

LIETUVOS ŽEMĖS ŪKIO UNIVERSITETAS
MIŠKŲ FAKULTETAS
Ekologijos katedra

Vaiva Muraškaitė

**KALCIO JONŲ ĮTAKA KADMIO JONŲ ADSORBCIJOS-
DESORBCIJOS PROCESAMS SKIRTINGOS
GRANULIOMETRINĖS SUDĖTIES DIRVOŽEMIUOSE**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Studijų sritis : Biomedicinos mokslai

Studijų kryptis : Ekologija ir aplinkotyra

Studijų programa : Ekologija

Akademija, 2005

Magistrantūros baigiamojo darbo kvalifikacinė komisija:
(Patvirtinta Rektorius įsakymu Nr.)

Pirmininkas: Aplinkos ministerijos gamtos apsaugos departamento, genetiškai modifikuotų organizmų skyriaus vedėjas doc. dr.D. Lygis

Nariai:

1. Ekologijos katedros prof. habil. dr. V. Žekonienė
2. Hidrotechnikos katedros doc. dr. R. Kustienė
3. Ekologijos katedros vedėjas doc. dr. V. Marozas
4. Ekologijos katedros doc. dr. S. Mirinas
5. Aplinkos instituto direktorė prof. p. dr. V. Rutkovienė
6. Aplinkos ministerijos Kauno regiono aplinkos apsaugos departamento direktorius
A. Petrauskas

Mokslinis vadovas: lekt. dr. N. Sabienė, Lietuvos žemės ūkio universitetas

Recenzentas: lekt. dr. L. Česonienė, Lietuvos žemės ūkio universitetas

Katedros vedėjas: doc. dr. V. Marozas, Lietuvos žemės ūkio universitetas

Oponentas: prof. dr. D.M. Brazauskienė, Lietuvos žemės ūkio universitetas

Muraškaitė V. Kalcio jonų įtaka kadmio jonų adsorbcijos-desorbcijos procesams skirtingos granulimetrinės sudėties dirvožemiuose: Taikomosios ekologijos specialybės agroekologijos specializacijos magistro darbas / Vadov. lekt. dr. N. Sabienė; LŽŪU.- K., 2005.- 50 p.

REFERATAS

Magistro darbe tiriama kalcio jonų įtaka kadmio jonų judrumui smėlio ir molio dirvožemyje.

Darbo objektas - aliuvinio smėlio tipingas pasotintasis salpžemis (*Orthieutric Fluvisol*) ir sunkaus priemolio ant moreninio molio karbonatingasis giliau glėjiškas išplautžemis (*Calcaric-Endohypogleyic Luvisol*), paimti iš Balbieriškio apylinkės ariamų plotų paviršinio 10 cm sluoksnio.

Darbo tikslas - ištirti kalcio jonų įtaką kadmio jonų adsorbcijos-desorbcijos procesams modelinėse skirtingos granulimetrinės sudėties dirvožemių sistemose dirvožemis- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ modeliuojant pH, Ca^{2+} ir Cd^{2+} koncentracijas.

Darbo metodai - kadmio jonų adsorbcijos procesui tirti dirvožemio ėminiai 1 h buvo plakami su skirtingos koncentracijos (8 ir 40 mg/kg) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ tirpalais ir skirtingos koncentracijos (10, 20, 30, 40 g/kg) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ tirpalais, paruoštais 0,03M NaNO_3 tirpale pastoviai joninei jėgai palaikyti. Cd jonų koncentracija pusiausvirajame tirpale po adsorbcijos nustatyta atomonių absorbciniu spektrometru (AAS). Desorbcijos procesas ištirtas tuose pačiuose mėginiuose panaudojant ekstrakciją su 0,05M NH_4 -EDTA (pH 7) ekstrahentu. Cd jonų koncentracija ekstrahente nustatyta AAS metodu.

Darbo rezultatai - gauti tyrimo rezultatai parodė, kad molio dirvožemyje veikiant Ca jonams judriųjų Cd jonų susidarė daugiau nei smėlio dirvožemyje. Jis adsorbavo 25-iais % mažiau ir iš jo desorbuota 77-iais % daugiau judriųjų Cd jonų nei iš smėlio dirvožemio. Padidinus dirvožemio užterštumą Cd jonais nuo 8 iki 40 mg/kg, molio dirvožemyje jų adsorbcija padidėjo apie 17 % nepriklausomai nuo terpės pH, o smėlio dirvožemyje - sumažėjo apie 7 % šarminėje terpėje (pH 8) ir padidėjo apie 3 % rūgštinėje terpėje (pH 4). Cd jonų desorbcija iš molio dirvožemio sumažėjo apie 47 % nepriklausomai nuo pH. Iš smėlio dirvožemio Cd^{2+} desorbcija šarminėje terpėje (pH 8) sumažėjo apie 3 %, tačiau rūgštinėje terpėje (pH 4) ji apie 3 % padidėjo. Didėjanti Ca jonų koncentracija modelinėje dirvožemio sistemoje nuo 10 iki 40 g/kg sumažino Cd jonų adsorbciją 17 % molio dirvožemyje ir 11 % smėlio dirvožemyje, o desorbciją - padidino apie 3 % abiejų tipų dirvožemiuose, kai sistemoje buvo 8 mg/kg Cd^{2+} . Esant didesnei Cd^{2+} koncentracijai (40 mg/kg) desorbcija iš molio dirvožemio buvo intensyvesnė ir siekė 16 %. Taip pat nustatyta, kad didėjanti dirvožemio terpės pH, nepaisant didėjančios Ca^{2+} koncentracijos, padidino Cd jonų adsorbciją apie 15 % molio dirvožemyje, o smėlio dirvožemyje apie 10 % tik esant mažesniai dirvožemio užterštumui (8 mg/kg Cd^{2+}), tačiau desorbcijos procesui pH įtaka buvo mažesnė ir pasireiškė tik esant didesniai dirvožemio užterštumui Cd jonais (40 mg/kg): Cd jonų desorbcija iš molio dirvožemio sumažėjo apie 10 %, o iš smėlio – 4 %. Taigi, Ca jonų priedas didina Cd jonų judrumą dirvožemyje, o tuo pačiu ir neigiamą poveikį aplinkai.

Raktažodžiai: kadmio, kalcio, adsorbcija-desorbcija, pH, smėlio dirvožemis, molio dirvožemis.

Darbe yra 16 paveikslų, 5 lentelės, 55 literatūros šaltiniai.

Muraškaitė V. The influence of calcium ions on cadmium adsorption-desorption processes in the soils of various texture. Master's Work of Applied Ecology speciality, Agroecology specialization / Supervisor lekt. dr. N. Sabienė; Lithuanian University of Agriculture.- K., 2005.-50 p.

SUMMARY

In this master work the influence of calcium ions on the cadmium mobility in the sandy and clay soils was investigated.

Work subject - samples of *Orthieutric Fluvisol* and *Calcaric-Endohypogleyic Luvisol* topsoils taken from arable lands in Balbieriskis district.

Work objective - to investigate the influence of calcium ions on the cadmium adsorption-desorption processes in the model systems of different kind of soil-Cd(NO₃)₂-Ca(NO₃)₂ simulating pH, Cd²⁺ and Ca²⁺ amounts.

Work methods - the investigated soil samples were agitated for 1 hour with Cd(NO₃)₂ and Ca(NO₃)₂ solutions of various concentrations. The solutions were made in the 0.03M NaNO₃ for the constant ionic strength maintaining. The Cd amounts in the equilibrium solution after the adsorption were determined with atomic absorption spectrometer (AAS). The Cd desorption was investigated in the samples after adsorption using 0.05M NH₄-EDTA (pH 7) solution as extractant. The Cd amount in extract was determined with AAS.

Work results - results of the research showed that in the clay soil were accumulated more mobile Cd ions under the influence of Ca ions than in the sandy soil. The clay soil adsorbed for 25 % less and desorbed for 77 % more mobile Cd ions than sandy soil. When soil contamination with Cd was increased from 8 till 40 mg/kg, the Cd adsorption increased about 17 % in both alkaline (pH 8) and acidic (pH 4) medium, while in the sandy soil it decreased about 7 % at pH 8 and increased about 3 % at pH 4. The Cd desorption from the clay soil at that time decreased around 47 % independently on medium acidity. Whereas, the Cd desorption decreased only about 3 % from alkaline sandy soil (pH 8) and about 3 % increased from acidic sandy soil (pH 4). Increasing Ca amount in the simulated system from 10 till 40 g/kg decreased the Cd adsorption for 17 % in the clay and for 11 % in the sandy soil, while the Cd desorption it increased about 3 % in both the clay and the sandy soils when there were 8 mg/kg Cd²⁺ in the system. When Cd²⁺ amount was more (40 mg/kg), its' desorption from clay soil was more intensive and reached 16 %. Also, it was established, that increasing soil pH increased the Cd adsorption in soils about 15 % in clay and about 10 % in sandy in spite of increasing Ca amount only at less soil contamination level (8 mg/kg Cd²⁺), but had less influence on the Cd desorption only at more contamination with Cd soil level (40 mg/kg): it decreased Cd desorption about 10 % from clay and about 4 % from sandy soil. Consequently, the Ca additive increases the Cd mobility in the soil as well as negative environmental influence.

Keyword: cadmium, calcium, adsorption-desorption, pH, clay soil, sandy soil.

There are 16 figures, 5 tables and 55 references in this work.

Turinys

Turinys.....	5
1. ĮVADAS	6
2. LITERATŪROS APŽVALGA	8
2.1. Kadmio ir kalcio, jų bendrosios charakteristikos	8
2.2. Kadmio ir kalcio poveikis gyviems organizmams ir žmogui	10
2.3. Kadmio dirvožemyje.....	12
2.3.1 Kadmio jonų koncentracijos dirvožemyje.....	12
2.3.2. Kadmio jonų būsenos ir migracija dirvožemyje.....	16
2.4. Kalcio ir kadmio jonų sąveika dirvožemyje ir jos įtaka kadmio migracijai.....	23
3. TYRIMO TIKSLAS	26
4. TYRIMO OBJEKTAS IR METODAI	27
4.1. Tyrimo objektas.....	27
4.2. Eksperimento planas.....	29
4.3. Bendrųjų dirvožemio rodiklių nustatymo metodai.....	30
4.4. Matematinis-statistinis duomenų apdorojimas	31
5. TYRIMO REZULTATAI	32
5.1. Bendrieji tirtų dirvožemių kokybės rodikliai	32
5.2. Kadmio jonų adsorbcijos dirvožemyje tyrimo rezultatai	33
5.3. Kadmio jonų desorbcijos dirvožemyje tyrimo rezultatai	37
6. TYRIMO REZULTATŲ APTARIMAS.....	43
6.1. Ca ir Cd jonų sąveikos priklausomybė nuo dirvožemio granuliometrinės sudėties.....	43
6.2. Ca ir Cd jonų sąveikos priklausomybė nuo jų koncentracijų dirvožemyje	46
6.3. Ca ir Cd jonų sąveikos priklausomybė nuo dirvožemio pH.....	50
7. IŠVADOS.....	52
Literatūros sąrašas	53
Priedai.....	56

1. ĮVADAS

Vis didėjantis žmonių skaičius Žemėje ir besiplečianti jų veikla didina taršą sunkiaisiais metalais. Vienas pavojingiausių sunkiųjų metalų yra kadmio, kuris į aplinką patenka iš pramonės įmonių per atmosferą ir vandenį, žemės ūkyje naudojant chemines trąšas, su transporto emisijomis, iš kalnakasybos, atliekų deponavimo. Lengvai kaupdamasis dirvožemyje, kadmio iš jo pasišalina sunkiai. Nėra gamtinių procesų, ardančių metalus tokiu pat greičiu, koku jie žmogaus yra dirbtinai įvedami į ekosistemas. Kadmio pasišalinimo iš dirvožemio pusė periodo (pradinės jo koncentracijos sumažėjimas per pusę) užtrunka 1100 metų (*Sunkieji metalai...*, 2001). Iš dirvožemio per mitybos grandinę į žmonių ir gyvūnų organizmus patekęs kadmio juose kaupiasi ir sukelia gyvybinės veiklos sutrikimus (*Sabienė, 2004*).

