

Tartu Ülikool  
Loodus- ja täppisteaduste valdkond  
Ökoloogia ja maateaduste instituut  
Geoloogia osakond

Annamaria Krull

**Arseeni ärastamine põhjaveest – rauaärastusseadmete töö  
efektiivsus ja laborikatsed**

Magistritöö geoloogias (30 EAP)

Juhendajad: Enn Karro  
Magdaleena Männik

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja:

Tartu 2023

## **Arseeni ärastamine põhjaveest – rauaärastusseadmete töö efektiivsus ja laborikatsed**

Arseen on inimorganismile toksiline element, seetõttu on Eestis joogiveele kehtestatud arseeni piirsalduseks 10 µg/L. 2017. aastal tuvastati Tartu linna põhjaveevarude ümberhindamise käigus joogiveele kehtestatud piirsaldusest kõrgemaid arseeni sisaldusi. Arseen on võimeline adsorbeeruma rauaühendite pinnale, mille tulemusena eemaldub arseen veest. Käesoleva magistritöö eesmärk on välja selgitada, kui tõhusalt eemaldavad põhjaveest arseeni töötavad rauaärastusseadmed ja kui efektiivsed on erinevad filtermaterjalid ning rauaühendid arseeni ärastamisel. Töö raames uuriti viie puurkaevu puhul vee keemilise koostise muutust enne ja peale rauaärastusseadmeid, ning teostati kaks arseeni ärastamise laborikatset, mille raames katsetati kolme erineva filtermaterjali (kvartslüüv, *greensand* ja *brim*) arseeni sidumiseefektiivsust.

Märksõnad: Arseen, rauaärastus, filtermaterjalid, põhjavesi

**P470** Hüdrogeoloogia, geoplaneering ja ehitusgeoloogia

## **Arsenic removal from groundwater – the efficiency of iron removal filters and laboratory experiments**

Arsenic is toxic to the human body, and therefore, the limit value for arsenic in drinking water is 10 µg/L in Estonia. In 2017, during the evaluation of groundwater resources in Tartu, the arsenic contents exceeded twice the limit value and did not meet the requirements set for drinking water. Arsenic can adsorb on the surfaces of iron compounds and as a result of which, arsenic is removed from water. This master's thesis aims to evaluate the efficiency of iron removal filters to remove arsenic from groundwater and the effectiveness of different filter materials and iron compounds in removal of arsenic. As part of this thesis, the change in the chemical composition of water before and after the iron removal filters was investigated in five wells, and two arsenic removal laboratory experiments were performed, in which three different filter materials (quartz sand, greensand, and brim) were tested.

Keywords: Arsenic, iron removal, filter materials, groundwater

**P470** Hydrogeology, geographical and geological engineering

# Sisukord

Sissejuhatus.....	4
1. Teoreetiline taust.....	6
2. Uuringuala iseloomustus.....	12
3. Materjalid ja meetodika .....	15
3.1 Veeproovid puurkaevudest enne ja peale veepuhastusseadmeid .....	15
3.2 Looduslikust veest arseeni ärastamine .....	17
3.3 Arseeni ärastamine laboratoorsest veest .....	18
4. Tulemused ja arutelu.....	19
4.1 Puhastusseadmed ja arseeni ärastamine .....	19
4.2 Looduslikust veest arseeni ärastamine .....	22
4.3 Arseeni ärastamine laboratoorsest veest .....	25
Kokkuvõte.....	29
Tänuavaldused .....	32
Kasutatud kirjandus .....	33
Lisad.....	40
Lisa 1. Puurkaevude veeproovide väliparameetrite väärtused enne ja peale veepuhastusseadet .....	40
Lisa 2. Arseeni ja teiste elementide sisaldused esimese laborikatse loevetes .....	41
Lisa 3. Arseeni ja teiste elementide sisaldused teise laborikatse loevetes .....	42

## Sissejuhatus

Tartumaal on üheks oluliseks veevarustuse allikaks Kesk-Devoni põhjaveekogum Ida-Eesti vesikonnas (põhjaveekogum nr. 24), mille põhjavees on kohati tuvastatud joogivee kvaliteedinõuetele mittevastavaid arseeni (As) sisaldusi (Karro jt., 2022; Polikarpus jt., 2017). Looduslikult kõrged arseeni sisaldused võivad olla tingitud Devoni liivakivides esinevatest rauaühenditest, kus arseeni võib leiduda jälgelemendilise lisandina (Marandi jt. 2019).

Arseen on keskkonnas üldlevinud element, mis võib mobiliseeruda looduslike protsesside tulemusena, näiteks murenemise ja erosiooni, bioloogilise aktiivsuse, vulkanismi ning inimtegevuse tagajärjel (Smedley ja Kinniburgh, 2005). Arseni esineb keskkonnas nii orgaanilisel kui anorgaanilisel kujul, kuid selle kõige toksilisemat anorgaanilist vormi (arseniit) esineb põhja- ja pinnavees ning paljudes toitainetes (National Research Council, 1999). Arseniühendeid leidub põhjavees nii oksüdeerivates kui ka redutseerivates tingimustes (Smedley ja Kinniburgh, 2002). Rauaühendid adsorbeerivad tõhusalt arseniühendeid (Liu jt., 2019; Timalina jt., 2021), mistõttu arseni hüdrokeemiline käitumine ja ärastamine põhjaveest sõltub suuresti rauaühendite kontsentratsioonist (Luzi jt., 2004).

Arseen on inimorganismile toksiline ja võib põhjustada erinevaid tervisekahjustusi: kõrget vererõhku, erinevaid vähi tüüpe ja kahjustada nahka, maksa, neerusid, närvisüsteemi, hingamisteid, südame-veresoonkonda, immuunsüsteemi ning reproduktiivsüsteemi (Chen jt., 2009; Mohammed Abdul jt., 2015). Terviseriskide tõttu on EL nõukogu direktiivis 98/83/EÜ ja kehtivas sotsiaalministri 2023. aasta määruses nr 61 “Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ja analüüsimeetodid ning tarbijale teabe esitamise nõuded“ kehtestatud arseni piirsalduseks joogivees 10 µg/L.

2017. aastal teostati Tartu põhjaveevarude hindamine (Polikarpus jt., 2017), mille käigus määrati Tartu linna Kobrullehe veehaarde Kesk-Devoni puurkaevudes arseni sisalduseks 25,4 µg/L. Lähipiirkonnas (Tartu vald, Tila ja Möllatsi küla) viidi läbi kontrollanalüüsid, mis viitasid arseni pindalalisele levikule Kesk-Devoni veekompleksis. OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskuse laboris analüüsiti arseni sisaldusi puurkaevudest 21423, 7274 ja 22833 ning analüütilised tulemused olid vastavalt 3,7; 25 ja 21 µg/L. 2022. aastal viidi läbi Tartu maakonnas arseni leviku uuring (Karro jt., 2022), mille käigus kaardistati arseni levikut Tartumaa põhjavees ja selgitati selle sisalduse varieerumist piirkonna geoloogiliste iseärasuste kontekstis. Projekti tulemusena selgus, et ülenormatiivse arseni sisaldusega puurkaevud jäävad Rannu – Kallaste teljele, mis kulgeb paralleelselt Aruküla lademe avamuse piiriga

(Karro jt., 2022). Kõrged arseeni sisaldused esinesid puurkaevudes, millede avatud intervallid avasid lisaks Aruküla või Burtnieki lademe liivakividele ka Narva lademe savikaid kivimeid (Karro jt., 2022).

Käesoleva magistritöö eesmärk on tuginedes välitöödel kogutud andmestikule ja laborikatsetele välja selgitada juba töötavate rauaärastusseadmete arseeni ärastamise efektiivsust ning erinevate filtermaterjalide ja rauaühendite tõhusust arseeni eemaldamisel veest.

## 1. Teoreetiline taust

Arseeni esineb erinevate maakoores leiduvate mineraalide koostises (Drahota ja Filippi, 2009; Smedley ja Kinniburgh, 2005), milledest ligikaudu 60% on arsenaadid, 20% sulfiidid ja sulfosoolad ning ülejäänud 20% moodustavad põhiliselt oksiidid ja arseniidid (Berkowitz jt., 2014; Drahota ja Filippi, 2009). Enim levinud arseeni mineraal on arsenopüriit (Munk jt., 2011). Erinevates kivimites varieeruvad arseeni sisaldused laiades piirides, kuid suurimad sisaldused esinevad tavaliselt sulfiidsetes mineraalides (Smedley ja Kinniburgh, 2005). Loodusliku arseeni esinemised on enamasti seotud hüdrotermaalsete süsteemidega, kus arseeni kõrgemad kontsentratsioonid leiduvad hüdrotermaalsetes lahustes (Breuer ja Pichler, 2013).

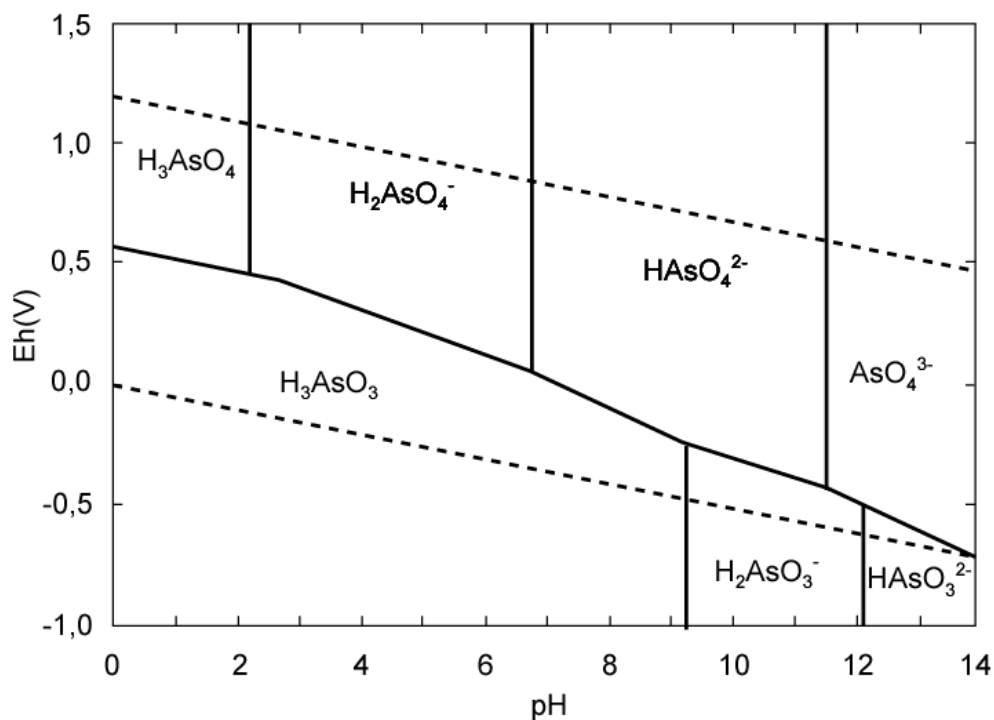
Arseeni sisaldus tardkivimites on tavaliselt madal (Smedley ja Kinniburgh, 2002; Garelick jt., 2008) ja erinevatel tardkivimitel suhteliselt sarnane (Garelick jt., 2008), keskmiselt 1,5 mg/kg (Ure ja Berrow, 1982). Moondekivimi arseeni sisaldus peegeldub selle tard- ja settekivimi lähtekivimist, kuid reeglina on 5 mg/kg või vähem (Garelick jt., 2008; Smedley ja Kinniburgh, 2005). Settekivimid on keskmiselt arseenirikkamad kui tard- ja moondekivimid, kuna sisaldavad suuremates kogustes mineraale, mis on võimelised arseeni adsorbeerima (Smedley ja Kinniburgh, 2005). Settekivimites on arseeni kontsentratsioon valdavalt 5–10 mg/kg (Smedley ja Kinniburgh, 2002; Webster, 1999). Karbonaatkivimitel on reeglina madal arseeni kontsentratsioon, kuni 3 mg/kg (Garelick jt., 2008; Smedley ja Kinniburgh, 2005).

Reeglina on arseeni levik põhjavees väga lokaalne nähtus (Smedley ja Kinniburgh, 2005). Keskmiselt jääb arseeni sisaldus põhjavees vahemikku 1–2 µg/L (Berkowitz jt., 2014). Põhjavees võib leiduda väga kõrgeid arseeni kontsentratsioone, isegi kui lähtekivimites arseeni sisaldused ei ole erakordselt kõrged (1–20 mg/kg) (Smedley ja Kinniburgh, 2005, 2002). Kui esineb vulkaanilisi kivimeid ja sulfiidseid mineraale, võib arseeni sisaldus ulatuda põhjavees 3 mg/L (Berkowitz jt., 2014).

Inimtegevuse tõttu võib vabaneda arseeni keskkonda kaevandustegevuse, fossiilkütuste põletamise, metallurgia, tuumakatsetuse ja tuumakütuste jääkide ladustamise kaudu (Biswas jt., 2017; Essilfie-Dughan jt., 2013; Smedley ja Kinniburgh, 2002; Viraraghavan jt., 1999). Ehitus- ja lammutusprahti sisaldavates prügilates toimuv kipsplaadi jääkide lahustumine ning järgnev sulfaadi redutseerimine võib põhjustada arseeniühendite moodustumise ja leviku (Zhang jt., 2014). Olulisteks arseeni reostusallikateks on samuti põllumajanduses kasutatavad arseeni sisaldavad pestitsiidid ja herbitsiidid ning loomakasvatused, eriti seakasvatused (Bednar jt., 2002; Hashmi jt., 2018; Smedley ja Kinniburgh, 2002; Viraraghavan jt., 1999).

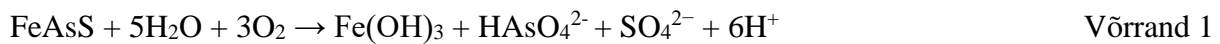
Loomakasvatustes kasutatakse söödalisandeid, et soodustada loomade kasvu, kuid lisandid võivad sisaldada arseeni, mistõttu esineb suurtes kogustes arseeni töötlemata sõnnikus (Hashmi jt., 2018).

