga palju erinevaid muutujaid, mis toimivad samaaegselt, kuid piirkonniti erinevalt ning mõjutavad fluoriidide leostumist kivimitest põhjavette. Selleks, et looduslikke protsesse mõista, oleks vaja luua lihtsustatud keskkond. Üheks põhjavee keemilise koostise kujunemise uurimise vahendiks on laborikatsed, mille raames luuakse muutumatud ja universaalsed keskkonnatingimused. Selliselt on võimalik näiteks uurida keemilisi protsesse (leostumine, väljasettimine) tingimustes, kus keskkonna temperatuur ja rõhk on püsivad või algne vesilahus on kõigi katsete puhul samasuguse koostisega (näiteks destilleeritud vesi). Selliselt katseid teostades on võimalik võrrelda eri kivimitüüpidest leostuvate keemiliste elementide hulkasid. Väärtuslikku lisainformatsiooni vee keemilise koostise kujunemise selgitamisel annavad ka lähtekivimite keemilise ja mineraloogilise koostise uuringu tulemused.

Tabelis 3 on ära toodud käesoleva bakalaureusetöö käigus uuritud 29 kivimiproovi mineraloogiline koostis ning tabelis 4 on näidatud eri tüüpi kivimite fluori ja boori sisaldus ning nende kivimite leostuskatsete tulemused. Neist 29 vaid 16 teostati 49. päevane leostuskatse Laboratoorsete uuringute tulemuste põhjal võib väita, et eksisteerivad seosed kivimite mineraloogilise koostise, kivimite keemilise koostise ning nendest kivimitest vette leostunud fluoriidide hulga vahel.

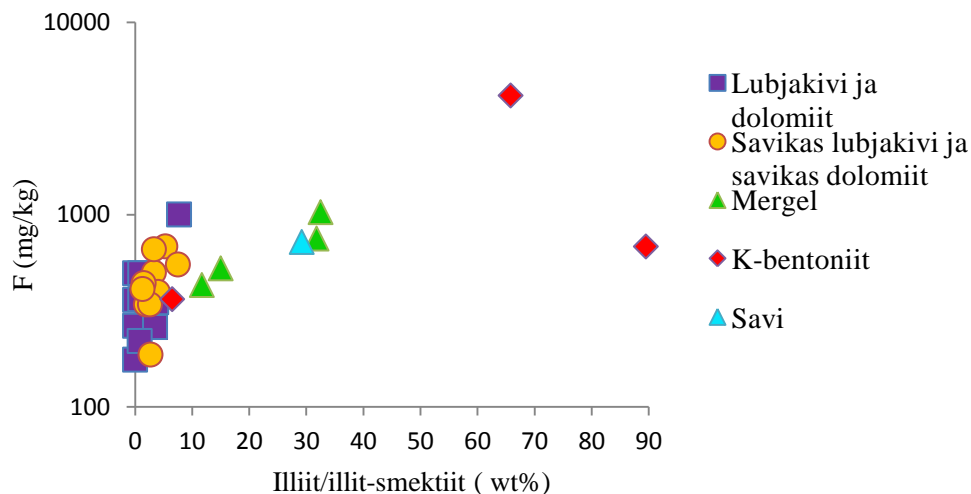
**Tabel 3.** Kivimiproovide mineraloogiline koostis (wt %). (sl– savikas lubjakivi, sd– savikas dolomiit)

Jrk nr	No	Kivimi-tüüp	Kaltsiit	Dolomiit	Kvarts	K-päevaki vi	Albiit	Illit/illit-smektiit	Kloriit	Apatiit	Püriit
1	1	lubjakivi	94,1	1,8	1,8	2,3		0,0			
2	95	lubjakivi	95,4	1,9	1,5	1,1		0,0			
3	24	lubjakivi	99,3	0,1	0,7			0,0			
4	5	dolomiit	1,0	83,5	1,6	2,4	0,6	7,7		3,2	
5	20	dolomiit		95,9	1,3	2,0	0,8	0,0			
6	3	dolomiit	37,9	54,2	2,6	2,4		1,3	1,2		0,4
7	12	dolomiit		90,8	3,5	3,4	0,8	0,8			0,7
8	21	dolomiit		96,8	1,1	0,5		0,9			
9	28	dolomiit		85,9	6,6	1,9	1,2	2,7			
10	23	dolomiit		91,6	3,6	3,0	0,5	0,9			
11	96	sl	85,1	5,4	2,7	1,3	1,3	3,5			0,8
12	48	sl	59,2	19,4	9,2	4,3		5,3	2,3		
13	80	sl	86,5	2,3	4,3	1,7		3,3		0,8	1,2
14	2	sl	81,0	3,9	4,5	3,7		4,0	1,5		1,4
15	4	sl	80,4	6,5	6,0	2,7		1,9		1,2	0,8
16	7	sl	53,7	26,5	11,4	4,0	0,9	1,5			
17	31	sl	84,9	4,0	2,1	2,3	1,0	2,6		1,2	0,8
18	37	sd	48,3	41,1	5,9	3,1		1,3			0,2
19	6	sd	1,2	83,8	5,6	2,4	1,1	3,3	2,1		
20	22	sd	29,3	51,6	3,8	2,2	1,9	7,5	2,2		1,2
21	69	sd		90,0	3,0	1,4		3,7	1,3		
22	51	mergel	2,5	13,7	34,2	4,3		31,8	8,4		5,0
23	75	mergel	68,9	5,8	8,1	2,1		11,7	1,9	1,1	
24	46	mergel	38,7	8,6	31,1	4,0		15,0	1,8		0,9
25	47	mergel	17,0	14,4	18,6	6,9	1,2	32,5	8,3		1,0
26	25	K-bentoniit			1,2	91,5		6,5	0,8		
27	30	K-bentoniit			2,7	7,9		89,5			
28	43	K-bentoniit			1,0	33,1		65,8			
29	60	savi		5,3	25,5	26,9		29,2	13,1		

**Tabel 4.** Kivimite boori- ja fluori sisaldus ning laborikatsete käigus vette leostunud fluori kontsentratsioonid.

Jrk nr	No	Kivimitüüp	Kivimiproovid (mg/kg)		Leovee F-sisaldus (mg/l)			
			B	F	2 päeva	7 päeva	14 päeva	49 päeva
1	1	lubjakivi	5	264	0,10	0,12	0,09	0,14
2	95	lubjakivi	4	360	0,45	0,59	0,62	1,56
3	24	lubjakivi	11	260	0,43			
4	5	dolomiit	4	176	0,10			
5	20	dolomiit	10	1001	0,21	0,26	0,19	0,32
6	3	dolomiit	9	495	0,12	0,14	0,16	0,27
7	12	dolomiit	8	374	0,16	0,20	0,17	0,21
8	21	dolomiit	7	220	0,08	0,10	0,09	0,09
9	28	Dolomiit	9	495	0,16			
10	23	Dolomiit	12	363	0,38			
11	96	savikas lubjakivi	36	350	0,17			
12	48	savikas lubjakivi	40	683	0,52	0,57	0,57	0,60
13	80	savikas lubjakivi	37	500	0,38	0,43	0,42	0,45
14	2	savikas lubjakivi	9	396	0,34	0,44	0,48	0,51
15	4	savikas lubjakivi	15	341	0,18	0,20	0,21	0,24
16	7	savikas lubjakivi	10	440	0,35			
17	31	savikas lubjakivi	15	341	0,22			
18	37	savikas dolomiit	9	410	0,11	0,15	0,19	0,26
19	6	savikas dolomiit	21	660	0,27			
20	22	savikas dolomiit	17	550	0,38			
21	69	savikas dolomiit	3	187	0,26			
22	51	Mergel	160	750	0,51	0,02	0,37	0,51
23	75	Mergel	43	430	0,60			
24	46	Mergel	68	525	0,45			
25	47	Mergel	140	1029	0,85			
26	25	K-bentoniit	57	363	0,20	0,16	0,13	0,26
27	30	K-bentoniit	77	682	1,39	1,28	1,27	2,56
28	43	K-bentoniit	340	4158	2,30	1,73	1,55	2,70
29	60	savi	168	720	1,06	1,02	0,86	1,44

