

Raskasmetallit pohjavesissä: esimerkkeinä kadmium, arseeni ja mangaani

Kaapro Keränen

LUK-seminaari ja -tutkielma 790351A

Maantieteen tutkimusyksikkö

Oulun Yliopisto

29.4.2021

Tiivistelmä

Pohjavedet ovat ihmisille tärkeä juomaveden lähde. Maapallon pohjavesissä ilmenee kuitenkin laadullisia eroja alueellisesti. Raskasmetallit ovat merkittävä saaste, jota päätyy ihmisten käyttöön suurissa määrin juomavedestä aiheuttaen lukuisia terveyshaittoja. Raskasmetalleja voi päätyä pohjavesiin sekä luonnollisista että antroposeenisistä lähteistä. Tässä tutkielmassa käsittelen pohjavesien saastumista raskasmetallien johdosta, luonnollisten lähteiden kautta. Raskasmetallien ilmenemistä pohjavesissä tarkastelen esimerkkien, kadmiumin, arseenin ja mangaanin kautta.

Pohjavedet ovat osa maapallon hydrologista kiertoa, ja niiden syntymiseen vaikuttavat sadanta, haihdunta, valunta ja imeytyminen. Pohjavedet sijaitsevat maaperässä pinnantason alapuolella kyllästyneessä vyöhykkeessä, jossa maaperän huokoset ovat täyttyneet vedestä. Osana hydrologista kiertoa maaperän mineraaleissa olevat raskasmetallit voivat liueta pohjaveteen luonnostaan. Pohjavesien raskasmetallipitoisuudet vaihtelevat alueittain, ja niihin vaikuttavat eri geokemialliset tekijät. Tärkeimpinä tekijöitä raskasmetallien vesiliukoisuuden kannalta ovat redox-potentiaali ja pH. Näiden geokemiallisten olosuhteiden vaihtelu mahdollistaa raskasmetallien vapautumisen vesiliukoiseksi, sekä niiden kiinnittymisen maaperän mineraaliyhdisteisiin.

Esimerkkiraskasmetalleista arseeni on pohjavesissä haitallisin sen laajan esiintymisen ja korkean myrkyllisyyden vuoksi. Kadmium on myrkyllisin, mutta sen esiintyminen pohjavesissä ei ole niinkään runsasta. Mangaania taas esiintyy suurimmissa pitoisuuksissa, mutta sen myrkyllisyys on vähäistä arseeniin ja kadmiumiin verraten. Pohjavesien raskasmetallipitoisuuksien alueellisiin vaihteluihin vaikuttavat geokemiallisten tekijöiden kannalta suotuisat ympäristötekijät. Luonnonmaantieteellisten ominaisuuksien puolesta merkittäviä alueita ovat ilmastoltaan aridiset ja kosteat alueet, sekä topografialtaan tasaiset jokisuistoalueet. Myös merenrannikoiden läheisyys on huomattavaa meriveden aiheuttaman suolaantumisen vuoksi. Pohjavesien raskasmetallipitoisuuksien osalta antroposeeniset tekijät ovat kuitenkin merkittäviä alueellisten vaihtelujen kannalta.

Sisällys

1. Johdanto	4
2. Teoreettinen viitekehys	6
2.2. Pohjavesien muodostuminen.....	6
2.2. Raskasmetallit	9
2.3. Geokemialliset tekijät.....	11
2.4. Pohjavesien saasteet	13
3. Esimerkkiraskasmetallit	15
3.1. Kadmium.....	15
3.2. Arseni	18
3.3. Mangaani.....	20
4. Raskasmetallien vertailu	22
5. Pohdinta ja johtopäätökset	26
6. Lähteet	28

1. Johdanto

Pohjavesi on tärkeä makeanveden lähde ihmisille ja on ollut tunnettu vedenlähde ennen modernia aikaa. Jo ennen ajanlaskun alkua muinaiset persialaiset hankkivat vettä maaperästä kaivamalla vettä kuljettavia tunneleita maahan nykyisen Iranin alueella (Fitts 2002: 1). Nykyään noin kolmas osa ihmisten käyttämästä makeasta vedestä on peräisin pohjavesistä (FAO 2003; Elbeih 2015 Thapan ym. 2018: 161 mukaan). Etenkin kuivilla alueilla ja merenrannikkoalueilla, sekä suurkaupungeissa ihmiset ovat riippuvaisia pohjavedestä käyttövetenä muiden makeanvedenlähteiden uupuessa (Wen ym. 2019: 268). Adelman (2014: 5) mukaan ihmisen lisäksi myös tietyt luonnonekosysteemit ovat riippuvaisia pohjavedestä.

Pohjavesiä uhkaa monet globaalit ongelmat, kuten määrällinen ehtyminen ja saastuminen. Erityisesti saastuminen aiheuttaa monia terveyshaittoja ja on siksi tärkeä tutkimuksen kohde (Price 2013: 1; Kurwadkar 2019: 1001). Kurwadkar (2019) tuo esille, että pohjavesien saastuminen voi olla peräisin luonnollisista lähteistä sekä antroposeenisista lähteistä, mutta ihmisen toiminnalla on kuitenkin ollut suuri vaikutus saastepitoisuuksien lisääntymiseen pohjavesissä. Pohjavesiä saastuttavat niin orgaaniset kuin epäorgaanisetkin lähteet (Kurwadkar 2019). Tässä tutkielmassa tarkastelen pohjavesien saastumista kolmen raskasmetallin (kadmium, arseeni ja mangaani) kautta, jotka toimivat pohjavesien saastuttajina pääasiassa epäorgaanisina yhdisteinä.

Raskasmetallit ovat luonnostaan maankuoressa esiintyviä alkuaineita, joista osa on pienissä määrin eliöstölle tarpeellisia ravinteita, mutta pääasiassa ne ovat haitallisia eliöstön toiminnalle jo pieninä pitoisuuksina (Hashim ym. 2011: 2355). Raskasmetallit aiheuttavat ongelmia ekosysteemien toiminnalle ja ihmisille niiden myrkyllisyyden, vesiliukoisuuden ja luonnonkierrossa pysyvyyden vuoksi (Wen ym. 2019: 268). Ihmisille raskasmetallien korkeat pitoisuudet aiheuttavat useita vakavia terveyshaittoja ja yksi merkittävä lähde raskasmetalleille on juomaveden kautta saatava saastunut pohjavesi (Hashim ym. 2011: 2355). Raskasmetallit päätyvät helposti pohjavesiin jo luonnollisesti liukenemalla maaperän mineraaleista, mutta myös ihmistoiminta on merkittävä lähde (Kobielska ym. 2018: 92–93). Raskasmetallit ovat olleet Hashimin ym. (2011: 2355–2356) mukaan hajoamattomuutensa vuoksi jatkuva ongelma niiden kiertäessä luonnossa ja pohjavesissä, päätyen lopulta ihmisten ja muun eliökunnan käyttöön. Pohjavedet ja niiden raskasmetallipitoisuudet ovat maanpinnan alla vaikeasti havaittavissa ja saavutettavissa, ja raskasmetallien poistamiseksi pohjavesistä onkin kehitetty useita poistomenetelmiä (Hashim ym. 2011: 2355–2356).

Vaikka ihmisen aiheuttamat raskasmetallipäästöt luontoon ovat merkittävä ja saastepitoisuuksia lisäävä ongelma, päätyvät raskasmetallit pohjavesiin useimmiten lopulta luonnonkierron ja geokemiallisten prosessien kautta (Kobielska ym. 2018). Siksi keskityn tässä tutkielmassa käsittelemään raskasmetallien päätymistä pohjavesiin maaperästä geokemiallisten tekijöiden kautta. Antroposeenisia raskasmetallilähteitä käsittelen ennemminkin raskasmetallien pääsyn pohjavesiin mahdollistavina välillisinä lähteinä, kuin suorina pohjavesien saastuttajina, vaikka ne ovatkin merkittäviä raskasmetallien lähteitä.

Pyrin esimerkkiraskasmetallien kautta esittämään, kuinka ne päätyvät pohjavesiin geokemiallisten prosessien kautta, ja millaisia yhtäläisyyksiä ja eroja niiden välillä on. Tarkoituksena on selvittää kunkin raskasmetallin osalta, millaisilla alueilla niitä esiintyy suurimmissa saastuttavissa pitoisuuksissa. Koska käsittelen näitä raskasmetalleja yleisesti pohjavesissä ja maaperässä, enkä rajatulla alueella, on mahdoton esittää tarkkaa tilannetta koko maailman osalta tässä lyhyessä kirjallisuuskatsauksessa. Pyrin kuitenkin luomaan mahdollisimman hyvän kuvauksen siitä, millaisilla alueilla raskasmetalleja on pohjavesissä eniten. Alueellisen levinneisyyden osalta tarkastelen, mitkä luonnonmaantieteelliset tekijät mahdollisesti vaikuttavat raskasmetallipitoisuuksiin. Tällaisia luonnonmaantieteellisiä tekijöitä ovat esimerkiksi ilmasto, meren tai muiden vesistöjen läheisyys ja alueen topografiset muuttujat. Näistä on tarkoitus vetää yhteys geokemiallisiin tekijöihin, joiden johdosta raskasmetallit päätyvät pohjavesiin, ja tarkastella, vaikuttavatko luonnonmaantieteelliset tekijät suotuisasti geokemiallisten olosuhteiden toteutumiselle ja sitä kautta määrittävät suurille pitoisuuksille tyypilliset alueet.

Tutkimuskysymykset ovat siis seuraavat:

1. Millaisilla maapallon alueilla raskasmetallipitoisuudet pohjavesissä ovat suurimmat?
2. Mitkä luonnonmaantieteelliset tekijät vaikuttavat mahdollisesti raskasmetallien runsauteen näillä alueilla?

2. Teoreettinen viitekehys

2.2. Pohjavesien muodostuminen

Ennen raskasmetallien saastuttavuutta on syytä käsitellä pohjavesien muodostumista ja siihen liittyvää terminologiaa. Pohjavesi toimii monien maaperässä ja hydrologisessa kierrossa tapahtuvien prosessien alkuunpanijana ja vaikuttaa niissä jatkuvasti (Tóth 1999: 1). Sen vuoksi pohjavesien muodostuminen ja maaperän sisällä tapahtuvat prosessit ovat olennaisia myös silloin, kun tutkitaan raskasmetallien ja muiden saasteiden liikkumista pohjavesissä.

Pohjavedet sisältävät noin kolmasosan makeasta vedestä, josta suurin osa on kuitenkin varastoituneena jäätiköihin (Fitts 2002: 4). Hydrologisen kierron osuudessa pohjavedet ovat kuitenkin suurin sulan veden varasto ja aktiivinen tekijä vedenkierrossa (Leung ym. 2011). Hydrologisessa kierrossa auringon energia saa aikaan haihdunnan, veden kierron ilmakehässä ja sadannan, kun taas maan vetovoimasta aiheuttaa pintaveden kulkeutumisen maaperään (Fitts 2002: 4). Edellä mainitut tapahtumat ilmentävät pintaveden ja maanpinnanalaisen veden välillä tapahtuvaa vuorovaikutusta, ollen siten olennaisia tekijöitä pohjaveden synnyssä (Leung ym. 2011).

Schlemmerin ym. (2018: 1810) mukaan maanpinnan väliset reaktiot veden kierrossa ilmenevät yksinkertaisesti sataneen veden ja sulaneen lumen imeytymisenä maaperään. Maaperän kapillaari-ilmiö toimii veden imeytymisen estävänä voimana (Schlemmer ym. 2018: 1810). Maaperän fyysisten ominaisuuksien lisäksi veden haihtuminen toimii esteenä maaperään imeytymiselle, palauttaen veden takaisin ilmakehään (Schaller & Fan 2009). Schaller ja Fan (2009: 1–2) havainnollistavat artikkelissaan, kuinka vesi voi haihtua suoraan kasvien pinnalta ja maanpinnasta sekä maaperän huokosista evaporaationa. Lisäksi vettä vapautuu ilmakehään kasvien juurten kautta transpiraationa (Price 2013: 15–16; Ostrovski 2007: 1). Usein evaporaatiota ja transpiraatiota on vaikea mitata erillisinä osina, jolloin mitataan kokonaishaihduntaa eli evapotranspiraatiota (Fitts 2002: 4–5).