Arseeni võib esineda keskkonnas mitme erineva oksüdatsiooniastmega (-3, -1, 0, +3 ja +5), aga vees on peamiselt kaks arseeni olekut: arsenaat ( $H_nAsO_4^{3-n}$ ), milles arseeni oksüdatsiooniaste on +5 ja arseniit ( $H_nAsO_3^{2-n}$ ), milles oksüdatsiooniaste on +3 (Fetter jt., 2017; Smedley ja Kinniburgh, 2005). Arseen on suhteliselt mobiilne tüüpilise loodusliku vee pH (pH=6,5–8,5) korral, nii oksüdeerivates kui ka redutseerivates tingimustes (Smedley ja Kinniburgh, 2005). Oksüdeerivas keskkonnas on domineeriv arsenaat (joonis 1) ning redutseerivas tingimuses esineb reeglina arseniiti (Sharma ja Sohn, 2009; Sigrist jt., 2013), mis on enam levinud arseeni ühend põhjavees (Munk jt., 2011). Arseniit on kõige toksilisem looduses leiduv arseeni ühend ning see on 10 korda mürgisem kui arsenaat (Kumaresan ja Riyazuddin, 2001). Oksüdeerivates keskkondades on domineerivad ühendid  $H_2AsO_4^-$  ja  $HAsO_4^{2-}$  ning redutseerivates tingimustes esinevad arseeni ühendid elektroneutraalsel kujul  $H_3AsO_3$  (joonis 1; Zhang jt., 2017). Arseniit esineb neutraalsetes või nõrgalt aluselistes põhjaveekihtides laenguta, mistõttu on see suhteliselt mobiilne (Munk jt., 2011; Nordstrom, 2002).



Joonis 1. Arseeni esinemise vormid vees (temperatuuril 25° C) (Kumaresan ja Riyazuddin, 2001; Raidla ja Truu, 2022).

As<sup>+5</sup> pikaajaline esinemine sügavamates põhjaveekihtides on tõenäoliselt mõjutatud adsorptsioonist (Stollenwerk jt., 2007). Setete adsorptsioonivõime sõltub arseeni oksüdatsiooniastmest ja teiste konkureerivate lahustunud ainete kontsentratsioonist (Stollenwerk jt., 2007). Põhjaveetaseme alandamine soodustab püriitmineraalide, kaasartatud arsenopüriidi oksüdatsiooni, mille tagajärjel jõuab arseen põhjavette (võrrand 1; Appelo ja Postma, 1993):

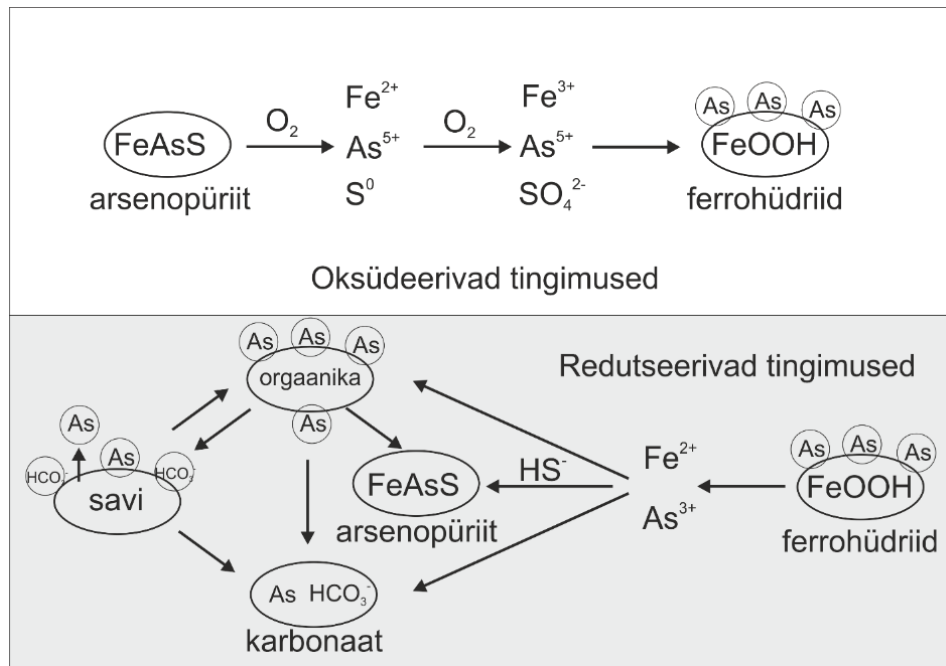


Rauaoksiidil (ja mangaanoksiidil) on kõrge adsorptsioonivõime paljude metallide suhtes (Ying jt., 2012). Nii As<sup>+3</sup> kui As<sup>+5</sup> adsorbeeruvad hästi raudoksiididele, kuid adsorptsioon sõltub arseeni oksüdatsiooniastmest ja kivimi mineraloogiast (Dixit ja Hering, 2003).

Raua(III)hüdroksoid on tõhus arseeni adsorbent (Fetter jt., 2017; Timalsina jt., 2021). Raud(III)hüdroksoid on stabiilne laias Eh-pH vahemikus, mistõttu piirab see arseeni mobiilsust (Fetter jt., 2017). Tingimusel, kus Fe<sup>+3</sup> muutub Fe<sup>+2</sup>-ks ja As<sup>+5</sup> saab As<sup>+3</sup>-ks, suureneb arseeni mobiilsus keskkonnas, kuna sadestunud raud(III)hüdroksoid muutub lahustuvaks raud(II)hüdroksoidiks (Fetter jt., 2017; Matisoff jt., 1982). Oksüdeerivas keskkonnas leidub kolloidilist raud(III)hüdroksoidi, mis adsorbeerib arseeni ja omakorda vähendab lahuses arseeni sisaldust (Fetter jt., 2017). Tugevalt redutseerivates keskkondades, kui esineb nii raua- kui vesinikusulfiide, sadestuvad välja raua- ja arseenisulfiidid (joonis 2; Fetter jt., 2017; Hounslow, 1980). Kergelt redutseerivates tingimustes, kus leidub ainult raudsulfiide, on arseen kõige mobiilsem, kuna raud on lahustavas Fe<sup>+2</sup> olekus ning arseen esineks arseniidi kujul. (Fetter jt., 2017; Hounslow, 1980)

Põhjaveest välja settinud rauaühendid (nt. Fe(OH)<sub>3</sub>, götiit ja hematit) tekitavad soodsaid tingimusi arseeni adsorptsiooniks. Oksüdeerivates keskkondades sadestuvad arseeniühendid erinevatele oksiidsete ja hüdroksoidsete mineraalide pindadele (joonis 2; Liu jt., 2019). Kui tingimused muutuvad redutseerivaks, võib adsorbeerunud arseen vabaneda põhjavette Fe<sup>+3</sup> oksiidide redutseerival lahustumisel, misjärel valdavalt redutseerib ka As<sup>+5</sup> mobiilseks As<sup>+3</sup>-ks (Liu jt., 2019).





Joonis 2. Arseni hüdrogeokeemilise käitumise skeem (Raidla ja Truu, 2022; Liu jt., 2019).

Adsorptsioonipindade pärast konkureerivad arseeniühendid peamiselt  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -ga (Rathi jt., 2017; Stollenwerk jt., 2007) ja  $\text{HCO}_3^-$ -ga (Gao jt., 2020; Stolze jt., 2019). Kuna  $\text{HCO}_3^-$  on looduslikes vetes laiemal levikuga, avaldab see arseni mobiilsusele suuremat mõju (Raidla ja Truu, 2022), mistõttu võivad aluselistes ( $\text{pH}=7,5-8,5$ )  $\text{HCO}_3^-$ -rikastes põhjavetes esineda kõrged arseni kontsentratsioonid (Guo jt., 2013; Rodríguez-Lado jt., 2013).

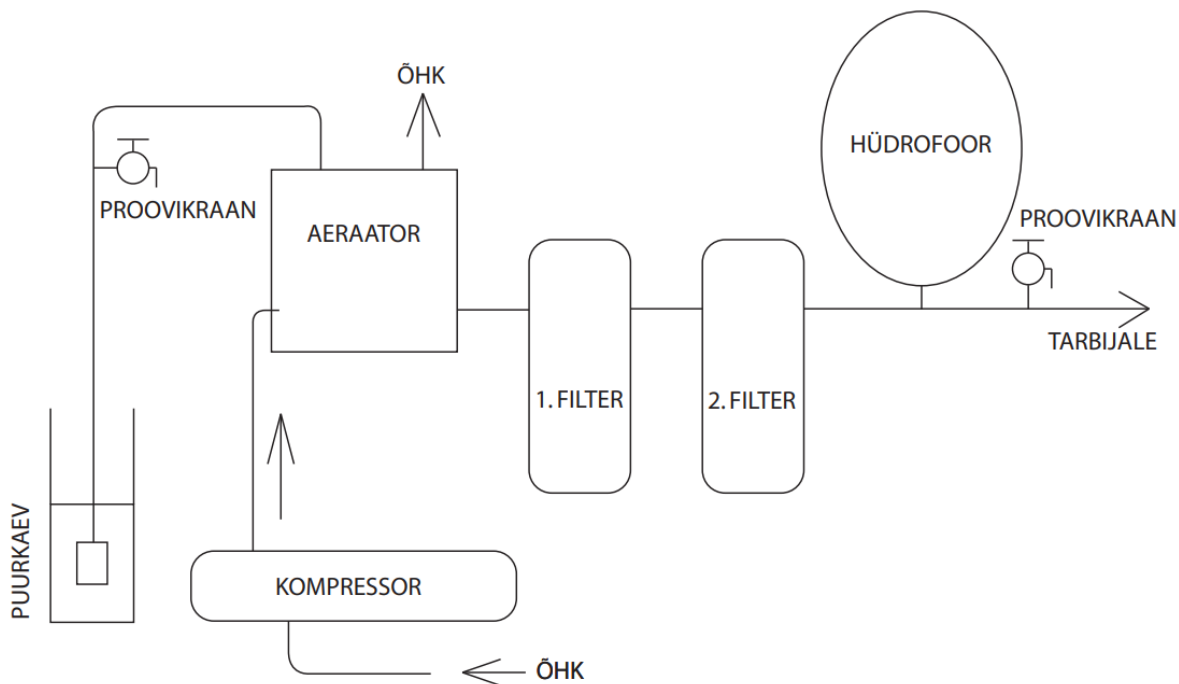
Arseeniühendite ärastuseks põhjaveest kasutatakse erinevaid meetodeid: ionvahetus, adsorptsioon, keemiline sadestamine ja oksüdeerimine (tabel 1; Algieri jt., 2022; Alka jt., 2021; Yadav jt., 2021). Ionvahetus on protsess, mille käigus toimub ionide vahetus tahke faasi ja vedela faasi vahel (Jain ja Singh, 2012). Reeglina kasutatakse ionvahetust joogivee kareduse vähendamisel ja nitraatide eemaldamisel (Apell ja Boyer, 2010; Comstock ja Boyer, 2014; Kim ja Benjamin, 2004), kuid ionvahetusprotsessi abil on võimalik viia arseni kontsentratsiooni alla  $10 \mu\text{g/L}$  (Jain ja Singh, 2012). Adsorptsiooni tehnoloogia on laialt kasutatud meetod ja reeglina alandab adsorptsioon arseni sisaldust alla  $10 \mu\text{g/L}$  (Jain ja Singh, 2012; Yadav jt., 2021). Paljudel juhtumitel kasutatakse oksüdeerimist kui eeltötlusprotsessi, mille käigus muudetakse mobiilsem  $\text{As}^{+3}$  ümber stabiilsemaks  $\text{As}^{+5}$ -ks, seejärel ärastatakse  $\text{As}^{+5}$  teise meetodi abil (näit. adsorptsioon/settimine/filtreerimine) (Yadav jt., 2021). Kõige tõhusam viis arseni ärastuseks on kaheetapiline protsess (Wang jt., 2011; Yadav jt., 2021). Veepuhastus algab eeltötlusega (näit. aeratsioon/aereerimine), millele järgneb sobilik arseni ärastamise meetod (Wang jt., 2011; Yadav jt., 2021).

Tabel 1. Arseeni põhjaveest ärastamise meetodid (Algieri jt., 2022; Yadav jt., 2021)

Meetodid	Arseeni oksüdatsiooniaste	Tõhusus	Plussid	Miinused
Oksüdatsioon-sadestamine	As(III)	Kõrge	<ul style="list-style-type: none"> <li>Lihtne</li> <li>Odav</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Protsess väga aeglane</li> <li>Tuleb kombineerida teise ärastus meetoditega</li> </ul>
	As(V)	Madal		
Adsorptsioon	As(III)	Madal	<ul style="list-style-type: none"> <li>Odav</li> <li>Kommertslikult saadaval</li> <li>Jätkusuutlik</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Suhteliselt aeglane protsess</li> <li>Tuleb säilitada optimaalset pH-d</li> </ul>
	As(V)	Kõrge		
Ioonvahetus	As(III)	Madal	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kommertslikult saadaval</li> <li>Tõhus</li> <li>pH-st sõltumatu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kergesti reostatav hõljuvate ja orgaaniliste osakeste poolt</li> </ul>
	As(V)	Kõrge		

Kui vees on rauasisaldus kõrgem kui 0,2 mg/L, tuleb joogivee kvaliteedinõuetest (Joogivee..., 2023) lähtuvalt ülenormatiivne raud eemaldada. Raua eemaldamine on tavaliselt kaheetapiline protsess (Ityel, 2011). Raua ärastus algab raua oksüdeerumisega (joonis 3), mille käigus vees lahustunud raud muutetakse sademeks, reeglina tehakse seda aereerimise teel (Ityel, 2011). Aereerimise käigus puhastatav vesi rikastatakse hapnikuga, vees lahustunud raud reageerib õhuhapnikuga ja tulemuseks sadestub välja  $Fe(OH)_3$  (Ityel, 2011; Miridon, 2023).