Joonis 2 demonstreerib kogukivi fluorisisalduse ja savimineraalide illiit/illiit–smektiidi sisalduse suhted. Graafikult (Joonis 2) ja Tabelist 3 on näha, et dolomiitides ja lubjakivides on illiit/illiit–smektiiti vähem kuni 7,7% ning mitmetes kivimiproovides nimetatud mineraalid puuduvad. Savikate dolomiitide ja lubjakivide puhul on savimineraalide sisaldus juba kõrgem, ulatudes 1,3–7,5%, merglite puhul aga on illiidi/illiit-smektiidi sisaldus veelgi kõrgem (11–32%). Kõige kõrgem on illiit/illiit–smektiidi ehk savimineraalide sisaldus savis ja K–bentoniitides, ulatudes vastavalt 29,2% ja 90% määratud mineraalide hulgast. Samas näitavad mineraloogiliste määrangute tulemused (Tabel 3), et kõrge savimineraalide hulga korral on karbonaatsete mineraalide nagu kaltsiit ja dolomiit sisaldus kivimis madal.

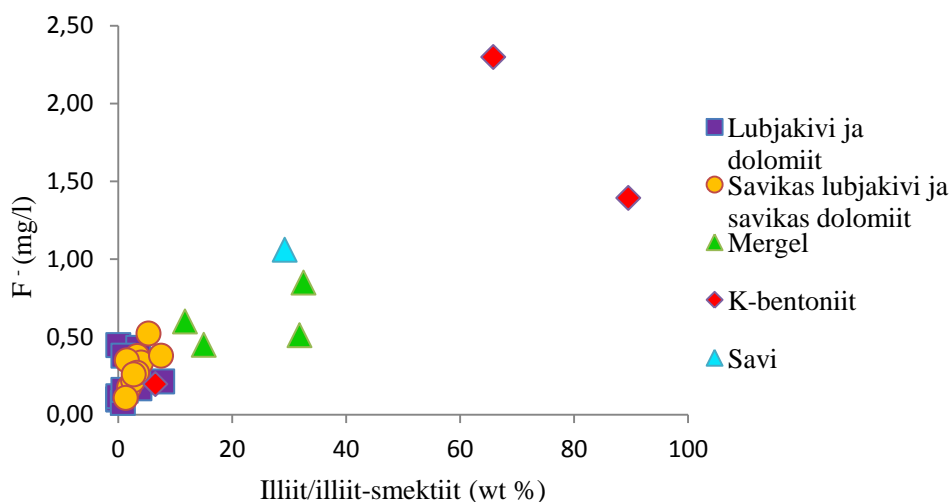


**Joonis 2.** Kivimite illiit/ illiit–smektiidi sisalduse ja kogukivimi F kontsentratsiooni vaheline seos

Analüütiliste tulemuste võrdlus näitab, et mida kõrgem on kivimis savimineraalide sisalduse protsent, seda suurem on ka kogukivimi fluorisisaldus. Seega võib öelda, et savimineraalide hulga ja kivimi fluori sisalduse vahel esineb positiivne korrelatsioon (Joonis 2).

Jooniselt 3 on näha, et savimineraalide sisalduse kasvuga suureneb ka vette leostunud fluoriidide hulk. Näiteks kõrge kaltsiidi ja dolomiidi sisaldusega, kuid väikse või nullilähedase illiit/illiit–smektiidi sisaldusega lubjakivi ja dolomiidi puhul oli pärast 2 ööpäeva leostunud fluoriidide hulk madalaim, jäädes 0,1–0,48 mg/l vahele. Savikates lubjakivides ja dolomiitides, milles on ka kõrgem savimineraalide sisaldus jäi väljaleostunud fluoriidide hulk vahemikku 0,2–0,5 mg/l. Merglitest leostus 2 ööpäeva jooksul kuni 0,85 mg/l

F<sup>-</sup> ning savist 1,06 mg/l. Kõige rohkem F<sup>-</sup> leostus K–bentoniitides, kus fluoriidisisaldus leovees pärast 2 ööpäeva pikkust katset ulatus 2,3 mg/l. Võrreldes omavahel joonistel 2 ja 3 esitatud tulemusi ning tabelites 3 ja 4 esitatud andmeid, selgub, et leostunud fluoriidide sisaldused on positiivses korrelatsioonis nii kivimites sisalduva savimineraalide kui kogukivimi fluori hulgaga.