Kaikki vesi ei kuitenkaan imeydy maaperään tai haihdu takaisin ilmakehään, vaan jatkaa pintavaluntana valuma-alueen vesistöihin ja meriin saakka (Schaller & Fan 2009: 1). Brunken ja Gonserin (1997: 5) mukaan pintaveden imeytymisen ja valunnan suhteeseen vaikuttaa sateen määrä. Leung ym. (2011) taas toteavat, että pohjaveden syvyyteen ja määrään vaikuttavat alueellisesti sään vaihtelut eri aikaväleillä, jossa sadannan ja evapotranspiraation suhde on olennaista. Myös maanpeite maankäytön, maalajien ja kasvillisuuden osalta vaikuttaa pintaveden imeytymiseen (Fitts 2002: 7; Leung ym. 2011).

Maanpinnan yläpuolisten tapahtumien ja ilmaston vaikutuksen jälkeen siirrytään pinnan alle, jossa maaperän ominaisuudet määrittävät pohjaveden muodostumista. Maanpinnan alapuolella, pinnan läheisyydessä, oleva maaperän kerros on vielä aiemmin mainittujen ilmakehän hydrologisen kierron tapahtumien alaisena, joiden voimasta vesi palautuu pinnalle ja ilmakehään (Schaller & Fan 2009). Tämä ylempi kerros on vedestä kyllästymätön vyöhyke eli siinä maaperän huokokset eivät ole täyttyneet kokonaan vedellä, ja huokosten vedenpaineet ovat alhaisempia kuin ilmanpaine (Fitts 2002: 6). Huokokset ovat maaperässä ja kivissä, sekä niiden välissä esiintyviä onteloita, joiden täytyminen saa aikaan pohjaveden muodostumisen (Brunke & Gonser 1997: 4). Pintavesi imeytyy ensin kyllästymättömään vyöhykkeeseen, mistä alaspäin kulkeva veden virtaus alkaa täyttämään pohjavesikerrosta suotautumalla syvemmälle maaperään (Fitts 2002: 7). Kyllästymättömän vyöhykkeen alapuolella maaperän huokokset alkavat täytyä kokonaan vedellä, ja tätä syvemmällä olevaa kerrosta kutsutaan kyllästyneeksi vyöhykkeeksi (Price 2013: 6–7). Näitä kahta maaperän kerrosta erottavaa rajaa kutsutaan pohjaveden korkeudeksi (Fitts 2002: 6). Fittsin (2002: 6) mukaan nimenomaan kyllästyneessä vyöhykkeessä sijaitsevaa vettä kutsutaan pohjavedeksi, joskin pohjavedellä voidaan tarkoittaa myös kaikkea maanpinnan alaista vettä (Britschgi ym. 2009: 59).

Pohjaveden liikkumiseen ja kerrostumiseen maaperässä vaikuttaa muun muassa jo edellä mainittu maaperän huokosten täytyminen. Huokosten koot voivat vaihdella halkaisijaltaan mikroskooppisen pienistä jopa metrien pituisiin onteloihin (Price 2013: 6). Huokoisuudella taas tarkoitetaan Brunken ja Gonserin (1997: 4) mukaan maaperän aineksessa olevien huokosten määrää ja tilavuutta suhteessa maa-aineksen kokonaistilavuuteen. Se toimii mittarina maaperän kyvyille varastoida vettä (Brunke & Gonser 1997: 4). Huokosten määrän ja koon, sekä niiden toisiinsa liittyvyyden perusteella pystytään mittaamaan maaperän läpäisevyyttä (Price 2013: 9). Huokosten yhtenevyyden ja vaihtelevien kokojen vuoksi maaperä voi olla hyvin huokoista mutta huonosti läpäisevää tai toisin päin (Price 2013: 9). Britschgin ym. (2009: 37) mukaan maaperän läpäisevyys helpottaa kartoittamaan pohjavesialueita, jotka ovat usein maaperältään hienoa hiekkaa. Toinen huokosten määrän ja koon perusteella mitattava maaperän ominaisuus on veden johtavuus, johon vaikuttaa maaperän ohella myös veden lämpötila (Brunke & Gonser 1997: 4). Vedestä kyllästynyt maaperän kerros, joka on sekä hyvin vettä läpäisevä, että vettä johtava, on akviferi, joista voi saada vettä huomattavia määriä käyttöön (Price 2013 :9; Britschgi 2009: 57). Akviferit voivat olla rajoittuneita, mikäli ne sijaitsevat vertikaalisesti kahden läpäisemättömän kerroksen välissä, jolloin maavedellä on korkea paine, ja sen otto maanpinnalle helpottuu (Price 2013: 11). Jos akviferin päällä oleva maakerros on vettä läpäisevä, on se tällöin rajoittamaton akviferi (Price 2013: 11). Maaperän

kyky varastoida, läpäistä ja johtaa vettä vaihtelee alueellisesti, ja määrittää eksogeenisten prosessien lisäksi pohjavesialueiden levinneisyyttä (Price 2013). Kyseiset ominaisuudet määrittelevät myös pohjaveden korkeuden ja syvyyden. Pohjaveden alapinta voi ulottua jopa kymmenen kilometrin syvyyteen, kun taas sitä syvemmällä on läpäisemätön peruskallio (Price 2013: 9–10). Pricen (2013: 7) mukaan pohjaveden korkeuteen vaikuttaa maanpinnan topografinen vaihtelu, jota pohjaveden korkeuden taso myötäilee. Syvemmällä maaperässä sijaitessaan pohjaveden pinnantasoo voi olla kuitenkin tasaisempi ja vähemmän altis pinnanmuotojen vaihteluille. (Schlemmer ym. 2018: 1810).

Pohjavedentason mukautuessa topografisiin vaihteluihin, vaikuttavat pinnanmuodot myös maanalaisten vesien virtauksiin (Schlemmer ym. 2018). Pintavalunnan lisäksi vettä virtaa maaperän sisällä osana hydrologista kiertoa (Schaller & Fan 2009). Pohjavedet voivat Schallerin ja Fanin (2009) mukaan virrata ja purkautua pinnankorkeudeltaan alempana sijaitseviin kosteikoihin, lähteisiin ja laajempiin vesistöihin. Veden kiertoa siis tapahtuu pinnan alla sekä pintavesistä pohjavesiin, että pohjavesistä maanpinnalle (Brunke & Gonser 1997: 5). Pohjavedet voivat virrata pitkiäkin matkoja maan alla ja yhtyä toisiin valuma-alueisiin (Schaller & Fan 2009: 2–3). Etenkin alueilla, joilla sadanta ei ole suurta, on pinnanalaisen veden virtaaminen ylemmiltä, kosteammilta alueilta tärkeää kuivempien alueiden pohjavesien ja vesitasapainon säilymisen kannalta (Schaller & Fan 2009: 4).

Pricen (2013: 11–12) mukaan pohjavesivarastojen ja vesitasapainon säilymisessä on tärkeää maaperän huokoisuuden ja läpäisevyyden lisäksi pohjavesien täydentyminen. Pohjavesivarastojen täydentymiseen tai uusiutumiseen vaikuttavat jo kappaleessa edellä mainitut asiat, eli maaperän ominaisuudet, ilmasto ja kasvillisuus, eli yleisesti hydrologinen kierto (Price 2013: 12). Pohjavesien täytyminen ja siihen vaikuttavat tekijät ovat kuitenkin määrittävä tekijä, kun tarkastellaan maapallon pohjavesien määrän ja laadun alueellisia eroja (Price 2013). Globaalilla skaalalla tarkasteltuna vettä sataa maa-alueille enemmän kuin sitä haihtuu sieltä, mutta alueellisesti esiintyy suuriakin eroja (Fitts 2002: 5). Sadannalla onkin havaittu olevan yhteyttä pohjaveden korkeuteen (Leung ym. 2011; Schlemmer ym. 2018). Schlemmer ym. (2018: 1810–1812) toteavat, että sateisen ilmaston alueilla maaperä pysyy kosteampana ja runsaat sateet pitävät pohjavedenpinnan korkealla, lähellä maanpintaa. Sen sijaan Ostrovskyn (2007: 1–2) mukaan kuivilla alueilla sadanta on evapotranspiraatiota vähäisempää, jolloin pohjavedenkorkeus on syvemmällä. Kuivimmilla alueilla sadanta on niin vähäistä, että pohjavesivarastot voivat olla riippuvaisia aluetta ympäröivistä kosteista vuoristoalueista, joista pohjavesi virtaa maan alla kuiville alueille (Ostrovsky 2007: 2). Maapallon vesi pysyy kierrossa jatkuvasti, ja pohjavesissä tapahtuu vaihtelua alueellisten

erojen lisäksi myös ajallisesti (Fitts 2002: 5). Veden virtausten heilahtelu voi vaihdella aina hetkittäisistä myrskyistä pidempiin kausittaisiin vaihteluihin (Fitts 2002: 5). Pohjavesissä vesi kuitenkin säilyy pidempään, kuin maanpinnan tai ilmakehän kierrossa, mutta vedenkierron ajallinen vaihtelu voi luoda muutoksia pohjavesien täyttymiselle (Fitts 2002: 5; Fitts 2002). Pohjavesien muodostuminen ja täydentyminen ei siis ole yksiselitteinen tapahtuma, vaan siihen vaikuttavat samanaikaisesti useat eri tekijät, mitkä selittävät myös pohjavesiesiintymien vaihtelua alueellisesti.

2.2. Raskasmetallit

Raskasmetallien luokittelu yhden määritelmän mukaan on koettu ongelmalliseksi, ja eri tiedepiireissä on ollut erilaisia määritelmiä raskasmetalleille (Alloway 2012: 4). Yleisesti raskasmetalleina pidetään metalleja tai metalloideja eli puolimetalleja, joilla on korkea tiheys (yli 5 g/cm³) (Alloway 2013; Pathania 2016). Lääketieteessä on painotettu niiden myrkyllisyyttä ja raskasmetalleina pidetään metalleja ja metalloideja, jotka ovat myrkyllisiä riippumatta niiden tiheydestä (Singh ym. 2011). Useimpia raskasmetalleja kutsutaan usein myös hivenaineiksi, koska niitä esiintyy luonnonympäristössä monesti vain pieninä pitoisuuksina (Alloway 2012: 5). Allowayn (2012: 5) mukaan monissa piireissä, joissa käsitellään saastumista tai ympäristöongelmia, on omaksuttu käyttämään raskasmetalli - käsitettä, kun puhutaan metalleista tai metalloideista, jotka ovat myrkyllisiä. Käytän tutkielmassani sekaannusten välttämiseksi ensisijaisesti termiä raskasmetalli.

Raskasmetalleja esiintyy ympäristössä maankuoren luonnollisina komponentteina (Hashim ym. 2011: 1; Pathania 2016). Niitä päätyy luonnonkiertoon maaperästä ja kallioperästä luonnollisin tavoin, mutta myös ihmisen toiminta on lisännyt raskasmetallien määrää ympäristössä (Kobielska ym 2018: 92). Ympäristössä raskasmetalleja esiintyy joka tasolla, maaperässä, vedessä ja ilmassa (Pathania 2016). Pathanian (2016) mukaan raskasmetalleista tekee haitallisia niiden myrkyllisyys, pysyvyys ja kertyminen eliöstön käyttöön. Hashim ym. (2011) toteavat raskasmetallien olevan luonnossa pysyvämpiä, kuin orgaaniset saasteet, minkä lisäksi ne eivät hajoa luonnossa kuten orgaaniset aineet (Pathania 2016). Raskasmetallien ongelmallisuuden takia niiden esiintymistä ympäristössä on alettu tutkimaan, jotta voitaisiin keksiä menetelmiä niiden poistamiseksi (Pathania 2016).

Raskasmetallien poistamismenetelmien vuoksi on tutkittu laajasti, kuinka raskasmetalleja esiintyy ja liikkuu luonnonympäristössä (Hashim ym. 2011; Kobielska ym.

2018). Luonnollisessa tilassa raskasmetalleja esiintyy ensisijaisesti kallioperän kivissä ja maaperässä, joista raskasmetalleja päätyy luonnonkiertoon (Kobielska ym. 2018: 92–93). Allowayn (2013: 15–16) mukaan maaperän raskasmetallit ovat peräisin isäntäkiven mineraaleista, joista kivi- maalajit ovat muodostuneet eri maaperänsyntyprosessien kautta. Maaperästä raskasmetallit päätyvät myös vedenkiertoon kemiallisen rapautumisen ja maaperän huuhtoutumisen kautta (Gautam 2016: 103). Kobielska ym. (2018: 93) toteavat, että raskasmetallit voivat liikkua vedessä pitkiäkin matkoja ja päätyä vedestä kasvien käyttöön. Raskasmetallien vesiliukoisuuteen vaikuttavat kuitenkin ympäristön erilaiset kemialliset, fysikaaliset ja biologiset tekijät (Kobielska ym. 2018: 93). Raskasmetalleja voi päätyä myös ilmaan luonnollisista lähteistä, kuten tulivuorten purkausten, tuulen puhaltamien pölyjen ja maastopalojen kautta (Nagajyoti ym. 2010: 201).