Rauaärastuse teine etapp on filtreerimine, mille tõhusus sõltub filtreerimiskiirusest. Filtreerimiskiirus tähendab seda, kui kiiresti võib puhastatav vesi liikuda läbi filtermaterjali kihi. Selleks, et filterseade korralikult töötama hakkaks, peab filtreerimiskiirus läbi filtermaterjali kihi olema 6–8 m/h. Rauasade jääb filtermaterjali ja läbipesu tsüklis uhutakse kanalisatsiooni. Filtermaterjali eluiga on nõuetekohasel kasutamisel sama pikk kui seadme eluiga. Filtermaterjal vajab perioodilist läbipesu õige vooluhulgaga. (Miridon, 2023)



Joonis 3. Joogiveepuhasti lihtsustatud skeem (autori joonis).

Arseeni eemaldumine veest sõltub suuresti rauaühendite kontsentratsioonist – kui rauaühendeid on algselt rohkem, moodustavad need suuremaid pindu ja arseeni oksüdeerimiseks toodetakse rohkem oksüdeerijaid (Luzi jt., 2004). Veepuhastusseadmetes olevad aeraatorid oksüdeerivad  $Fe^{+2}$  kiiresti  $Fe^{+3}$ -ks (Annaduzzaman jt., 2021; Luzi jt., 2004; Timalsina jt., 2021), mis moodustades kolloidse raud(III)hüdrosiidi sadestub filtermaterjali osakeste pinnale (Luzi jt., 2004; Timalsina jt., 2021). Vees olevad arseeniühendid puutuvad kokku rauaühenditega, mis immobiliseerivad (seovad) vees olevat arseeni (Timalsina jt., 2021). Filtreerimise tulemusena eemaldatakse veest koos rauda(III)hüdrosiidega ka nende pinnale adsorbeeritud arseeniühendeid (Luzi jt., 2004; Timalsina jt., 2021).

## 2. Uuringuala iseloomustus

Käesoleva töö uuringuala on Tartu maakonna piiresse jääv Kesk-Devoni põhjaveekogum Ida-Eesti vesikonnas (põhjaveekogum nr. 24). Põhjaveekogumi kogupindala on 8755 km<sup>2</sup> (Marandi jt., 2019; Perens jt., 2012) ning selle paksus jääb vahemiku 11 kuni ~200 meetrit, kasvades lõuna suunas (Marandi jt., 2019). Põhjaveekogumi koosseisu kuulub temaga hüdrauliliselt seotud lasuv Kvaternaari põhjaveekiht, mille paksus jääb vahemiku 10 kuni 50 meetrit (Marandi jt., 2019; Perens jt., 2012).

Kesk-Devoni põhjaveekogum Ida-Eesti vesikonnas moodustub Aruküla ja Burtnieki lademetest (tabel 2), mis koosnevad valkjast kuni punakaspruunist liivakivist või aleuroliidist, milles esineb savi vahekihte (Marandi jt., 2019). Põhjaveekogum lasub Narva regionaalsel veepidemel, mis koosneb savikatest aleuroliitidest, merglitest, savidest ja dolomiitmerglitest (Marandi jt., 2019; Perens jt., 2012; Perens ja Vallner, 1997).

Tabel 2. Devoni ladestu hüdrostratigraafilised üksused (Mark-Kurik ja Pöldvere, 2012; Perens ja Vallner, 1997 põhjal).

Ladestu	Lade	Veekompleks	Veepide
Devon (D)	Daugava	Ülem-Devoni (D <sub>3</sub> )	
	Dubniki		
	Plavinas		
	Amata		Snetnaja Gora-Amata (D <sub>3sn</sub> -D <sub>2am</sub> )
	Gauja	Kesk-Devoni (D <sub>2</sub> )	
	Burtnieki		
	Aruküla		
	Narva		Narva (D <sub>2nr</sub> )
	Pärnu	Kesk-Alam-Devoni (D <sub>2-1</sub> )	
	Rezekne		
	Tilže		

Olulisi veepidemeid põhjaveekogumil ei lasu, see loob tingimusi aktiivseks veevahetuseks (Marandi jt., 2019). Kogumis levib tänapäevastest sademetest tekkinud põhjavesi, mida kinnitavad δ<sup>18</sup>O väärtused (-11,1 kuni -11,9‰) (Raidla jt., 2016; Savitskaja jt., 1996).

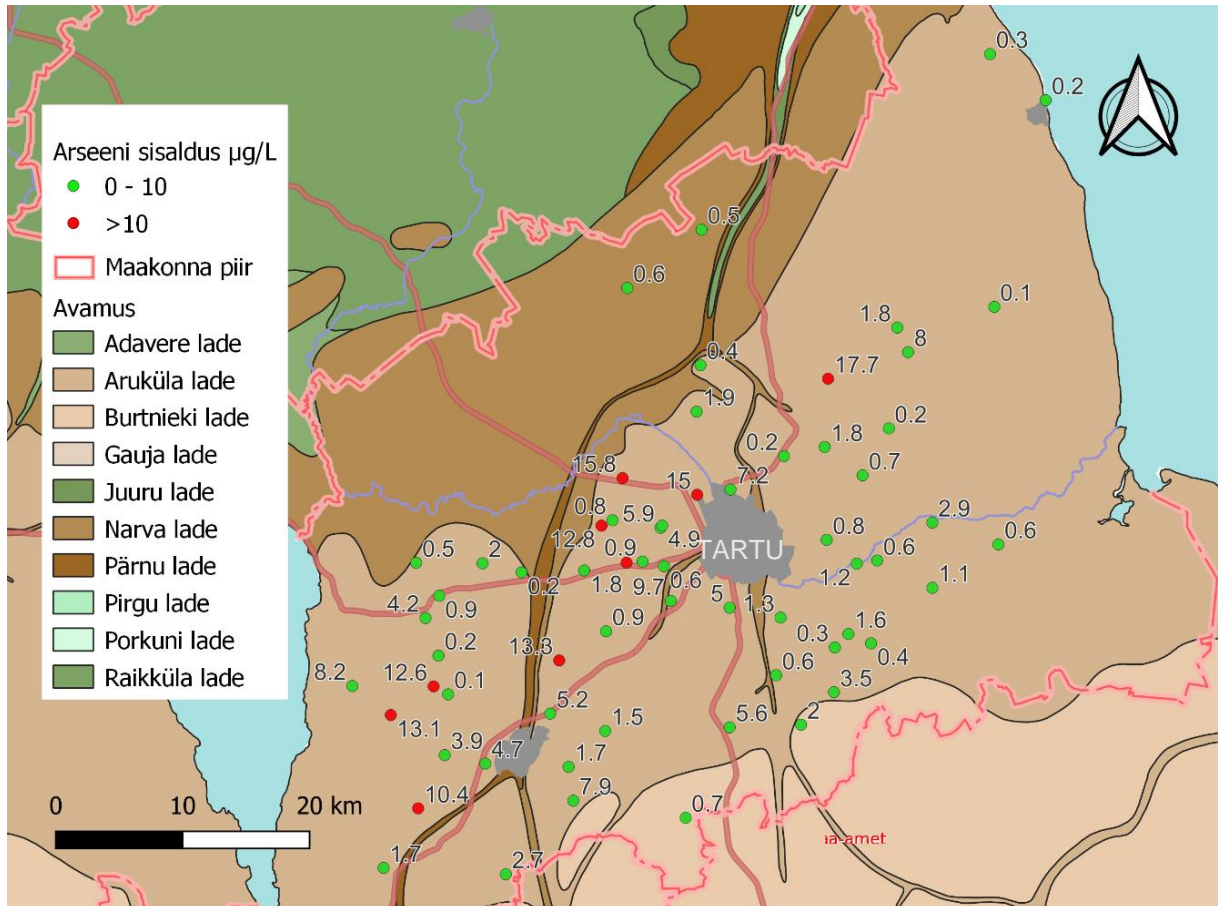
Põhjaveekogumi survepinna valdav sügavus jääb 10 kuni 20 m maapinnast (Marandi jt., 2019; Perens jt., 2012). Kogumi keskosas, kus esineb Otepää kõrgustik, on Kesk-Devoni põhjaveekihtide survepind kuni 50 m sügavusel maapinnast (Marandi jt., 2019; Perens jt., 2012). Peipsi järve ääres ulatub põhjavee survepind paiguti üle maapinna ja esineb arteesiakaeve (Marandi jt., 2019; Perens jt., 2012).

Põhilised toitealad on Otepää, Karula ja Haanja kõrgustik, kus toimub aastaringne põhjavee voolamine madalamatesse piirkondadesse ja toitumise intensiivsus sõltub kogumit katvast pinnakatte koostisest (Marandi jt., 2019; Perens jt., 2012). Põhjaveetaseme looduslik režiim sõltub sademete hulgast ja õhutemperatuurist (Perens jt., 2012) ning veetaseme kõikumise amplituud jääb reeglina vahemikku 0,5–2,3 m. (Marandi jt., 2019; Perens jt., 2012) Põhjaveevoolu suunad tulenevad lokaalsetest veelahkmelistest kõrgustike paiknemisest (Perens jt., 2012). Põhjaveekogumi keskosas, valdavalt Otepää kõrgustikult, lähtuvad radiaalsed põhjaveevoolud (Marandi jt., 2019). Täiendav, lõunast põhjapoole kulgev põhjaveevool, saab alguse Karula ja Haanja kõrgustikult (Marandi jt., 2019). Kogumi põhjavee väljavoolualad on Peipsi järvistu (Peipsi, Lämmijärv ja Pihkva) ja piirkonna suurimad jõed Emajõgi, Väike-Emajõgi, Ahja jt. (Marandi jt., 2019; Perens jt., 2012).

Põhjaveekogumi põhjavesi on valdavalt Ca-HCO<sub>3</sub>-tüüpi, mille vees lahustunud mineraalainete sisaldus jääb vahemiku 0,2–0,6 g/L (Marandi jt., 2019; Perens jt., 2012). Kogumi põhjavee kloriidide sisaldused on reeglina kuni 25 mg/L ja nitraadid praktiliselt puuduvad enamikes puurkaevudes, v.a. üksikud kaevud, kus joogivees olevad nitraatide sisaldused on lubatud suuremad (kuni 70 mg/L) (Marandi jt., 2019; Perens jt., 2012). Põhjaveekogumis võivad looduslike sulfaatide sisaldused ulatuda kuni 150 mg/L, mille põhjuseks on arvatavasti püriitide oksüdatsioon (Marandi jt., 2019). Kohati võib esineda põhjaveekogumis probleeme ammooniumi suuremate sisaldustega (kuni 2 mg/L, keskmiselt 0,2 mg/L) (Marandi jt., 2019), mille lubatud piirsisaldus on 0,5 mg/L (Joogivee..., 2023). Kogumi suurimaks joogivee kvaliteediprobleemiks on loodusliku raua esinemine, mille sisaldus võib ulatuda kuni 7 mg/L (Marandi jt., 2019; Perens jt., 2012), mis ületab joogiveele lubatud piirsisaldust 0,2 mg/L (Joogivee..., 2023). Suur looduslik raua sisaldus viitab redutseerivale keskkonnale (Marandi jt., 2019).

2017. aastal viidi läbi Tartu linna põhjaveevarude ümberhindamine. Selle uuringu käigus tuvastati Tartu linna Kobrulehe veehaarde Kesk-Devoni puurkaevudes arseeni sisalduseks 25,4 µg/L (Polikarpus jt., 2017), mis ületas lubatud piirsisalduse (10 µg/L) (Joogivee..., 2023).

Kõrge arseeni sisalduse tõttu teostati 2022. aastal SA Keskkonnainvesteeringute Keskuse poolt finantseeritud projekt „Arseeni levik ja seda kontrollivad tegurid Tartumaa põhjavees“. Uuringu tulemusena piiritleti põhjavee arseeni sisalduse anomaalia (Karro jt., 2022) ning leiti, et kõrgemad arseeni sisaldused vees esinevad peaaegu paralleelselt Aruküla ja Narva lademetete avamuse piiriga (joonis 4, Karro jt., 2022).



Joonis 4. Arseeni levik ja sisaldused põhjavees (Karro jt., 2022). Punaselt on tähistatud puurkaevud, milles arseeni sisaldus on kõrgem kui joogiveele lubatud 10 µg/L. (Aluspõhja kaart ja aluskaart: Maa-amet)

Uuringus tuvastati kõrgemaid arseeni sisaldusi puurkaevudes, mille avatud intervalli jäävad lisaks Kesk-Devoni veekihti moodustavatele lademetetele (Aruküla, Burtnieki) ka Narva lademe savikad kivimid (Karro jt., 2022). Arseeni looduslikud allikad põhjavees võivad olla seotud Devoni liivakivides esinevate raua oksiidide ja hüdroksiididega ning püriidiga (Marandi jt., 2019).

### 3. Materjalid ja meetodika

#### 3.1 Veeproovid puurkaevudest enne ja peale veepuhastusseadmeid

Antud magistritöö raames võeti veeproove viiest puurkaevust (tabel 3; joonis 5) enne ja peale rauaärastusseadmeid, et selgitada veepuhastusseadmete mõju vee arseeni sisaldusele. Veeproove võeti puurkaevudest, mis avasid Kesk-Devoni põhjaveekogumit Ida-Eesti vesikonnas. Kõik valitud puurkaevud on olnud pidevas kasutuses ehk oletati, et kaevudes toimub veevahetus. Neljal uuritud puurkaevul kasutatakse veepuhastamiseks ühte või kahte liivafiltrit (tabel 3), nendest kaevudest analüüsiti kaks veeproovi – enne ja peale liivafiltreid. Ühel uuritud puurkaevul kasutatakse veepuhastuseks lisaks liivafiltrile kaioonvahetit (tabel 3) ning sellest kaevust võeti analüüsiks kolm veeproovi – otse puurkaevust pumbatud veest, peale liivafiltrit ja peale ioonvahetit.

Tabel 3. Veehaarde asukoht ja kasutatav veepuhastusmeetod (personaalne kommunikatsioon; EELIS).