Svarbiausia sausumos ekosistemų sudedamoji dalis ir pagrindinė žemės bei miškų ūkio gamybos priemonė – dirvožemis, jautriai reaguoja į pliką akimi nepastebimą žmogaus sukeltą užterštumą įvairiomis toksiškomis medžiagomis, taip pat ir sunkiaisiais metalais (*Motuzas, 2002*). Kadmio jonai, patekę į tokią daugiakomponentę sistemą kaip dirvožemis, sąveikauja su joje esančiais komponentais ir migruoja dirvožemyje. Šias sąveikas ir sąlygas, kuriomis jos vyksta ištirti yra naudojamos modelinės dirvožemių-sunkiųjų metalų tirpalų sistemos, kuriose modeliuojamos sunkiųjų metalų koncentracijos, dirvožemio terpės pH ir kt. Kadmio jonų migracija dirvožemyje priklauso nuo jame vykstančių sunkiųjų metalų adsorbcijos–desorbcijos procesų. Metalų jonų adsorbcija dirvožemyje – tai jų surišimas dirvožemio kietojoje fazėje. Adsorbuoti metalų jonai tam tikromis sąlygomis dirvožemyje yra nejudrūs, todėl poveikio aplinkai neturi. Tačiau, sąlygoms pasikeitus šie jonai gali desorbuotis, t.y. pereiti į dirvožemio tirpalą ir, tapę judrūs, migruoti aplinkoje.

Aplinkos tyrimuose ypač svarbu žinoti kokia sunkiųjų metalų, taip pat ir Cd jonų dalis lieka tirpale, t.y. judriojoje būsenoje, nes šioje būsenoje jie lengviausiai įsijungia į biologinius ciklus. LŽŪU mokslininkės prof. dr. D. Brazauskienė, doc. dr. G. Rutkauskienė ir doc. dr. J. Vedegytė modelinėse tirpalų sistemose ištyrė kadmio jonų sąveiką su organiniais dirvožemio komponentais - huminėmis ir fulvo rūgštimis. Sistemose su huminėmis rūgštimis kadmio sudarė netirpius, o su fulvo rūgštimis - tirpius junginius (*Brazauskienė, 1994*). Lekt. dr. N. Sabienė tyrė sunkiųjų metalų poveikio aplinkai priklausomybę nuo dirvožemio kokybės veiksnių ir nustatė, kad kadmio judrumas dirvožemyje priklauso nuo dirvožemio granulimetrinės sudėties, pH, organinės medžiagos masės dalies, bendrosios Cd koncentracijos (*Sabienė, 2004*). Taigi, norint

sumažinti neigiamą kadmio poveikį aplinkai, reikia ieškoti būdų, kaip sumažinti jo jonų judrumą dirvožemyje, kuris priklauso nuo daugelio veiksnių, taip pat ir nuo dirvožemio cheminės sudėties, katijonų ir anijonų sąveikos jame.

Darbe tirta Cd^{2+} ir Ca^{2+} , vieno labiausiai dirvožemyje paplitusio elemento sąveika dirvožemio modelinėse sistemose, esant įvairioms aplinkos sąlygoms: skirtingai dirvožemio granulimetrinei sudėčiai, pH, Ca jonų koncentracijai ir užterštumui Cd jonais. Darbe buvo sprendžiami šie uždaviniai:

- nustatyti Ca jonų poveikį Cd jonų judrumui dirvožemyje;
- ištirti, kokį poveikį šiems procesams turi dirvožemio granulimetrinė sudėtis;
- terpės pH pokytis;
- kalcio ir kadmio jonų koncentracija dirvožemyje.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

2.1. Kadmio ir kalcio, jų bendrosios charakteristikos

Kadmio (Cd) buvo atrastas Stromejero (Sromeyer) 1817 metais. Graikai jį pavadino „kadmeios“ (gr. *kadmeios* – žemė), o vėliau, lotynai – „kadmium“.

Kadmio yra II B grupės pereinamasis metalas, dažniausiai divalentis, kurio atominė masė – 112,40, tankis – 8,642 g/cm³, taigi jis priskiriamas sunkiesiems metalams (*Stolt, 2002*). Terminas „sunkieji metalai“ paimtas iš techninės literatūros, kur metalai, priklausomai nuo elementų tankio, skirstomi į sunkiuosius ir lengvuosius. Sunkiesiems metalams priskiriami elementai, kurių atominis svoris didesnis negu 40, arba kurių 1 cm³ sveria daugiau negu 5 gramus. Į šį sąrašą patenka daug elementų, kurie yra būtini gyviems organizmams – varis (Cu), cinkas (Zn), molibdenas (Mo), geležis (Fe) ir kt. Jie gyviems organizmams yra būtini mikro kiekiais, todėl vadinami mikroelementais, tačiau didelės jų koncentracijos gali turėti skirtingą toksinį poveikį. Todėl kalbant apie sunkiuosius metalus, paprastai turima omenyje didelės jų koncentracijos, pavojingos žmogui, augalams ir gyvūnams. Tačiau yra ir tokių elementų, jiems priskiriamas ir kadmio, kurių mažiausios koncentracijos turi organizmams gyvybiškai pavojingus poveikius (*Šleinytė, 1993*).

Kadmio Žemės plutoje yra nedaug, tik 0,0005 %. Kadmio į dirvožemį patenka tiek natūraliu, tiek antropogeninės taršos būdu. Natūraliai į dirvožemį Cd patenka iš dirvodarinės uolienos, kurioje yra Cd. Kadmio cheminės savybės labai panašios į cinko, todėl gamtoje jis randamas mineraluose kartu su cinku. Taip pat kadmio, kaip kalcio pakaitalo, priemaišų yra apatituose, kalcituose, kurie gali padidinti fosforo trąšų užterštumą kadmiu (*Pauliukevičius, 1998; Gunilla, 2002*). Antropogeninės kilmės kadmio emisijos į dirvožemį patenka per orą iš pramonės įmonių nusėdant dulkėms, iš atmosferos su krituliais, iš transporto priemonių emisijų ir žemės ūkyje naudojamų trąšų (fosfatų), kalnakasybos pramonės, atliekų deponavimo.

Kadmio išsiskiria kaip šalutinis produktas, lydant cinko ar kitus metalus. Metalinis kadmio vartojamas elektrotechnikoje, gaminant varinius laidus, nes pailgina jų amžių. Juo dengiama geležis, taip pat jis naudojamas branduoliniuose reaktoriuose. Kadmio junginiai naudojami geltonų dažų, lakų, emalių, keraminių dirbinių, plastmasių, padangų gamyboje. Kadmio yra mazute ir dyzeliniame kure. Jo turi fosforo trąšos, vandens valymo įrenginių dumblas. Visų šių produktų gamybos procesų metu dalis kadmio neišvengiamai patenka į aplinką. Kadmiu teršiamos teritorijos yra arti cinko, švino ir vario liejyklų. Kaip ir kiti sunkieji metalai, kadmio

aplinką patenka deginant akmens anglį. Dar vienas antropogeninės taršos kadmiu šaltinis yra deginamos šiukšlės, kuriose yra kadmio priemaišų. Šiuo metu kadmio dažniausiai naudojamas kaip elektrodas įkraunamose baterijose (su kadmio ir nikelio elektrodais). Kiekvienoje baterijoje yra apie 5 g kadmio. Jeigu jos deginamos su kitomis atliekomis, didesnė kadmio dalis patenka į atmosferą. Deginimo krosnyse kadmio kondensuojasi ant mažiausių dūmų dalelių, kurias yra labai sunku sulaikyti, net jeigu deginimo krosnies kamine įtaisyta dūmų gaudyklė (*Heinrich, 2000; McSrath, 1992; Gunilla, 2002; Sunkieji metalai..., 2001; Sitonytė, 2003*).

Į aplinką kadmio patenka iki 5000 tonų per metus. Vien į Baltijos jūrą kasmet pasklinda apie 200 tonų kadmio (*Pauliukevičius, 1998*). Su nutekamųjų vandenų 1 kg sausųjų medžiagų kadmio į aplinką patenka 2-1500 mg, su fosforo trąšomis – 0,1-170 mg, kalkinėmis medžiagomis – 0,04-1 mg, azoto trąšomis – 0,05-8,5 mg, organinėmis trąšomis – 0,3-0,8 mg. Yra duomenų, kad ilgą laiką tręšiant vien tik mineralinėmis trąšomis, iš esmės padidėja kadmio koncentracija dirvožemyje (*Sunkieji metalai..., 2001*). Augalai iš dirvos sukaupia apie 70 %, o iš oro - apie 30 % Cd. Daug šio elemento sukaupia tabakas (20 cigarečių – tai 1-4 mikrogramo kadmio), krapai, salotos, svogūnų laiškai, bulvės, morkos, ridikėliai. Gyvulių organizmuose daugiausia Cd susikaupia kepenyse ir inkstuose (*Sabienė, 2004*).

Kalcis (Ca) yra metalas (lot. *calcium*, lot. *calx* – kalkės), kurio atominė masė – 40,08, tankis – 1,54 g/cm³. Metalinį kalcį pirmą kartą 1808 m. išgavo H. Deivis. Kalcis yra II A grupės žemės šarminis metalas, kurio neaukšta jonizacijos energija (17,981 V) sąlygoja žemą elektroneigiamumą (1,04). Dėl to kalcis yra gana aktyvus metalas. Šis metalas priskiriamas makroelementams.