Raskasmetallien luonnollista leviämistä ja ympäristön saastumista vauhdittaa kuitenkin ihmistoiminta, jolla on luonnollisia tekijöitä suurempi saastuttava vaikutus (Gautam 2016). Raskasmetalleja hyödynnetään laajasti teollisuuden tuotannon eri aloilla, kuten metalliteollisuudessa, elektroniikassa ja maataloudessa (Kobielska ym. 2018: 93). Niiden hyödyntäminen altistaa kuitenkin ympäristön saastumiselle teollisen tuotannon ja materiaalien käytön kautta (Gautam ym. 2016: 215). Myös raskasmetallien louhiminen ja yleisesti kaivostoiminta sekä metallien rikastaminen ja jalostaminen altistaa ympäristön raskasmetallisaasteille (Panayotova 2016: 59). Panayotovan (2016: 59) mukaan kaivannaistoiminnasta päätyy raskasmetallisaasteita kaikkiin ympäristön osiin, myös pohjavesiin. Näin on kuitenkin kaikkien ihmisten aktiviteettien osalta, jotka liittyvät tuotantoon, kulutukseen ja tuotteiden hävitykseen (Kobielska ym. 2018: 93). Luonnollisen saastumisen lisäksi ihmistoiminnan aiheuttama raskasmetallisaastuminen edistää saastepitoisuuksien kertymistä ja liikkumista luonnonkierron mukana maaperässä, vedessä ja ilmakehässä (Gautam ym. 2016: 102–103).

Raskasmetallien liikkumisen luonnonkierrossa tekee ongelmalliseksi niiden hajoamaton ominaisuus (Pathania 2016). Raskasmetallien hyvän vedenjohtavuuden vuoksi ne ovat ongelma vesiympäristöissä ja myös maaperässä (Gautam ym. 2016: 104). Raskasmetallit voivat kerääntyä veden mukana aina vesikasveihin ja muuhun vesieliöstöön (Kobielska ym. 2018: 93). Biosaatavuus tekee raskasmetalleista haitallisia, kun kasvit voivat kerätä itseensä raskasmetalleja luonnonkierrosta (Nagajyoti ym. 2010). Kobielska ym. (2018) toteavat, että raskasmetallit voivat kasvien ja vesiympäristön kautta jatkaa kulkuaan ravintoketjuun. Useat raskasmetallit ovat kuitenkin tietyissä määrin tarpeellisia eläville organismeille, mutta liian suurissa määrin haitallisia (Singh ym. 2011). Singh ym. (2011) toteavat silti, että suuri osa

raskasmetalleista ei ole millään tavoin hyödyllisiä organismeille. Tarpeellisuudesta huolimatta raskasmetallit ovat määritelmänsä mukaan myrkyllisiä jo pienissä määrin (Nagajyoti ym. 2010: 199).

2.3. Geokemialliset tekijät

Maaperässä esiintyvien raskasmetallien ja niiden liikkumisen kannalta on tärkeä tietää maaperässä, vedessä ja raskasmetalliyhdisteissä tapahtuvia kemiallisia tekijöitä ja prosesseja. Etenkin silloin, kun maaperä on ensisijainen luontainen lähde pohjavesien raskasmetallisaasteille. Näiden kemiallisten tekijöiden ja prosessien merkittävyyttä tukevat pohjavesien saastumiseen ja raskasmetallisaasteisiin liittyvät tutkimukset. Kuten Kobielska ym. (2018: 93) toteavat, erilaiset kemialliset, fysikaaliset ja biologiset tekijät voivat vaikuttaa raskasmetallien määrään vedessä. Pathania ym. (2016) taas huomauttavat, kuinka raskasmetallien kemiallinen muoto ja biosaatavuus pystyy muuttumaan hapettumis- ja pelkistymisreaktioiden kautta. Pohjaveden muodostumiseen vaikuttavien tekijöiden lisäksi maaperässä ja vedessä tapahtuvat kemialliset reaktiot ja ominaisuudet ovat olennaisia raskasmetalleja käsittelevän tutkielmani kannalta (Smedley & Kinniburgh, 2002; Sankar ym. 2014; Kubier & Pichler, 2019). Toisaalta raskasmetallien lisäksi kemialliset prosessit ovat Tóthin (1999) mukaan merkittäviä myös pohjaveden muodostumisen ja laadun kannalta. Merkittäviä prosesseja ovat muun muassa liukeneminen ja saostuminen, hapettumis-pelkistymisreaktiot ja ioninvaihto, joihin vaikuttavat kemialliset tekijät, kuten pH, lämpötila ja redox-potentiaali (Hashim ym. 2011: 2356–2357; Kobielska ym. 2018: 93). Avaan seuraavaksi pohjavesien ja raskasmetallisaasteiden yhteyden kannalta tärkeitä kemiallisista reaktioita ja tekijöitä.

Raskasmetallien ja pohjavesien välisten tutkimusten perusteella olennaisin kemiallinen prosessi on redox-reaktiot (Smedley & Kinniburgh, 2002; Sankar ym. 2014; Kubier & Pichler, 2019). Redox-reaktiot eli hapetus-pelkistysreaktiot ovat usein se prosessi, jonka johdosta raskasmetalleja päätyy pohjavesiin (Vink ym. 2017). Hapettuminen ja pelkistyminen reaktioina kulkevat Tóthin (1999: 6) mukaan käsikädessä. Kun eri aineiden välillä tapahtuu redox-reaktio, toinen aine hapettuu ja toinen pelkistyy (Tóth 1999: 6). Hapettumisessa aineen atomit luovuttavat elektroneja pois, jolloin aine hapettuu. Pelkistymisessä taas aine vastaanottaa hapettuneen aineen elektroneja, jolloin aine pelkistyy (Tóth 1999: 6). Violanten ym. (2010: 269–270) mukaan raskasmetallien osalta maaperässä tapahtuvissa redox-reaktioissa

raskasmetallit ovat usein kemiallisina yhdisteinä rikin tai raudan kanssa muun muassa sulfaatteina ja oksideina. Esimerkiksi rautaa sisältävät mineraaliyhdisteet voivat hapettua raudan oksideiksi hapettomissa (maaperän) tiloissa, kun hapen yhdisteitä ilmestyy tilaan (Violante ym. 2010: 269–270). Pelkistymisen kannalta taas esimerkiksi sulfaatit voivat pelkistyä hapettoman aineen kanssa, jolloin sulfaatti pelkistyy sulfidiksi luovuttaen hapen pois (Violante ym. 2010: 269). Näiden reaktioiden yhteydessä raskasmetallit voivat liikkua pohjavesiin ollessaan usein hivenpitoisuuksina osana kemiallisia yhdisteitä (Violante ym. 2010).

Yleisesti, kun kemiallisia aineita päätyy nestemäisiin aineisiin, puhutaan liukenemisestä. Liukeneminen on yksi tärkeimmistä pohjaveden laadun määrittävistä prosesseista (Tóth 1999: 6). Tóthin (1999: 6) mukaan liukenemisestä on kyse, kun kiinteä tai kaasumainen aine päätyy osaksi nestettä, tässä tapauksessa pohjavettä. Raskasmetallien pohjaveteen liukenemiseen vaikuttaa metallin vesiliukoisuus, sekä muut ympäristölliset tekijät (Tóth 1999: 6). Liukenemisen vastinparina taas on saostuminen. Veteen muodostuneen kemiallisen liuksen mineraalit voivat saostua pohjavedestä kiinteiksi, liukenemattomiksi saostumiksi (Tóth 1999: 6). Mineraalien saostumiseen vaikuttavat metalliyhdisteiden redox-reaktiot (Violante ym. 2010: 269). Nesteen tai kiinteän aineen pinnalla tapahtuvat reaktiot voidaan niputtaa yhdeksi prosessiksi, sorptioksi, joka käsittää imeytymisen, adsorption, ioninvaihdon ja osaltaan saostumisen (Christensen ym. 2001: 695). Christensenin ym. (2001) mukaan sorptiossa jokin kemiallinen yhdiste kiinnittyy toiseen aineeseen tai sen pintaan. Desorptiossa taas kemiallinen yhdiste vapautuu aineen pinnalta (Violante ym. 2010).

Näiden kemiallisten reaktioiden syntyyn ja yleisesti veden laatuun vaikuttavat kemialliset tekijät maaperässä, vedessä ja metalleissa, kuten aiemmin mainitsin. Redoxpotentiaali (Eh) on tärkeä ominaisuus kemiallisissa yhdisteissä, ja sen suuruus määrittää, hapettuuko vai pelkistyykö yhdiste (Christensen ym. 2001). Korkeissa redoxpotentiaalissa arvoissa aine hapettuu, kun taas matalissa arvoissa tapahtuu pelkistymistä (Yuce & Alptekin 2013: 2828). Violante ym. (2010: 269) toteavat redox-tilalla olevan vaikutusta metallin liikkuvuuteen ja myrkyllisyyteen. Toinen merkittävä tekijä on maaperän ja pohjaveden pH ja sen vaihtelu (Hashim ym. 2011: 2355–2356). Kobielska ym. (2018: 93) toteavatkin, että happamuus vaikuttaa metallin vesiliukoisuuteen. Muutokset pH:ssa ja redoxpotentiaalissa saavat aikaan myös raskasmetallien desorptiota, toteavat Hepburn ym. (2018: 788). Redoxpotentiaalilla ja pH:n lisäksi tärkeitä kemiallisia tekijöitä ovat lämpötila, veden suolaisuus ja kiintoaineksen määrä pohjavedessä (Tóth 1999: 6; Kobielska ym. 2018: 93; Hepburn ym. 2018: 788).

2.4. Pohjavesien saasteet

Pohjaveden saastuminen johtuu monista erilaisista saasteista, joille löytyy lukuisia eri lähteitä. Pohjavesien saastuminen on merkittävä ja tutkittu ongelma, koska saastunut pohjavesi aiheuttaa monenlaisia terveysongelmia juomavetenä (Kristanti ym. 2021: 12327). Pohjavesissä esiintyvät ympäristösaasteet voidaan jakaa karkeasti orgaanisiin ja epäorgaanisiin sekä mikrobien aiheuttamiin saasteisiin, joiden alkuperät ovat sekä luonnollisia että ihmisperäisiä (Kurwadkar ym. 2020). Myös suolaantuminen on suuri ongelma, joka tekee pohjavesistä usein käyttökelvottomia (Adelana 2014). Suolaantumisen yhteydessä pohjavesiin voi myös päätyä muita saasteita kemiallisina yhdisteinä (Adelana 2014). Vaikka tutkielmani pääpainona on raskasmetallisaasteet pohjavesissä, tuon esille erilaisia pohjavesien saasteita ja niiden lähteitä. Orgaanisissa saasteissa voi olla yhdistyneenä myös raskasmetalleja, ja orgaanisilla, sekä epäorgaanisilla saasteilla voi usein olla samoja lähteitä (Kurwadkar ym. 2020).

Toisin kuin raskasmetallisaasteet, pääosa orgaanisista saasteista päätyy pohjavesiin antroposeenisista lähteistä (Kurwadkar ym. 2020: 1660). Merkittäviä orgaanisia saasteita pohjavesissä ovat Kurwadkarin ym. (2020: 1660) mukaan lääkeaineet, henkilökohtaiset hygieniatuotteet, per- ja polyfluoratut yhdisteet (PFC:t) sekä hyönteisten ja rikkakasvien torjunta-aineet. Lääke- ja hygieniatuotteita on havaittu päätyvän pohjavesiin erityisesti jätevesien kautta silloin, kun jätevesiä on käytetty kasteluvesinä (Kurwadkar ym. 2020: 1660). Jätevesistä orgaanisia saasteita voi päätyä luontoon ja pohjavesiin myös jätevesien huollossa tapahtuneiden virheiden kautta (Kristanti ym. 2021: 12330). PFC-yhdisteitä kulkeutuu pohjavesiin maaperän kerrosten läpi suoraan niiden käytön jälkeen, sekä kaatopaikoilta suotautumalla (Kurwadkar ym. 2020: 1660). Kasvien torjunta-aineet päätyvät Kurwadkarin ym. (2020: 1661) mukaan pohjavesiin usein huuhtoumalla tulvakastelumenetelmien seurauksena, sekä rankkasateiden mukana maanpinnalta (Kurwadkar 2019: 1003). Kristanti ym. (2021: 12327) toteavatkin, että orgaanisia aineita tunkeutuu pohjavesiin silloin, kun orgaanisia saasteita on päätenyt luontoon ihmisten toimesta. Raskasmetallien tavoin osa orgaanisista saasteista on ongelmallisia, koska ne ovat luonnossa hajoamattomia (Kristanti ym. 2021: 12327).