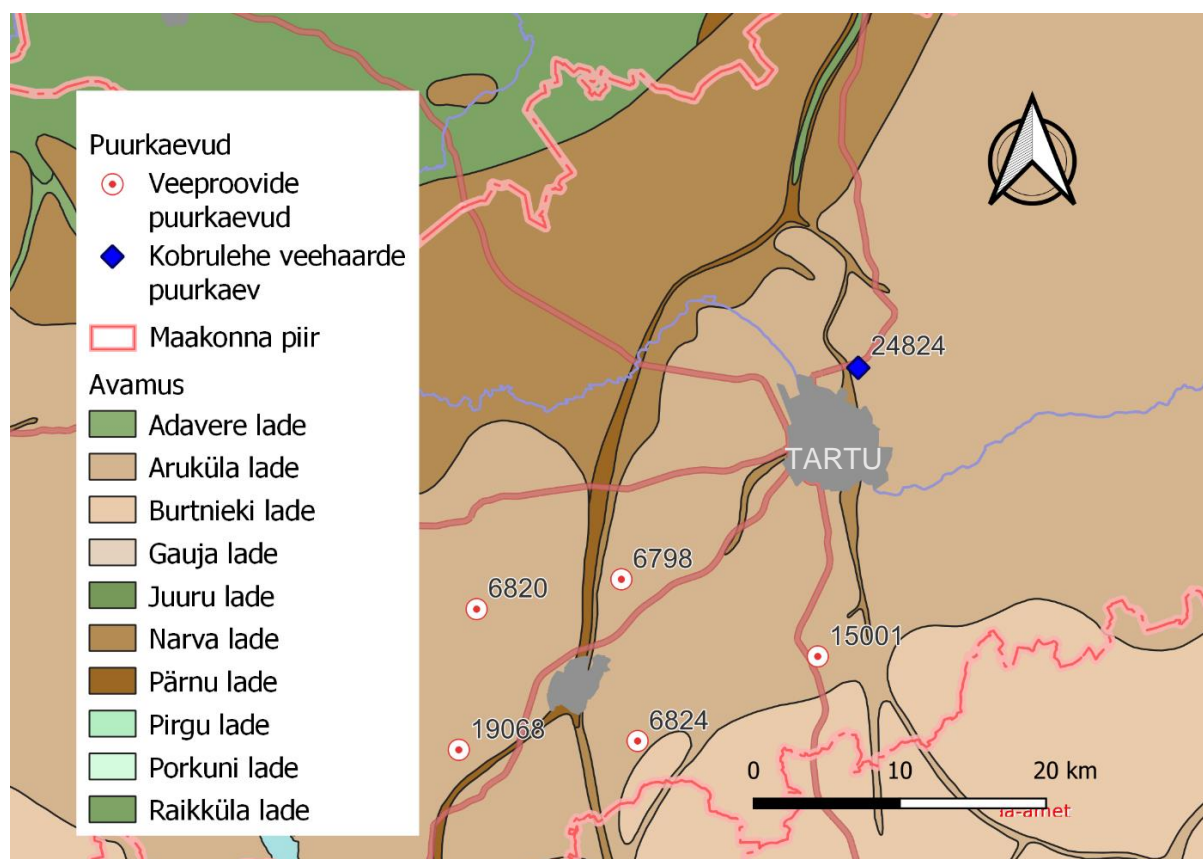
<b>Katastri nr.</b>	<b>Kohanimi</b>	<b>Veepuhastuse meetod</b>	<b>Filtrid</b>
19068	Tartu maakond, Elva vald, Teedla küla	Aeratsioon, raua- ja mangaanieraldus ning ioonvahetus	Liivafilter ja ioonvaheti
6820	Tartu maakond, Elva vald, Annikoru küla	Aeratsioon, raua- ja mangaanieraldus	Kaks liivafiltrit
6824	Tartu maakond, Nõo vald, Etsaste küla	Aeratsioon, raua- ja mangaanieraldus	Kaks liivafiltrit
6798	Tartu maakond, Nõo vald, Meeri küla	Aeratsioon, raua- ja mangaanieraldus	Kaks liivafiltrit
15001	Tartu maakond, Kambja vald, Kambja alevik	Aeratsioon, raua- ja mangaanieraldus	Üks liivafilter

Põhjavee väliparameetrite väärtusi mõõdeti proovivõtu kohas enne veeproovi võtmist. Väliparameetrite määramiseks kasutati YSI Professional Plus ja WTW Multi 3320 multimeetreid. Enne väliparameetrite väärtuste lugemist ja veeproovi võtmist lasti veel voolata kuni väliparameetrite näidud muutusid stabiilseks. Väliparameetritest mõõdeti põhjavee

temperatuuri, pH, elektrijuhtivuse ja lahustunud hapniku väärtusi. Kogutud veeproove transporditi ja säilitati jahedas.

Veeproovides sisalduvate anioonide ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) määramiseks koguti vesi proovipudelitesse, mis oli happe ja deioniseeritud veega eelnevalt pestud. Anioonide sisaldused määrati Tartu Ülikooli geoloogia osakonna laboris ionkromatograafia (IC). Vesinikkarbonaadi sisaldust mõõdeti koheselt peale välitööd aparatuuriga Titroline 6000.

Katioonide määramiseks pandi veeproov eelnevalt lämmastikhappega hapestatud anumasse, et vältida veekeemia muutumist seoses võimalike elementide väljasettimisega. Enne analüüsimist veeproovid filtreeriti, et vältida väärtulemusi, mis võivad olla tingitud vees olevatest suurematest osakestest. Katioonide sisaldused määrati Tartu Ülikooli geoloogia osakonnas induktiivsidustatud plasma mass-spektromeetriga (ICP-MS).



Joonis 5. Tartumaa puurkaevud, millest võeti magistritöö raames veeproove ja mõõdeti väliparameetreid. (Aluspõhja kaart ja aluskaart: Maa-amet)



### 3.2 Looduslikust veest arseeni ärastamine

Töö raames teostati laboratoorne katse, kus rauaühendite ja erinevate filtermaterjalide abil ärastati looduslikust veeproovist arseeni. Veeproov võeti Tartu linna Kobrulehe veehaarde Kesk-Devoni puurkaevust 24824 (joonis 5), laborikatsetega alustati viis päeva pärast proovivõttu. Laborikatses kasutati kolme erinevat filtermaterjali: *birm*, peenteraline *greensand* ja jämeteraline kvartslüiv. Kokku tehti kuus arseeni ärastamise katset, igat filtermaterjali kasutati kahes erinevas katses (tabel 4). Katsete läbiviimiseks lisati kõigisse kuute klaaskolbi 100 ml filtermaterjali ja 100 ml Kobrulehe veehaardest võetud veeproovi. Kolme kolbi lisati iga 24 tunni tagant 0,1 g ammoniumraud(II)sulfaadi  $[(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$  lahust (raualisand). Katsekolvid asetati loksutile, et toimuks veeproovide püsiv segamine. Esmalt, enne katse käivitamist, võeti algne veeproov ja seejärel neli proovi iga 24 tunni tagant. Veeproovi võtmise käigus kasutati tsentrifuugi, et eraldada tahke filtermaterjal veeproovist. Filtermaterjal *birm* imas endasse suurema osa veeproovist, seetõttu lisati katse neljandal päeval mõlemale *birmi* proovile juurde 100 ml Milli-Q vett.

Tabel 4. Laborikatses kasutatud proovide tähistused, kasutatavad filtermaterjalid ja raualisand.

Proovi tähis	Filtermaterjal	Raualisand
K	Kvartslüiv	-
KFe	Kvartslüiv	+
G	<i>Greensand</i>	-
GFe	<i>Greensand</i>	+
B	<i>Birm</i>	-
BFe	<i>Birm</i>	+

Filtermaterjalide mineraloogilise koostise määramiseks kasutati röntgendifraktsioon meetodit (XRD). Igast filtermaterjalist valmistati terasalustele pulberpreparaadid. Proovid analüüsiti Tartu Ülikooli geoloogia osakonna XRD difraktomeetriga Bruker D8 Advance, kasutades Ni-filtreeritud  $\text{CuK}\alpha$  kiirgust. Proovide difraktogrammid mõõdeti vahemikus  $3\text{-}75^\circ 2\theta$ .

### 3.3 Arseni ärastamine laboratoorsest veest

Järgnevalt uuriti laboratoorselt kui kiiresti filtermaterjalid arseni adsorbeerivad. Selleks kasutati eelnevas laborikatses kasutusel olnud filtermaterjale, kuid järgneva eksperimendi käigus ei lisatud veeproovile enam juurde rauaühendeid, vaid arseenirikast vett. Kokku tehti kuus katset, millest kolm filtermaterjali proovi olid eelneva katse käigus rauaga rikastatud. Arseni kontsentraat valmistati laboratoorselt, mille käigus uhmerdati vees lahustuvat ammooniumarsenaati  $[(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ . Arseni kontsentraadi jaoks lahustati 0,0668 g ammooniumarsenaati 200 ml Milli-Q vees, et tekiks lahus, mille arseni sisaldus oleks 100 mg/L. Laborikatses kasutatav arseenirikas proov koosnes 0,5 ml arseni kontsentraadist ja 49,5 ml Milli-Q veest, et saada proovil As-sisalduseks 1300  $\mu\text{g/L}$ . Katse käigus kasutatud klaaskolbidesse lisati 50 ml filtermaterjali ja 50 ml arseenirikast vett. Katsekolvid asetati loksutile, et toimuks veeproovide pidev segamine. Laborikatse raames võeti proove järgnevate ajaintervallide tagant – ühe tunni jooksul viis proovi (1, 5, 15, 30 min ja 1 h pärast katse segu valmimist) ja viimane proov 24 tundi pärast katse algust. Veeproovid filtreeriti, et analüüsitavas vees ei esineks filtermaterjali osakesi ja seejärel hapestati, et vältida vee keemilise koostise muutumist. Eelneva katse käigus oli osa *birmi* filtermaterjali peenosisest vees lahustunud ja muutunud püdelaks massiks, mistõttu pesti filtermaterjal enne teist laborikatset veega läbi.

Käesoleva töö käigus kogutud veeproovide ja leostuskatsete proovide jälg- ja põhikomponentide analüüs teostati Agilent 8800 ICM-MS süsteemiga. Looduslikke hapestatud veeproove lahjendati enne analüüsi 10 korda ja leostuskatsete proove 20 korda kasutades 2%  $\text{HNO}_3$  lahust. Spektraalsete ülekate vähendamiseks ja kõrvaldamiseks teostati mõõtmisi kasutades NoGas, He,  $\text{H}_2$  ja  $\text{O}_2$  mõõterežiime. Sisestandardi elemendina kasutati In ja kvaliteedikontrolli proovina NIST 1643f (Trace Elements in Natural Water).

## 4. Tulemused ja arutelu

### 4.1 Puhastusseadmed ja arseeni ärastamine

Töö raames uuriti puhastusseadmete efektiivsust arseeniühendite eemaldamisel, seetõttu koguti veeproove ning määrati uuritud puurkaevude põhjavee keemilist koostist enne ja peale rauaärastusseadmeid. Puurkaevudest mõõdetud veeproovide väliparameetrite väärtused on leitavad lisas 1. Kõikidest puurkaevudest pärit veeproovide analüütilised tulemused on välja toodud tabelis 5.

Tabel 5. Veeproovide analüüsitulemused enne ning peale rauaärastusfiltreid.

Katastri nr.	Veeproov filtrite suhtes	pH	HCO <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	Na	Mg	Ca	K	Fe	As
			mg/L							µg/L	
6798	Enne filtrit	7,4	461,7	2,6	3,4	2,2	34,9	86,8	7,2	1010,6	12,4
	Peale filtrit	7,4	461,9	2,9	3,6	2,3	38,8	85,5	7,6	149,6	1,0
6824	Enne filtrit	7,6	418,3	2,1	0,6	6,1	26,5	84,1	3,6	1729,6	7,7
	Peale filtrit	7,7	410,1	2,0	0,5	6,2	26,9	86,1	3,7	178,4	1,4
6820	Enne filtrit	7,5	398,9	2,1	3,8	2,9	32,1	63,1	8,1	522,7	12,6
	Peale filtrit	7,5	398,4	2,1	3,7	2,9	34,6	64,4	8,3	0,7	2,8
15001	Enne filtrit	7,4	358,3	2,0	7,0	4,0	23,5	76,6	3,7	1537,3	5,8
	Peale filtrit	7,5	361,9	5,9	17,0	4,4	23,3	88,0	2,7	3,3	0,4
19068	Enne filtrit	7,5	473,8	2,4	0,4	4,5	35,2	91,7	5,0	2409,6	11,2
	Peale filtrit	7,4	472,5	2,3	0,3	5,1	34,9	90,3	4,8	35,5	0,6
	Peale ionvahetit	7,4	473,6	2,0	0,2	147,7	5,5	13,2	1,3	7,1	0,7