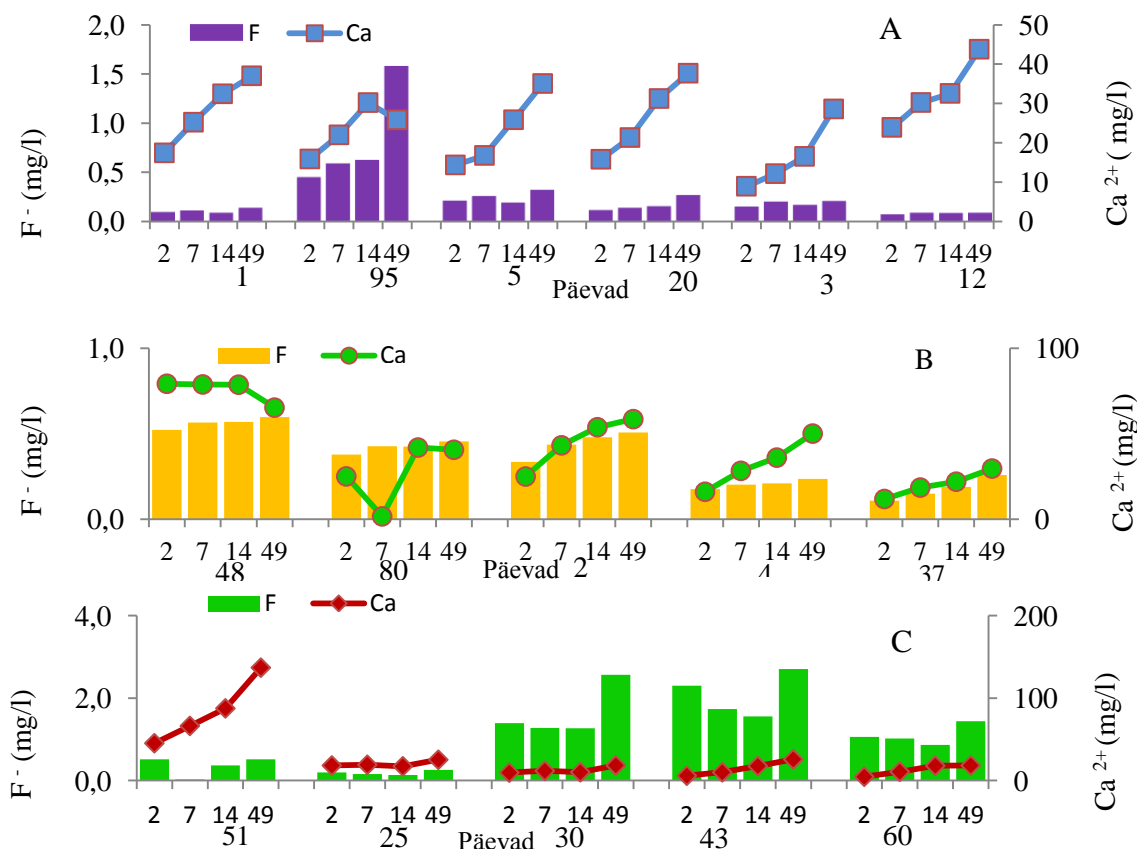


**Joonis 3.** Kivimite illiid/illiid–smektiidi sisalduse ja kivimitest kahe ööpäeva jooksul leostunud fluoriidide kontsentratsiooni vaheline seos.

Varasemate hüdrokeemiliste uuringute (Saxena and Ahmed 2003; Sujatha 2003; Pennisi *et al.* 2006) tulemused on näidanud, et kõrgemad fluori määrad kivimites ja hiljem leovees on seotud savimineraalide esinemisega. Seega ühtivad käesoleva töö tulemused mujal maailmas teostatud uuringute järeldustega. Samas ei ole kõik tulemused üheselt tõlgendatavad. Töö raames tehtud katsete ja analüüside käigus ilmnis ka erandeid. Näiteks ühes dolomiidi proovis (proov 5) oli kogukivimi fluorisisaldus võrreldes teiste vähesavikate karbonaatkivimite proovidega suhteliselt kõrge – 1001 mg/kg (Tabel 4). Samas ei väljendu see kõrge fluoriidisisaldus leovee keemilises koostises, sest kivimist leostus 2 ööpäeva jooksul välja vaid 0,21 mg/l fluoriidi. Põhjuseks võib tuua selle, et ilmselt on oluline osa dolomiidis esinevast fluorist seotud apatiidiga (3,2 wt%), millele viitab ka kivimiproovi kõrge P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,65%) sisaldus (Tabel 3, Lisa 1). Apatiidi puhul on tegemist leostumisele vastupidava fluorisisaldava mineraaliga, mille kõrge sisaldus kivimist tõstab selle üldist fluorisisaldust, kuid apatiidiga seotud fluor ei vabane kergesti leovette. Seevastu savimineraalidega on fluor

seotud peamiselt nende pinnale adsorbeeritud kujul, mistõttu savimineraali ja vesilahuse kontaktil toimub ioonvahetus ( $F^-$  asendub  $OH^-$ ) ning vesi rikastub fluoriididest.

Varemalt tehtud uuringud on näidanud, et leostusaja pikenedes üldjuhul vesilahuste fluoriidisisaldus suureneb (Chae *et al.* 2007; Uppin and Karro 2013). Samas on täheldatud ka teiste keemiliste elementide, nagu näiteks kaltsiumi ( $Ca^{2+}$ ) kontsentratsiooni kasv leostusaja pikenedes. Joonisel 4 on esitatud 3 graafikuna  $F^-$  ja  $Ca^{2+}$  kontsentratsioonide muutused leostuskatsete käigus. Joonisel on kivimid jagatud 3 gruppi nende tüübi ja savikuse alusel. Esimese grupi moodustavad lubjakivid ja dolomiidid (Joonise 4 A osa), teise grupi savikad lubjakivid ja savikad dolomiidid (B), kolmanda grupi mergel, savid ja K-bentoniidid (C). Graafikutele on ära toodud leovete  $F^-$  ja  $Ca^{2+}$  sisaldused leostuskatsete 2, 7, 14 ja 49 ööpäeva möödudes.



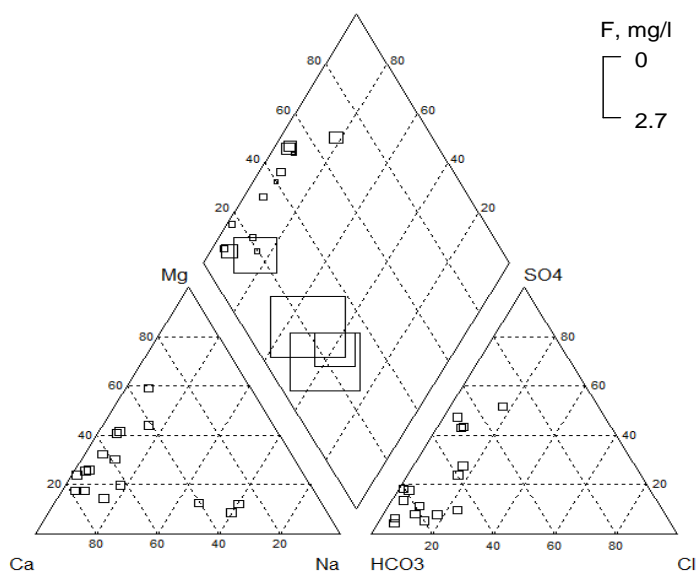
**Joonis 4.** Laborikatsete käigus vette leostunud  $F^-$  ja  $Ca^{2+}$  kontsentratsioonid määratuna katse 2, 7, 14 ja 49 ööpäeva möödudes. Graafikutele märgitud proovide numeratsioon on vastavuses Tabelites 3 ja 4 esitatuga. A – lubjakivi ja dolomiit, B – savikas lubjakivi ja savikas dolomiit, C – mergel, savi, K-bentoniit.

Üldjoontes tõusis kõikidel uuritud kivimiproovide puhul leostunud fluoriidisisaldus leostusprotsessi pikenedes 49 ööpäevani (Joonis 4). Lubjakivides ja dolomiitides tõusis fluoriidisisaldus keskmiselt 0,25 mg/l, kuid nii kõrge väärtuse põhjustab üks erandlik lubjakivi proov, millest 49. päeval leostus välja 1,56 mg/l fluoriide. Savikate lubjakivide ja dolomiitide puhul oli fluoriidide keskmine kontsentratsiooni tõus 0,11 mg/l. Kõige savikatemate kivimite ehk savi, mergli ja K–bentoniidi grupis tõusis F<sup>-</sup> sisaldus 47. päeva jooksul keskmiselt 0,40 mg/l võrra, seega kõige enam. Kui analüüsida leostunud fluoriidide hulka kogu leostuskatse lõikes, on selgelt täheldatav, et fluoriidide kontsentratsioonid tõusid esimese kahe ööpäeva jooksul tunduvalt enam kui ajavahemikus 2 kuni 49 päeva. Esimesel kahel päeval ulatusid fluoriidide kontsentratsioonid lubjakivide ja dolomiitide leovees kuni 0,2 mg/l, samas 49 päeval ulatus vastav näit 0,3 mg/l. Savikate lubjakivide ja savikate dolomiitide puhul oli 2 päeva järgselt leostunud fluoriidide kontsentratsioon kuni 0,5 mg/l ning 49 päeva möödudes tõusnud kuni 0,6 mg/l. K–bentoniitides olid samad arvud vastavalt 1,0–2,3 mg/l ja 1,4–2,7 mg/l. Seega viitavad tulemused, et enamike uuritud proovide puhul toimus kõige intensiivsem fluoriidi leostumise protsess katse esimeste päevade jooksul. Joonisel 4 on näha ka katsete käigus toimunud kaltsiumisisalduse tõusud. Loevete Ca<sup>2+</sup> sisaldused erinevad samuti kivimitüüpide lõikes, olles kõige kõrgemad savikate lubjakivide ja savikate dolomiitide puhul ning madalaimad K–bentoniitide korral, mõninga erandiga. Ca<sup>2+</sup> kontsentratsioon lubjakivide ja dolomiitide leovees ulatus keskmiselt 25 mg/l, savikates lubjakivide ja dolomiitide puhul 40,20 mg/l ning savide, merglite 51,97 mg/l, K–bentoniitide leovees 13,35 mg/l.