Žemės plutoje kalcis yra vienas iš labiausiai paplitusių elementų. Skirtingi autoriai nurodo skirtingas kalcio koncentracijas. Prof. habil dr. G. Pauliukevičius ir prof. Habil. dr. A. Motuzas nurodo, kad kalcio Žemės plutoje yra 3,5 %, o dirvožemyje - apie 2 %. Tuo tarpu, A. Kazragis teigia, kad Žemės plutoje jo yra 4,15 % , o dirvožemyje – 1,37 % (*Pauliukevičius, 1998; Motuzas, 1996; Kazragis, 1992*). Į dirvožemį kalcis patenka natūraliu būdu, t.y. vykstant dirvodarinių uolienų dūlėjimui. Todėl dirvožemyje kalcio yra mažiau, nei gimtojoje uolienoje. Kalcis dirvožemyje sudaro daugiau kaip 300 mineralų. Svarbiausi kalcio mineralai, t.y. pagrindinis kalcio katijonų šaltinis gamtoje, yra klintys, kalcitas (CaCO₃), dolomitai (CaMg(CO₃)₂), gipsas (CaSO₄·2H₂O), fluoritas (CaF₂) ir kiti. Kalcis lengvai difunduoja iš mineralų kristalinių gardelių ir sudaro įvairius naujus junginius, todėl randamas įvairiose uolienose. Iš visų kalcio junginių gamtoje labiausiai paplitęs kalcio karbonatas (CaCO₃). Jis mažai tirpus vandenyje. Kalcio karbonato tirpumą gerokai padidina anglies rūgštis ir palanki

temperatūra. 17 – 25 °C temperatūros gryname vandenyje ištirpsta (virsta kalcio hidrokarbonatu CaHCO_3) 0,014 – 0,015 g/l CaCO_3 , o net nedidelė anglies rūgšties koncentracija dirvožemyje kalcio karbonato tirpumą padidina 3 – 4 kartus. Ištirpęs vandenyje kalcis aplinkoje migruoja su dirvožemio tirpalu ir gruntiniu vandeniu laisvų jonų, nedisocijuotų molekulių ir net koloidinėje būsenoje (*Knašys, 1985*). Organinių liekanų mineralizacija yra pagrindinis kalcio šaltinis dirvožemyje, gruntiniame ir paviršiniame vandenyse. Augalija kasmet dirvožemiui grąžina daug nuokritų (miško – iki 6 t/ha), kurios irdamos dirvožemyje atpalaiduoja kalcį.

Daug Ca junginių naudojama įvairiose žmogaus veiklos srityse, todėl jis į dirvožemį patenka ir antropogeniniu būdu, pvz., žemės ūkyje kalkinant ar gipsinant dirvožemius, mineralinėmis trąšomis tręšiant augalus, papildomai šeriant gyvulius pašarais, turinčiais kalcio. Gipse yra 22 % Ca, kalcio nitrato – 19 %, fosforo trąšose, t.y. superfosfate – 14-20 %. (*Pauliukevičius, 1998; Kazragis, 1992; Motuzas, 1996*). Kalcio arsenatas $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ir kalcio arsenitas $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ vartojami kaip insekticidai, kalcio cianamidas CaCN_2 yra herbicidas defoliantas. Klintys, marmuras, gipsas, o taip pat kalkės, gaunamos išdegant klintis, jau senovėje buvo vartojamos kaip statybinės medžiagos. Klintys naudojamos ir cemento, silikatinių plytų gamyboje, metalurgijoje (fliuksas), cheminėje pramonėje kalcio karbidui, sodai, natrio šarmui, chlorkalkėms, trąšoms gaminti, cukraus ir stiklo gamyboje. Grynas metalas vartojamas Cs, Rb, Cr, U, Zr, Th, V junginiams redukuoti į metalus, plieno dezoksidacijai. Technikoje vartojami kalcio antofrikiniai lydiniai su švinu. Kalcio hipochloritas $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ vartojamas audiniams ir celiuliozei balinti ir kaip oksidatorius cheminiuose procesuose (*Busevas ir Jefimovas, 1981*). Su atmosferos iškritomis per metus Švedijoje iškrinta 0,5 kg Ca/ha, JAV – 1,0, Nyderlanduose – 4,2 (*Sumner, 2000*).

2.2. Kadmio ir kalcio poveikis gyviems organizmams ir žmogui

Kadmis (Cd) priskiriamas I toksiškumo klasei, pasižymi ypač dideliu kancerogeniškumu ir mutageniškumu. Žmogaus arba gyvulių organizmuose kaupiasi per maistą, pašarus, su fermentais sudaro kompleksinius junginius, mažina kraujyje deguonies, fosforo, kalcio ir geležies koncentraciją, sukelia sunkius kaulų, inkstų, plaučių ir kepenų pakitimus. Manoma, kad 30-40 mg Cd užtenka sunkiai apnuodyti organizmą. Be to, patekęs į organizmą net mažomis koncentracijomis jis kaupiasi, o iš organizmo pasišalina sunkiai - tik per 20-30 metų. Žalingas kadmio poveikis nemažai priklauso nuo geležies kiekio žmogaus ar gyvūnų organizme.

Pakankama geležies koncentracija, o taip pat vitaminas D trukdo kauptis kadmui (*Sunkieji metalai*., 2001; *Pauliukevičius*, 1998). Žmogaus organizme kadmis kaupiasi inkstuose ir kepenyse, prisijungdamas prie proteido metalotioneino, nuo kurio atskilęs gali užimti cinko vietą tam tikrose fermentų sistemose, jas inaktyvuodamas. Manoma, kad kadmio perteklius ląstelėse mažina tirpaus kalcio kiekį (*Bartaševičienė*, 1996). Apnuodijimai dėl avarijos Fučiu (Japonija) sąlygojo vietos gyventojų griaučių transformacijas ir kūno sumažėjimą. Ten ryžių laukai buvo drėkinami kadmio užterštu vandeniu beveik visą amžių. Ryžiuose susikaupusi didelė kadmio koncentracija sukėlė kalcio akumuliacijos sutrikimus žmonių kauluose. Tai vadinama specifine itai itai liga. Šis metalas ne tik sukelia riziką susirgti osteoporoze, slopindamas mineralizaciją, vitamino D aktyvumą ir kalcio pasisavinimą, bet taip pat žaloja inkstus. Pagrindinis kadmio patekimo į žmogaus organizmą šaltinis yra maisto produktai pagaminti iš javų. Pavyzdžiui, Švedijoje auginamuose kviečiuose nuo 1918 iki 1980 metų kadmio koncentracija padidėjo dvigubai. Anksčiau kviečių grūduose leistinas kadmio kiekis buvo 100 µg Cd/kg. 2002 metais Europos Komisija (ES) pakeitė maksimalią leistiną kadmio ribą iki 200 µg Cd/kg kviečių grūdų. Deja, šis pakeitimas prieštarauja medikų rekomendacijoms sumažinti leistiną lygį iki 50 µg Cd/kg (*Heinrich*, 2000; *Stolt*, 2002).

Kalcis (Ca) yra pagrindinis gyvosios medžiagos metalas, jo bendra koncentracija gyvuose organizmuose yra 0,5 %. Išskiriami „kalciniai organizmai“, savo sudėtyje turintys daugiau kaip 10 % šio metalo ir visų pirma CaCO_3 formoje. Tai moliuskai, koralai, šakniakojai žalieji dumbliai ir kt. Kalcis aktyviai dalyvauja augalų azoto ir angliavandenių apykaitoje. Aukštesniuose augaluose kalcis esantis audinių ir organų sudėtyje daugiausia yra Ca^{2+} formoje (*Pauliukevičius*, 1998). K. Gedroicas rašė, jog „kalcio reikšmė žemėje ypatinga dėl jo įtakos augalijai ir mikroflorai. Jis yra vienintelis elementas, kuriuo pasotintas dirvožemis tinka augalams vystytis“. Trūkstant kalcio, dirvožemio tirpale išsivysia vienvalečiai katijonai (H^+ , Na^+ , K^+) arba Mg^{2+} , kurie suardo šio tirpalo fiziologinę pusiausvyrą. Šaknų augimas sulėtėja, jos pradeda storėti, augalai nebeleidžia šalutinių šaknų ir šakniaplaukių. Tų ląstelių, kurios tiesiogiai liečiasi su dirvožemiu, apvalkalėliai sugleivėja, ir jos suyra, o pektininės medžiagos ir lipoidai ištirpsta ir išteka iš ląstelių, audiniai virsta bestruktūre mase. Todėl augalai nebegali imti maisto iš dirvožemio. Pridėjus kalcio, tirpalo fiziologinė pusiausvyrą atstatoma. Kalcio katijonai, būdami antagonistais Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} ir kitiems katijonams, trukdo jiems patekti į augalus. Ca, K, Mg, Na jonų antagonizmas dažnai sutrikdo augalų mitybą vienu iš jų. Lietuvos sąlygomis kalcis dominuoja tarp visų mainų katijonų net vidutiniškai rūgščiuose dirvožemiuose ir jo būna 2 – 3 kartus daugiau negu P ir K (*Knašys*, 1985).

Visi žemės ūkio augalai kalcio sunaudoja daugiau nei fosforo, mangano ir sieros, tačiau mažiau nei azoto ir kalio. Kalcis skatina gumbelių bakterijų aktyvumą, tad ankštiniam augalams per vegetaciją jo reikia daugiau nei varpiniam. Kalcis svarbus augalų fotosintezai, nors jo nėra chlorofilo sudėtyje. Pastebėta, kad žalesni tie augalai, kurie kalcio gauna daugiau. Pavyzdžiui, kopūstų gūžių viduriniuose bespalviuose lapuose kalcio mažiau negu žaliuose išoriniuose. Kalcio koncentracija skirtinga ir atskiruose augalo organuose. Ji mažėja tokia eile: stiebai, lapai, generatyviniai organai. Kalcis pagreitina medžiagų apykaitą, angliavandenių judrumą ir azotinių medžiagų skilimą augalams dygstant. Jis palaiko augaluose rūgščių ir šarmų pusiausvyrą, skatina baltymų sintezę. Kalcio augaluose būna pektininių rūgščių, sulfatų, karbonatų ir oksalo rūgšties junginiuose. Nuo 20 iki 65 % augaluose esančio kalcio tirpsta vandenyje. Kita jo dalis tirpsta tik acto ir druskos rūgštyse. Kalcio jonai reikalingi funkcionuoti ląstelių membranoms, reguliuoja jų pralaidumą įvairiems jonams bei jų grupėms. Kalcis mažina membranos laidumą ir neduoda iš ląstelių išeiti anksčiau sorbuotiems jonams. Jis reikalingas jonų pasisavinimo mechanizms veikti. Taip pat kalcis yra kai kurių sunkiųjų metalų antagonistas, tarp jų ir kadmio (*Kučinskas, 1999; Knašys, 1985*).

2.3. Kadmio dirvožemyje

2.3.1 Kadmio jonų koncentracijos dirvožemyje

Neužterštame dirvožemyje kadmio koncentracijos kinta nuo <0,1 iki 10 mg/kg. Lietuvos dirvų ariamajame 0-20 cm sluoksnyje nustatyta 0,028-0,0161 mg Cd/kg dirvožemio, Suomijos - <0,01-0,448 mg/kg (*Sunkieji metalai...*, 2001). Sunkiųjų metalų tyrimai neužterštuose dirvožemiuose turi didelę praktinę reikšmę, nes foninės jų koncentracijos yra lyg atskaitos taškas tiriant antropogeninės dirvožemių taršos tendencijas. Lietuvos dirvožemiuose esančios foninės kadmio koncentracijos yra nurodytos HN 60:2004. Smėlio ir priemolio dirvožemiuose jos sudaro 0,5 mg Cd²⁺/kg, o priemolio ir molio dirvožemiuose – 0,6 mg Cd²⁺/kg. Be to, HN 60:2004 nurodyta kadmio didžiausia leistina koncentracija (DLK), kuri nekenkia žmogaus sveikatai, veikdama jį neribotą laiką arba net visą gyvenimą per augalus, vandenį, orą ir neturi įtakos paveldimumui ateinančioms kartoms, dirvožemyje yra 3,0 mg/kg.