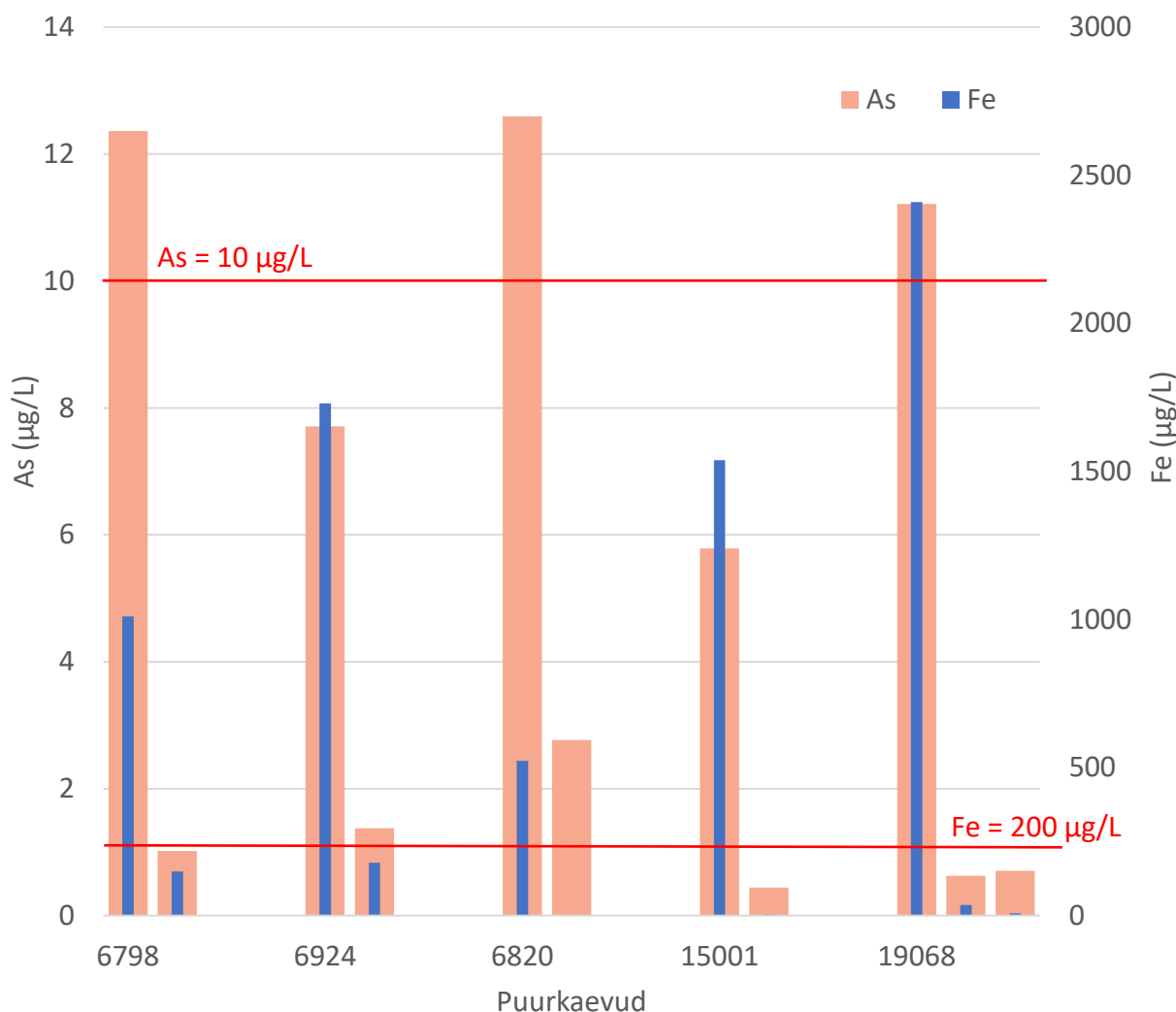
Otse puurkaevudest võetud veeproovide arseni sisaldused jäid väärtuste 5,8–12,6 µg/L vahele (joonis 6; tabel 5). Proovide arseni sisaldused langesid peale rauaärastusfiltreid vahemikku 0,4–2,8 µg/L. Veeproovide rauasisaldused otse puurkaevudest võetud veeproovides jäid väärtuste 522,7–2409,6 µg/L vahele. Proovide rauasisaldused langesid peale rauaärastusfiltreid vahemikku 0,7–178,4 µg/L. Puurkaevust 6820 enne filtrit võetud veeproovil oli kõige kõrgem arseni sisaldus (12,6 µg/L) ja kõige madalam rauasisaldus (522,7 µg/L). Puurkaevust 6820 peale filtrit võetud veeproovil oli kõige kõrgem arseni sisaldus (2,8 µg/L) ja madalaim rauasisaldus (0,7 µg/L). Puurkaevust 19068 peale filtrit võetud veeproovil oli enne filtrit kõige

suurem rauasisaldus 2409,6 µg/L ja peale filtrit langes rauasisaldus 35,5 µg/L. Puurkaevust 15001 oli enne (5,8 µg/L) ja peale (0,4 µg/L) filtrit võetud veeproovil kõige madalam arseeni sisaldus.

Veeproovide vesinikkarbonaadi sisaldused enne ja peale filtrit jäid vahemiku 358,3–473,8 mg/L (tabel 5). Veeproovide kloriidi sisaldused enne ja peale filtrit jäid vahemiku 2,0–5,9 mg/L. Veeproovide sulfaadi sisaldused enne ja peale filtrit jäid vahemiku 0,2–17,0 mg/L. Puurkaevust 15001 võetud veeproovil oli kõige suurem sulfaadi sisaldus enne (7,0 mg/L) ja peale (17,0 mg/L) filtrit. Veeproovide naatriumi sisaldused enne ja peale filtrit jäid vahemiku 2,2–147,7 mg/L. Puurkaevust 19068 võetud veeproovis tõusis naatriumi sisaldus, peale liivafiltrit oli 5,1 mg/L ja peale ionvahetust oli 147,7 mg/L. Veeproovide magneesiumi sisaldused enne ja peale filtrit jäid vahemiku 5,5–38,8 mg/L. Veeproovide kaltsiumi sisaldused enne ja peale filtrit jäid vahemiku 13,2–91,7 mg/L. Puurkaevust 19068 võetud veeproovis langesid magneesiumi- ja kaltsiumisisaldused. Peale liivafiltrit oli magneesiumi sisaldus 34,9 mg/L ja peale ionvahetust 5,5 mg/L. Kaltsiumi sisaldus oli peale liivafiltrit 90,3 mg/L ja peale ionvahetust 13,2 mg/L. Veeproovide kaaliumi sisaldused enne ja peale filtrit jäid vahemiku 1,3–8,3 mg/L.

Analüüsitud põhikomponentide osas on puurkaevude veed keemiliselt koostiselt küllaltki sarnased. See on ka ootuspärane, sest kõik viis puurkaevu võtavad vett Kesk-Devoni veekompleksist. Puurkaevu 19068 puhastusseadmes kasutatav ionvaheti eemaldab põhjaveest magneesiumit ja kaltsiumit ning ionvahetuse käigus tõuseb vee naatriumisisaldus, kuid arseni kontsentratsiooni, mis peale liivafiltrit langes märkimisväärselt (tabel 5), ionvaheti ei mõjuta. Ionvahetus on reeglina vajalik selleks, et vähendada vee karedust (Apell ja Boyer, 2010; Comstock ja Boyer, 2014).

Veeproovide raua ja arseni sisalduste muutused peale puurkaevu ja peale rauaärastusfiltrit on välja toodud joonisel 6.



Joonis 6. Puurkaevude vee arseeni ja raua sisaldused enne ja peale rauaärastusfiltreid. Vasakpoolsed tulbad tähistavad iga puurkaevu puhul puhastamata põhjavee keemilist koostist ning parempoolsed puhastit läbinud vett. Joonisele on märgitud joogiveele kehtestatud arseeni ja raua piirsisaldused.

Puurkaevudest võetud veeproovide põhjal selgus, et kõigi puurkaevude puhastusseadmete rauaärastusfiltrid eemaldasid tõhusalt joogiveest nii raua kui arseeni. Tarbijale jõudev joogivesi vastab joogiveele kehtestatud nõuetele. Puhastusseadmete protsess arseeni ärastamiseks töötab tõenäoliselt samamoodi, kui varasemalt teised autorid on kirjeldanud (Luzi jt., 2004; Timalšina jt., 2021).  $Fe^{+2}$  ühendid muutuvad aeratsiooni tagajärjel raud(III)hüdrosiidi kolloidiks ja raua(III)hüdrosiidi kolloidid adsorbeerivad arseeni veest (Luzi jt., 2004; Timalšina jt., 2021). Antud tulemuste põhjal võib järeldada, et puurkaevudele ei ole vaja seadistada eraldi spetsiaalset arseeni eemaldamise filtrit. Aastaid töös olnud rauaärastusfiltrid eemaldavad arseeni piisavalt efektiivselt.

Filtermaterjal vajab perioodilist läbipesu õige vooluhulgaga. Raua- ja muu sade eemaldatakse filtermaterjalist läbipesu tsüklis. Läbipesu toimub automaatselt, selleks on filterseade varustatud kas autonoomse kontrolloriga või automaatklappidega, mida juhitakse kogu jaama tööd kontrollivast keskusest (Miridon, 2023). Läbipesu toimub etteantud sagedusega, sõltuvalt vee rauasisaldusest ja tarbitava vee kogusest (Miridon, 2023). Uuritud viis puhastusseadet on töötanud selliselt, et viimase kümne aasta jooksul ei ole nende filtermaterjali välja vahetatud (personaalne kommunikatsioon). Seadmete töös hoidmiseks ja kvaliteetse joogivee tootmiseks on piisanud regulaarsest hooldusest. Hoolduse käigus filtermaterjali töövõime taastub, kuid tõenäoliselt jääb sinna ikkagi piisavalt rauaühendeid, et veest arseeni eemaldada.

Üks võimalus arseeniprobleemi vältimiseks on ka näiteks uute Kesk-Devoni puurkaevude rajamisel nende vee segamine teiste veekihtide veega, näiteks Kesk-Alam-Devoni veekompleksi veega. Aga kuna rauaärastusfiltrid eemaldavad tõhusalt arseeni, puudub vete segamiseks vajadus.

## 4.2 Looduslikust veest arseeni ärastamine

Laborikatsete käigus uuriti arseeni sidumist veest rauaühendite ja erinevate filtermaterjalide abil. Esimese laborikatse raames kasutati Tartu linna Kobrulehe veehaarde põhjavett. Kobrulehe puurkaevu 24824 (algvesi) vee keemiliste komponentide sisaldused on esitatud lisa 2.

Kobrulehe veehaarde veeproovi arseeni- ja rauasisaldused langesid jahedas seistes. Otse puurkaevust 24824 võetud (hapestatud) proovis oli arseeni sisaldus 21,0 µg/L. Viis päeva hiljem oli kanistrisse kogutud hapestamata veeproovi arseeni sisaldus langenud väärtuseni 12,4 µg/L. Analoogselt langes rauasisaldus algselt 452,7 µg/L sisalduseni 7,0 µg/L. Tõenäoliselt adsorbeerus veeproovis olnud arseen proovist välja settinud rauaühenditele, mis settisid anuma põhja ja seintele. Seega alustati laborikatseid loodusliku põhjaveega, mille arseeni sisaldus oli 12,4 µg/L (lisa 2, 0h).

Laborikatsete jaoks kasutati kolme erinevat filtermaterjali, milledest tehti XRD analüüs. Filtermaterjal kvartslüüv koosneb peamiselt kvartsist (95%) ja vähemal määral K-päevakivist ning plagioklassist. Filtermaterjal *greensand* koosneb suuremalt jaolt kvartsist (89,3%) ja vähemal määral K-päevakivist ja plagioklassist ning materjalis esineb jäljena vilke, savi ja püriiti. Filtermaterjal *birm* on enamasti amorfne mass, mida ei ole võimalik kvantifitseerida.

*Birm* koosneb peamiselt kaltsiidist, K-päevakivist, plagioklassist, kvartsist, pürolüsiidist ja psilomelaanist.

Esimeses laborikatsetes tekkinud leovete keemiliste analüüside tulemused on toodud koondtabelina lisa 2. Esimese laborikatse arseeni- ja rauasisalduste muutused 96 tunni jooksul on toodud tabelis 6 ja joonisel 7.

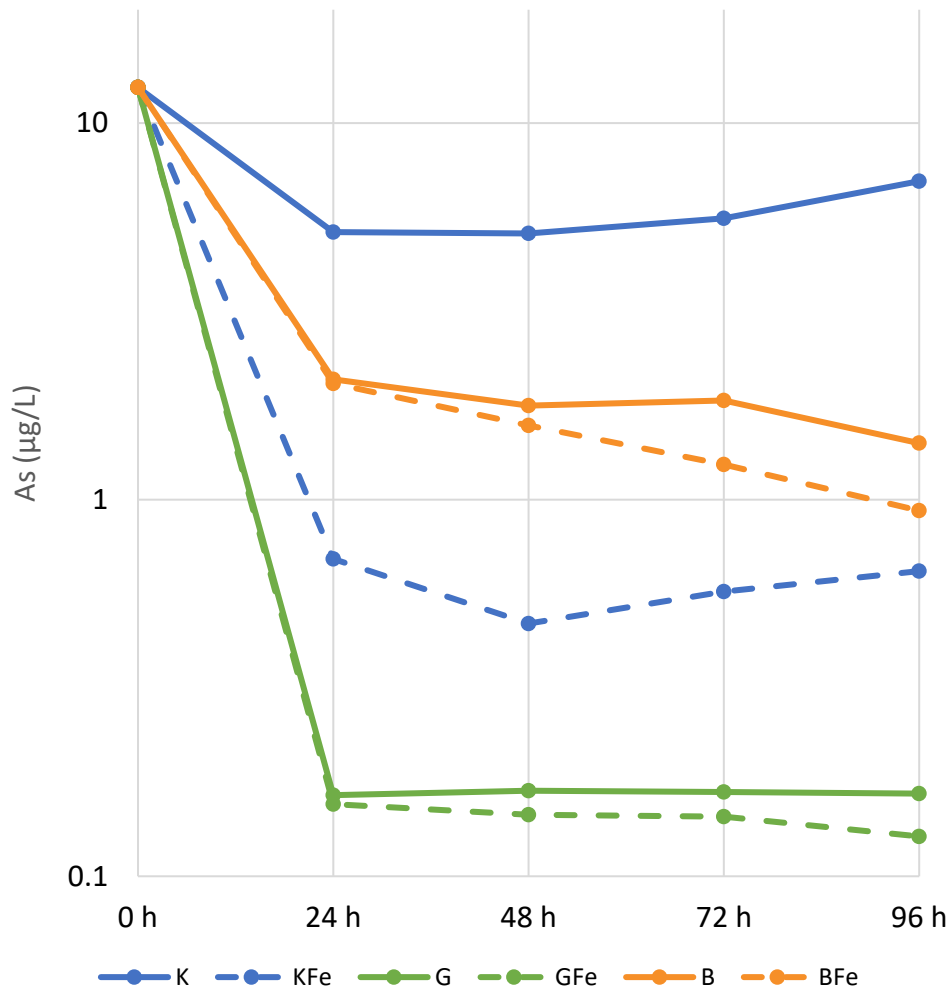
Tabel 6. Leovete arseeni ( $\mu\text{g/L}$ ) ja raua ( $\mu\text{g/L}$ ) sisalduste muutused nelja ööpäeva jooksul. K – kvartslüiv, KFe – kvartslüiv koos raualisandiga, G – *Greensand*, GFe – *Greensand* koos raualisandiga, B – *birm*, BFe – *birm* koos raualisandiga.

