

## Kokkuvõte

Magistritöös uuriti Ra isotoopide pärinemist ja liikumist mõjutavaid tegureid Kambriumi-Vendi (Cm-V) ja Ordoviitsiumi-Kambriumi (O-Cm) põhjaveekompleksides. Cm-V veekompleksi moodustavad Ediacara ladestu Voronka ja Gdovi kihistu liivakivid ning O-Cm veekompleksi vastavalt Kambriumi ladestu liivakivid ja aleuroliidid ning Alam-Ordoviitsiumi Kallavere kihistu liivakivid. Põhjavees leiduva Ra levikut mõjutavate tegurite, Ra liikumise ja päritolu täpsustamiseks võrreldi omavahel veeproovidest mõõdetud  $^{226}\text{Ra}$  ja  $^{228}\text{Ra}$  aktiivsusi vee keemiliste elementide kontsentratsioonidega. Selleks koguti Cm-V ja O-Cm veekompleksidesse avanevatest puurkaevudest 71 proovi põhjavee isotoop- ja keemilise koostise määramiseks. Analüüsil kasutati ka varasemat Ra andmestikku Cm-V ja O-Cm põhjaveekihtidest. Statistiliste ja graafiliste meetoditega selgitati põhjavee ja ümbritseva keskkonna mõju Ra sisaldusele.

Kõrgemad Ra aktiivsused esinesid suure soolsusega proovides. See kinnitas varasemate uuringute tulemuste põhjal kujunenud seisukohti, et olulisim Ra sisalduste mõjutaja on soolsus. Cm-V veeladestikus kontrollivad soolsust kloriid- ning O-Cm veeladestikus valdavalt vesinikkarbonaatioonid, mis on ka vastavalt oluliseimad ioonid veeladestikes. Ra kõrged aktiivsused on peamiselt seotud soolase vee ümbriskivimit leostava mõju, adsorptsioonipindade konkurentsi (*competitive adsorption*) ja katioonvahetuse protsessidega. Seda kinnitasid valdavalt positiivsed seosed nende protsessidega seotud ioonidega ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), mille kontsentratsioon vees soodustab Ra sisalduste kasvu. Mageda vee puhul aga ilmnes Cm-V veekompleksi Kotlini savide väljakiildumise joonest läänes  $\text{Ra}^{2+}$  ja  $\text{Ca}^{2+}$  vahel negatiivne korrelatsioon, mis võib olla seotud  $\text{Ra}^{2+}$  väljatõrjumisega põhjaveest  $\text{Ca}^{2+}$  poolt. Cm-V veekompleksis on varasemate uuringute tulemusena Ra allikaks peetud aluskorrakivimeid. Gdovi ( $\text{V}_2\text{Gd}$ ) veekihi on aga ainsana otsene kontakt kristalsete kivimitega. Põhjavee moodustumisel võis liustike sulavete kokkupuude aluskorruga põhjustada U lahustumist, mis kandus ka Voronka ( $\text{V}_2\text{Vr}$ ) põhjaveekihti. Seega võivad  $\text{V}_2\text{Vr}$  veekihi Ra sisaldused pärineda Kotlini ja Lontova savidesse akumulunud U-st, mis muutus redutseerivate tingimuste kujunemisel immobiilseks ning sorbeerus savides.  $\text{V}_2\text{Vr}$  veekihi leidub ka keskkonnas väheliikuva  $^{232}\text{Th}$  lagunemisahelast pärinevat  $^{228}\text{Ra}$ . Seega võis  $^{232}\text{Th}$  akumuleeruda savides juba nende moodustumisel. O-Cm põhjavees on Ra allikaks peetud graptoliitargilliiti, kuid kõrgemad Ra sisaldused esinevad põhjaveelasundi idaosas, kus vastav kivimikiht on palju õhem. Seetõttu oleks O-Cm veekompleksis tarvilik läbi viia lisauuringuid põhjavee radioaktiivsuse valdkonnas. Kokkuvõtlikult on Ra sisaldus Kambriumi-Vendi ja Ordoviitsiumi-Kambriumi põhjavees eelkõige mõjutatud kohalikust veekeemiast (peamiselt karbonaatkivimite lahustumise intensiivsusest).

## Summary

71 groundwater samples were collected from the wells screened in Cambrian-Vendian (Cm-V) and Ordovician-Cambrian (O-Cm) aquifer systems in Estonia to study the distribution and origin of Ra activities and their constraining factors in aforementioned ground-water systems. The Ediacaran sand- and siltstones form the Cambrian-Vendian aquifer system which is divided into Voronka (V<sub>2</sub>Vr) and Gdov (V<sub>2</sub>Gd) aquifers by the clays of Kotlin Formation. The Lower Ordovician and Cambrian sand- and siltstones form the Ordovician-Cambrian aquifer system.

The activities of Ra isotopes (<sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra) were correlated with chemical constituents and basic parameters of the ground-water (pH, conductivity, well depth, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe, Ba<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) in order to specify the possible origin and migration pathways of these radionuclides. Previous data collected by the Estonian Geological Survey were also included in the analysis. Statistical and graphical methods were used to investigate the influence of water chemistry and surrounding rock-matrix to the activity concentrations of Ra. Wells with high levels of total dissolved solids had the greatest activities of Ra. This is in agreement with the results of previous publications in this field. Salinity is the prime factor influencing Ra activities in groundwater and its occurrence explained by the ion abundance creating a strong competition for adsorption sites, ion exchange processes and the corrosive effect of water with high ionic strength, which all favour high concentrations of Ra. Water salinity is controlled by the Cl<sup>-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions in the Cm-V and O-Cm aquifer systems, respectively. A negative correlation appeared in wells with high Ca<sup>2+</sup> and low Cl<sup>-</sup>, which can be due to Ra<sup>2+</sup> displacement by Ca<sup>2+</sup> ions.

According to previous studies the Precambrian crystalline basement is the source of Ra in Cm-V aquifer system, although the only aquifer in direct contact with the crystalline rocks, is the V<sub>2</sub>Gd aquifer. Ra<sup>2+</sup> from the V<sub>2</sub>Vr aquifer may originate from the U-rich waters that were leached from the surface of the crystalline basement during the advance of Quaternary ice sheets and carried into the aquifer with the glacial melt-waters. Long residence times of water and possible decay processes of the organic material carried by the glacier created reducing conditions, which led to the precipitation of Ra<sup>2+</sup> onto the clays of Lontova and Kotlin Formations. Some radiogenic elements may have been already in these clays prior to glacial melt-water intrusion due to concentrations of <sup>228</sup>Ra, which originates directly from the decay of immobile <sup>232</sup>Th. Ra in the waters of O-Cm aquifer system have been thought to originate from the argillite layer of the Lower Ordovician black shales (graptolite argillite). This needs further investigation as Ra activities are more abundant in the eastern part of Estonia, where this layer is thinner. This concludes that the concentrations of Ra are above all influenced by the local water chemistry (mainly by the intensity of carbonate rock dissolution).