Epäorgaaniset saasteet koostuvat pitkälti raskasmetalleista, mutta merkittäviä epäorgaanisia saasteita ovat myös korkeat fluoripitoisuudet pohjavesissä ja typen eri yhdisteet, kuten nitraatit (Kurwadkar 2019). Raskasmetalleja päätyy pohjavesiin usein luontaisesti maaperästä, kuten jo aiemmin raskasmetallien esittelyssä totesin. Sen lisäksi myös antroposeeniset lähteet ovat merkittäviä pohjavesien saastumisen kannalta (Kurwadkar 2019).

Raskasmetallien tavoin myös fluoria päätyy luontaisesti pohjavesiin kallioperän ja maaperän mineraaleista liukenemalla (Kurwadkar ym. 2020: 1662). Fluorikin on joidenkin raskasmetallien tavoin hyödyllinen organismeille, mutta suuret määrät ovat haitallisia ihmiselle (Kurwadkar 2019: 1004). Antroposeeniset lähteet raskasmetallien päätymiselle pohjavesiin ovat pitkälti samoja, joista raskasmetalleja päätyy luonnonympäristöön. Antroposeenisista lähteistä raskasmetalleja päätyy pohjavesiin muun muassa kaatopaikoilta suotautumalla, kaivostoiminnasta, maataloudesta ja jätevesien käsittelystä sekä teollisuuden saastevuotojen seurauksena (Kristanti ym. 2021: 12328). Kristanti ym. (2021: 12331) toteavat kaivostoiminnan olevan suurin maaperän metallisaasteille altistava tekijä. Pohjavesien paikallisen saastumisen kannalta tätä väitettä tukevat eri tutkimukset kaivosten lähialueilta, joissa raskasmetallipitoisuudet ovat olleet korkeat (Mancini & Bonotto 2014; Kurwadkar (2019: 1005). Myös fluorin ja typen kohdalla kaivostoiminta on merkittävä pohjavesiä saastuttava lähde (Kurwadkar 2019: 1005, 1006). Typen osalta suurin lähde on kuitenkin maataloudessa käytetyt lannoitteet (Kurwadkar 2019: 1006). Raskasmetalleja, sekä myös orgaanisia hajoamattomia kemikaaleja on päätenyt pohjavesiin ja luonnonkiertoon aikaisemmin, kun teollisuudessa ja torjunta-aineissa vielä käytettiin kemikaaleja, joiden haitallisuutta ei täysin tunnustettu (Adelana 2014: 6; Kristanti ym. 2021: 12330). Vaikka nykyään raskasmetallien ja muiden kemikaalien käyttöä on pyritty vähentämään, on niitä silti saasteina pohjavesissä aiemmasta käytöstä johtuen. Kurwadkarin ym. (2020: 1663) mukaan onkin osoittautunut vaikeaksi tunnistaa raskasmetallien lähteet luonnonperäisten ja antroposeenisten lähteiden väliltä, johon vaikuttavat moninaiset lähteet ja eri luonnonilmiöt.

Raskasmetallisaasteiden kannalta olennainen pohjavesiä saastuttava tekijä on pohjavesien suolaantuminen (Kurwadkar ym. 2020: 1663). Pohjavesien suolaantumista tapahtuu pääasiassa aridisilla tai semi-aridisilla alueilla sekä merenrannikkojen läheisyydessä (Adelana 2014: 3). Rannikkoalueiden pohjavedet suolaantuvat, kun suolaista merivettä työntyy intruusiona rannikon akvifereihin (Adelana 2014: 3). Sisämaan pohjavesien suolaantuminen taas johtuu usein evapotranspiraatiosta, viljelysten kastelusta ja mineraalien liukenemisestä pohjaveteen (Liu ym. 2018: 3108). Liu ym. (2018: 3109) mukaan pohjavesien suolaantuminen vähentää vesien käyttömahdollisuuksia kasteluvetenä sekä juomavetenä. Lisähaittana pohjavesien suolaantumisen yhteydessä voi olla raskasmetallien imeytyminen pohjavesiin. Wen ym. (2019: 268) toteavat suolaveden intruusion aiheuttavan fysikaaliskemiallisia muutoksia pohjavedessä, mikä voi altistaa raskasmetallien liukenemiseen siihen. Raskasmetallisaasteiden alkuperänä suolaantuneissa pohjavesissä säilyy Wenin ym. (2019)

mukaan antroposeeniset lähteet. Yhtä hyvin myös geogeeniset lähteet ovat merkittäviä raskasmetallien päätyemiselle suolaantuneisiin pohjavesiin (Adelana 2014: 3).

Pohjavesiä saastuttava, ja yksi ihmisille haitallisimmista juomaveden kautta päätyvistä saasteryhmistä on mikrobisaasteet, joka on Kurwadkarin ym. (2020: 1665) mukaan jätetty vähälle huomiolle muihin pohjaveden saasteisiin verrattuna. Pohjavesien mikrobisaasteita ovat erilaiset patogeeniset, eli tautia aiheuttavat bakteerit ja virukset (Kurwadkar ym. 2020: 1665). Mikrobisaasteita päätyy pohjavesiin monesti ulosteiden ja likavesien vuotamisen johdosta (Kurwadkar 2019: 1006–1007). Kurwadkar (2019: 1006–1007) toteaa, että likavesiä voi päätyä juomavesikaivoihin esimerkiksi suotautumalla maaperän läpi likakaivoista tai vuotamalla likakaivoista pohjavesikaivoihin. Kurwadkarin (2019: 1007) mukaan myös rajoittamattomat, lähellä maanpintaa sijaitsevat akviferit ovat alttiita likavesien saastuttamiselle. Näihin vaikuttavat toki hydrologiset tekijät, kuten sateet ja veden virtaus, mutta myös huonot sanitaatio-olosuhteet ovat omiaan lisäämään mikrobisaasteiden riskiä (Kurwadkar 2019: 1007).

Pohjavesien saastumiselle altistavien luonnonolosuhteiden osalta voidaan yhteenvedona todeta, että geomorfologiset, hydrologiset ja ilmastolliset tekijät vaikuttavat saasteiden päätymiseen pohjavesiin. Geomorfologian osalta akviferien sijainti vaikuttaa silloin, kun maanpinnan läheisyydessä sijaitsevat rajoittamattomat akviferit ovat syviä rajoittuneita akviferejä herkempiä pohjavesien saastumiselle (Kurwadkar 2019: 1007; Kurwadkar ym. 2020: 1659). Akviferien sijainti merenrannikoilla taas altistaa suolaantumisen, samoin kuin kuivat ilmasto-olosuhteet (Adelana 2014: 3). Runsaat sateet ja tulvat taas toimivat saasteiden kuljettajina maanpinnalta tai likakaivoista aina pohjavesivarastoihin (Kurwadkar ym. 2020: 1660, 1661). Vesi toimiikin monien saasteiden tärkeänä kuljettajana pohjavesiin, myös raskasmetallien kohdalla, niiden vesiliukoisten ominaisuuksien takia (Kristanti ym. 2021).

3. Esimerkkiraskasmetallit

3.1. Kadmium

Kadmium (Cd) on yksi myrkyllisimmistä raskasmetalleista ja on ei-välttämätön eliöstön toiminnalle, ollen luonnonympäristölle erittäin haitallinen alkuaine (Rahman & Singh 2019: 2). Kadmiumia esiintyy muiden raskasmetallien tavoin maankuoressa, ja sitä päätyy luonnonkiertoon sekä luonnostaan geogeenisesti että ihmisen vaikutuksesta (Kubier ym. 2019: 1). Kadmium on jo pienissä määrin myrkyllistä sen kertyessä ihmisiin ja muihin eläviin

organismeihin, minkä lisäksi se on haitallinen korkean mobiliteettinsa takia (Kubier ym. 2019: 1–2).

Maankuoressa kadmiumia esiintyy suhteellisen pieninä pitoisuuksina muihin raskasmetalleihin verrattuna (Rahman & Singh 2019: 4). Määrästään huolimatta se on luokiteltu juomaveden sallitun raskasmetallipitoisuuden määrän osalta toiseksi alhaisimmaksi Yhdysvaltain ympäristönsuojeluvirasto EPA:n ja WHO:n toimesta (Nandi & Maity 2016: 176). WHO:n määrittämä juomavesipitoisuuksien raja-arvo on 3 µg/L (Kubier ym. 2019: 1). Sen selittää kadmiumin haitallisuus. Suurina pitoisuuksina kadmiumista muodostuu ihmiselle syöpää aiheuttava karsinogeeni kehon eri osiin (Kubier ym. 2019: 1–2). Gautamin ym. (2016: 107) mukaan kadmium aiheuttaa terveyshaittoja kertymällä erityisesti munuaisiin ja keuhkoihin sekä maksaan. Pahimmillaan krooninen myrkytys voi johtaa luustoa rajusti heikentävään *itai-itai*-tautiin (Gautam ym. 2016: 107). Kadmiumin mobiliteetti ja samankaltaisuus muiden alkuaineiden kanssa johtaa sen helppoon biosaatavuuteen ja kertymiseen elimistöön (Kubier ym. 2019). Kalsium ja sinkki toimivat esimerkkeinä alkuaineista, jotka kadmium pystyy syrjäyttämään mineraaliyhdisteissä (Nandi & Maity 2016: 199; Kubier ym. 2019: 2). Kalsium ja sinkki ovat eliöstölle hyödyllisiä välttämättömiä aineita, minkä vuoksi kadmium kulkeutuu niiden sijasta eliöstön käyttöön (Nandi & Maity 2016: 199; Kubier ym. 2019: 2). Ihmisen käyttöön kadmiumia päätyykin pääasiassa kasveista ruuan kautta tai tupakanpoltosta (Nandi & Maity 2016: 201).

Haitallisuudesta huolimatta kadmiumille on myös käyttöä muiden ominaisuuksien johdosta. Sitä käytetään pääasiassa nikkeli-kadmiumakuissa, mutta myös pinnoitteissa, maaleissa, PVC-muovissa ja elektroniikassa (Nandi & Maity 2016: 199). Kadmiumin käyttökohteet näkyvät myös sen antroposeenisina lähteinä ympäristöön. Merkittäviä, kadmiumia sisältäviin tuotteisiin liittyviä lähteitä ovatkin palamispäästöt, metalliteollisuus, kaatopaikat, viemärielieju ja kaivostoiminta (Kubier ym. 2019: 7). Kubierin ym. (2019: 7) mukaan kadmiumia on epäpuhtauksina fosfaattilannoitteissa, joiden käytöstä sitä päätyy myös ympäristöön. Nämä antroposeeniset lähteet lisäävät kadmiumin määrää niin pohjavedessä kuin maaperässäkin, josta kadmium usein kulkeutuu lopulta pohjavesiin (Kubier ym. 2019: 7–8). Luonnollisia kadmiumia ympäristöön tuottavia lähteitä syntyy pölymyrskyistä, tulivuoritoiminnasta, maastopaloista, merisuolasta ja eroosioprosesseista (Rahman & Singh 2019: 3). Ilmakehään vapauduttuaan kadmiumia kerääntyy lopulta takaisin maaperään ja pohjavesiin (Kubier ym. 2019).

Maaperässä kadmiumia esiintyy selvästi eniten sedimenttikivissä verrattuna metamorfisiin kivilajeihin tai magmakiviin (Kubier ym. 2019: 5). Akviferien

kivennäismaalajien osalta kalkkikiviperäisissä akvifereissä kadmiumpitoisuudet ovat pieniä, muutoin hiekkaa tai soraa sisältävissä akvifereissä kadmiumia on keskimäärin enemmän, joskin antropogeneeniset tekijät vaikuttavat pitoisuuksiin alueellisesti (Kubier ym. 2019: 3). Kadmiumia ei esiinny luonnossa juurikaan puhtaana alkuaineena, vaan se on usein osana eri alkuaineiden yhdisteitä maaperässä ja vedessä (Hayat ym. 2019: 164). Kubierin ym. (2019: 5) mukaan kadmium voi helposti esiintyä eri yhdisteissä, koska se pystyy syrjäyttämään tiettyjen metallien ioneja mineraaliyhdisteissä. Yleisiä kadmiumia sisältäviä yhdisteitä maaperässä ovat karbonaatit, sulfidit, fosfaatit ja oksidit (Kubier ym. 2019: 5). Kubier ja Pichler (2019: 832) toteavat, että kadmium voi muodostaa yhdisteitä niin epäorgaanisten kuin orgaanistenkin aineiden kanssa. Erityisesti raudan ja mangaanin on huomattu olevan indikaattoreita kadmiumin esiintymiselle pohjavesissä tai akviferien mineraaleissa (Kubier & Pichler 2019: 832).