Proov	0 h		24 h		48 h		72 h		96 h	
	As	Fe	As	Fe	As	Fe	As	Fe	As	Fe
<b>K</b>	12,4	7,0	5,1	15,7	5,1	14,6	5,6	32,2	7,0	516,4
<b>KFe</b>	12,4	7,0	0,7	30,5	0,5	16445,5	0,6	99856,9	0,6	189038,2
<b>G</b>	12,4	7,0	0,2	41,1	0,2	12,1	0,2	14,4	0,2	20,4
<b>GFe</b>	12,4	7,0	0,2	14,2	0,1	10,2	0,1	23,4	0,1	14,0
<b>B</b>	12,4	7,0	2,1	12,1	1,8	20,2	1,8	31,5	1,4	9,6
<b>BFe</b>	12,4	7,0	2,0	15,2	1,6	23,0	1,2	19,2	0,9	13,7

Kõikide proovide puhul ärastus arseen kõige efektiivsemat esimese 24 tunni jooksul, kus arseeni sisaldus langes vahemikku 0,2–5,1  $\mu\text{g/L}$ . Raualisandita proovidel olid arseeni sisaldused 96 tunni möödudes vahemikus 0,2–7,0  $\mu\text{g/L}$ . Raualisandiga proovidel langesid arseeni sisaldused pärast 96 tundi vahemikku 0,1–0,9  $\mu\text{g/L}$ . Kõige tõhusamalt eemaldas arseeni filtermaterjal *greensand* (joonis 7), kus arseeni sisaldus pärast 24 tundi oli 0,2  $\mu\text{g/L}$ . Kõige halvemini eemaldas arseeni veeproovist raualisandita kvartslüiv (joonis 7), mille arseeni sisaldus oli pärast 24 tundi 5,1  $\mu\text{g/L}$ . Kvartslüival, kui sinna lisada rauda, on kõige suurem erinevus, kuna pärast 24 tundi oli raualisandiga proovil langenud arseeni sisaldus 0,7  $\mu\text{g/L}$  ja raualisandita katse korral 5,1  $\mu\text{g/L}$ .

Katse käigus suurenesid kõikide proovide leovete rauasisaldused. Raualisandita filtermaterjali proovidel olid rauasisaldused pärast 96 tundi vahemikus 9,6–516,4  $\mu\text{g/L}$ . Raualisandiga filtermaterjali proovidel tõusid rauasisaldused pärast 96 tundi vahemikku 13,7–189038,2  $\mu\text{g/L}$ . Kõige kõrgem rauasisaldus oli raualisandiga kvartslüival, mille rauasisaldus pärast 96 tundi oli

189038,2 µg/L. Kõige madalam rauasisaldus oli raualisandita *birmi* puhul, mille rauasisaldus pärast 96 tundi oli 9,6 µg/L.



Joonis 7. Arseeni sisalduse muutused vees laborikatse käigus nelja ööpäeva jooksul. Raualisandiga proovid on toodud katkendliku joonega, raualisandita pidevjoonega. Sinisega on esitatud kvartslüüva proovid (K, KFe), rohelisega *greensandi* proovid (G, GFe) ja oranžiga *birmi* proovid (B, BFe).

Laborikatse näitas, et arseeni sidumine veest toimub kõigi filtermaterjalide puhul kõige efektiivsemalt 24 tunni jooksul, pärast mida As-sisaldus vesilahustes stabiliseerub. Laborikatse esimese 24 tunni jooksul langes kõikidel proovidel arseeni sisaldus joogiveele kehtestatud piirsisaldusest madalamale.



Kõik raualisandiga filtermaterjalid eemaldasid arseeni efektiivsemalt kui raualisandita proovid. Kõige suurem erinevus esines kvartslüiva puhul, kuna raualisandiga proov eemaldas arseeni 7 korda efektiivsemalt kui puhas kvartslüiv. Kõige efektiivsem filtermaterjal arseeni eemaldamiseks on *greensand*. Kõige vähem ärastas arseeni veest raualisanditeta kvartslüiv, kuna kvartslüivas ei ole arseeni adsorbente ja katse perioodi jooksul ei lisatud proovi rauaühendeid. Kvartslüiva proovides tõusid arseeni sisaldused (joonis 7) peale kolmandat päeva, mis võib olla tingitud tsentrifuugi veest. Raualisandiga kvartslüival on kõrge rauasisaldus (tabel 6), mis võib tuleneda proovivee pH-st (pH = 5,0) ja madala pH tõttu jäi raud lahusesse.

### 4.3 Arseni ärastamine laboratoorsest veest

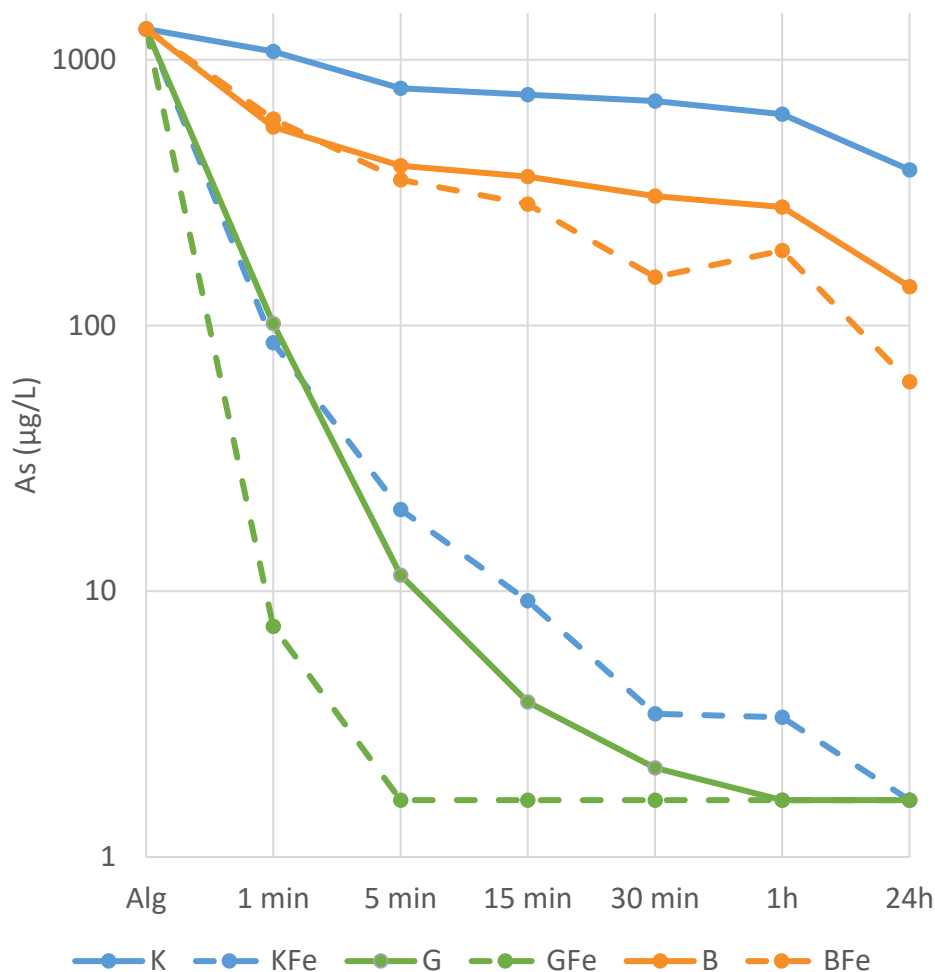
Teises laborikatses uuriti arseeni adsorptsiooni filtermaterjalidele lühema perioodi vältel. Teise laborikatses jaoks valmistati laboratoorselt arseenirikas vesi, mille algne As-sisaldus oli 1300 µg/L. Laborikatses tekkinud leovete keemilise koostise andmed on toodud koondtabelina lisa 3. Tabelis 7 on esitatud arseeni ja raua kontsentratsioonide muutused 24 tunni pikkuse laboratoorse katse jooksul.

Tabel 7. Leovee proovide arseeni (µg/L) ja raua (µg/L) sisalduste muutused 24 tunni jooksul. K – kvartslüiv, KFe – kvartslüiv koos raualisandiga, G – *Greensand*, GFe – *Greensand* koos raualisandiga, B – *birm*, BFe – *birm* koos raualisandiga.

Proov	1 min		5 min		15 min		30 min		1h		24h	
	As	Fe	As	Fe	As	Fe	As	Fe	As	Fe	As	Fe
<b>K</b>	1073,7	104,1	780,8	83,4	739,1	66,3	700,0	138,4	623,1	59,0	385,6	150,3
<b>KFe</b>	86,1	9105,8	20,3	8740,3	9,2	9768,9	3,5	9099,9	3,4	9839,5	<1,6	8388,2
<b>G</b>	101,8	<23,5	11,5	<23,5	3,8	<23,5	2,2	<23,5	<1,6	49,7	<1,6	32,8
<b>GFe</b>	7,4	35,5	<1,6	139,2	<1,6	28,0	<1,6	<23,5	<1,6	<23,5	<1,6	<23,5
<b>B</b>	557,7	<23,5	399,1	<23,5	363,2	<23,5	306,5	32,7	279,3	<23,5	140,1	28,6
<b>BFe</b>	598,0	<23,5	353,2	<23,5	286,1	<23,5	152,1	50,7	191,4	<23,5	61,3	<23,5

Rauaga rikastamata filtermaterjali puhul langesid vesilahuste arseeni sisaldused pärast 24 tundi vahemikku <1,6–385,6 µg/L (joonis 8). Eelnevalt rauaga rikastatud filtermaterjaliga proovidel olid arseeni sisaldused pärast 24 tundi vahemikus <1,6–61,3 µg/L. Kõige paremini sidus arseenirikkast vesilahusest arseeni filtermaterjal *greensand*, pärast 1 tundi oli mõlema *greensandi* proovil arseeni sisaldus <1,6 µg/L. Rauaühendiga rikastatud *greensandi* kasutamisel langes arseeni sisaldus ühe minuti jooksul 7,4 µg/L. *Greensandi* ja rauaühenditega rikastatud kvartslüüva korral langesid 15 minuti jooksul arseeni sisaldused alla 10 µg/L. Kõige halvemini eemaldas arseeni rauaga rikastamata kvartslüüva proov, mille arseeni sisaldus pärast 24 tundi oli 385,6 µg/L. Kõige suurem erinevus erinevate filtermaterjalide lõikes esines kvartslüüva puhul (joonis 8), kus pärast 24 tundi oli rauaga rikastunud proovil arseeni sisaldus <1,6 µg/L ja rikastamata proovil 385,6 µg/L.

Rauaga rikastamata filtermaterjali puhul varieerusid vesilahuste rauasisaldused pärast 24 tundi vahemikus 28,6–150,3 µg/L. Eelnevalt rauaga rikastatud filtermaterjalide leovete rauasisaldused olid pärast 24 tundi vahemikus <23,5–8388,2 µg/L. Terve katseperioodi jooksul oli rauaga rikastatud kvartslüüvaga kontaktis oleval vesilahusel kõige suurem rauasisaldus, mis peale 24 tundi ulatus 8388,2 µg/L (tabel 7). Rauaga rikastatud *greensandil* ja *birmil* langesid rauasisaldused peale 24 tundi alla 23,5 µg/L.



Joonis 8. Filtermaterjalide ja rauaühendite abil vesilahusest arseeni ärastamine 24 tunni jooksul. Raualisandiga proovid on toodud katkendliku joonega, raualisandita pidevjoonega. Sinisega on esitatud kvartslüva proovid (K, KFe), rohelisega *greensandi* proovid (G, GFe) ja oranžiga *birmi* proovid (B, BFe).

Esimese laborikatse käigus ärastasid kõrge arseenisisaldusega veeproovist arseeni efektiivsemalt rauaga rikastatud filtermaterjalid. Arseni ärastamine veest sõltub suuresti raua kontsentratsioonist (Luži jt., 2004), mistõttu eelnevas katses rauaga rikastatud filtermaterjalid toimusid tõhusamalt.

Käesolevas töös teostatud laborikatsete näitasid, et arseni ärastamise seisukohalt on kõige efektiivsem filtermaterjal *greensand*. Uute puurkaevude rajamisel Kesk-Devoni veekompleksi on põhjavee kõrge rauasisalduse tõttu vaja paigaldada rauaärastusfiltrid. Kuivõrd veekompleks on kohati ka looduslikult arseenirikas, oleks kõige efektiivsem kasutada uutes rauaärastamisseadmetes filtermaterjalina *greensandi*. Töö käigus laborikatsetes kasutatud

filtermaterjalidest sidus kvartsliid arseeni kõige halvemini. Samas, näitasid reaalses puhastusseadmetes tehtud analüüsid, et ka kvartsliid on looduslike arseeni sisalduste alandamiseks tõhus filtermaterjal. Eelnevalt rauaga rikastatud kvartsliidva proov eemaldas laborikatsetes arseeni palju efektiivsemalt kui rauaga rikastamata proov. Kui kvartsliidvale akumuleerub aja jooksul rauda, siis filtermaterjal eemaldab arseeni tõhusamalt.

## Kokkuvõte

Magistritöö eesmärk oli välja selgitada töötavate rauaärastusseadmete efektiivsus arseeni eemaldamisel ja erinevate filtermaterjalide ning rauaühendite tõhusus arseeni ärastamisel veest. Rauaärastusseadmete efektiivsuse välja selgitamiseks võeti veeproove viiest Tartumaa Kesk-Devoni puurkaevust enne ja peale rauaärastusseadet. Töö raames teostati kaks laborikatset, et välja selgitada kui tõhusalt erinevad filtermaterjalid (kvartslüiv, *greensand* ja *birm*) ärastavad arseeni.