Tulemuste põhjal võib väita, et F<sup>-</sup> ja Ca<sup>2+</sup> kontsentratsioonide vahel esineb võrdeline seos, et mida enam leostub vette Ca<sup>2+</sup>, seda rohkem leostub lahusesse ka F<sup>-</sup>, kuid arvatavasti mingi hetkel, on Ca<sup>2+</sup> lahuses nii palju, et ta seob leovees oleva F<sup>-</sup> endaga ja sadestab selle kaltsiumfluoriidina (CaF<sub>2</sub>) välja. Siluri–Ordoviitsiumi veekompleksi hüdrokeemiline uuring (Karro and Uppin 2013) on näidanud, et looduslikus põhjavees esineb nimetatud ionide sisalduste vahel pöördvõrdeline sõltuvus ehk põhjavee kõrge Ca<sup>2+</sup> sisalduse korral ei tõuse CaF<sub>2</sub> väljasettimisprotsessi tõttu fluoriidisisaldus kõrgeks. Nimetatud hüdrokeemilise seose näiteks võib olla ka üks leostuskatsete tulemustes esinev erand. Nimelt eristub teistest lubjakivi proovinumbri 95, mille puhul on täheldatav leostunud fluoriidide sisalduse järsk tõus katse 49 päeval, millega on kaasnenud Ca<sup>2+</sup> sisalduse langus (Joonis 4A). Lisaks on

graafikutelt näha, et mõne proovi puhul toimub fluoriidide sisalduse langus katse 7 ja 14 päeval. Sellistele muutustele on keeruline ühest hüdrokeemilist seletust anda ning neil puhkudel võib olla tegemist ka analüütiliste vigadega. Näiteks ei ole reaalne merglist (proov nr 51) leostunud väga madal fluori kontsentratsioon 7 päeval (Joonis 4C).

Põhjavee keemilise tüübi määramiseks ning põhikatioonide ja –anioonide sisalduste suhtelise vahekorra analüüsimiseks ja illustreerimiseks kasutatakse hüdrogeoloogias sageli Piperi diagrammi. Joonisel 5 on kujutatud antud töö raames analüüsitud leovete põhikatioonide ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) ja põhianioonide ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) sisalduse põhjal koostatud Piperi diagramm, millele on kantud 16 kivimiproovi leovete keemiline koostis katse 49. päeval. Diagrammi koostamisel kasutatud andmestik on esitatud Lisas 1. Leovete üldise keemilise koostise taustal kajastab joonis proovide fluoriidide sisaldusi.



**Joonis 5.** Piperi diagramm, mis kujutab leovete keemilist koostist pärast 49 ööpäeva pikkust leostuskatset. Vee keemilise koostise taustal on näidatud leovee proovide fluoriidide sisaldus.

Jooniselt on selgelt näha, et pikaajalise leostumise tulemusena on kujunenud valdavalt  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$  tüüpi vesilahus, mis karbonaatkivimite puhul kujunenud leovete kõrge  $\text{Ca}^{2+}$  sisalduse tõttu takistab kõrgete  $\text{F}^-$  sisalduste tekkimist. Kõrgeimad  $\text{F}^-$  sisaldused seonduvad K–bentoniitide ja saviga, mis antud diagrammil on kujutatud suurema diameetriga tingmärkidena. Savide ja K–bentoniitide leovete keemiliseks tüübiks on juba  $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$

ehk  $\text{Ca}^{2+}$  osakaal vesilahuses on madalam ja  $\text{Na}^+$  sisalduse oma kõrgem ning seega saab  $\text{F}^-$  sisaldus vees tõusta. Joonisel 5 kujutatud graafikult on lisaks näha, et savide ja K–bentoniitide puhul on leostunud kaltsiumi sisaldused madalamad võrreldes karbonaatkivimitega. Viimane aga on seletatav sellega, et K–bentoniitides ja savides on võimalike Ca allikate (mineraalid kaltsiit ja dolomiit) sisaldus väike või olematu (Tabel 3). Samas on K–bentoniidid fluoririkkad (Tabel 3) ning seega põhjustavad leostumise tulemusena vesilahuse kõrgema fluoriidide sisalduse. Kuigi antud töö raames teostatud katsete käigus tekkisid valdavalt Ca ja  $\text{HCO}_3^-$  rikkad veed, peegeldavad katsete tulemused seaduspära, mis eksisteerib loodusliku põhjavee puhul – seos vee keemilise tüübi ja põhjavees esineva fluoriidisisalduse vahel (Queste *et al.* 2001; Gemici and Tarcan 2002; Karro and Uppin 2013).

Varasematest uuringutest on teada, et fluoriidide sisaldus põhjavees sõltub mitmetest teguritest: põhjavee looduslik keemiline koostis, veekompleksi moodustavate kivimite keemiline ja mineraloogiline koostis ning põhjavee lasumissügavus ja kivimite hüdraulilised omadused. Viimastest teguritest tuleneb omakorda vee ja kivimi omavaheline kontaktaeg ehk võimalik aeg põhjavee keemilist koostist kujundavate keemiliste reaktsioonide kulgemiseks. Käesoleva töö tulemused näitavad, et kivimite savikus, mis kajastab kivimite mineraloogilist koostist (savimineraalide esinemise määra), on väga oluline tegur nii kivimi fluorisisalduse seisukohalt kui ka temaga kontaktis oleva vee koostise kujunemisel.

Kõige vähem fluori sisaldub lubjakivis ja dolomiidis, kuna seal on savimineraalide massiprotsent väga väike. Savikates lubjakivides ja savikates dolomiitides on fluorisisaldus juba suurem, kuna seal on ka savimineraalide osakaal kõrge, ulatudes kuni 7%. Merglites ja savides on illiit/illiit–smektiidi sisaldus kuni 30%. Kõige kõrgem kogukivimi fluorisisaldus esineb K–bentoniidis, kus savimineraalide hulk ulatub 90%.