Kadmiumin liikkumiseen ja pitoisuuksiin maaperässä ja pohjavesissä vaikuttavat eri kemialliset tekijät (Kubier ym. 2019). Mobilisaatiolle ja immobilisaatiolle altistavat vahvimmin muutokset pohjaveden pH:ssa ja redox-tilassa (Kubier & Pichler 2019: 831). Liuoksena vedessä ollessaan kadmium esiintyy pääasiassa kaksiarvoisena Cd^{2+} -ionina (Kubier ym. 2019: 9). Kadmium itsessään ei ole herkkä redox-olosuhteiden vaihteluille, mutta on altis redox-vaihteluille sen positiivisessa ionimuodossa ja muihin aineisiin yhdistyneinä (Kubier & Pichler 2019: 832). Kadmium pysyy parhaiten vesiliuksena happamissa (alle 6,5 pH) ja redox-olosuhteilta hapekkaissa tiloissa (Kubier ym. 2019: 9). Kadmium pystyykin olemaan muita metalleja huomattavasti vesiliukoisempi ollessaan eri yhdisteissä, kun sorptio vähentää muiden raskasmetallien määrää vedestä (Kubier ym. 2019: 1). Muutos redox-tilassa pelkistävästä hapekkaaseen saa aikaan kadmiumin vapautumisen veteen, jolloin kadmiumia sisältävät sulfaattimineraalit tai orgaaniset yhdisteet pelkistyvät ja kadmium liukenee veteen (Kubier ym. 2019: 10). Vastaavasti emäksisissä ja pelkistävässä pohjaveden olosuhteissa kadmium saostuu tai adsorboituu akviferien mineraaleihin kiinni (Kubier & Pichler 2019: 832). Kadmiumilla on kuitenkin muiden raskasmetallien läsnä ollessa verraten heikko sorptiokyky (Kubier ym. 2019: 17). Kadmiumista poikkeuksellisen raskasmetallin tekee kuitenkin sen liikkuvuus suhteellisesti korkeamman pH:n arvoilla useisiin muihin raskasmetalleihin nähden (Kubier ym. 2019: 17).

3.2. Arseeni

Arseeni (As) on metalloidi, joka kuitenkin luokitellaan raskasmetalliksi ja kuuluu muun muassa kadmiumin ohella haitallisimpien raskasmetallien joukkoon (Rahman & Singh 2019: 1). Arseenia esiintyy luonnonympäristössä erittäin laajasti, ollen 20. runsain alkuaine maankuoressa (Mandal & Suzuki 2002: 201). Kumar Gautamin ym. (2016: 107–108) mukaan arseenin laajaan ympäristössä esiintymiseen vaikuttaa sen kyky olla lukuisissa eri kemiallisissa muodoissa ja yhdisteissä laajalla skaalalla. Pääasiassa arseenia vapautuu luonnonkiertoon ja pohjavesiin maankuoren mineraaleista, mutta myös ihmistoiminta lisää sen kiertoa luonnossa (Mandal & Suzuki 2002: 201).

Ympäristölle koituvat arseenin saastumishaitat johtuvat pääasiassa sen luonnollisesta vapautumisesta ympäristöön. Arseenia esiintyykin runsaasti kaikkialla luonnossa, niin ilmakehässä, kivissä ja maaperässä, vesissä kuin organismeissakin (Smedley & Kinniburgh 2002: 519). Haitallisuutensa puolesta EPA ja WHO ovat luokitelleet arseenin yleisesti tunnetuksi karsinogeeniksi (Gautam ym. 2016: 108). Juomavesipitoisuuksien haitallinen raja-arvo on WHO:n määrittämänä 10 µg/L (Zhang ym. 2020: 2). Haitallisen arseenista tekee sen runsas esiintyminen luonnossa, minkä mahdollistaa arseenin liikkuvuus redox-olosuhteiden joka skaalalla (Nandi & Maity 2016: 182). Gautamin ym. (2016: 108) mukaan arseenin kemiallinen tila kuitenkin määrittää sen, kuinka myrkyllinen se on. Yleisesti arseeni on jo hyvin pienissä määrin ihmisen terveydelle haitallinen ja jopa tappava (Gautam ym. 2016: 108). Kasveille arseeni on erittäin pienissä määrin tarpeellinen hivenaine, mutta kynnyksarvon ylitettyä se on kasveille myrkyllinen (Nandi & Maity 2016: 182). Arseenin ongelmallisuus ilmenee myös sen rikastumisena ravintoketjussa, koska raskasmetallien tavoin se ei hajoa, vaan päätyy maaperästä kasveihin, joista aina eläimiin ja ihmisiin (Mandal & Suzuki 2002: 1). Lisäksi veden kautta arseeni voi päätyä vesieläimille, joista kasvien ja eläinten tavoin myös ihmiselle (Mandal & Suzuki 2002: 201). Arseeni onkin pääasiassa myrkyllinen niin kasveille kuin eläimillekin (Nandi & Maity 2016: 182). Ihmisissä arseeni pääsee kulkeutumaan helposti veren mukana elimiin, koska arseeni on luontainen aine myös ihmiskehossa (Mandal & Suzuki 2002: 201). Mandalin ja Suzukin (2002: 201) mukaan arseeni aiheuttaa ihmisen elimistössä lukuisia eri suuruisia terveyshaittoja. Arseeni voi aiheuttaa esimerkiksi päänsärkyä, hengitysteiden vaikeuksia, hermoston sekä sydän- ja verisuonitoiminnan ongelmia (Mandal & Suzuki 2002: 201; Nandi & Maity 2016: 182). Pitkäkestoisemmassa altistumisessa, erityisesti saastuneesta juomavedestä, arseeni voi aiheuttaa ihon, keuhkojen, virtsarakon ja munuaisten syöpää (Nandi & Maity 2016: 182).

Ihmiseen arseenia päätyy ruuan ja veden lisäksi myös ilmakehästä (Mandal & Suzuki 2002: 201). Kaikista lähteistä juomavedellä on havaittu olevan Smedleyn ja Kinniburghin (2002: 519) mukaan suurin riski ihmisten terveydelle. Juomavesien saastumisessa arseenin päätyemisellä pohjavesiin on merkittävä rooli, kuitenkin pintavesien osuutta unohtamatta (Smedley & Kinniburgh 2002: 519). Arseenin luonnollisista lähteistä yksi tärkeimmistä on päätyminen rapautumisen kautta maaperästä pohjavesiin ja muualle vedenkiertoon (Smedley & Kinniburgh 2002: 519). Maaperästä arseeni voi päätyä biologisesti myös eliöstön käyttöön, sekä tulivuorenpurkauksista ilmakehään (Smedley & Kinniburgh 2002: 519). Arseenin antroposeeniset lähteet luonnonkiertoon ja erityisesti maaperään ovat vähäisiä, mutta ympäristön kokonaisuuden kannalta saastumista lisääviä (Smedley & Kinniburgh 2002: 519; Nandi & Maity 2016: 181). Merkittäviä lähteitä ovat kaivostoiminta, fossiilisten polttoaineiden päästöt, torjunta-aineet, teollisuus ja maatalous (Mandal & Suzuki 2002: 201, 208; Rahman & Singh 2019: 3). 2000-luvulle tultaessa arseenin käyttöä maataloustuotteissa ja teollisuudessa on vähennetty roimasti sen ympäristöhaittojen vuoksi, puiden kyllästämistä lukuun ottamatta (Smedley & Kinniburgh 2002: 519). Smedley ja Kinniburgh (2002: 519) toteavat kuitenkin, että arseenituotteiden käytöstä on jäänyt jäänteitä kiertämään ympäristöön.

Luonnonympäristöstä arseenia päätyy pohjavesiin pääasiassa maankuoren rapautumisprosessien kautta (Mandal & Suzuki 2002: 201). Maankuoressa arseenia esiintyy runsaimmin sedimenttikivissä ja metamorfisissa kivilajeissa, kun taas magmakivissä pitoisuudet ovat pienempiä (Nandi & Maity 2016: 181). Mandalin ja Suzukin (2002: 201) mukaan arseenia ilmenee ylipäättään osana lukuisia eri mineraaliyhdisteitä yli 245 mineraalissa, joista yleisimpiä ovat sulfidit ja raudan sekä mangaanin oksidit, sekä eri malmiyhdisteet muiden metallien kanssa (Smedley & Kinniburgh 2002: 517; Mandal & Suzuki 2002: 201, 202). Kallioperää enemmän arseenia ilmenee maaperässä, etenkin orgaanisissa ja alluviaalisissa maannoksissa (Mandal & Suzuki 2002: 203). Arseeni voi esiintyä maaperässä Mandalin ja Suzukin (2002: 204) mukaan niin orgaanisina kuin epäorgaanisina yhdisteinä, joskin epäorgaaniset yhdisteet ovat yleisempiä. Vesissä esiintyvät arseeniyhdisteet ovat samoin enimmäkseen epäorgaanisia yhdisteitä (Smedley & Kinniburgh 2002: 520).

Arseenin liikkuvuuteen, samoin kuin sen myrkyllisyyteen vesissä ja maaperässä vaikuttavat ympäristön kemiallinen tila, sekä arseenin esiintymismuoto (Smedley & Kinniburgh 2002: 520). Arseeni voi olla neljässä eri hapetustilassa (-III, 0, III, V), jolloin arseeni pystyy liikkumaan niin pelkistävässä kuin hapekkaissa redox-olosuhteissa (Nandi & Maity 2016: 180–182). Redox-tilan lisäksi pH on olennainen tekijä määrittämään arseenin liikkuvuuden (Smedley & Kinniburgh 2002: 520). Vesissä vahvimmin hallitsevina näistä

olomuodoista arseenia esiintyy arsenaattina As(V) ja arseniittina As(III) (Nandi & Maity 2016: 180; Rahman & Singh 2019: 2). Arsenaatti on tyypillisesti vesiliukoinen redox-olosuhteiltaan hapekkaissa vesissä. Se kuitenkin muodostaa helposti saostumia raudan kanssa tai adsorboituu mineraalien pintaan, mutta vapautuu liikkuvaksi emäksisemmissä oloissa (Nandi & Maity 2016: 180). Arsenaatilla on kuitenkin monia eri yhdisteitä, minkä vuoksi se voi liikkua niin happamissa kuin emäksisissä olosuhteissa, kun redox-tila pysyy hapekkaana (Smedley & Kinniburgh 2002: 520). Arseniitti taas on vahvasti liikkeellä pelkistyvissä tiloissa, kun pH pysyy alle 9,2, mutta sulfidien läsnä ollessa arseniitti usein saostuu niiden kanssa, eikä pysy vesiliukoksena (Smedley & Kinniburgh 2002: 520). Arseni onkin pohjavesien tyypillisen neutraalin pH-arvon (6,5–8,5) osalta vahvoilla, koska se pystyy liikkumaan vedessä laajalla pH:n skaalalla, myös neutraaleissa oloissa (Smedley & Kinniburgh 2002: 520). Smedleyn ja Kinniburghin (2002: 517) mukaan arseenin esiintymiseen ja etenkin sen kerääntymiseen on huomattu vaikuttavan myös topografiset ja ilmastolliset tekijät. Arseenia on havaittu esiintyvän ilmastoltaan aridisilla, sekä kosteilla alueilla, ja pohjavesialueilla, joissa virtaama on vähäistä loivien pinnanmuotojen vuoksi. Arseni on kuitenkin laajasti esiintyvä ongelma pohjavesissä lähes joka puolella maapalloa (Mandal & Suzuki 2002: 205–206).