Esimesest laborikatse tulemusest selgus, et olenemata filtermaterjalist langesid kõikide leovete arseeni sisaldused kõige efektiivsemalt esimese 24 tunni jooksul ja peale seda stabiliseerusid. Kõikide leovete arseeni sisaldus langes esimese 24 tunni jooksul joogiveele kehtestatud piirsisaldusest madalamale. Kõik raualisandiga filtermaterjalid eemaldasid arseeni tõhusamalt. Teises laborikatses selgus, et filtermaterjalid, mis olid eelmisel laborikatsel rauaga rikastatud, eemaldasid arseeni efektiivsemalt. Kõige suurem erinevus oli kvartslüival, kus raualisandiga filtermaterjaliproov eemaldas arseeni palju tõhusamalt kui puhas kvartslüiv. Kõige halvemini ärastas arseeni puhas kvartslüiv, aga reaalsetes puhastusseadmetes teostatud analüüsid näitasid, et kvartslüiv on loodusliku arseeni sisalduse alandamiseks efektiivne filtermaterjal. Mõlemas laborikatses oli kõige efektiivsem filtermaterjal *greensand*.

Käesoleva töö tulemuste põhjal võib järeldada, et aastaid töös olnud rauaärastusfiltrid eemaldavad veest tõhusalt nii rauda kui ka arseeni. Aastate jooksul on filtritele akumulunud rauaühendeid, mis eemaldavad arseeniühendeid veest. Kõikides uuritud puurkaevudes vastavad arseeni sisaldused peale rauaärastusseadet joogiveele kehtestatud nõuetele. See aga tähendab, et suure tõenäosusega ei ole vaja paigaldada töötavatele veepuhastusseadmetele spetsiaalseid filtreid arseeni ärastamiseks. Uute Kesk-Devoni veekompleksi puurkaevude rajamisel ei esine vajadust arseeni kontsentratsiooni alandamiseks segada seda teiste veekihtide põhjaveega, kuna rauaärastusfiltrid, mis põhjavee rauarikkuse tõttu on vaja paigaldada, kõrvaldavad ka võimaliku arseeniprobleemi. Viimane aga tähendab omakorda seda, et vee-ettevõtted ei pea tegema lisainvesteeringuid (uued puurkaevud, täiendavad filterseadmed, torustikud) kvaliteetse joogivee saamiseks, mistõttu ei tõuse seetõttu ka tarbijani jõudva joogivee hind. Uute puurkaevude rajamisel looduslikult rauarikkasse Kesk-Devoni veekompleksi on vaja joogivee kvaliteedi tagamiseks paigaldada rauaärastusfiltrid. Käesolevas magistritöös teostatud laborikatsete tulemuste põhjal oleks kõige tõhusam kasutada nendes filtermaterjalina *greensandi*.

## **Arsenic removal from groundwater – the efficiency of iron removal filters and laboratory experiments**

The aim of this master's thesis was to evaluate the efficiency of iron removal facilities removing arsenic and the effectiveness of various filter materials and iron compounds in removing arsenic from water. Water samples were taken before and after the iron removal filters from five Middle Devonian water supply wells in Tartu County. As part of the thesis, two laboratory experiments were performed to identify how effectively different filter materials (quartz sand, greensand and birm) remove arsenic from water.

The results of the first laboratory test showed that regardless of the filter material the arsenic levels in all leachates decreased most effectively during the first 24 hours, after which the arsenic levels in the solutions stabilized. In all leachates, the arsenic content fell below the limit set for drinking water within the first 24 hours. All iron-supplemented filter materials removed arsenic more efficiently. In the second laboratory experiment, it was found that the filter materials, which were enriched with iron during the previous laboratory experiment, removed arsenic more effectively. The biggest difference with filter materials was in case of the quartz sand, where the iron-supplemented filter material removed arsenic much more efficiently than pure quartz sand. Pure quartz sand removed the least amount of arsenic from the solution, however the study that was carried out with real iron removal filters showed that quartz sand is an effective filter material for reducing the content of the naturally occurring arsenic. According to the results of both laboratory experiments, greensand was the most effective filter material.

The results of the analyses showed that iron removal filters, which have been in operation for many years, in addition to iron, also remove arsenic from water effectively. During the operation of water treatment facilities, iron compounds have accumulated in the filter material, which in turn remove arsenic compounds from the water. In all examined wells, the arsenic contents after the iron removal filters meet the requirements set for drinking water. However, this means that there is a high probability that there is no need to install special arsenic removal filters on working water treatment devices. When constructing new boreholes into the Middle Devonian aquifer system, there is no need to mix it with groundwater from other aquifers to reduce the concentration of arsenic, as iron removal filters, which need to be installed due to the iron richness of the groundwater, also eliminate the potential arsenic problem. The latter, in turn, means that water companies do not have to make additional investments (new

boreholes, additional filter equipment, pipelines) to produce high-quality drinking water, so the price of water does not rise for consumers. When constructing new wells in the naturally iron-rich Middle Devonian aquifer system, it is necessary to install iron removal filters to ensure drinking water quality. Based on the results of the laboratory tests carried out in this master's thesis, it would be most effective to use greensand as filter material in these iron removal facilities.

## **Tänuavaldused**

Täna oma juhendajaid Enn Karrot ja Magdaleena Männikut suure abi, toetuse, heade nõuannete ning ideede eest. Täna Päärn Paistet, Martin Liirat, Peeter Somelari ja Raul Paati, kes aitasid mind laboritööde planeerimisel ja läbiviimisel ning analüüside teostamisel. Suur tänu Egle Saaremäele Eesti Maaülikoolist, kellelt sain laborikatsetes kasutatud filtermaterjalid ning Tartu Veevärgi ja Emajõe Veevärgi töötajatele, kes jagasid infot ja võimaldasid puurkaevudest veeproovide võtmist.



## Kasutatud kirjandus

- Algieri, C., Pugliese, V., Coppola, G., Curcio, S., Calabro, V., Chakraborty, S. (2022). Arsenic removal from groundwater by membrane technology: Advantages, disadvantages, and effect on human health. *Groundwater for Sustainable Development*, 19. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100815>
- Alka, S., Shahir, S., Ibrahim, N., Ndejiko, M. J., Vo, D. V. N., Manan, F. A. (2021). Arsenic removal technologies and future trends: A mini review. *Journal of Cleaner Production* (Kd 278). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123805>
- Annaduzzaman, M., Rietveld, L. C., Hoque, B. A., Bari, M. N., van Halem, D. (2021). Arsenic removal from iron-containing groundwater by delayed aeration in dual-media sand filters. *Journal of Hazardous Materials*, 411. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124823>
- Apell, J. N., Boyer, T. H. (2010). Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter and hardness. *Water Research*, 44(8). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.004>
- Appelo, C. A. J., Postma, D. (1993). Geochemistry, groundwater and pollution. *Geochemistry, groundwater and pollution*. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90585-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90585-1)
- Bednar, A. J., Garbarino, J. R., Ranville, J. F., Wildeman, T. R. (2002). Presence of organoarsenicals used in cotton production in agricultural water and soil of the Southern United States. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(25). <https://doi.org/10.1021/jf025672i>
- Berkowitz, B., Dror, I., Yaron, B. (2014). Contaminant geochemistry: Interactions and transport in the subsurface environment: Second edition. *Contaminant Geochemistry: Interactions and Transport in the Subsurface Environment: Second Edition* (Kd 9783642547775). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-54777-5>
- Biswas, A., Hendry, M. J., Essilfie-Dughan, J. (2017). Geochemistry of arsenic in low sulfide-high carbonate coal waste rock, Elk Valley, British Columbia, Canada. *Science of the Total Environment*, 579. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.084>
- Breuer, C., Pichler, T. (2013). Arsenic in marine hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 348. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.044>

- Chen, Y., Parvez, F., Gamble, M., Islam, T., Ahmed, A., Argos, M., Graziano, J. H., Ahsan, H. (2009). Arsenic exposure at low-to-moderate levels and skin lesions, arsenic metabolism, neurological functions, and biomarkers for respiratory and cardiovascular diseases: Review of recent findings from the Health Effects of Arsenic Longitudinal Study (HEALS) in Bangladesh. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 239(2). <https://doi.org/10.1016/j.taap.2009.01.010>
- Comstock, S. E. H., Boyer, T. H. (2014). Combined magnetic ion exchange and cation exchange for removal of DOC and hardness. *Chemical Engineering Journal*, 241. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.073>
- Dixit, S., Hering, J. G. (2003). Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science and Technology*, 37(18). <https://doi.org/10.1021/es030309t>
- Drahota, P., Filippi, M. (2009). Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environment International* (Kd 35, Number 8). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.07.004>
- Essilfie-Dughan, J., Hendry, M. J., Warner, J., Kotzer, T. (2013). Arsenic and iron speciation in uranium mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Applied Geochemistry*, 28. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.10.022>
- Fetter, C. W., Boving, T., Kremer, D. (2017). *Contaminant Hydrogeology: Third Edition (3rd edition)*. Long Grove: Waveland Press, Inc.
- Gao, Z., Guo, H., Zhao, B., Wang, A., Han, S., Dong, H. (2020). Experiment-based geochemical modeling of Arsenic(V) and Arsenic(III) adsorption onto aquifer sediments from an inland basin. *Journal of Hydrology*, 588. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125094>
- Garelick, H., Jones, H., Dybowska, A., Valsami-Jones, E. (2008). Arsenic pollution sources. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 197. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-79284-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-0-387-79284-2_2)
- Guo, H., Liu, C., Lu, H., Wanty, R. B., Wang, J., Zhou, Y. (2013). Pathways of coupled arsenic and iron cycling in high arsenic groundwater of the Hetao basin, Inner Mongolia, China:

- An iron isotope approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 112. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.031>
- Hashmi, M. Z., Kanwal, A., Murtaza, R., Siddique, S., Su, X., Tang, X., Afzaal, M. (2018). *Arsenic in Untreated and Treated Manure: Sources, Biotransformation, and Environmental Risk in Application on Soils: A Review*. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-93671-0\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-319-93671-0_12)
- Hounslow, A. W. (1980). Ground-Water Geochemistry: Arsenic in Landfills. *Groundwater*, 18(4). <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1980.tb03405.x>
- Ityel, D. (2011). Ground water: Dealing with iron contamination. *Filtration and Separation*, 48(1). [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(11\)70043-X](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(11)70043-X)
- Jain, C. K., Singh, R. D. (2012). Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia. *Journal of Environmental Management* (Kd 107). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.016>
- Joogivee kvaliteedi- ja kontrollinõuded ja analüüsimeetodid ning tarbijale teabe esitamise nõuded (15.03.2023). Riigi Teataja. Kasutatud 05.04.2023, <https://www.riigiteataja.ee/akt/115032023010?leiaKehtiv>
- Karro, E., Paat, R., Männik, M. (2022). Arseni levik ja seda kontrollivad tegurid Tartumaa põhjavees. Tartu. Tartu Ülikool. EGF 9656
- Kim, J., Benjamin, M. M. (2004). Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal. *Water Research*, 38(8). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.012>
- Kumaresan, M., Riyazuddin, P. (2001). Overview of speciation chemistry of arsenic. *Current Science* (Kd 80, Number 7).
- Liu, C. C., Jean, J. S., Wang, P. L., Rathod, J., Wang, C. H., Chen, W. S. (2019). Linkage of sulfur isotopic enrichment to sulfur and arsenic release in the coastal aquifers of southwestern Taiwan. *Journal of Geochemical Exploration*, 205. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106342>
- Luzi, S., Berg, M., Trang, P. T. K., Viet, P. H., Schertenleib, R. (2004). *Household Sand Filters for Arsenic Removal*. Dübendorf: Eawag

- Marandi, A., Osjamets, M., Polikarpus, M., Pärn, J., Raidla, V., Tarros, S., Vallner, L. (2019). Põhjaveekogumite piiride kirjeldamine, koormusallikate hindamine ja hüdrogeoloogiliste kontseptuaalsete mudelite koostamine. Rakvere. Eesti Geoloogiateenistus. EGF 9110
- Mark-Kurik, E., Pöldvere, A. (2012). Devonian stratigraphy in Estonia: current state and problems. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 61(1). <https://doi.org/10.3176/earth.2012.1.03>
- Matisoff, G., Khourey, C. J., Hall, J. F., Varnes, A. W., Strain, W. H. (1982). The Nature and Source of Arsenic in Northeastern Ohio Ground Water. *Groundwater*, 20(4). <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1982.tb02765.x>
- Mohammed Abdul, K. S., Jayasinghe, S. S., Chandana, E. P. S., Jayasumana, C., de Silva, P. M. C. S. (2015). Arsenic and human health effects: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology* (Kd 40, Number 3). <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.09.016>
- Munk, L. A., Hagedorn, B., Sjostrom, D. (2011). Seasonal fluctuations and mobility of arsenic in groundwater resources, Anchorage, Alaska. *Applied Geochemistry*, 26(11). <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.005>
- National Research Council. (1999). Arsenic in Drinking Water. National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/6444>
- Nordstrom, D. K. (2002). Worldwide occurrences of arsenic in ground water. *Science* (Kd 296, Number 5576). <https://doi.org/10.1126/science.1072375>
- Perens, R., Savitski, L., Savva, V., Jaštšuk, S., Häelm, M. (2012). Põhjaveekogumite piiride kirjeldamine ja põhjaveekogumite hüdrogeoloogiliste kontseptuaalsete mudelite koostamine. Tallinn. Eesti Geoloogiakeskus. EGF 8450
- Perens, R., Vallner, L. (1997). Water-bearing formation. A. Raukas A. Teedumäe (Toim), *Geology and mineral resources of Estonia* (lk 137–145). Tallinn: Estonian Academy Publishers.
- Polikarpus, M., Karro, E., Jõelet, A., Rooni, K. (2017). Tartu linna põhjaveevarude ümberhindamine aastani 2045. Tartu. Tartu Ülikool. EGF 8847
- Raidla, V., Kern, Z., Pärn, J., Babre, A., Erg, K., Ivask, J., Kalvāns, A., Kohán, B., Lelgus, M., Martma, T., Mokrik, R., Popovs, K., Vaikmäe, R. (2016). A  $\delta^{18}\text{O}$  isoscape for the shallow