Käesoleva ja eelnevate uuringute põhjal võib öelda, et savimineraalide sisaldus mõjutab oluliselt fluorisisaldust kivimis, mis omakorda määrab ära  $\text{F}^-$  leostumise määra põhjavette. Samas tuleb tõdeda, et K–bentoniidid esinevad vaid õhukeste vahekihtidena Siluri ja Ordoviitsiumi ladestu karbonaatkivimite vahel ja on võrreldes lubjakivide ja dolomiitidega mahult väikesed. Kuigi käesoleva töö tulemused näitasid, et K–bentoniitidest leostub kõige enam fluori, on Siluri–Ordoviitsiumi veekompleksi peamiseks kõrge  $\text{F}^-$  sisalduse põhjuseks suurema tõenäosusega mahult ulatuslikumad savikad karbonaatkivimid.

## KOKKUVÕTE

Põhjavesi on enamuse Eesti linnade ja muude asulate joogiveeallikaks. Sellest tulenevalt on oluline vee hüdrokeemiline koostis ja selle mõju tervisele. Varasemalt tehtud teadusuuringud on näidanud, et fluori kui toksilise elemendi sisaldus vees on oluline, kuna see mõjutab otseselt inimeste tervist. Fluori optimaalne sisaldus vees on 0,8–1,5 mg/l. Fluori defitsiidi (alla 0,5 mg/l) korral joogivees on inimestel soodustatud hambakaariese teke ja areng. Samas kui fluori liigse sisalduse (üle 1,5 mg/l) korral on oht hambafluuroosi ehk hambaemaili kahjustuste teke. Fluori veelgi suurema sisalduse (üle 4 mg/l) korral joogivees on oht luude ja liigeste haigusteks, eelkõige skeletifluuroosi tekkeks.

Fluorisisaldus põhjavees sõltub eelkõige kivimite keemilisest koostisest, kivimi ja vee kokkupuute ajast ning vee keemilisest koostisest. Sellest tulenevalt oli bakalaureusetöö eesmärgiks selgitada Siluri–Ordoviitsiumi veekompleksi moodustavate kivimite keemiline ja mineraloogiline koostis ning nendest kivimitest vette leostuva fluori määr. Kõik antud töö käigus analüüsitud 91 kivimiproovi (lubjakivid, merglid, dolomiidid, K–bentoniidid) olid pärit Siluri ja Ordoviitsiumi ladametest. Nendest 29 proovist tehtud mineraloogiliste määrangute ning leostuskatsete tulemusena selgus, et oluline põhjavee fluorisisaldust määravaks teguriks on kivimi savikus ning põhjavee põhikatioonide ja –anioonide suhtvahekord.

Fluoriidide geoloogilised allikad põhjavees on peamiselt erinevat tüüp kivimid nagu lubjakivid, dolomiidid, merglid, domeriidid, savid ja K–bentoniidid. Vähem savikamates kivimites nagu lubjakivid ja dolomiidid, milles savimineraalide (illiidi/illiit–smektiidi) protsent oli väiksem, oli ka kogukivimi fluori sisaldus madalam, jäädes keskmiselt 261,8–377,3 mg/kg ning laboratoorsete katsete käigus leostus sealt välja ka vähem fluoriide keskmiselt 0,1–0,48 mg/l vahele. Savikuse suurenedes, näiteks savikate lubjakivide ja dolomiitide ning merglite ja domeriitide puhul oli savimineraalide hulk kivimis juba suurem, mis omakorda tingis suurem kogukivimi fluorisisalduse, savikate lubjakivide ja savikate dolomiitide puhul 365,4–443,9 mg/kg vahel, merglite ja domeriitide puhul 771,3–828 mg/kg

vahel, ja fluoriidide kõrgema kontsentratsiooni leovees, savikate lubjakivide ja savikate dolomiitide puhul 0,2–0,5 mg/l vahel ning merglite ja domeriitide puhul 0,85 mg/l. Kõige kõrgem fluorisaldus oli K–bentoniitides, kogukivimis keskmiselt 2813,4 mg/kg, millest leostus ka kõige enam fluoriidide, keskmiselt 2,3 mg/l. Seega võib öelda, et savikus ehk siis savimineraalide hulk kivimis on määravaks ka fluori sisaldusele kivimis ning fluoriidide väljaleostumise määrale.

Teine oluline fluoriidide sisalduse mõjutaja põhjavees on põhikatioonide ja –anioonide sisaldus. Eestis on Siluri–Ordoviitsiumi veekompleksi põhiliseks keemiliseks tüübiks  $\text{HCO}_3\text{–Ca–Mg–}$  ja  $\text{HCO}_3\text{–Mg–Ca–}$  tüüp, milles on kõrge  $\text{Ca}^{2+}$  ning  $\text{Mg}^{2+}$  sisaldus. Samas, sügavuse suurenedes muutub veetüüp  $\text{HCO}_3\text{–Na–Cl–}$  ja  $\text{HCO}_3\text{–Cl–Na–}$  tüübiks. Viimases veetüübis on kõrge  $\text{Na}^+$  ja  $\text{Cl}^-$  sisaldus. Kõrgemad fluoriidide sisaldused põhjavees on seotud madalamates  $\text{Ca}^{2+}$  määradega ehk pigem  $\text{HCO}_3\text{–Cl–Na}$  veetüübiga.  $\text{Ca}^{2+}$  ja  $\text{F}^-$  vahel põhjavees esineb pöördvõrdeline seos. Antud töö raames analüüsitud leostuskatsete tulemused kinnitavad seda hüdrokeemilist seaduspära.

Põhjalikud uuringud põhjavee fluorisalduse geoloogiliste ja hüdrokeemiliste seoste kohta on olulised, kuna fluor võib liiges koguses mõjutada kahjulikult inimeste tervist ning selle sisaldus joogivees peaks olema optimaalne. Lisaks annavad geokeemiliste uuringute tulemused infot, mis aitab teha otsuseid puuraukude projekteerimisel ning nende asukoha ja sügavuse üle otsustamisel. Madala savikusega karbonaatkivimitesse puuritud kaevud annavad suure tõenäosusega optimaalse fluorisaldusega vett, see aitab vältida liigseid kulutusi hilisemalt veepuhastusseadmetele.

## SUMMARY

### **Geological sources of fluoride in Silurian– Ordovician aquifer system**

Kristi Seevri

Groundwater is the drinking water source for most of Estonia's towns and settlements. Because of that chemical composition of groundwater and its impacts to human health are important issues. One of the most toxic elements in groundwater is fluorine. Previous research has shown that fluorine in groundwater can have either beneficial or toxic effects to human health, depending on its concentration. Optimal concentration of fluorides ( $F^-$ ) in groundwater is 0,8–1,5 mg/l having beneficial effects by reducing the incidence of caries, but excessive fluoride exposure can give rise to dental and skeletal fluorosis.

The purpose of current Bachelor's thesis was to determine the geological sources of fluorine in Silurian-Ordovician (S–O) aquifer system, in order to help making decisions on the location, depth and construction of new drilled wells. This study aims to find connections between rocks composition and fluoride concentration in water, considering the effects of general hydrochemical pattern of groundwater and the resulting chemical type of water. Laboratory experiments in form of the batch dissolution tests of carbonate rocks and mineralogical determinations (XRD) were carried out.