Kitose šalyse vidutinės ir ribinės kadmio jonų koncentracijos dirvožemyje dėl skirtingų dirvožemių, analizės metodų, nevienodo taršos intensyvumo ir kitų priežasčių yra gana skirtingos (1 lentelė). Kadmio, kaip ir kitų sunkiųjų metalų koncentracijos rupiose (smėlinėse) ir smulkiose

(priemolio ir molio) uolienose yra skirtingos. Paprastai smėliuose vyrauja rupios kvarco dalelės, turinčios labai mažai sunkiųjų metalų, o priemoliuose ir moliuose yra mineralų ir molio dalelių,

1 lentelė. Kadmio koncentracijos įvairių šalių dirvožemiuose (*Sunkieji metalai...*, 2001)

Šalis	Cd, mg/kg
Švedija	0,22 (vidut. koncentracija)
Anglija	0,06 (vidut. koncentracija)
Šveicarija	0,19-0,50 (ribinės koncentracijos)
Lenkija	0,01-1 (ribinės koncentracijos)
Vokietija	<0,5 (dažniausiai esančios koncentracijos)

kuriuose sunkiųjų metalų yra daug (*Sunkieji metalai...*, 2001). Literatūroje teigiama, kad molio frakcija sudaro pačią aktyviausią dirvožemio dalį, vadinamą sorbuojantįjį kompleksą, kuriame kaupiasi mainų sorbcijoje dalyvaujantys mainų, taip pat ir kadmio, katijonai. Molio frakcija dirvožemyje tarsi atlieka cheminių junginių transportuotojo jo profilyje vaidmenį, todėl molio frakcijos kiekybinis pasiskirstymas dirvožemio profilyje lemia pastarojo cheminę sudėtį (*Motuzas, 2001*). Čekijoje ir Vokietijoje buvo nustatyta, kad kadmio jonų koncentracija dirvožemio dumblo frakcijoje (<0,001 mm) viršija bendrą jų koncentraciją 1,5-5 kartų. Panašūs tyrimai buvo atlikti ir Lietuvoje. Nustatyta, kad, kadmio koncentracija smulkiadispersėje dirvožemio frakcijoje viršija bendrą koncentraciją iki 1,25 kartų. Kita vertus, sunkiųjų metalų bendrosioms koncentracijoms dirvožemyje nemažai įtakos turi ir dirvožemio gimtosios uolienos kilmė. Tos pačios granliometrinės sudėties ir turinčiuose tokį patį fizinio molio dalelių kiekį moreninės kilmės ir limnoglacialiniuose dirvožemiuose sunkiųjų metalų koncentracijos skiriasi. Limnoglacialinių dirvožemių humusingajame sluoksnyje kadmio būna apie 1,2 karto daugiau negu moreniniuose. Taip yra todėl, kad moreninės kilmės dirvožemiuose vyrauja smulkaus smėlio (0,25-0,05 mm), o limnoglacialiniuose – rupių dulkių (0,05-0,01 mm) frakcija (*Sunkieji metalai...*, 2001).

Humuso kiekis taip pat turi nemažą įtaką sunkiųjų metalų susikaupimui dirvožemyje. Kadmio dirvožemyje yra pakankamai judrus ir neužteršto dirvožemio profilyje pasiskirstęs beveik tolygiai, nors šiek tiek daugiau jo randama humusiniame sluoksnyje (*Yaron, 1996; Sunkieji metalai...*, 2001; *Bartaševičienė, 1996*). Gausėjant dirvožemyje humuso, jame nustatomi didesnės kadmio koncentracijos (2 lentelė). Be to, kadmio koncentracijoms dirvožemyje įtakos

2 lentelė. Humuso įtaka kadmio jonų koncentracijoms skirtingos granulometrinės sudėties dirvožemiuose (0-20) mg/kg, 1993-1997 m (*Sunkieji metalai...*, 2001).

Humuso masės dalis, %	*n	Cd, mg/kg
SMĖLIAI		
Iki 2,0	53	0,33
2,1-4,0	65	0,36
4,1-6,0	1	0,40
PRIESMĖLIAI, LENGVI PRIEMOLIAI		
Iki 2,0	112	0,42
2,1-4,0	251	0,45
4,0-6,0	49	0,47
VIDUTINIO SUNKUMO, SUNKŲS PRIEMOLIAI, MOLIAI		
Iki 2,0	5	0,56
2,1-4,0	54	0,60
4,1-6,0	14	0,62
DLK		3,00

* n – mėginių skaičius.

turi ir dirvožemio karbonatingumas. Doc. dr. J. Mažvila teigia, kad karbonatinguose dirvožemiuose tirtų sunkiųjų metalų, tarp jų ir kadmio yra daugiau. Jei karbonatingų dirvožemių 0-20 cm sluoksnyje kadmio yra 0,53 mg/kg dirvožemio, tai nekarbonatingų – 0,42 mg/kg (*Sunkieji metalai...*, 2001).

Dirvožemio terpės rūgštingumas ne tik sąlygoja dirvožemio maisto medžiagų režimą, jo fizikines savybes, mikroorganizmų biologinę veiklą, augalų normalų vystymąsi, bet nuo jo priklauso ir bendrosios sunkiųjų metalų koncentracijos, jų jonų judrumas, toksiškumas, galimybė patekti į augalinę produkciją. Esant rūgščiam dirvožemiui, padidėja sunkiųjų metalų jonų judrumas, jie greičiau migruoja į gilesnius dirvožemio sluoksnius, susidaro galimybė jiems greičiau patekti į augalus. Tokiuose dirvožemiuose sunkiųjų metalų kaita intensyvesnė. Nustatyta, kad mažiausiomis bendrosiomis sunkiųjų metalų koncentracijomis pasižymi dirvožemiai, turintys rūgščiausią terpę (iki 5,0 pH) (*Sunkieji metalai...*, 2001). Be to, rūgščiuose dirvožemiuose kadmio difunduoja šimtus kartų greičiau, negu šarminiuose, kurių pH $\geq 6,9$ (*Bartaševičienė, 1996*).

Kadmio jonų koncentracijoms dirvožemyje pastebimą įtaką daro ir jų migracija atmosferoje. Kasmet į atmosferą išmetama 8300 t gamtinės kilmės ir 73000 t antropogeninės kilmės kadmio, kuris anksčiau ar vėliau, arčiau ar toliau nusėda dirvožemyje (*Sabienė, 2004*).

Didžiausias antropogeninės kilmės kadmio emisijų į atmosferą šaltinis Lietuvoje yra autotransportas. Kadmio pasklinda aplinkoje su dykančių padangų dulkėmis, nes gaminant kaučiuką, kadmio naudojamas kaip katalizatorius. Kiti atmosferos Cd taršos šaltiniai Lietuvoje - geležinkelių transportas ir tolimosios tarpvalstybinės pernašos. Atlikti tyrimai parodė, kad kadmio jonų koncentracija dirvožemyje labiausiai padidėjusi šalia automagistralių atstumu iki 100 m. Čia Cd koncentracijos kito nuo 0,33 iki 1,0 mg/kg dirvožemio, o 250 m atstumu nuo automagistralės – nuo 0,30 iki 0,62 mg/kg. Vieni didžiausių stacionarių atmosferos taršos šaltinių Lietuvoje yra AB „Akmenės cementas“, Kėdainių fosforo trąšų gamykla „Lifosa“, Lietuvos elektrinė Elektrėnuose. Literatūros duomenimis, AB „Akmenės cementas“ dulkėse bendroji kadmio koncentracija yra 4,7 mg/kg, o judriųjų Cd jonų – 0,3 mg/kg. Kitų autorių duomenimis cemento dulkėse esančios silikatinės dulkės turi iki 31 mg/kg Cd. LŽI Agrocheminių tyrimų centro duomenimis, prie AB „Akmenės cementas“ daugiausia kadmio susikaupia cemento gamyklos teritorijoje, 5 – 20 km atstumu. 5 km atstumu, kadmio susikaupia 2 kartus daugiau, negu dirvožemiuose už 15 km. Kėdainių pramoniniame rajone atlikus analizes paaiškėjo, kad kadmio jonų padidinta koncentracija dirvožemyje rasta iki 20 km nuo taršos šaltinio (*Sunkieji metalai., 2001*).

Nemažai Cd į dirvožemį patenka ir naudojant agrochemines preimones (3 lentelė).

3 lentelė. Agrotechniniai dirvožemio taršos kadmio šaltiniai (*Sunkieji metalai., 2001*).

Agrotechniniai šaltiniai	Cd, mg/kg sausos medžiagos
Drėkinimas nuotėkų vandenimis	2 - 1500
Fosfatinės trąšos	0,1 - 170
Klintys	0,04 – 0,1
Azoto trąšos	0,05 – 8,5
Organinės trąšos	0,3 – 0,8
Pesticidai, %	-

Mineralinėse trąšose toksinių metalų, taip pat ir Cd koncentracijos, priklauso nuo žaliavos kokybės. Australijoje su superfosfatu į dirvožemį kasmet patenka apie 160 tonų kadmio, kurio

koncentracijos trąšose siekia 38 – 42 mg/kg. Šio elemento JAV fosfatuose būna apie 13 mg/kg, Alžyro, Maroko ir Izraelio – apie 25, Tuniso ir Vakarų Afrikos – apie 50, o Senegalo – iki 400 mg/kg. Tuo tarpu Kolos pusiasalio fosforo trąšų žaliavoje – apatituose kadmio tēra 0,4-0,6 mg/kg, o iš jų gautame superfosfate – 0,2-0,7 mg/kg. Švedijoje nustatyta, kad kalkinimas ir didelės trąšų normos per 20 metų kadmio koncentraciją dirvožemio 0-20 cm sluoksnyje padidino 0,1 ir 0,3 %, javų šiauduose – 3 ir 26 % (*Sunkieji metalai...*, 2001; *Gunilla*, 2002).

2.3.2. Kadmio jonų būsenos ir migracija dirvožemyje

Kadmio srautus ekosistemose apibendrintai galima apibūdinti šiomis schemomis:

I. Gamtoje:

- mineralai, rūdos ir kuras → atmosfera;
- pramonės produktai, trąšos, organinės atliekos → dirvožemis;

II. Dirvožemyje:

- dirvožemis → dirvožemio tirpalas → rizosfera;

III. Augaluose:

- rizosfera → šaknų ląstelės → daigas → grūdas → maistas;

IV. Žmonėse/gyvūnuose:

- maistas, rūkymas → kraujas → akumuliacija inkstuose (*Stolt*, 2002).

Dirvožemyje esančius kadmio jonus galima sugrupuoti į:

1. Judriuosius:

1. tirpius vandenyje, t.y. dirvožemio tirpale esančius laisvuosius Cd jonus;
2. mainų būsenos – ant neigiamai įelektrintų molio, organinės medžiagos dalelių ir Fe-Mn oksidhidroksidų paviršiaus adsorbuotus kadmio jonus.

2. Potencialiai judrius:

- sujungtus į kompleksinius junginius su organine dirvožemio medžiaga. Susidarę sunkiųjų metalų-organinių medžiagų kompleksiniai junginiai gali būti įvairaus patvarumo – nuo vidutiniškai patvarių iki lengvai suįrančių. Cd kompleksinių junginių su huminėmis medžiagomis patvarumas yra mažesnis nei Pb ar Zn, todėl iš organinių kompleksų Cd jonai dirvožemyje į judrąją būseną gali pereiti greičiau nei minėti metalai (*Yaron*, 1996; *Bartaševičienė*, 1996).