3.3. Mangaani

Mangaani (Mn) on käsittelemistäni raskasmetalleista runsaslukuisin, 12. runsain alkuaine maankuoressa (Patil ym. 2016: 469). Raskasmetalleista mangaani on kuitenkin yksi vähiten haitallisimmista, koska se ei useinkaan tuota myrkyllisiä olomuotoja (Uren 2013: 335). Mangaani onkin hyödyllinen raskasmetalli sen ollessa välttämätön ravinne eliöstölle, mutta sen haitallisuus tulee esiin liiallisina pitoisuuksina juomavedessä, jolloin se aiheuttaa terveyshaittoja ihmiselle (Thapa ym. 2018: 161). Urenin (2013: 335) mukaan mangaanin haitallisuus piilee myös sen ominaisuudessa muodostaa oksideja, jotka imevät muita raskasmetalleja itseensä ja vaikuttavat maaperän laatuun. Mangaania päätyy vedenkiertoon ja pohjavesiin enimmäkseen luonnollisten rapautumisprosessien kautta maaperästä, mutta myös ihmistoiminta on lisännyt sen saastepitoisuuksia luonnonkierrossa (Thapa ym. 2018: 161).

Patilin ym. (2016: 469) mukaan mangaani on saanut nimensä latinan kielestä sen magneettisten ominaisuuksien perusteella. Yleisimmät mangaanin käyttökohteet liittyvätkin sen metallisiin ominaisuuksiin. Mangaania käytetään pääasiassa metalliteollisuudessa, raudan sekä muiden metallien kanssa metalliseoksina, kemiallisten valmisteiden, lääkkeiden ja ruuan

tuotannossa (Patil ym. 2016: 469). Mangaani soveltuu kemiallisiin- ja lääkevalmisteisiin hyvin sen suolojen vuoksi (Patil ym. 2016: 469). Ravinteikkaiden ominaisuuksien vuoksi sitä on käytetty myös lannoitteissa (Kristanti ym. 2021: 12330). Mangaanin käyttökohteet muodostavat pitkälti sen antroposeeniset lähteet ympäristöön, joista yleisimmät ovat kaivostoiminta, mangaanipitoisten tuotteiden liiallinen käyttö ja metalliteollisuudesta aiheutuvat saasteet (Patil ym. 2016: 469). Antroposeenisten lähteiden kautta mangaania voi päätyä haitallisina määrinä ilmateitse ihmisten elimistöön (Patil ym. 2016: 469). Suuria terveyshaittoja aiheuttaa silti juomavesi, johon mangaania päätyy pääasiassa pohjavesien luonnollisen saastumisen kautta (Thapa ym. 2018: 161).

Mangaanin haitalliset pitoisuudet juomavesissä on tunnistettu jo 1900-luvun puolivälistä alkaen, mutta sen on huomattu saastuttavan vain suhteellisen suurissa määrissä, ja osittain sen johdosta WHO keskeytti mangaanin saastepitoisuuksien määrittämisen juomavesissä vuonna 2011 (Frisbie ym. 2012). Viimeisin WHO:n määrittelemä kynnsarvo oli 400 µg/L. Kuitenkin niin EPA:lla (300 µg/L), kuin muillakin alueellisilla järjestöillä on yhä käytössä omat raja-arvonsa (McMahon ym. 2019: 29). Vaikka haitalliset määrät juomavesissä vaativat mangaanin osalta korkeita pitoisuuksia, on Frisbien ym. (2012) mukaan WHO:n keskeyttämän pitoisuusmäärittelyn ylittäviä juomavesien pitoisuuksia löytynyt lukuisia ympäri maailmaa. Mangaanin liialliset pitoisuudet voivat aiheuttaa ihmiselle haittoja hermoston toimintaan ja mielenterveyteen (Thapa ym. 2018: 161; Kristanti ym. 2021: 12329). Neurotoksiinina mangaanin on havaittu myös heikentävän lasten älyllistä kehitystä (Buschmann ym. 2007: 2149). Kasveille ja eläimille taas mangaanin puutos ravinteena voi aiheuttaa ongelmia (Uren 2013: 336; Patil ym. 2016: 469).

Maankuoressa mangaania esiintyy eniten magmakivissä erilaisina mineraaliyhdisteinä, kun taas sedimenttikivissä ja metamorfisissa kivilajeissa mangaanipitoisuuksien vaihtelu on suurempaa (Uren 2013: 336). Maaperässä mangaania on tyypillisesti hiekkaisessa tai turveperäisessä maassa, mutta yleisemmin sellaisessa maaperässä, joka on vettynyttä, ja josta vesi ei pääse valumaan pois (Uren 2013: 336–337). Mangaanillekin on tyypillistä, että se ei esiinny maaperässä itsenäisenä metallina, vaan mineraaliyhdisteissä, yli sadassa erilaisessa (Patil ym. 2016: 469). Urenin (2013: 336) mukaan mangaani esiintyy mineraaliyhdisteinä useimmiten raudan kanssa oksideina. Raudan ja mangaanin yhdessä ilmenemisen mahdollistavat geokemialliset ominaisuudet, jotka maaperässä ja akvifereissä ilmenevät (Zhang ym. 2020: 2). Useiden tutkimusten mukaan mangaanin ja raudan mineraaliyhdisteissä on usein kiinnittyneenä myös haitallisempi raskasmetalli, arseeni (Sankar

ym. 2014; Zhang ym. 2020). Maaperästä ja sen kivistä mangaani vapautuu jo rapautumisprosessien alkuvaiheessa ja liikkuu sitten pohjavesiin (Uren 2013: 336).

Mangaanin liikkuvuuteen maanalaisissa vesissä vaikuttaa se, missä redox-tilassa se on, aivan kuten muidenkin raskasmetallien osalta (Patil ym. 2016). Mangaanin on mahdollista esiintyä laajalla skaalalla, jopa yhdessätoista eri redox-tilassa, mutta näistä vain kahdessa (Mn(II) ja Mn(VII)) mangaani ilmenee vesiliukoisena (Patil ym. 2016: 469). Patilin ym. (2016: 469) mukaan Mn(VII) muodostuu vain tietyissä oloissa, eikä kovin yleisesti luonnollisiin vesiin. Yleisin muoto vedessä onkin Mn(II), joka esiintyy kaksiarvoisessa Mn^{2+} -ionimuodossa (Uren 2013: 336; Patil ym. 2016: 469). Mangaani pääsee vapautumaan eri redox-tilojensa välillä pohjaveteen, kun esimerkiksi korkeamman redox-tilan muodot pelkistyvät alempaan vesiliukoiseen muotoon (Sankar ym. 2014: 571). Samoin mangaanin vesiliukoinen muoto voi hapettua korkeamman redox-tilan liukenemattomiin muotoihin (Patil ym. 2016: 469). Mangaani siis ilmenee vesiliukoisena pohjavesien pelkistyvissä tiloissa, jotka ovat usein samat pelkistyvät olosuhteet raudan kanssa (Youce & Alptekin 2013: 2828). Mangaani kuitenkin pelkistyy rautaa helpommin korkeammissa redox-tiloissa (Sankar ym. 2014: 571). Vesiliukoisen muodon pH:n osalta mangaani viihtyy vedessä pienen happamuuden vaihteluvälin alaisena, pH:n ollessa 4–7 (Patil ym. 2016: 469). Geokemiallisten tekijöiden ohella mangaanin pitoisuuksiin pohjavesissä vaikuttaa Buschmannin ym. (2007) mukaan esimerkiksi loiva topografia ja akviferien lyhyt etäisyys maanpinnasta (Sankar ym. 2014; McMahan ym. 2019).

4. Raskasmetallien vertailu

Käsittämäni pohjavesien saastumista aiheuttavat raskasmetallit eroavat toisistaan monilla eri tasoilla, mutta yhtäläisyyksiäkin löytyy niiden välillä. Eroja ja yhtäläisyyksiä löytyy niiden pohjavesissä esiintyvyyden, myrkyllisten ominaisuuksien ja tyyppillisten olomuotojen välillä. Osa käsitellyistä raskasmetalleista on runsaampia maaperässä ja pohjavesissä, ja osa haitallisempia. Joidenkin raskasmetallien osalta päätyminen pohjavesiin on helpompi tunnistaa sen geokemiallisten lähteiden mukaan, ja yhdistää siihen, millaisissa ympäristöissä mitään raskasmetallia esiintyy merkittävästi.

Haitallisuuden osalta kadmium ja arseeni ylittävät mangaanin selkeästi. Kadmium ja arseeni kuuluvat haitallisimpiin raskasmetalleihin ja ovat jo pieninä pitoisuuksina myrkyllisiä

(Rahman & Singh 2019). Mangaanin osalta pitoisuudet juomavedessä tulisi olla moninkertaiset, jotta siitä aiheutuisi terveydelle haittoja (Frisbie ym. 2012). Kadmiumin osalta haitallisuus ilmenee huomattavan myrkyllisyyden lisäksi sen helposti omaavina vesiliukoisina muotoina (Kubier ym. 2019). Arseeni puolestaan ei ole yhtä helposti liikkuva raskasmetalli, mutta on yksi myrkyllisimmistä, ja runsaiden luonnollisten pitoisuuksien vuoksi hyvin haitallinen (Smedley & Kinniburgh 2002).

Kun puhutaan raskasmetallien määrästä maankuoressa, on mangaani pitoisuudeltaan selkeästi suurin, perässään arseeni myös todella runsaina määrinä (Mandal & Suzuki 2002: 201; Patil ym. 2016: 469). Kadmiumin määrä näistä poiketen ei ole yhtä merkittävä. Arseenin laajaan esiintymiseen maaperässä ja pohjavesissä vaikuttaa sen kemiallinen ominaisuus olla osana lukuisia eri mineraaliyhdisteitä (Smedley & Kinniburgh 2002). Mangaanikin pystyy esiintymään maaperässä monissa mineraaleissa, mutta silti huomattavasti vähemmissä, kuin arseeni (Mandal & Suzuki 2002). Kadmiumin osalta eri mineraaliyhdisteiden määrä ei ole niin suuri. Kuitenkin kaikkien näiden raskasmetallien osalta yleisenä yhdisteenä löytyy oksidit. Varsinkin raudan oksidit ovat käsittelemieni raskasmetallien merkittäviä yhdisteitä, joissa ne ovat sorptioina, ja joista ne vapautuvat pohjavesiin. Rauta on kuitenkin parempi indikaattori arseenin ja mangaanin esiintymiselle, sillä rauta vapautuu veteen niiden kanssa samankaltaisissa pelkistyvissä olosuhteissa (Zhang ym. 2020: 8). Arseenin ja kadmiumin on huomattu olevan usein yhdistyneenä myös mangaanin kanssa oksideina (Kubier ym. 2019; Zhang ym. 2020).

Yhteiset mineraaliyhdisteet eivät kuitenkaan takaa niiden kaikkien esiintymistä haitallisina pitoisuuksina samoilla pohjavesialueilla, kuten raudan oksidien kohdalla on. Raskasmetallien määrään pohjavesissä vaikuttavat geokemialliset tekijät, joiden johdosta raskasmetallit päätyvät vesiliukoisiksi tai kiinnittyvät kiinteiksi mineraaleiksi. Merkittävimmät geokemialliset tekijät raskasmetallien liikkuvuuteen pohjavesissä ovat pH ja redox-potentiaali (Kobielska ym. 2018). Arseeni pystyy olemaan vesiliukoisena näistä raskasmetalleista laajimmin eri pH:n ja redox-potentiaalın arvoilla (Nandi & Maity 2016: 180). Arseenin esiintyy tyypillisesti arsenaattina hapekkaissa redox-tiloissa niin happamissa kuin emäksisissä pH:n arvoissa tai arseniittina pelkistyvissä olosuhteissa, pääosin neutraalin ja happaman pH:n arvoilla (Nandi & Maity 2016). Mangaanin ja kadmiumin esiintyminen pohjaveden redox-olosuhteiden ja pH:n vaihteluiden välillä jää kapeammaksi. Mangaani pysyy pohjavesissä liikkuvana pääosin pelkistyvissä oloissa ja pH:n osalta melko kapealla vaihteluvälillä neutraalin ja happaman välillä, mutta se kuitenkin pystyy olemaan eri muodoissa, joskin tätä ilmenee harvemmin (Patil ym. 2016). Kadmium näyttää olevan mangaaniakin rajoittuneempi ollessaan

vesiliukoisessa muodossa vain hapekkaissa ja pääosin happamissa olosuhteissa (Kubier ym. 2019). Pohjavesien normaalin neutraalin pH:n (6,5–8,5) (Smedley & Kinniburgh 2002: 520) osalta nämä raskasmetallit omaavat yhtenevät ominaisuudet pystyessään olemaan vesiliukoisena neutraalin pH:n tiloissa ja esiintymään sen johdosta mahdollisesti useammilla pohjavesialueilla.