Silurian-Ordovician aquifer system is in some areas in Estonia problematic, because of its high natural concentration of fluoride in groundwater. Silurian and Ordovician sequences in Estonia consist mainly of limestones, dolomites, marlstones with clayey interlayers, and K–bentonites. The results of the current study showed, that the high concentrations of fluoride in S–O aquifer system is mainly caused by the clay content of the rocks. Dolomites and limestone contain small amount of clay minerals (illite/illite–smectite) and because of that their fluorine concentration in is also low and varies between 261,8–377,3 mg/kg. Accordingly, the amount of leached  $F^-$  varied between 0,1–0,48 mg/l during the laboratory

leaching tests. Clayey limestone and clayey dolomites have higher fluorine concentration, varying between 365,4–443,9 mg/kg and the leached  $F^-$  concentration ranged between 0,2–0,5 mg/l. The highest average fluoride concentration was detected in leachates from K–bentonites (2,3 mg/l), caused by the high clay mineral and fluorine content in rocks (2813,4 mg/kg). Fluoride concentrations in leachates rose over 49 days of leaching experiments.

The other parameter that controls the fluoride concentration in groundwater is chemical composition and chemical type of water. High  $F^-$  concentrations are often associated with alkaline waters rich in  $Na^+$  and  $Cl^-$  ions, which represent the  $HCO_3^-Cl-Na$  or  $HCO_3^-Na-Cl$  water type. The main groundwater type in Silurian-Ordovician aquifer system is  $HCO_3^-Mg-Ca$  or  $HCO_3^-Ca-Mg$ , with high concentrations of  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$ . This type of water is usually associated with low  $F^-$  concentrations. According to that  $Ca^{2+}$  concentration is one of the controlling factors for fluoride concentration in groundwater. The results of current study confirm this hydrochemical relationship. Thus, long-term water–rock interaction is responsible for the high fluoride contents in groundwater of western Estonia.

Fluorine concentration and its origin in groundwater should be thoroughly examined because high levels of fluorine have toxic effects to human health and its concentration in drinking water should be optimal. The results of this study show that the rock types must be considered when planning and drilling new water supply wells. The opening of clayey rocks by well screens should be avoided to ensure a safe drinking water supply with low fluoride concentrations.

## **TÄNUAVALDUSED**

Autor tänab juhendamise ja abi eest PhD Enn Karrot ja PhD Marge Uppinit. Keemiliste katsetega abistamise eest MSc Päärn Paistet ja PhD Martin Liirat ning mineraloogiliste analüüside tegemise eest PhD Peeter Somelari.

## **KASUTATUD KIRJANDUS**

ADA. 1999. Joogivee fluoriidimine – odav ja efektiivne. –Ajakiri Hammas, nr 2, lk 13–15.

Adriano, DC. 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. New York: Springer. –Verlag, pp. 170–175.

Aoba, T and Fejerskov, O. 2002. Dental fluoris: chemistry and biology.– Critical Reviews in Oral Biology Medicine, vol. 13, pp. 155–170.

Arnesen, A.K.M., Abrahamsen, G., Sandvik, G., Krogstad, T. 1995. Aluminium–smelters and fluoride pollution of soil and soil solution in Norway.–The Science of the Total Environment vol 163, pp. 39–53.

Banks, D., Rohr-Torp, E., Skarphagen, H. 1993. Groundwater chemistry in a Precambrian granite island aquifer, Hvaler, Southeastern Norway.–Hydrogeology of hard rocks. I.A.H. Memories, Volume XXIV, Part 1, pp. 395–406.

Birk, K. 2008. Järelevalve joogivee kvaliteedi üle 2007.aastal. Tervisekaitse Intituut. [http://tervisekaitse.ee/documents/vesi/Joogivesi\\_kokku\\_2007.pdf](http://tervisekaitse.ee/documents/vesi/Joogivesi_kokku_2007.pdf) (06.11.2008).

Boldõreva, N. 1999. Siluri-Ordoviitsiumi veekompleks.– Põhjavee seisund 1997-1998. aastal. Eesti Geoloogiakeskus, Tallinn, lk. 16-32.

Bottenberg, B., Declerck, D., Martens, L. 2002. Fluorosis: diagnosis, risk assessment and epidemiology. – Fluoride Journal, vol. 35, pp. 138–142

Chae, G., Yun, S., Mayer, B., Kim, K., Kim, S., Kwon, J., Kim, K., Koh, Y. 2007. Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. – Science of the Total Environment, vol. 385, pp. 272–283.

Correns, C.W. 1956. Fluorine. – The geochemistry of the halogens, pp. 181–233.

- Council directive 98/83/EC. 1998. On the quality of water intended for human consumption. Official Journal, art. 330, 05/12/1998, pp. 0032–0054
- Cronin, S. J., Neall, V. E., Lecointre, J. A., Hedley, M. J., Loganathan, P. 2003. Environmental hazards of fluoride in volcanic ash: a case study from Ruapehu volcano, New Zealand, *J. Volcanol. – Geotherm. Res.*, vol. 21, pp. 271–291.
- Edmunds, M and Smedley, P. 2005. Fluoride in natural waters: occurrence, controls and health aspects. – *Essentials of medical geology—impacts of the natural environment on public health*. Elsevier, Amsterdam, pp. 301–329
- Englund, J-O and Myhrstad, J.A. 1980. Groundwater chemistry of some selected areas in southeastern Norway. – *Nordic Hydrology*, vol. 11, pp. 33–54.
- Erdal, S and Buchanan, SN. 2005. A quantitative look at fluorosis, fluoride exposure, and intake in children using a health risk assessment approach. – *Environmental Health Perspectives*, vol. 113, pp. 111–117
- Fleischer, M., Forbes, R. M., Harris, R. C., Krook, L., Kubota, J. 1974. Fluorine in Geochemistry and the Environment. – *The relation of selected trace elements to health and disease*. Washington, D.C. National Academy of Science, vol. 1, pp. 22–25.
- Flühler, H., Polomski, J., Blaser, P. 1982. Retention and movement of fluoride in soil. – *Journal of Environmental Quality*, vol. 11(3), pp. 461–468.
- Gemici, Ü and Tarcan, G. 2002. Distribution of boron in thermal waters of western Anatolia, Turkey, and examples of their environmental impacts. – *Environmental Geology*, vol. 43, pp. 87–89.
- Haidouti, C. 1995. Effects of fluoride pollution on the mobilization and leaching of aluminium in soils. – *The Science of the total Environment*, vol. 166, pp. 157–160.
- Handa, B. K. 1975. Geochemistry and genesis of fluoride-containing ground waters in India. – *Ground Water*, vol. 13, 275–281.
- Heinsalu, Ü. 1995. Aluspõhja vesi. – *Eesti Loodus. Valgus*, Tallinn, lk. 305–311.