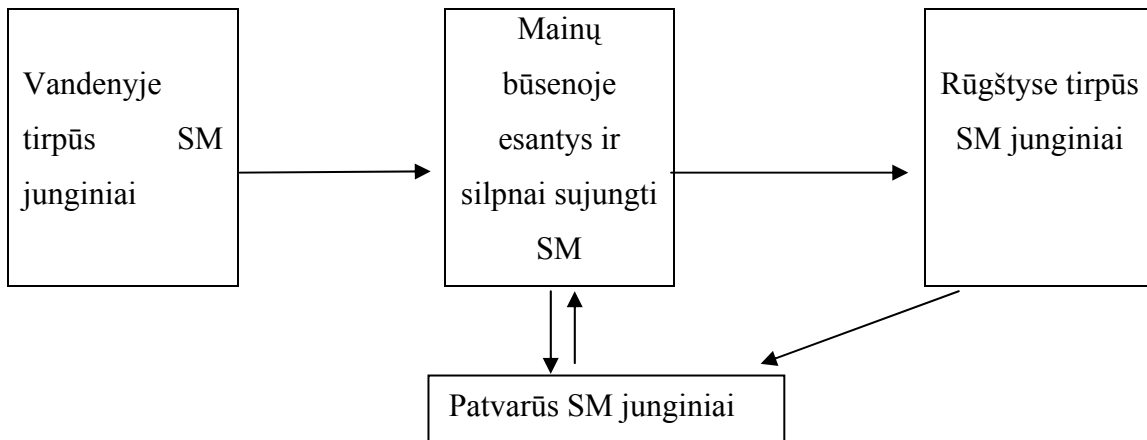
- sujungti aliuminio, geležies ir mangano oksohidroksiduose. Cd jonų gebėjimas sudaryti junginius su geležies ir aliuminio oksohidroksidais yra silpnesnis nei Pb ir Zn. Ši savybė taip pat turi įtakos didesniai Cd jonų judrumui dirvožemyje nei švino ar cinko jonų (*Gunilla, 2002; Sabienė, 2004*).

- kadmio druskose - karbonatuose, fosfatuose ir sulfiduose.

3. Nejudrius:

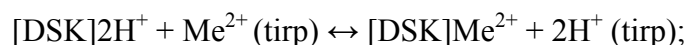
- sujungtus dirvožemio silikatų mineraluose, netirpiuose stipriose koncentruotose rūgštyse, išskyrus HF (*Gunilla, 2002; Yaron, 1996*).

Daugumoje dirvožemių 99 % kadmio jonų yra sujungti su dirvožemio koloidais ir tik 1 % pasiskirstęs dirvožemio tirpale. Didžioji kadmio jonų dalis dirvožemio tirpale yra laisvų jonų pavidalu (*Gunilla, 2002*). Veikiant įvairiems veiksniams, į dirvožemį patekę kadmio junginiai keičia savo būsenas. Sunkiųjų metalų jonų būsenų kitimą dirvožemyje galima išreikšti 1 pav. pavaizduota schema.



1 pav. Sunkiųjų metalų jonų būsenų kitimo dirvožemyje schema (*Bartaševičienė, 1996; Motuzas, 2002*).

Kadmio jonų migracija dirvožemyje priklauso nuo jame vykstančių sunkiųjų metalų adsorbcijos–desorbcijos procesų. Kadmio, kaip ir kitų sunkiųjų metalų, jonai sorbuojami dirvožemio sorbuojamo komplekso, dalyvauja jonų mainų ir kituose procesuose. Dirvožemyje – sudėtingoje daugiakomponentėje sistemoje vykstanti metalų jonų adsorbcija ir desorbcija, t.y. perėjimas į dirvožemio tirpalą (judriąją būseną), yra grįžtamieji procesai, kuriuos apibendrintai galima išreikšti tokia pusiausvyros lygtimi:

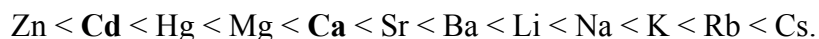


čia [DSK] – dirvožemio sorbuojamasis kompleksas.

Ši pusiausvyroji būseną priklauso nuo daugelio veiksnių: pH, dirvožemio sorbcinės gebos, temperatūros, drėgmės, šviesos, sąveikos su kitais katijonais ir kt. (*Sabienė, 2004*). Įvairiuose sorbcijos tyrimuose nustatyta, kad kadmio sorbcijos koreliacijos su dirvožemio savybėmis priklauso ir nuo bendrosios kadmio koncentracijos: kai dirvožemyje Cd yra iki 0,01 mg/kg, didžiausią įtaką Cd^{2+} sorbcijai turi Fe oksidhidroksidai; esant 0–25 mg/kg Cd nustatyta stipri Cd^{2+} sorbcijos koreliacija su dirvožemio organinės medžiagos masės dalimi ir pH; kai kadmio dirvožemyje yra 10 mg/kg jo sorbciją lemia DSK cheminė prigimtis ir dirvožemio struktūra; kai kadmio yra apie 100 mg/kg – didžiausią įtaką turi pH, kalcio mainų katijonai, katijonų mainų talpa (*Christensen, 1989*).

Adsorbcija – tai savaiminis komponentų koncentracijos pakitimas fazių sąlyčio paviršiuje (*Smorigaitė-Baderienė, 1970*). Sunkiųjų metalų, taip pat ir Cd jonų sorbciją dirvožemyje sudaro šie procesai:

1) Nespecifinė (katijonų mainų) adsorbcija – metalų jonų kompleksų susidarymo procesas su dirvožemio dalelių paviršiaus išorinėje sferoje esančiomis funkcinėmis grupėmis (karboksil-, hidroksil-, amino, fenoksi-), prie kurių jie prisijungia veikiami elektrostatinė jėgų. Mainų sorbcija yra vienas svarbiausių procesų, apsprendžiančių sunkiųjų metalų pasiskirstymą tarp dirvožemio tirpalo ir kietosios fazės. Nustatyta, kad daugiau kadmio jonų sorbuojasi didėjant terpės pH. Taip pat mainų sorbcija priklauso nuo sorbuojamųjų kompleksą sudarančių koloidų bei dirvožemio tirpalo sudėties ir savybių, organinės medžiagos masės dalies, Al, Fe and Mn oksidhidroksidų koncentracijos, katijonų ir anijonų sudėties ir jų sąveikos (*Motuzas, 1996*). Sunkiųjų metalų polinkis adsorbuotis ant dirvožemio paviršiaus aktyviųjų centrų didėja pagal tokią eksperimentiniais duomenimis patvirtintą eilę (*Sposito, 1989*):



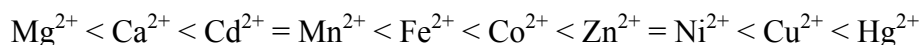
Dirvožemio katijonų mainų procesą apibūdina katijonų mainų talpos rodiklis, kuris kinta nuo kelių iki 60 mekv/100g, o organiniuose dirvožemiuose gali siekti iki 200 mekv/100g (*Alloway, 1995*).

2) Specifinė adsorbcija (chemisorbcija) apima sunkiųjų metalų katijonų ir daugelio anijonų mainus su DSK paviršiaus ligandais, formuojantis dalinai kovalentiniais ryšiais su dirvožemio mineralų gardelių jonais. Specifinės adsorbcijos stiprumas dirvožemyje priklauso nuo metalo jono individualių savybių: jono radiuso, jonizacijos potencialo, giminingumo elektronui, gebėjimo hidrolizuotis. Specifinę jonų adsorbciją taip pat apsprendžia adsorbento paviršiaus savybės. Didelę įtaką turi dirvožemio organinė medžiaga, o taip pat geležies, aliuminio, mangano oksidai (*Sabienė, 2004*).

3) Sunkiųjų metalų kompleksinių junginių su dirvožemio organine medžiaga susidarymas.

Organinių huminių ir fulvo rūgščių ligandai su metalais dirvožemyje gali sudaryti daugiau ar mažiau stabilūs chelatinis junginius. Huminės rūgštys su kadmiu sudaro netirpius humatus, o fulvo – tirpius (*Brazauskienė, 1994*).

Metalų koncentracija dirvožemio tirpale, taigi ir jo poveikis aplinkai priklauso nuo katijonų ir ligandų koncentracijos, pH ir kompleksinių junginių patvarumo konstantos K_p . Pagal metalų chelatinių kompleksų su organine medžiaga patvarumo konstantas K_p sudaryta Irvingo-Viljamso eilė (*Harmsen, 1977*):



Metalų organinių kompleksų stabilumą sąlygoja tirpalo joninė jėga ir terpės pH, kuriai didėjant, sunkiųjų metalų organinių kompleksų stabilumo konstanta K_p taip pat didėja (*Harmsen, 1977*).

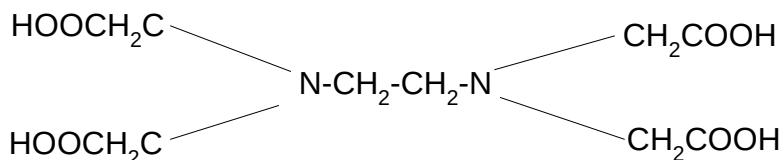
4) Netirpių sunkiųjų metalų junginių nuosėdų ir koloidinių dalelių susidarymas.

Sunkieji metalai sudaro netirpius junginius su antriniais dirvožemio mineralais: Fe ir Mn oksidais, karbonatais, molio mineralais. Karbonatų nuosėdos susidaro dirvožemiuose, kurių reakcija yra šarminė ir kuriuose gausu kalcio karbonatų ir bikarbonatų. Kadmiu dirvožemyje taip pat gali suformuoti nuosėdas su S^{2-} , PO_4^{3-} and OH^- anijonais. Netirpūs ir stabilūs kadmio sulfido junginiai dirvožemiuose kaupiasi redukciniomis sąlygomis, kuriuose vyksta labai silpna aeracija, pavyzdžiui, įmirkusiuose ryžių laukuose. Tačiau daugelyje neužterštų ar vidutiniškai užterštų dirvožemių, kuriuose auginama daugelis žemės ūkio kultūrų, redokso potencialas yra per aukštas, o pH, kadmio ir anijonų koncentracijos per žemos, kad susiformuotų Cd druskų nuosėdos. Todėl judriųjų kadmio jonų koncentraciją dirvožemyje dažniausiai lemia nespecifinės sorbcijos (katijonų mainų) procesai, o ne netirpių junginių susidarymas (*Sabienė, 2004; Gunilla, 2002; Yaron, 1996*).

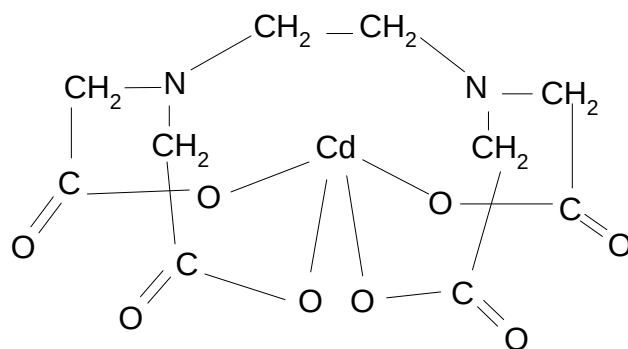
Sunkiųjų metalų desorbcijos procesas dirvožemyje ištyrinėtas mažiau nei adsorbcijos, todėl reikalinga daugiau detalių tyrimų. Desorbcija – tai adsorbuotų molekulių ar jonų atitrūkimas ir išėjimas į supančią erdvę (*Smorigaitė-Baderienė, 1970*). Desorbcijos procesas yra reikšmingiausias procesas, kadangi dirvožemio tirpalo koncentracijos ar sudėties pakitimai lengvai iššauks padidėjusį kadmio jonų judrumą dirvožemyje ir jų migraciją ekosistemose. Dirvožemio tirpalo sudėtį gali pakeisti rūgštūs lietūs, per dirvožemio profilį besifiltruojantys tirpalai ar kalkinimas. Daugeliu atvejų ne visi adsorbuoti sunkiųjų metalų jonai desorbcijos procese grįžta į tirpalą dėl nevienodų adsorbcijos ir desorbcijos greičių, adsorbuotų molekulių

disociacijos ir kitų cheminių ar biocheminių reakcijų su dirvožemio kietąja faze (Yaron, 1996). Adsorbuotų Cd jonų desorbcija didėja mažinant pH ar didinant Ca koncentraciją.