Raskasmetallien litogeenisten pohjaveden lähteiden puolesta raskasmetallit eroavat osittain. Tiettyjä raskasmetalleja esiintyy erilaisissa kivilajeissa, mangaania ja arseenia kadmiumia runsaammin, mutta niiden yhteys pohjavesiin on vaihtelevaa. Kadmiumin pohjavesipitoisuuksilla on vahva yhteys pohjavesialueiden maaperän isäntäkiviin (Kubier ym. 2019: 4). Arseenin pohjavesipitoisuuksien yhteys maaperän kiviin taas on hyvin vähäinen. Vaikka arseenia esiintyy maankuoressa runsaasti, sen suurimmat pohjavesipitoisuudet eivät esiinny samoilla alueilla, vaan geokemialliset tekijät ovat oleellisempia arseenin vapautumisessa pohjavesiin (Smedley & Kinniburgh 2002).

Pohjavesien akvifereillä ja maaperällä löytyi hieman selkeämpiä, vaikkakin vaihtelevia yhteyksiä. Korkeita kadmiumpitoisuuksia on havaittu akvifereissä, jotka koostuvat pääasiassa hiekasta tai sorasta, eli paljolti hienojakoisissa sedimenteissä (Kubier ym. 2019: 2). Arseenin kohdalla akviferien maaperätyypeissä on suurempaa vaihtelua, mihin vaikuttavat paljolti maantieteellinen sijainti ja ilmasto (Smedley & Kinniburgh 2002: 542–550). Arseenin esiintymiselle tyypillisiä akviferejä ovat Smedley ja Kinniburghin (2002) mukaan jokilaaksojen sedimentit, ja ylipäänsä hienojakoinen maa-aines, josta akviferit usein koostuvat. Mangaanin osalta yhteys liittyy selvästi sen redox-potentiaaliin. Vedestä kylläiset, hienojakoiset pohjavesialueet tarjoavat pelkistyvät olosuhteet (Buschmann ym. 2007; Zhang ym. 2020). Mitä taas tulee akviferien sijaintiin maaperässä, eli pohjaveden korkeuteen, oli niissäkin eroja. Arseenin kertymiseen selvästi vaikuttavat tekijät pelkistyvissä olosuhteissa ovat loiva topografia ja maanpinnan läheiset pohjavedet, eli nuoret sedimenttikerrokset, joista arseeni ei ole ehtinyt huuhtoutumaan pois (Smedley & Kinniburgh 2002; Buschmann ym. 2007). Arseenin hapettuvissa ilmentymissä pohjavedet taas ovat syvemmillä maaperässä (Smedley & Kinniburgh 2002). Mangaanin osalta pohjavesimuodostumien muotoihin ei ole yhtä selvää yhteyttä. Kuitenkin mangaania havaitaan pohjavesissä usein samoissa pelkistyvissä oloissa arseenin kanssa, joten loivalla topografialla näyttää olevan yhteys mangaanin esiintymiseen (Buschmann ym. 2007; McMahon ym. 2019: 32–33).

Ilmastollinen yhteys on havaittavissa selvimmin arseenin kohdalla (Smedley & Kinniburgh 2002: 542–550). Arseenin esiintyminen pelkistyvissä oloissa on yhdistetty kosteisiin sekä lämpimiin trooppisten ja subtrooppisten alueiden ilmastoihin (Smedley &

Kinniburgh 2002: 542–547). Hapettuvissa oloissa ilmenevä arseeni taas on tyypillistä aridisten ja semi-aridisten ilmastojen alueilla, missä kuivuus aiheuttaa sopivan hapekkaat olosuhteet (Smedley & Kinniburgh 2002: 548–549). Kadmiumin pohjavesipitoisuuksien yhteys ilmastoon on hieman epäselvä, mutta huomattavia pitoisuuksia pohjavesissä on havaittu lauhkeilla keskileveyksien alueilla ja arktisilla alueilla (Rahman & Singh 2019: 3; Kubier ym. 2019: 2). Mangaanin osalta taas yhteydet ovat vahvimpia arseenin kanssa esiintymiselle pelkistyvissä olosuhteissa kosteissa ilmastoissa (Smedley & Kinniburgh 2002; Buschmann ym. 2007). Arseenin osalta kuivilla ilmastoilla on yhteys pohjavesien suolaantumiseen, minkä johdosta arseenin ja muidenkin raskasmetallien pitoisuudet ovat korkeampia (Smedley & Kinniburgh 2002; Kurwadkar ym. 2020: 1663). Suolaantumiselle altistavia ympäristöjä havaittiin myös mereen laskevien jokien suistoalueilla, sekä yleisesti meren läheisyydessä (Smedley & Kinniburgh 2002: 542–547).

Maantieteellisten sijaintien osalta arseenin pitoisuudet ovat helpoimmin esillä, johtuen mahdollisesti sen runsaasta esiintymisestä maankuoressa ja mineraaliryhdyksissä (Smedley & Kinniburgh 2002). Arseenia esiintyykin Smedleyn ja Kinniburghin (2002: 542–550) mukaan lähes joka puolella maapalloa, mutta Afrikan mantereella pitoisuudet ovat vähäisempiä (Ravenscroft 2007 Rahmanin ja Singhin 2019: 3 mukaan). Suurimpia arseenipitoisuuksia pohjavesissä on havaittu Kaakkois- ja Itä-Aasiassa, Euroopassa sekä Pohjois- ja Etelä-Amerikan länsiosissa kuivilla alueilla (Smedley & Kinniburgh 2002: 542–550). Lisäksi arseenin aiheuttamat paikalliset saastumiset johtuvat kaivostoiminnasta ja maalämmön hyödyntämisestä (Smedley & Kinniburgh 2002: 542). Kadmiumin levinneisyys on yhtä lailla maailmanlaajuisista, mutta haitallisimpia saastepitoisuuksia löytyy Kubierin ym. (2019: 12) mukaan Afrikasta ja Aasiasta. Monet kadmiumin saastuttamat pohjavesialueet ovat kuitenkin seurausta antroposeenisista lähteistä (Rahman & Singh 2019: 3; Kubier & Pichler 2019: 832). Mangaaninkin esiintyminen on lähes globaalia, mikä osin johtuu sen runsaudesta maankuoressa, joskin haitallisia pitoisuuksia ei ilmene juurikaan arseenia tai kadmiumia enempää (Frisbie ym. 2012). Frisbien ym. (2012) tutkimuksesta ilmenee mangaanisaasteiden maailmanlaajuinen levinneisyys, joista huomattavia määriä ilmenee Aasiassa samoilla alueilla kuin arseenia (Buschmann ym. 2007; Zhang ym. 2020). Mangaanin osalta on tosin huomioitava, että lähes puolet havaituista saastealueista ovat antroposeenisista lähteistä peräisin (Frisbie ym. 2012: 776).

5. Pohdinta ja johtopäätökset

Raskasmetallit aiheuttavat monia haittavaikutuksia pohjavesien kautta ja alueellisesti vaihtelevasti eri olosuhteiden perusteella, kuten tutkielmassa on käynyt ilmi. Osa raskasmetalleista on erityisen haitallisia, kuten käsittelemäni arseeni ja kadmium, ja joitain raskasmetalleja taas esiintyy pohjavesissä runsaammin. Raskasmetallien haitallisuuden piirteet ja pohjavesiin muodostuvien pitoisuuksien lähteet eivät kuitenkaan ole yksiselitteisiä, vaikka tutkielmassa pääpaino on raskasmetallien luonnollisella päätyemisellä pohjavesiin. Myrkyllisyyden ja haitallisuuden vuoksi raskasmetallit pohjavesissä ovat tärkeä tutkimuksen kohde. Raskasmetallien haitallisuus tulee esiin vasta niiden päätyessä ihmisen ja muun eliöstön käyttöön (Violante ym. 2010; Pathania 2016). Siihen asti ne kiertävät luonnossa hajoamattomina yhdisteinä luonnollisista tai antroposeenisistä lähteistä peräisin olevina (Kobielska ym. 2018).

Raskasmetalleja päätyy paljon ihmisten elimistöön jo monista muista lähteistä, kuten ilmasta ja ruuasta (Nandi & Maity 2016). Kuitenkin pohjavedet ovat tärkeä juomaveden lähde ja vesi on ihmisille elintärkeä asia. Puhtaan juomaveden saanti on ollut jo pitkään epätasaisesti jakautunut, niin ettei se toteudu kaikkialla maapallolla (Price 2013). Adelanan (2014) mukaan uusien juomavesikaivojen ja muiden lähteiden kaivaminen on lisääntynyt vedensaannin määrältään heikommillakin alueilla. Osittaisena ristiriitana voidaan nähdä pohjavesien hyödyntämisestä johtuva pohjavesien laadun heikkeneminen muiden antroposeenisten saasteiden lisäksi (Adelana 2014).

Raskasmetallit saastuttavat pohjavesiä jo luonnostaan liukenemalla sinne maaperästä, mutta myös ihmisen toiminta lisää raskasmetallisaasteita vedenkierrossa (Kobielska ym. 2018). Raskasmetallit ovat ongelmallisia jo niiden hajoamattomuuden vuoksi, jolloin ne jäävät kiertämään pohjavesiin, jollei niitä poisteta manuaalisesti (Kobielska ym. 2018). Sen lisäksi ne rikastuvat ravintoketjussa ja päätyvät ihmiselle juomavedestä ja ruuasta aiheuttaen laajoja terveyshaittoja (Kobielska ym. 2018).

Käsittelemistäni raskasmetalleista kadmium ja arseeni ovat erityisen haitallisia niiden myrkyllisyyden vuoksi, ja ne ovatkin yleisesti tunnistettuja karsinogeneenejä (Smedley & Kinniburgh 2002; Kubier ym. 2019). Mangaani ei ole näihin verraten niin haitallinen, mutta sitä esiintyy pohjavesissä runsaammin, ja se on eliöstölle hyödyllinen aine, ja mahdollisesti tämän vuoksi sen haittoihin ei ole kiinnitetty yhtä suuresti huomiota. Kyseisistä raskasmetalleista haitallisimpana voisi pitää arseenia sen erittäin laajan luonnollisen esiintymisen ja myrkyllisyyden vuoksi, ja se onkin monien kansainvälisten järjestöjen toimesta

listattu haitallisimmaksi raskasmetalliksi (ATSDR 2015 Rahmanin ja Singhin 2019: 2 mukaan). Sen sijaan kadmium oli edellä mainitussa listauksessa vasta seitsemänneksi haitallisin. Kadmium ei arseenin rinnalla vaikuta olevan yhtä haitallinen. Siinä, missä arseenia esiintyy runsaasti maankuoressa, ja sitä vapautuu pohjavesiin helposti luonnollisia väyliä pitkin, on luonnollinen leviäminen kadmiumilla pienempää ja rajoitetumpaa sen kemiallisten ominaisuuksien takia (Smedley & Kinniburgh 2002; Kubier ym. 2019). Mahdollisena syynä tälle voikin olla juuri se, että kadmium vaatii tietyt geokemialliset olosuhteet ja lisäksi sen leviämiseen vaikuttaa suuremmin ihmistoiminta, vaikka kadmium onkin erittäin vesiliukoinen ja myrkyllinen (Kubier ym. 2019). Siitä huolimatta kadmium on haitallinen raskasmetalli, mutta päätyy ihmisille vähemmissä määrin pohjavesien kautta kuin arseeni.

Raskasmetallien geogeeniseen leviämiseen pohjavesiin on erilaisia tapoja geokemiallisten tekijöiden vaikutuksesta (Kobielska ym. 2018). Tarkastelemieni raskasmetallien perusteella voidaan päätellä, että pohjavesissä pystyy liikkumaan useita raskasmetalleja samanaikaisesti, sillä raskasmetalleja on lukuisia muitakin, joilla on eri kemialliset ominaisuudet (Nandi & Maity 2016). Selviä yhteyksiä oli eri raskasmetallien keskinäisillä vaikutuksilla toisiinsa nähden, esimerkiksi mangaania ja rautaa esiintyi usein arseenin, mutta myös kadmiumin seassa pohjavesivyöhykkeissä (Zhang ym. 2020).