- Helgeson, H.C. 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. – American Journal of Science, vol. 267, pp. 279–804.
- Hem J.D. 1989. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. – U.S. Geological Survey Water-Supply Paper, vol. 2254, pp. 120–123.
- Hints, R., Kirsimäe, K., Somelar, P., Kallaste, T., Kiipli, T. 2008. Multiphase Silurian bentonites in the Baltic Palaeobasin. – Sedimentary Geology. Vol 209, pp. 69–79.
- Hopkins, D.M. 1977. An improved ion-selective electrode method for the rapid determination of fluorine in rocks and soils. – U.S. Geological Survey, Journal of Research, vol. 5, pp. 589–593.
- Hübner, M. 1969. Geochemische Interpretation von Fluorid. – Ber. Deutsch. Ges. geol. Wiss, pp. 14.
- Indermitte, E. 2010. Exposure to fluorides in drinking water and dental fluorosis risk among the population of Estonia. – Tartu Ülikooli Kirjastus, pp. 68–70.
- Indermitte, E., Karro, E., Saava, A., Uppin, M. 2009. Fluoriidid põhjavees - piirav tegur joogivarustuses. – Publicationes Instituti Geographici Universitatis Tartuensis 108, lk. 240–257.
- Indermitte, E., Saava, A. 2006. Fluor joogivees, selle võimalikud tervisemõjud. – Eesti Arst, kd. 85, lk. 26–31.
- Indermitte, E., Saava, A., Russak, S., Saag, M. 2007. Eesti elanike fluoriekspositsioon joogivee kaudu. – Eesti arst, kd. 86, lk. 13–17.
- Indermitte, E., Saava, A., Saag, M. 2005. Joogivee fluori sisaldus Eestis, selle tähtsus hambakaariese ja fluoroosi levimuses ning ennetuses. Tartu Ülikooli kirjastus, lk. 96.
- Jacks, G. 1973. Geochemistry of fluoride in groundwater. – Swedish Dental Journal, vol. 66, pp. 211–215.

- Jinadasa, K.B.P.N., Dissanayake, C.B., Weerasooriya, S.V.R., Senaratne, A. 1993. Adsorption of fluoride on goethite surfaces-implications on dental epidemiology. – *Environmental Geology*, vol. 21, pp. 251–255.
- Jolly SS., Prasad S., Sharma R., Chander R. 1973. Endemic fluorosis in Punjab - Skeletal aspekt.– *Fluoride Journal*, vol. 6, pp. 4–18
- Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ning analüüsimeetodid. 2001. (The quality and monitoring requirements for drinking water and methods of analysis), RTL 2001/100/1369 (in Estonian).
- Jürgenson, E. 1964. Siluri metabentoniidid Eesti NSVS-s. – *Eesti Paleosoiliste sette kivimite lotoloogia*. Eesti NSV TA Geoloogia Instituut, Tallinn, lk. 87–100. (vene k. )
- Karro, E and Uppin, M. 2012. The occurrence and hydrochemistry of fluoride and boron in carbonate aquifer system, central and western Estonia. – *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 185, pp. 3735–3748.
- Karro, E and Uppin, M. 2013. Determination of boron and fluoride sources in groundwater: Batch dissolution of carbonate rocks in water. – *Geochemical Journal*, Vol 47, pp. 3–7
- Karro, E ja Uppin, M. 2010. Silur–Ordoviitsiumi veeladestu fluoriidide ja boori geoloogilised allikad. – *Keskkonnatehnika ajakiri*, kd. 3, lk. 25–27.
- Karro, E., Indermitte, E., Saava, A., Haamer, K., Marandi, A. 2006. Fluoride occurrence in publicly supplied drinking water in Estonia. – *Environmental Geology*, vol. 50, pp. 389–396
- Karro, E., Marandi, A., Vaikmäe, R., Uppin, M. 2009. Chemical peculiarities of the Silurian - Ordovician and Cambrian - Vendian aquifer systems in Estonia: an overview of hydrochemical studies. – *Estonian Journal of Earth Sciences*, vol. 54, pp. 342–352.
- Kiipli, T., Männik, P., Batchelor, R.A., Kiipli, E., Kallaste, T., Perens, H. 2001. Correlation of Telychian (Silurian) altered volcanic ash beds in Estonia, Sweden and Norway. – *Norsk Geologisk Tidsskrift*, vol. 81, pp. 179–194.

- Kiipli, T., Soesoo, A., Kallaste, T., Kiipli, E. 2008. Geochemistry of Telichian (Silurian) K–bentonites in Estonia and Latvia. *J. Volcanol. –Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 171, pp. 45–58
- Koritnig, S. 1972. Fluorine 9B-9O. – *Handbook of Geochemistry*. Vol. 2. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
- Kundu, N., Panigrahi, M. K., Tripathy, S., Munshi S., Powell M.A., Hart, B.R. 2001. Geochemical appraisal of fluoride contamination of groundwater in the Nayagarh District of Orissa, India. – *Environmental Geology*, vol. 41, pp. 451–460.
- Lahermo, P and Backman, B. 2000. The occurrence and geochemistry of fluorides with special reference to natural waters in Finland. Report of Investigation 149. Geological Survey of Finland, Espo.
- Limeback, H. 1999. A re-examination of the pre-eruptive of fluoride: is there any anti-caries benefit from swallowing fluoride. – *Community Dentistry and Oral Epidemiology*, vol. 27, pp. 62–71.
- Lu Y., Sun Z.R., Wu L.N., Wang X., Lu W., Liu S.S. 2000. Effect of high-fluoride water on intelligence in children. – *Fluoride Journal*, vol. 33, pp. 74–78
- Luke, J.A. 2001. Fluoride deposition in the aged human pineal gland. – *Caries Research*, vol. 35, pp. 125–128.
- Narusk, M. ja Jürimägi, L. 2008. Eesti veemajanduse ülevaade aruande VEEKASUTUS alusel 2007. aasta andmeil [Review of Estonian water management based on the report on water management in 2007]. Toimetis 08–1. Keskkonnaministeeriumi Info- ja Tehnokeskus, Tallinn, lk.4. [in Estonian].
- Neal, C. 1995. Aluminium speciation variations in an acidic upland stream draining the Hafren spruce Florest. – *Journal of Hydrology*, vol. 164, pp. 39–51.

- Pennisi, M., Bianchini, G., Muti, A., Kloppmann, W., Gonfiantini, R. 2006. Behaviour of boron and strontium isotopes in groundwater – aquifer interactions in Cornia Plain (Tuscany, Italy). – *Applied Geochemistry*, vol. 21, pp. 1169–1183.
- Perens, R and Vallner, L. 1997. Water-bearing formation. – *Geology and mineral resources of Estonia*. Estonian Academy Publishers, Tallinn, pp. 137–145.
- Perens, R., Savva, V., Lelgus, M., Parm T. 2001. The Hydrogeochemical Atlas of Estonia (CD version). – Geological Survey of Estonia, Tallinn.
- Queste, A., Lacombe, M., Hellmeier, W., Hillermann, F., Bortulussi, B., Kaup, M., Ott, K., Mathys, W. 2001. High concentrations of fluoride and boron in drinking water wells in the Muenster region: results of a preliminary investigation. – *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 203, pp. 221–224.
- Raukas, A and Teedumäe, A. 1997. *Geology and mineral resources of Estonia*. Estonian Academy Publishers, Tallinn, pp. 436.
- Russak, S. 1996. Hambakaariese profülaktika. Tartu Ülikool, Stomatoloogia kliinik, Tartu, lk. 48.
- Rõõmusoks, A. 1983. *Eesti aluspõhja geoloogia*. Valgus, Tallinn, lk. 58–66.
- Saava, A., Uiho, M., Ratnik, V. 1973. Mikroelementide sisaldus Eesti vees ja nende osa kohalikus patoloogias. – *Eesti Loodus*, kd. 10, lk. 606–608.
- Savitski, L., Savitskaja, L., Savva, V. 2003. Tervisele ohutu joogiveeallika valik Pärnu maakonna Are, Audru, Halinga, Kaisma, Koogna, Lavassaare, Tori ja Tõstamaa valla asulates. – *Aruanne EGF-is Eesti Geoloogiakeskus*, Tallinn, lk. 68.
- Saxena, V. K. and Ahmed, S. 2001. Dissolution of fluoride in groundwater: a water.rock interaction study. – *Environmental Geology*, vol. 40, pp. 1084–1087.
- Saxena, V.K. and Ahmed, S. 2003. Inferring the chemical parameter for the dissolution of fluoride in the groundwater. – *Environmental Geology*, vol. 43, pp. 731–736