Desorbcijos procesų tyrimui parenkami įvairūs ekstrahentai. Dažnai naudojamas kompleksinius chelatinčius junginius sudarantis $\text{NH}_4\text{-EDTA}$ (pH7) ekstrahentas, nes iš dirvožemio jis ekstrahuoja tą Cd jonų dalį, kurią pasisavina augalai (Sabienė, 2004). EDTA yra rūgštis su 4 protonais (H_4Y):



EDTA su metalų katijonais gali sudaryti 6-koordinatį kompleksą su 5 chelatiniais ciklais (2 pav.):



2 pav. EDTA ir metalų kompleksas (Инциндия, 1979).

Nustatyta, kad 0,05M $\text{NH}_4\text{-EDTA}$ (pH7) ekstrahentu iš antropogeniškai neužterštų smėlio ir molio dirvožemių buvo ekstrahuota atitinkamai 37 ir 30 % judriųjų kadmio jonų. Į dirvožemį įdėjus kadmio druskos (iki 20 mg Cd^{2+} /kg) bei keičiant pH nuo 4 iki 8, kadmio jonų daugėjo nuo 50 iki 75 % smėlyje ir nuo 38 iki 58 % molyje. Taigi, antropogeniškai užterštuose dirvožemiuose į judriąją būseną pereina daugiau kadmio jonų, negu natūraliuose dirvožemiuose (Sabienė, 2003).

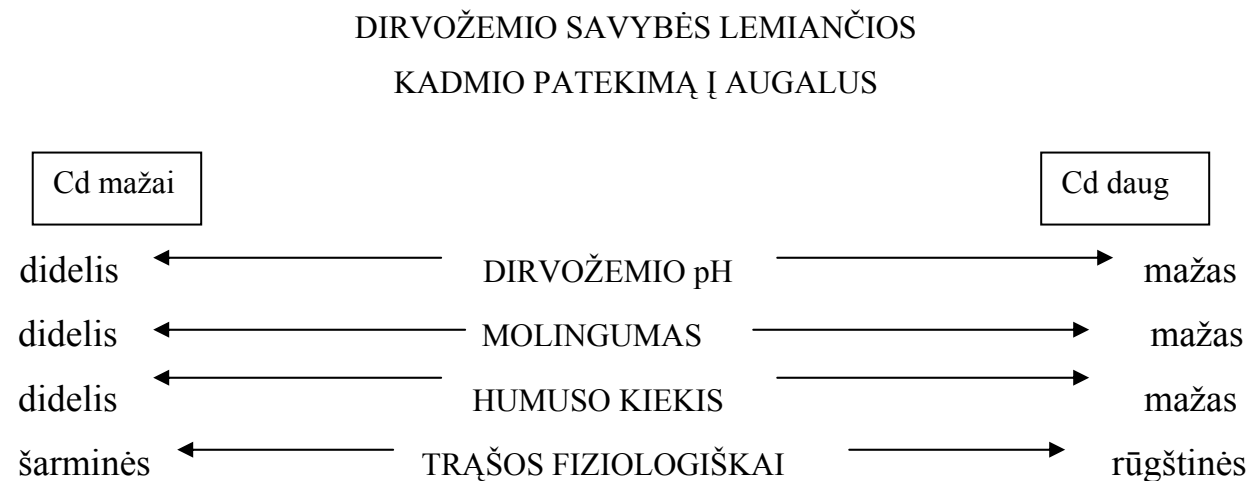
Dirvožemyje esančio kadmio migracija į augalus priklauso nuo:

1. Kadmio jonų judrumą lemiančių abiotinių veiksnių: pH, organinių medžiagų, vandens kiekio, naudojamų trąšų, mėšlo, nuotekų ir dumblo, metalo jonų sudėties ir koncentracijos. Kai dirvožemyje Cd yra $<0,5$ mg/kg, per metus į augalus patenka 1–2 g/ha šio metalo, o esant

dideliam dirvožemio užterštumui Cd, į augalus jo gali patekti net iki 70 g/ha (*Bartaševičienė, 1997*).

2. Biotinių veiksnių: augalų rūšių, jų šaknų sferos aktyvumo, kultūrų sėjomainos.

Dirvožemio savybės, turinčios įtakos kadmio patekimui ir kaupimuisi augaluose, pateiktos 3 paveiksle.



3 pav. Dirvožemio sudėties ir savybių įtaka Cd kaupimuisi augaluose (*Bartaševičienė, 1997*).

Didžiausia kadmio jonų koncentracija dažniausiai būna tose kultūrose, kurios yra auginamos rūgščiuose dirvožemiuose, mažai organinės medžiagos turinčiuose, stipriai Cd ir Zn užterštuose dirvožemiuose. Apskritai, kadmio patekimas į augalus labiausiai siejamas su dirvožemio pH, nes rūgšti aplinka turi įtakos kadmio jonų koncentracijos padidėjimui dirvožemio tirpale (*Stolt, 2002*). Dirvožemiuose, kur $pH_{(H_2O)} > 6$, didžioji kadmio dalis augalams yra neprieinama, o didėjant rūgštingumui, dirvožemio kadmio jonai į augalą patenka lengviau. Mažiausias kadmio tirpumas pasireiškia esant pH 6,6. Metalas nusodinamas hidroksido pavidalu, kai pH kinta nuo 5,4 iki 8. Buvo nustatyta, kad dirvožemio kokybės veiksniai – pH, humuso kiekis bei dirvos sudėtis (molingumas) skirtingai veikia kadmio ir švino patekimą į augalus: kadmiui didžiausią įtaką turi pH pasikeitimas (rūgštėjimas), o švinui – humuso kiekis ir molingumas (*Bartaševičienė, 1997*).

Kad mažiau sunkiųjų metalų patektų į augalus, galima pasinaudoti atskirų elementų tarpusavio sąveika. Kalcis ir kalis yra antagonistai kadmiui. Jie stabdo kadmio patekimą į augalus. Kadmio yra kalcio analogas. Augalų šaknys įsisavina kadmį taip pat kaip kalcį, todėl labai svarbu ištirti jų sąveiką dirvožemyje. Cinko ir kadmio elgesys dirvožemyje labai panašus, todėl jo koncentracijos padidėjimas dirvožemyje gali daryti įtaką kadmio koncentracijai

augaluose. Buvo ištirta, kad kadmio koncentracija kviečiuose sumažėjo dėl padidintos cinko koncentracijos (Stolt, 2002; Bartaševičienė, 1996).

Kadmio koncentracijai augaluose įtakos turi jų šaknyse vykstantys procesai: H jonų, reduktorių, tokių kaip fenoliniai junginiai, organinių rūgščių ir nebaltyminių amino rūgščių ištekėjimas iš šaknų, anijonų (NO_3^- ir H_2PO_4^- ir Cl^-), makroelementų (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+) ir mikroelementų katijonų (pvz: Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) pasisavinimas (Stolt, 2002; Gunilla, 2002). Dauguma tyrimų siekiant ištirti sunkiųjų metalų patekimą į augalus atliekama ariamajame dirvožemio sluoksnyje, tačiau kai kurie augalai turi galias šaknis, prasiskverbiančias į gilesnius dirvožemio sluoksnius. Buvo ištirta, kad 15 – 37 % kadmio į javų grūdus patenka iš gilesnių dirvožemio sluoksnių (Bartaševičienė, 1997; Yaron, 1996).

Augalai nevienodai kaupia atskirus elementus. Pvz., auginant kultūrinius augalus mišinyje su piktžolėmis, šios sukaupia net iki 70 proc. Cd, o kultūriniuose augaluose jo susikaupia mažiau. Todėl, parinkus tinkamus mišinius, galima piktžoles panaudoti kaip meliorantus (Sunkieji metalai., 2001). Cd koncentracijos augaluose priklauso nuo jų rūšies bei augalo dalies. Lapinėse daržovėse kadmio kaupiasi lapuose, tuo tarpu grūdinėse kultūrose didžiausia kadmio koncentracija būna šaknyse, o viršūnės link mažėja. Šio metalo koncentracija javų grūduose mažėja sekančiai: kviečiai > avižos > miežiai (Gunilla, 2002).

Sunkiųjų metalų koncentracijų, kurios dar nedaro įtakos normaliam augalų augimui, intervalas įvairiems metalams yra skirtingas. Kadmiui šis intervalas yra siauresnis (Cd – 0,05-0,2 mg/kg sausos medžiagos), o pvz, švinui – žymiai platesnis (Pb – 0,1-5,0 mg/kg s.m.). Mažesnis koncentracijų diapazonas būdingas sunkiesiems metalams, kurie lengvai patenka į augalo dalis, turinčias svarbų vaidmenį metabolizmo procesams. Kadmio didelis skvarbumas į augalus yra žinomas. Be to, augalo audiniuose kadmio mažai inaktyvuojamas, todėl ir nedidelis jo koncentracijos padidėjimas augalui tampa žalingas (Bartaševičienė, 1997). Skirtingi augalai į Cd poveikį taip pat reaguoja nevienodai. Pagal jautrumą kadmiui, augalus galima surikiuoti tokia tvarka: pomidorai < avižos < salotos < pievų žolė < morkos < ridikėliai < pupelės < žirniai < špinatai. Atsižvelgiant į kadmio pavojingumą išaugintoms daržovėms ir vaisiams, jų perdirbimo produktams, mėsai, pienui, nustatyta leistina koncentracija yra 0,1 mg/kg (Sunkieji metalai., 2001).

Lietuvoje 1995 – 2000 m. LŽI Agrocheminių tyrimų centre atlikti augalinės produkcijos tyrimai parodė, kad sunkiųjų metalų koncentracija daržovėse ir vaisiuose daugumoje atvejų neviršija DLK, išskyrus kadmį, kurio didesnė nei DLK koncentracija rasta kmynuose, žirniuose, pievagrybiuose bei krapuose, kurie augo technogeniškai užterštose vietose (Brazauskienė, 2004).

2.4. Kalcio ir kadmio jonų sąveika dirvožemyje ir jos įtaka kadmio migracijai

Kalcio jonai dirvožemyje būna įvairiose būsenose:

- 1) pirminių ir antrinių mineralų kristalinėje gardelėje;
- 2) dirvožemio sorbuojamajame komplekse;
- 3) tirpiose druskose;
- 4) nors mažai, tačiau kalcio jonų yra ir dirvožemio organiniuose kompleksuose – tai vienintelė iš dirvožemio neišplaunama kalcio forma.