Myös ilmastollisten ja topografisten vaikutusten yhteyksistä raskasmetallipitoisuuksille pohjavesissä on tehty selvityksiä (Smedley & Kinniburgh 2002; Buschmann ym. 2007). Kuitenkin valtaosa näistä tutkimuksista liittyi haitallisimpaan raskasmetalliin arseeniin. Arseenin ja mangaanin esiintymisen kautta on kuitenkin todettava luonnonmaantieteellisten tekijöiden vaikuttavan raskasmetallipitoisuuksiin pohjavesissä, vaikka kaikki tekijät eivät päde samalla tavoin jokaisen raskasmetallin kohdalla. Huomattaviksi pohjavesialueiksi ilmenevät erittäin kosteat tai kuivat ilmastot, jotka luovat Smedleyn ja Kinniburghin (2002) mukaan redox-tilaltaan sopivan hapekkaita tai pelkistäviä tiloja raskasmetallien vapautumiselle veteen. Myös loiva topografia näyttää altistavan raskasmetallien kerääntymiselle pohjavesisedimentteihin (Smedley & Kinniburgh 2002; Buschmann ym. 2007). Lisäksi pohjavesien suolaantuminen niin kuivilla alueilla kuin merenrannikoilla aiheuttaa raskasmetallien kertymistä pohjavesiin (Smedley & Kinniburgh 2002; Wen ym. 2019).

Tämän tutkielman mukaan on perusteltua väittää, että monia raskasmetalleja on ihmisille haitallisia määriä pohjavesissä ympäri maailmaa. Pohjavesissä olevien raskasmetallien suurten määrien vuoksi on niiden poistamiseksi kehitetty lukuisia poistomenetelmiä ja useat tutkimukset raskasmetalleista liittyvätkin niihin, varsinkin koska ne

eivät hajoa luonnostaan ympäristössä (Hashim ym. 2011; Kobielska ym. 2018). Aiemmat aiheeseen liittyvät tutkimukset liittyvät paikallisiin tapauksiin pohjavesien raskasmetallisaasteista, jotka painottavat geokemiallisia tekijöitä. Tämän, sekä tutkielmaani liittyvien tutkimuskysymysten johdosta näen, että mahdollisia jatkotutkimuksen kohteita voisivat olla laajempi raskasmetallipitoisuuksien kartoitus pohjavesistä sekä eksogeenisten tekijöiden vaikutukset niiden levinneisyyksiin.

6. Lähteet

- Adelana, S. M. (2014). Introduction to hydrogeochemistry, environmental impacts and management practices. *Groundwater: Hydrogeochemistry, Environmental Impacts and Management Practices*, , 1-10. Retrieved from <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84953282892&partnerID=40&md5=93236032e1bee96d9982f332ea9575ab>
- Adelana, S. (2014). *Groundwater : Hydrogeochemistry, environmental impacts, and management practices*. Hauppauge, New York: Nova Science Publishers, Inc. Retrieved from <http://pc124152.oulu.fi:8080/login?url=>
- Alloway, B. J. (2012). *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* Springer Science & Business Media.
- Alloway, B. J. (2013). Sources of heavy metals and metalloids in soils. *Heavy metals in soils* (pp. 11-50) Springer.

- Britschgi, R., Antikainen, M., Ekholm-Peltonen, M., Hyvärinen, V., Nylander, E., Siiro, P., & Suomela, T. (2009). Pohjavesialueiden kartoitus ja luokitus.
- Brunke, M., & Gonser, T. (1997). The ecological significance of exchange processes between rivers and groundwater. *Freshwater Biology*, 37(1), 1-33. doi:10.1046/j.1365-2427.1997.00143.x
- Buschmann, J., Berg, M., Stengel, C., & Sampson, M. L. (2007). Arsenic and manganese contamination of drinking water resources in cambodia: Coincidence of risk areas with low relief topography. *Environmental Science & Technology*, 41(7), 2146-2152. doi:10.1021/es062056k
- Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Bjerg, P. L., Jensen, D. L., Christensen, J. B., Baun, A., . . . Heron, G. (2001). Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, 16(7-8), 659-718. doi:10.1016/S0883-2927(00)00082-2
- Fitts, C. R. (2002). *Groundwater science*. Amsterdam: Academic Press. Retrieved from <http://pc124152.oulu.fi:8080/login?url=>
- Frisbie, S. H., Mitchell, E. J., Dustin, H., Maynard, D. M., & Sarkar, B. (2012). World health organization discontinues its drinking-water guideline for manganese. *Environmental Health Perspectives*, 120(6), 775-778. doi:10.1289/ehp.1104693
- Gautam, P. K., Gautam, R. K., Banerjee, S., Chattopadhyaya, M. C., & Pandey, J. D. (2016). Heavy metals in the environment: Fate, transport, toxicity and remediation technologies. *Heavy metals: Sources, toxicity and remediation techniques* (pp. 101-130) Retrieved from <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85022014393&partnerID=40&md5=16772c3eee98d42531825a202fce2561>

- Hashim, M. A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J. N., & Sengupta, B. (2011). Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2355-2388. doi:10.1016/j.jenvman.2011.06.009
- Hayat, M. T., Nauman, M., Nazir, N., Ali, S., & Bangash, N. (2019). Chapter 7 - environmental hazards of cadmium: Past, present, and future. In M. Hasanuzzaman, M. N. V. Prasad & M. Fujita (Eds.), *Cadmium toxicity and tolerance in plants* (pp. 163-183) Academic Press. doi:<https://doi-org.pc124152.oulu.fi:9443/10.1016/B978-0-12-814864-8.00007-3>
- Hepburn, E., Northway, A., Bekele, D., Liu, G. -, & Currell, M. (2018). A method for separation of heavy metal sources in urban groundwater using multiple lines of evidence. *Environmental Pollution*, 241, 787-799. doi:10.1016/j.envpol.2018.06.004
- Kobielska, P. A., Howarth, A. J., Farha, O. K., & Nayak, S. (2018). Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water. *Coordination Chemistry Reviews*, 358, 92-107. doi:10.1016/j.ccr.2017.12.010
- Kristanti, R. A., Ngu, W. J., Yuniarto, A., & Hadibarata, T. (2021). Rhizofiltration for removal of inorganic and organic pollutants in groundwater: A review. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(4), 12326-12347. doi:10.33263/BRIAC114.1232612347
- Kubier, A., & Pichler, T. (2019). Cadmium in groundwater - A synopsis based on a large hydrogeochemical data set. *Science of the Total Environment*, 689, 831-842. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.06.499
- Kubier, A., Wilkin, R. T., & Pichler, T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: A review. *Applied Geochemistry*, 108, 104388. doi:10.1016/j.apgeochem.2019.104388

- Kurwadkar, S. (2019). Occurrence and distribution of organic and inorganic pollutants in groundwater. *Water Environment Research*, 91(10), 1001-1008. doi:10.1002/wer.1166
- Kurwadkar, S., Kanel, S. R., & Nakarmi, A. (2020). Groundwater pollution: Occurrence, detection, and remediation of organic and inorganic pollutants. *Water Environment Research*, 92(10), 1659-1668. doi:10.1002/wer.1415
- Leung, L. R., Huang, M., Qian, Y., & Liang, X. (2011). Climate-soil-vegetation control on groundwater table dynamics and its feedbacks in a climate model. *Climate Dynamics*, 36(1), 57-81. doi:10.1007/s00382-010-0746-x
- Liu, Y., Jin, M., & Wang, J. (2018). Insights into groundwater salinization from hydrogeochemical and isotopic evidence in an arid inland basin. *Hydrological Processes*, 32(20), 3108-3127. doi:10.1002/hyp.13243
- Mancini, L. H., & Bonotto, D. M. (2014). Hydrogeochemistry in groundwaters of barreiro, araxá city, minas gerais state, brazil. *Groundwater: Hydrogeochemistry, environmental impacts and management practices* (pp. 11-37) Retrieved from <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84953297066&partnerID=40&md5=23989f6a24dae5c81d929adcf1d16ee6>
- Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: A review. *Talanta*, 58(1), 201-235.
- McMahon, P. B., Belitz, K., Reddy, J. E., & Johnson, T. D. (2019). Elevated manganese concentrations in united states groundwater, role of land surface-soil-aquifer connections. *Environmental Science & Technology*, 53(1), 29-38. doi:10.1021/acs.est.8b04055

- Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., & Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 8(3), 199-216.
doi:10.1007/s10311-010-0297-8
- Nandi, D., & Maity, A. (2016). Toxicity and advanced detection strategy of heavy metals. *Heavy metals: Sources, toxicity and remediation techniques* (pp. 175-212)
Retrieved from <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85021907844&partnerID=40&md5=7b4d2b8ed5c07e8b8aa4d377b87f08eb>
- Ostrovsky, V. N. (2007). Comparative analysis of groundwater formation in arid and super-arid deserts (with examples from central asia and northeastern arabian peninsula). *Hydrogeology Journal*, 15(4), 759-771. doi:10.1007/s10040-007-0181-1
- Panayotova, M. (2016). Mining and mineral processing as heavy metals pollution source. *Heavy metals: Sources, toxicity and remediation techniques* (pp. 59-100)
Retrieved from <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85022012519&partnerID=40&md5=652aab322b9f56bb80f38aacc83e3ca2>
- Pathania, D. (2016). *Heavy metals : Sources, toxicity and remediation techniques*. Hauppauge, New York: Nova Science Publishers, Inc. Retrieved from <http://pc124152.oulu.fi:8080/login?url=>
- Patil, D. S., Chavan, S. M., & Oubagaranadin, J. U. K. (2016). A review of technologies for manganese removal from wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 468-487. doi:10.1016/j.jece.2015.11.028
- Price, M. (2013). *Introducing groundwater*. Hoboken: Routledge. Retrieved from <http://pc124152.oulu.fi:8080/login?url=>

- Rahman, Z., & Singh, V. P. (2019). The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (as), cadmium (cd), chromium (cr)(VI), mercury (hg), and lead (pb)) on the total environment: An overview. *Environmental Monitoring and Assessment*, *191*(7), 419. doi:10.1007/s10661-019-7528-7
- Sankar, M. S., Vega, M. A., Defoe, P. P., Kibria, M. G., Ford, S., Telfeyan, K., . . . Datta, S. (2014). Elevated arsenic and manganese in groundwaters of murshidabad, west bengal, india. *Science of the Total Environment*, *488*, 574-583. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.077
- Schaller, M. F., & Fan, Y. (2009). River basins as groundwater exporters and importers: Implications for water cycle and climate modeling. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, *114*, D04103. doi:10.1029/2008JD010636
- Schlemmer, L., Schaer, C., Luethi, D., & Strebel, L. (2018). A groundwater and runoff formulation for weather and climate models. *Journal of Advances in Modeling Earth Systems*, *10*(8), 1809-1832. doi:10.1029/2017MS001260
- Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., & Gupta, R. (2011). Heavy metals and living systems: An overview. *Indian Journal of Pharmacology*, *43*(3), 246.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, *17*(5), 517-568. doi:10.1016/S0883-2927(02)00018-5
- Thapa, R., Gupta, S., Kaur, H., & Mandal, R. (2018). Assessment of manganese contamination in groundwater using frequency ratio (FR) modeling and GIS: A case study on burdwan district, west bengal, india. *Modeling Earth Systems and Environment*, *4*(1), 161-174. doi:10.1007/s40808-018-0433-1

- Toth, J. (1999). Groundwater as a geologic agent: An overview of the causes, processes, and manifestations. *Hydrogeology Journal*, 7(1), 1-14. doi:10.1007/s100400050176
- Uren, N. C. (2013). Cobalt and manganese. *Heavy metals in soils* (pp. 335-366) Springer.
- Vink, J. P. M., van Zomeren, A., Dijkstra, J. J., & Comans, R. N. J. (2017). When soils become sediments: Large-scale storage of soils in sandpits and lakes and the impact of reduction kinetics on heavy metals and arsenic release to groundwater. *Environmental Pollution*, 227, 146-156. doi:10.1016/j.envpol.2017.04.016
- Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A. G., & Pigna, M. (2010). Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 10(3), 268-292. doi:10.4067/S0718-95162010000100005
- Wen, X., Lu, J., Wu, J., Lin, Y., & Luo, Y. (2019). Influence of coastal groundwater salinization on the distribution and risks of heavy metals. *Science of the Total Environment*, 652, 267-277. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.10.250
- Yuce, G., & Alptekin, C. (2013). In situ and laboratory treatment tests for lowering of excess manganese and iron in drinking water sourced from river-groundwater interaction. *Environmental Earth Sciences*, 70(6), 2827-2837. doi:10.1007/s12665-013-2343-x
- Zhang, Z., Xiao, C., Adeyeye, O., Yang, W., & Liang, X. (2020). Source and mobilization mechanism of iron, manganese and arsenic in groundwater of shuangliao city, northeast china. *Water*, 12(2), 534. doi:10.3390/w12020534