- Singh, A., Jolly, S.S., Bansal, B.C. 1961. Skeletal fluorosis and its neurological complications. – *The Lancet*, vol. 1, pp. 197–200.
- Somelar, P., Kirsimäe, K., Hints, R., Kirs, J. 2010. Illitization of Early Paleozoic K-bentonites in the Baltic Basin: decoupling of burialand fluid-driven processes. – *Clays and Clay Mineral*, vol. 58, pp. 388–398.
- Sujatha, D. 2003. Fluoride levels in the groundwater of the southeastern part of Ranga Reddy district, Andhra Pradesh, India. – *Environmental Geology*, vol. 44, pp. 587–591.
- Turekian, K.K and Wedepohl, K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. – *Geological Society of America, Bulletin*, vol. 71 , pp. 175–191.
- Viiding, H. 1995. Pealiskord ja selle ehitus. – *Eesti Loodus. Valgus, Tallinn*, lk. 51–54.
- Wedepohl, K.H. 1995. The composition of the continental crust. – *Geochimic et Cosmochimica Acta*, vol. 59, pp. 1217–1232.
- Wenzel, W.W and Blum, W.E.H. 1992. Fluorine speciation and mobility in F-contaminated soils. – *Soil Science*, vol. 153, pp. 357–364.
- Whiting, P., McDonagh, M., Kleijnen, J. 2001. Association of Down's syndrome and water fluoride level: a systematic review of the evidence. – *BioMed Central Public Health*, vol. 1, pp. 6. <http://www.biomedcentral.com/1471-2458/1/6>.
- WHO, 1984. Fluorine and fluorides, Environmental Health Criteria 36, IPCS International Programme on Chemical Safety, Geneva.
- WHO. 1996. Fluoride - Trace elements in human nutrition and healt. Geneva, pp 187–194
- WHO. 2002. Environmental Health Criteria 227. - Fluorides. Geneva, pp. 193
- WHO. 2004. Guidelines for drinking-water quality. Ed 2, vol. 2. Health criteria and ohter supporting informastion. Geneva.
- Xiang, Q., Liang, Y., Chen, L., Wang, C., Chen, B., Chen, X., Zhou, M. 2003. Effect of fluoride in drinking- water on children's intelligence. – *Fluoride*. Vol. 36, pp. 84–89.



	kivimitüüp	B	F	14 päeva								
				F	Cl	SO4	Na	K	Mg	Ca	pH	
2	savikas lubjakivi	396	9	0,48	5,38	43,23	2,32	5,53	6,29	53,78	7,47	
3	dolomiit	374	8	0,17	15,90	5,55	10,51	5,35	12,23	16,48	8,31	
4	savikas lubjakivi	341	15	0,21	3,62	14,12	1,51	4,45	6,95	36,03	7,82	
12	dolomiit	220	7	0,09	18,41	72,41	10,09	5,74	36,28	32,51	8,35	
37	savikas dolomiit	410	9	0,19	3,61	3,15	1,16	1,50	5,10	21,96	8,25	
48	savikas lubjakivi	683	40	0,57	5,77	9,14	8,13	15,18	20,30	78,66	7,52	
80	savikas lubjakivi	500	37	0,42	6,69	57,81	2,76	7,20	7,76	41,91	7,97	
1	lubjakivi	264	5	0,09	8,95	14,45	2,96	7,01	3,30	32,41	8,18	
5	dolomiit	1001	10	0,19	9,67	16,52	3,38	5,15	12,24	25,80	8,92	
20	dolomiit	495	9	0,16	15,16	9,37	5,75	5,96	14,40	31,21	8,47	
25	K-bentoniit	363	57	0,13	3,45	7,49	2,72	8,30	7,64	17,27	8,11	
30	K-bentoniit	682	77	1,27	2,35	19,27	36,02	22,26	2,31	10,05	8,46	
43	K-bentoniit	4158	340	1,55	2,66	14,58	29,94	22,48	3,64	17,60	8,75	
51	mergel	750	160	0,37	60,84	96,40	41,73	32,17	15,93	87,51	7,56	
60	savi	720	168	0,86	17,79	7,54	46,19	19,10	3,05	17,90	8,61	
95	lubjakivi	360	4	0,62	10,35	7,02	6,27	3,53	2,65	30,17	8,30	
	kivimitüüp	B	F	49 päeva								
				F	Cl	SO4	Na	K	Mg	Ca	pH	HCO <sub>3</sub>
2	savikas lubjakivi	396	9	0,51	9,45	70,29	3,81	6,52	7,91	58,52	7,62	102,00
3	dolomiit	374	8	0,21	17,96	8,62	12,07	6,16	18,58	28,56	7,91	168,00
4	savikas lubjakivi	341	15	0,24	4,35	20,37	1,23	4,78	9,67	50,07	7,56	160,00
12	dolomiit	220	7	0,09	19,79	136,22	11,23	6,16	46,96	43,74	8,04	192,00
37	savikas dolomiit	410	9	0,26	3,72	3,97	1,78	1,62	6,41	29,64	8,06	107,00
48	savikas lubjakivi	683	40	0,60	8,49	15,16	7,15	14,80	20,56	65,26	7,34	279,00
80	savikas lubjakivi	500	37	0,45	4,49	64,37	3,03	7,10	9,19	40,61	7,95	83,00
1	lubjakivi	264	5	0,14	12,24	23,69	4,08	8,49	5,18	36,99	7,99	76,00
5	dolomiit	1001	10	0,32	13,50	30,74	5,37	7,59	17,11	35,02	8,49	80,00
20	dolomiit	495	9	0,27	23,85	13,16	4,99	4,89	17,48	37,65	8,35	118,00
25	K-bentoniit	363	57	0,26	5,82	8,57	5,32	12,11	7,80	25,20	8,33	77,00
30	K-bentoniit	682	77	2,56	1,75	30,44	40,03	25,23	3,01	18,40	8,44	171,00
43	K-bentoniit	4158	340	2,70	3,34	22,18	34,45	27,43	4,83	25,72	8,51	126,00
51	mergel	750	160	0,51	76,18	309,86	45,11	36,59	26,21	136,94	7,10	237,00
60	savi	720	168	1,44	19,39	11,18	46,28	19,72	4,83	18,28	8,43	140,00
95	lubjakivi	360	4	1,56	10,58	10,97	6,41	3,37	3,15	25,79	8,22	143,00

## **LIHTLITSENTS**

Lihlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kristi Seevri,

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

### **Fluoriidide geoloogilised allikad Siluri–ordoviitsiumi veekompleksis**

mille juhendaja on: vanemteadur Enn Karro,

- 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 kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
  3. kinnitan, et lihlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus **27.05.2014**