Kalcis labai gerai tirpsta vandenyje, todėl nemažai jo dirvožemis praranda vykstant išsiplovimui. Kalcio išsiplovimas didesnis rūgščiuose dirvožemiuose, nes Al^{3+} ir H^+ jonai pakeičia kalcio jonus katijonų mainų procesuose ir išlaisvintas kalcis yra išplaunamas. Yra ryškus atvirkščias ryšys tarp kalcio ir dirvožemio pH, nes kalcis dirvožemiui rūgštėjant lengvai pakeičiamas H jonais. Dirvožemyje tarp kalcio mainų jonų, pH ir kai kurių maistinių elementų patekimo į augalus yra susidarę svarbūs tarpusavio ryšiai. Kalcio ir kitų svarbių elementų koncentracijos esančios dirvožemyje mažėja rūgštėjant dirvožemiui, o didėja, kai dirvožemis tampa labiau šarmiškas. Smėlio dirvožemiai turi mažai kalcio, molio dirvožemiai – daugiau (Sumner, 2000; McSrath, 1992; Troeh, 1993; Pauliukevičius, 1986).

Daugiausia kalcio adsorbuojama humuse, nes humusas turi didelę katijonų mainų talpą. Taip pat kai kurie kalcio jonai gali būti sujungti į chelatinčius junginius su huminėmis medžiagomis. Iš organinių junginių kalcis greitai pereina į mineralinius, todėl dirvožemio tirpale jo yra daugiau negu kitų elementų (Troeh, 1993;).

Sunkiųjų metalų, taip pat ir kadmio jonai, patekę į tokią daugiakomponentę sistemą kaip dirvožemis, sąveikauja su joje esančiais komponentais, taip pat ir Ca katijonais. Taigi, kad mažiau sunkiųjų metalų patektų į augalus, galima pasinaudoti dirvožemio elementų tarpusavio sąveika. Modelinės sistemos atitinkančios natūralias sistemas yra naudojamos ištirti elementų tarpusavio sąveikas ir sąlygas, kuriomis jos vyksta. Labai svarbu žinoti kokia dalis sunkiųjų metalų jonų lieka tirpale, t.y. judriojoje būsenoje nes šioje būsenoje jie lengviausiai įsijungia į biologinius ciklus. Kokia yra kalcio jonų įtaka kadmio adsorbcijai, tyrinėjo ir užsienio ir Lietuvos mokslininkai. LŽŪU mokslininkės prof. dr. D.M. Brazauskienė, doc. dr. G. Rutkauskienė, doc. dr. J. Vedegytė ištyrė metalų Me (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni) netirpių fosfatų formavimąsi modelinėse sistemose $\text{Me}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (I) ir $\text{Me}(\text{NO}_3)_2\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (II) ir nustatė, kad kadmio jonų koncentracija tirpale žymiai sumažėja didėjant tirpalo pH reikšmei iki 6. Sistemoje su kalcio jonais (II) judriųjų kadmio jonų koncentracija tirpale padidėja (4 lentelė),

taigi sunkiųjų metalų aktyviųjų jonų koncentracija kompleksinėje sistemoje priklauso ne tik nuo terpės pH, bet ir nuo kitų jonų, taip pat ir Ca^{2+} , esančių sistemoje (*Brazauskienė, 1993; Sunkieji metalai., 2001*).

4lentelė. Kadmio jonų koncentracija (%) pusiausvyrajame tirpale.

Sistema $\text{Cd}^{2+} - \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$		Sistema $\text{Cd}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{H}_2\text{O}$	
Tirpalo pH	Cd^{2+} koncentracija tirpale %	Tirpalo pH	Cd^{2+} koncentracija tirpale %
3,5	55	2,7	60
6,0	0	6,0	12

Modeliniuose vandeniniuose tirpaluose tiriant vario jonų sąveiką su fosfatais nustatyta, kad kalcio jonų priedas didino vario jonų koncentraciją, t.y. mažino judraus vario koncentraciją tirpale, ypač esant nedidelėms vario koncentracijoms (20 – 50 mg/kg dirvožemio). Kalcio jonų koncentracijos padidėjimas nuo 3 iki 6 % ir pH sumažėjimas nuo 6,7 iki 5,5 žymesnės įtakos vario jonų judrumui sistemoje neturėjo (*Brazauskienė, 1999*). Kituose tyrimuose nustatyta, kad kalcio chloridas, naudojamas kaip elektrolitas, kadmio sorbciją gali sumažinti 3 būdais:

- mažinant kadmio aktyvumą (Cd^{2+} aktyvumo koeficientas svyruoja nuo 0,4 iki 0,8);
- sudarant CdCl^+ kompleksus, kurie silpnai sorbuojami dirvožemio sorbuojamojo komplekso;
- kalciumi ir kadmiu konkuruojant dėl mainų vietos dirvožemio sorbuojamajame komplekse (*Elzinga, 1999*).

Literatūros šaltiniuose nurodoma, kad kalcio jonų koncentracijos padidėjimas nuo 0,01 iki 0,1 M (įdedant CaCl_2), kai dirvožemio pH 6, sumažina kadmio jonų sorbciją, t.y. padidina jų judrumą priešmėlio dirvožemyje beveik trečdaliu, nes kalcio jonai, esantys dirvožemio tirpale, efektyviai konkuruoja su kadmiu dėl mainų sorbcijos vietų (*Christensen, 1989*). Švedijoje tiriant kalcio jonų poveikį kadmio jonų judrumui dirvožemyje jį kalkinant kalcitu, nustatyta, kad kadmio jonų judrumas iš esmės priklauso nuo dirvožemio pH. Kalcio jonų (šiuo atveju kalcito) pridėjimas mažina mainų kadmio, t.y. judriųjų kadmio jonų koncentraciją, esant pH <6, tačiau neturi įtakos, kai pH >7. Taigi, Ca^{2+} konkuruoja su Cd^{2+} dėl sorbcijos vietų DSK tik esant rūgštinei terpei (*Gunilla, 2002*). Dar kiti autoriai nurodo, kad kalcio jonų poveikis kadmio jonų sorbcijos procesams priklauso nuo dirvožemio tirpalo joninės jėgos: kai smėlio dirvožemio tirpalo joninė jėga buvo 0,03, Ca jonai sumažino kadmio adsorbciją 60 – 80 %, o padidėjus

joninei jėgai iki 0,3 kadmio jonų adsorbcija sumažėjo iki 60 % (*Temminghoff, 1995*). Kalcio ir pH įtaką kadmio sorbcijai smėlio ir molio dirvožemiuose tyrė ir A. Plette, kuris nustatė, kad tokiomis pat sąlygomis (pH 3,5-5,5, Ca^{2+} koncentracija 0,1-10 mM) molio dirvožemis sorbuoja 2 – 3 kartus daugiau kadmio jonų negu smėlio. pH ir kalcio jonų koncentracijos įtaka abiem dirvožemiams taip pat skiriasi. Smėlio dirvožemyje organinė medžiaga yra svarbiausias metalų jonus surišantis komponentas, kuriam didelę įtaką turi pH, todėl smėlio dirvožemyje kadmio jonų sorbcija labiau priklauso nuo pH. Molio dirvožemiuose svarbiausias metalų jonus surišantis komponentas yra molio mineralai, todėl konkurencija su kalcio jonais yra svarbesnė nei pH įtaka. Molio dirvožemyje, esant rūgštinei terpei (pH 4) ir didesnei kalcio jonų koncentracijai (3,9 ir 11,4 mM), kadmio jonų sorbuojama iki 50 % daugiau, negu esant didesniai pH (5,5), bet mažesnei Ca^{2+} koncentracijai (2,2 ir 8,7 mM) (*Plette, 1996*).

3. TYRIMO TIKSLAS

Hipotezė: Cd jonų judrumas dirvožemyje priklauso nuo daugelio veiksnių. Ca jonai, vieni labiausiai palitusių dirvožemyje elementų taip pat turėtų veikti judrių ir nejudrių Cd jonų pusiausvyrą dirvožemyje.

Tikslas: Ištirti kalcio jonų įtaką kadmio jonų adsorbcijos-desorbcijos procesams modelinėse skirtingos granulometrinės sudėties dirvožemių sistemose dirvožemis- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ modeliuojant pH, Ca^{2+} ir Cd^{2+} koncentracijas.

Uždaviniai:

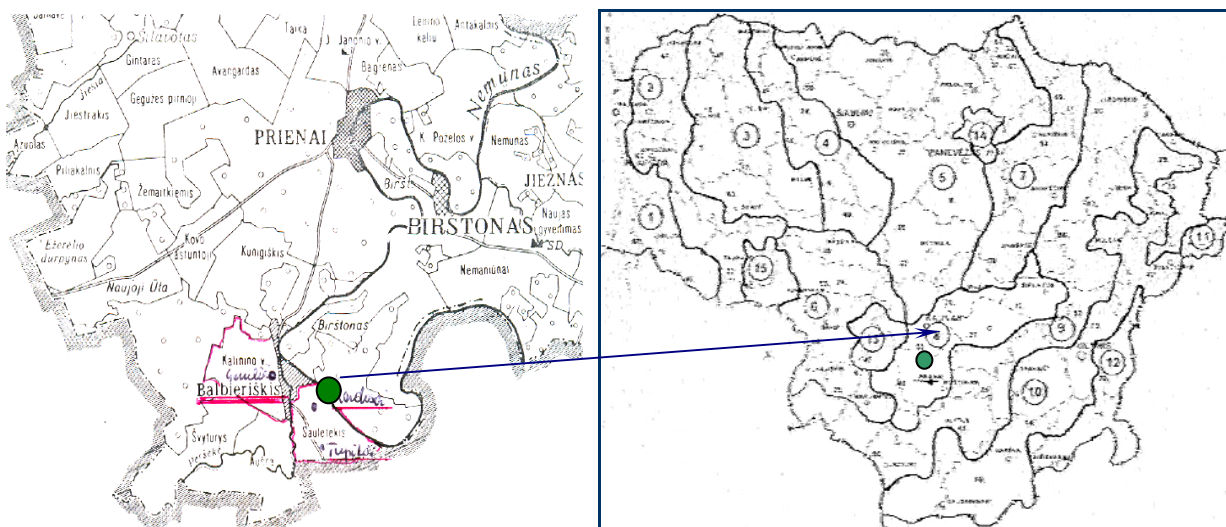
1. Ištirti Ca ir Cd jonų sąveiką modeliuojant jų koncentracijas dirvožemyje;
2. Ištirti Ca ir Cd jonų sąveiką keičiant kalcio koncentraciją ir sistemos pH;
3. Nustatyti Ca jonų įtaką Cd jonų judrumui dirbtinai užterštame smėlio ir molio dirvožemyje.

4. TYRIMO OBJEKTAS IR METODAI

4.1. Tyrimo objektas

Eksperimentams dirvožemių ėminiai atsitiktiniu būdu pagal „voko“ principą paimti 2000 metų lapkrity iš Prienų rajono Balbieriškio apylinkės viršutinio 10 cm dirvožemio sluoksnio (4 pav.). Pagal geomorfologinį Lietuvos teritorijos suskirstymą vietovė yra Nemuno vidurupio ir Neries žemupio plynaukštėje, aprėpiančioje Vidurio žemumos ir Baltijos aukštumų sąlyčio juostą, kurios paviršių formavo to paties pavadinimo ledynų plaštakos (*Lietuvos dirvožemiai, 2001*).