- groundwater in the Baltic Artesian Basin. *Journal of Hydrology*, 542. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.09.004>
- Raidla, V., Truu, M. (2022). Ordoviitsiumi-Kambriumi Virumaa põhjaveekogumi Ida-Eesti vesikonnas hüdrogeoloogilised uuringud. Rakvere. Eesti Geoloogiateenistus. EGF 9629
- Rathi, B., Neidhardt, H., Berg, M., Siade, A., Prommer, H. (2017). Processes governing arsenic retardation on Pleistocene sediments: Adsorption experiments and model-based analysis. *Water Resources Research*, 53(5). <https://doi.org/10.1002/2017WR020551>
- Rodríguez-Lado, L., Sun, G., Berg, M., Zhang, Q., Xue, H., Zheng, Q., Johnson, C. A. (2013). Groundwater arsenic contamination throughout China. *Science*, 341(6148). <https://doi.org/10.1126/science.1237484>
- Savitskaja, L., Viigand, A., Jaštšuk, S. (1996). Keskdevoni-siluri veekompleksi põhjavee kvaliteedi uurimistöö. Tallinn. Eesti Geoloogiakeskus. EGF 5446
- Sharma, V. K., Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International* (Kd 35, Number 4). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.005>
- Sigrist, M., Albertengo, A., Brusa, L., Beldoménico, H., Tudino, M. (2013). Distribution of inorganic arsenic species in groundwater from Central-West Part of Santa Fe Province, Argentina. *Applied Geochemistry*, 39. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.09.018>
- Smedley, P., Kinniburgh, D. (2005). Arsenic in Groundwater and the Environment. O. Selinus, B. Alloway, J. Centeno, R. Finkleman, R. Fuge, U. Lindh, P. Smedley (Toim), *Essentials of Medical Geology: Impacts of the Natural Environment on Public Health* (lk 236–299). Burlington: Elsevier Academic Press.
- Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* (Kd 17, Number 5). [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Stollenwerk, K. G., Breit, G. N., Welch, A. H., Yount, J. C., Whitney, J. W., Foster, A. L., Uddin, M. N., Majumder, R. K., Ahmed, N. (2007). Arsenic attenuation by oxidized aquifer sediments in Bangladesh. *Science of the Total Environment*, 379(2–3). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.11.029>

- Stolze, L., Zhang, D., Guo, H., Rolle, M. (2019). Surface complexation modeling of arsenic mobilization from goethite: Interpretation of an in-situ experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 248. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.01.008>
- Zhang, J., Kim, H., Townsend, T. (2014). Methodology for assessing thioarsenic formation potential in sulfidic landfill environments. *Chemosphere*, 107. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.075>
- Zhang, L., Qin, X., Tang, J., Liu, W., Yang, H. (2017). Review of arsenic geochemical characteristics and its significance on arsenic pollution studies in karst groundwater, Southwest China. *Applied Geochemistry* (Kd 77). <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.05.014>
- Timalsina, H., Mainali, B., Angove, M. J., Komai, T., Paudel, S. R. (2021). Potential modification of groundwater arsenic removal filter commonly used in Nepal: A review. *Groundwater for Sustainable Development* (Kd 12). <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100549>
- Ure, A. M., Berrow, M. L. (1982). The elemental constituents of soils. *Environmental chemistry. Volume 2. A review of the literature published up to mid-1980*. <https://doi.org/10.1039/9781847555991-00094>
- Viraraghavan, T., Subramanian, K. S., Aruldoss, J. A. (1999). Arsenic in drinking water - Problems and solutions. *Water Science and Technology*, 40(2). [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00432-1](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00432-1)
- Wang, H. J., Gong, W. X., Liu, R. P., Liu, H. J., Qu, J. H. (2011). Treatment of high arsenic content wastewater by a combined physical-chemical process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 379(1–3). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.11.047>
- Webster, J. G. (1999). Arsenic. C. P. Marshall R. W. Fairbridge (Toim), *Encyclopedia of Geochemistry* (1k 21–22). Berlin: Springer Science Business Media.
- Yadav, M. K., Saidulu, D., Gupta, A. K., Ghosal, P. S., Mukherjee, A. (2021). Status and management of arsenic pollution in groundwater: A comprehensive appraisal of recent global scenario, human health impacts, sustainable field-scale treatment technologies.

*Journal of Environmental Chemical Engineering* (Kd 9, Number 3).  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105203>

Ying, S. C., Kocar, B. D., Fendorf, S. (2012). Oxidation and competitive retention of arsenic between iron- and manganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 96.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.013>

## **Internetiallikad**

EELIS (Eesti Looduse Infosüsteem - Keskkonnaregister): Keskkonnaagentuur [e-andmebaas]  
(Kasutatud 26.01.2023)

<https://veka.keskkonnainfo.ee/veka.aspx?type=artikkel&id=757660072>

Geoloogiline kaart 1:400 000, Eesti Geoloogiateenistuse (Kasutatud 12.03.2023)

<https://www.egt.ee/maapouealane-teave/geoloogilised-andmed/ruumiandmed-ja-kaardid>

Maa-ameti ruumiandmed, Eesti aluspõhja kaart 1:400 000 (Kasutatud 12.02.2023)

<https://geoportaal.maaamet.ee/est/Teenused-p72.html>

OÜ Miridon. Rauaeemaldus – suurtarbija (Kasutatud 12.05.2023)

<https://www.miridon.ee/rauaeemaldus-suurtarbija/>

## Lisad

Lisa 1. Puurkaevude veeproovide väliparameetrite väärtused enne ja peale vee puhastusseadet

Katastri nr.	Veeproov filtrite suhtes	Temperatuur	Elektrijuhtivus	O <sub>2</sub>
		°C	µS/cm	mg/L
6798	Enne filtrit	9,4	467	6,9
	Peale filtrit	8,8	656	5,1
6824	Enne filtrit	7,3	583	8,2
	Peale filtrit	7,9	601	5,4
6820	Enne filtrit	8,6	582	7,8
	Peale filtrit	9,0	572	1,4
15001	Enne filtrit	7,6	513	0,1
	Peale filtrit	7,6	528	1,5
19068	Enne filtrit	6,9	673	6,5
	Peale filtrit	8,1	661	0,7

Proovide andmed enne rauaärastusfiltrit on saadud Tartu maakonnas arseeni leviku uuringust (Karro jt., 2022)

\* O<sub>2</sub> – lahustunud hapnik



Lisa 2. Arseeni ja teiste elementide sisaldused esimese laborikatse loevetes

	Na	Mg	Si	S	K	Ca	Mn	Fe	As
	mg/L						µg/L		
<b>algvesi</b>	3,7	41,2	4,5	2,4	7,5	71,5	7,8	452,7	21,00
<b>0 h</b>	3,7	42,4	4,2	1,1	7,3	78,2	239,7	7,0	12,43
<b>K24h</b>	5,5	20,9	1,7	2,8	11,6	35,2	9,8	15,7	5,14
<b>K48h</b>	7,8	16,5	2,0	3,1	14,9	27,4	10,3	14,6	5,09
<b>K72h</b>	10,6	13,5	2,9	3,3	17,2	21,5	10,2	32,2	5,58
<b>K96h</b>	12,4	11,4	5,8	3,4	17,7	17,8	19,7	516,4	7,02
<b>KFe24h</b>	5,2	26,5	2,1	152,8	15,6	57,2	135,8	30,5	0,70
<b>KFe48h</b>	6,9	34,6	14,2	298,4	25,7	87,0	2228,6	16445,5	0,47
<b>KFe72h</b>	7,0	35,5	20,9	436,7	32,3	90,1	3017,6	99856,9	0,57
<b>KFe96h</b>	8,3	36,6	26,9	557,6	35,8	91,8	3389,3	189038,2	0,65
<b>G24h</b>	21,7	161,1	6,5	1,7	746,2	154,6	1667,0	41,1	0,16
<b>G48h</b>	26,4	164,3	10,3	2,0	795,7	173,6	3877,1	12,1	0,17
<b>G72h</b>	28,3	190,0	12,1	2,1	849,1	187,1	7624,5	14,4	0,17
<b>G96h</b>	30,3	208,7	13,8	2,3	857,7	192,2	10961,3	20,4	0,17
<b>GFe24h</b>	22,9	169,4	12,5	94,5	719,7	175,0	9892,6	14,2	0,16
<b>GFe48h</b>	24,1	164,5	31,0	223,9	750,7	191,0	76367,2	10,2	0,15
<b>GFe72h</b>	24,2	163,2	37,7	356,9	719,8	188,7	OR	23,4	0,14
<b>GFe96h</b>	24,5	157,4	44,7	477,8	750,5	197,9	OR	14,0	0,13
<b>B24h</b>	121,3	28,4	23,9	328,7	41,8	324,0	11,0	12,1	2,09
<b>B48h</b>	130,8	33,1	25,1	370,3	42,5	361,4	91,9	20,2	1,78
<b>B72h</b>	127,6	34,2	26,0	412,3	43,8	386,5	83,9	31,5	1,84
<b>B96h</b>	59,8	14,4	24,4	180,6	25,6	177,7	8,3	9,6	1,41
<b>BFe24h</b>	109,8	33,5	24,7	431,8	51,7	394,9	6,5	15,2	2,04
<b>BFe48h</b>	114,2	42,5	24,1	572,9	59,8	535,5	20,1	23,0	1,57
<b>BFe72h</b>	123,7	53,2	25,2	734,5	70,0	671,7	7,6	19,2	1,24
<b>BFe96h</b>	71,1	26,1	20,1	445,8	48,8	412,4	3,8	13,7	0,94

\* OR – üle määramispiiri (ingl *over range*)

Lisa 3. Arseeni ja teiste elementide sisaldused teise laborikatse loevetes

	<b>S</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>As</b>
	<b>µg/l</b>					
<b>Alg proov</b>	<678.5	<822.1	<166.1	13.3	<23.5	1305.26
<b>K1min</b>	<678.5	2502.8	2224.5	25.4	104.1	1073.67
<b>K5min</b>	<678.5	2455.4	4307.6	11.1	83.4	780.83
<b>K15min</b>	<678.5	2809.8	2944.2	22.8	66.3	739.12
<b>K30min</b>	<678.5	3109.7	3198.4	25.2	138.4	699.96
<b>K1h</b>	<678.5	3231.7	2962.6	13.2	59.0	623.08
<b>K24h</b>	<678.5	4289.5	4125.1	17.5	150.3	385.56
<b>KFe1min</b>	26196.2	2745.9	4196.9	284.1	9105.8	86.11
<b>KFe5min</b>	25406.0	2690.1	4188.7	254.5	8740.3	20.27
<b>KFe15min</b>	28692.1	2997.9	4418.3	283.4	9768.9	9.21
<b>KFe30min</b>	27375.6	2915.7	4250.2	267.6	9099.9	3.46
<b>KFe1h</b>	29461.8	3132.1	4912.4	290.7	9839.5	3.36
<b>KFe24h</b>	39406.3	6528.9	5707.9	386.2	8388.2	<1.64
<b>G1min</b>	<678.5	13872.8	1242.4	81.1	<23.5	101.82
<b>G5min</b>	745.2	13972.5	1226.0	78.8	<23.5	11.49
<b>G15min</b>	987.8	15470.1	1381.8	83.2	<23.5	3.83
<b>G30min</b>	1089.8	15670.5	1492.5	82.5	<23.5	2.16
<b>G1h</b>	898.8	15734.9	2097.4	89.5	49.7	<1.64
<b>G24h</b>	1699.1	21855.7	2288.1	663.1	32.8	<1.64
<b>GFe1min</b>	12135.6	9657.8	2790.4	6878.0	35.5	7.37
<b>GFe5min</b>	11967.6	9552.4	2605.9	7209.9	139.2	<1.64
<b>GFe15min</b>	14344.3	10467.7	3114.3	8576.0	28.0	<1.64
<b>GFe30min</b>	15432.1	11336.0	3249.6	9766.7	<23.5	<1.64
<b>GFe1h</b>	16825.7	12170.8	3428.0	11358.8	<23.5	<1.64
<b>GFe24h</b>	26896.1	17940.5	4219.4	22958.7	<23.5	<1.64
<b>B1min</b>	6196.0	3012.5	10661.6	10.6	<23.5	557.71
<b>B5min</b>	6689.2	3390.2	10827.7	9.4	<23.5	399.12
<b>B15min</b>	7378.6	3832.3	13099.6	3.8	<23.5	363.16
<b>B30min</b>	7391.3	3643.1	12738.7	13.0	32.7	306.55
<b>B1h</b>	7839.7	4020.0	13710.6	13.3	<23.5	279.25
<b>B24h</b>	11750.3	6208.3	12455.7	16.9	28.6	140.1
<b>BFe1min</b>	29299.5	4963.8	26010.1	16.8	<23.5	597.96
<b>BFe5min</b>	28266.0	5260.1	26440.7	11.2	<23.5	353.2
<b>BFe15min</b>	30256.7	5502.6	29313.8	6.7	<23.5	286.12
<b>BFe30min</b>	21894.2	4015.3	21379.7	44.1	50.7	152.09
<b>BFe1h</b>	30784.2	5644.0	29633.8	4.6	<23.5	191.42
<b>BFe24h</b>	32915.1	7110.4	23614.9	6.0	<23.5	61.35

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

Mina, Annamaria Krull,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „**Arseeni ärastamine põhjaveest – rauaärastusseadmete töö efektiivsus ja laborikatsed**“, mille juhendajad on Enn Karro ja Magdaleena Männik, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Annamaria Krull

19.05.2023