Dirvožemio rajono reljefas silpnai ir vidutiniškai banguotas, išraižytas Nemuno, Neries ir Šventosios upių ir jų intakų. Balbieriškio – Simno mikrorajonas apima aukštesnę limnoglacialinę lygumą kairėje Nemuno pusėje. Dirvodarinės uolienos čia labai įvairios, vyrauja įvairaus sunkumo moreninis priemolis. Nemaži limnoglacialinio priemolio ir molio plotai, paupiuose yra



4 pav. Lietuvos dirvožemių mėginių ėmimo vietų iš Prienų rajono Balbieriškio apylinkės Mardosų ir Tupikų kaimų ariamų plotų žemėlapis.

jaurinių smėlių (*Žemės kadastras, 1989*). Tose vietovėse nėra jokių sunkiųjų metalų taršos šaltinių.

Šalies klimatas yra tarpinis tarp Vakarų Europos jūrinio ir Eurazijos kontinentinio (vidutinė metinė temperatūra $+6^{\circ}\text{C}$, vidutinis metinis kritulių kiekis – 630 mm). Jo formavimuisi

didžiausią įtaką daro oro masės, plūstančios į rytus nuo Atlanto, kurios žiemą sukelia trumpalaikius, o paskutiniu laiku ir ilgalaikius atšilimus su lietingu oru, o vasarą – vėsokus orus ir liūtis su perkūnija. Jūrinis klimatas didžiausią įtaką turi vakariniams rajonams, o toliau nuo jūros į rytus jo įtaka silpnėja ir klimatas pereina į kontinentinį. Tačiau dėl atskirų teritorijos dalių paviršiaus absoliučių aukščių bei reljefo nevienodumo ir toliau nuo jūros susidaro kai kurių klimato skirtumų. Lietuvos Vidurio Žemumoje, kurios absoliutūs aukščiai yra 50-100 m mažesni už Žemaičių aukštumos ir Baltijos aukštumų absoliučius aukščius, kritulių iškrenta mažiau, o klimatas kiek švelnesnis negu aukštumose (*Sunkieji metalai*., 2001).

1. Aliuvinio smėlio tipingas pasotintasis salpžemis (pagal naująją Lietuvos dirvožemių klasifikaciją AD b2 s/s), pagal tarptautinę nomenklatūrą – *Orthieutric Fluvisol (Fle-o)*.

Ėminiai paimti iš Balbieriškio apylinkės Mardosų kaimo ariamų plotų (4 pav.).

Profilio aprašymas:

Vieta – Nemuno slėnio vidurinė (III) terasa. Reljefas – banguotas. Dirvodarinė ir podirvodarinė uolienos – aliuvinis žvyras padengtas deliuviniu priesmėliu.

Horizontalai:

Ap (0-25 cm) – labai tamsiai pilkai rudos spalvos (10YR 3/2), trupiniškos stuktūros purus drėgnokas smėlis;

AE (25-43 cm) – tamsiai pilkai rudos spalvos (10YR 4/3), trupiniškos struktūros purus drėgnokas smėlis;

B₁ (43-82 cm) – tamsiai gelsvai rudos spalvos (10YR 4/4), grūdiškos struktūros purus drėgnokas smėlis;

B₂ (82-93 cm) – gelsvai rudos spalvos (10YR 5/6), grūdiškos stuktūros purus drėgnokas smėlis;

2C_k (93-103 cm) – gelsvai rudos spalvos (5YR 5/8), nestruktūringas birus žvyras.

Karbonatų putojimo gylis – 105 cm. Dirvožemio drėkinimo būdas – eliuvalinis, gruntinio vandens gylis - >130 cm.

2. Sunkaus priemolio ant moreninio molio karbonatingasis giliau glėjiškas išplautžemis (ID g 4-k p₂/m), *Calcaric-Endohypogleyic Luvisol (LVg-n-w-cc)*.

Ėminiai paimti iš Balbieriškio apylinkės Tupikų kaimo ariamų plotų (4 pav.).

Profilio aprašymas:

Vieta – 100 m nuo Prienų – Alytaus plento ties Alytaus ir Prienų rajonų riba. Reljefas lygus, su nuolydžiu į Rytus. Dirvodarinė ir podirvodarinė uoliena vienalytė – moreninis molis.

Horizontalai:

A_p (0-24 cm) – tamsiai rudos spalvos (10 YR 3/3), trupiniškos sruktūros gludus drėgnas sunkus priemolis;

EB_g (24-47 cm) – raudonai rudos spalvos (5 YR 4/4), trupiniškos sruktūros gludus drėgnas molis;

BE_g (47-75 cm) – raudonai rudos spalvos (5 YR 4/3), prizmiškos sruktūros gludus drėgnas molis;

BC_{kg} (75-120 cm) – raudonai rudos spalvos (5 YR 4/4), prizmiškos sruktūros labai gludus drėgnas molis.

Karbonatų putojimo gylis – 75 cm. Dirvožemio drėkinimo būdas – pusiau hidromorfinis, gruntinio vandens gylis - >120 cm.

4.2. Eksperimento planas

Dirvožemio ėminiai buvo išdžiovinti iki orausės masės, sumalti ir persijoti per 2 mm sietą. Laikomi kambario temperatūroje polietileniniuose maišuose.

Kadmio jonų adsorbcijos procesui tirti dirvožemio ėminiai 1 h buvo plakami su skirtingos koncentracijos (atitinkančios 8 ir 40 mg/kg Cd²⁺) Cd(NO₃)₂ tirpalais, kurie paruošti 0,03M NaNO₃ tirpale pastoviai joninei jėgai palaikyti ir skirtingos koncentracijos (atitinkančios 10, 20, 30, 40 g/kg Ca²⁺) Ca(NO₃)₂ tirpalais, paruoštais 0,03M NaNO₃ tirpale. pH reguliuotas su 0,1M HNO₃ arba 0,1M NH₄OH. Po to 15 min. centrifuguojant tirpalai buvo atskirti nuo dirvožemio dalelių ir juose atominiu absorbciniu spektrometru (AAS) Perkin Elmer Aanalyst 100 nustatyta Cd jonų koncentracija.

Adsorbuotų kadmio jonų koncentracija dirvožemio masės vienetui apskaičiuota pagal šią formulę:

$$S_a = (V \cdot (c_0 - c_p) / m) \cdot K, \text{ mg/kg s.m.}; \quad (1)$$

čia:

S_a – adsorbuoto Cd²⁺ koncentracija, mg/kg dirvožemio (sausos medžiagos);

c₀ – pradinė Cd²⁺ koncentracija tirpale, mg/l;

c_p – Cd²⁺ koncentracija pusiausvirajame tirpale, mg/l;

V – tirpalo tūris, l;

m – dirvožemio masė, kg;

K – dirvožemio drėgmės indeksas.

Desorbcijos procesas ištirtas tuose pačiuose mėginiuose panaudojant ekstrakciją su 0,05M NH₄-EDTA (pH 7) ekstrahentu. Cd jonų koncentracija nustatyta AAS metodu. Teigiama, kad

EDTA iš dirvožemio ekstrahuoja tą Cd jonų dalį, kurią pasisavina augalai (*Garrabrants, 2000*), todėl kadmio jonų desorbcijai, t.y. perėjimui į judriąją būseną tirti pasirinktas šis ekstrahentas (*The analysis of agricultural materials, 1986*).

Desorbuotų kadmio jonų koncentracija dirvožemio masės vienetui apskaičiuota pagal formulę:

$$S_d = (V \cdot c_j / m) \cdot K, \text{ mg/kg s.m.}; \quad (2)$$

čia:

S_d – desorbuoto Cd^{2+} koncentracija, mg/kg dirvožemio (sausos medžiagos);

c_j – Cd^{2+} koncentracija ekstrahente, mg/l;

V – tirpalo tūris, l;

m – dirvožemio masė, kg;

K – dirvožemio drėgmės indeksas.

4.3. Bendrųjų dirvožemio rodiklių nustatymo metodai

Nustatytos šios bendrosios tiriamų ėminių charakteristikos:

1. Dirvožemio granulimetrinė sudėtis – VĮ VŽĮ Dirvožemio skyriuje pagal FAO/UNESCO metodiką.
2. Sausoji masė (s.m.) – dirvožemio mėginius džiovinant 105°C temperatūroje iki pastovios masės Niukaslio universiteto (D. Britanija) mokslinių tyrimų laboratorijoje (*ISO 11465:1993*).
3. pH – dirvožemio ir H_2O , CaCl_2 bei KCl suspensijose santykiu 1:2,5 – LŽŪU Chemijos katedros mokslinių tyrimų laboratorijose prietaisais pH-meter pH526 (*ISO 10390:1994*).
4. Organinės medžiagos (OM) masės dalis – dirvožemio mėginių VĮ VŽĮ Dirvožemio skyriaus laboratorijoje sudeginant mėginius 600°C temperatūroje (*ISO 10694:1995*).
5. Katijonų mainų talpa (CEC) – LŽŪU Aplinkos instituto mokslinėje laboratorijoje 1M BaCl_2 tirpalu Aliošino metodu (*Практикум по почвоведению /ред. И.С. Кауричев, М., 1980*).
6. Sorbuotų bazių suma (SBS) - LŽŪU Aplinkos instituto mokslinėje laboratorijoje kompleksometrinio būdu.
7. Bendrosios SM koncentracijos – LŽĮ Agrocheminių tyrimų centro analitinio skyriaus laboratorijoje Atominės absorbcijos spektrometrijos (AAS) metodu 2M HNO_3 ekstrakto prietaisu Analyst 800 (*UN ECE ICP on IM, 1998*).

4.4. Matematinis-statistinis duomenų apdorojimas

Tyrimo rezultatų matematiniam-statistiniam apskaičiavimui buvo panaudotas Excel programa. Eksperimentai atlikti 3 pakartojimais. Rezultatų tikslumas įvertintas apskaičiuojant standartinius nuokrypius (SD):

$$SD = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}} \quad (3)$$

čia:

x - atskiro mėginio tyrimo rezultatas;

n – eksperimento pakartojimų skaičius.

Taip pat apskaičiuoti rezultatų matematinio vidurkio pasikliautinieji intervalai su 95 proc. patikimumu:

$$\bar{x} \pm 1,96 \left(\frac{SD}{\sqrt{n}} \right) \quad (4)$$

Eksperimento rezultatai įvertinti regresinės analizės metodu (*Rupšys, 1998; Čekanauskas ir Murauskas, 2000*).

5. TYRIMO REZULTATAI

Modelinėse dirvožemio- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ tirpalų sistemose atliktų tyrimų rezultatai parodė, kad kadmio jonų adsorbcijos–desorbcijos procesams įtakos turi Ca jonų koncentracija ir kiti tarpusavyje sąveikaujantys veiksniai: pH, Cd^{2+} koncentracija ir dirvožemio granulimetrinė sudėtis.

5.1. Bendrieji tirtų dirvožemių kokybės rodikliai

Bendrieji tirtų dirvožemio mėginių kokybės rodikliai pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė. Dirvožemio mėginių bendrieji kokybės rodikliai.

Dirvožemio kokybės rodikliai	Smėlio dirvožemis (<i>Orthieutric Fluvisol</i>)	Molio dirvožemis (<i>Calcaric-Endohypogleyic Luvisol</i>)
Granulimetrinė sudėtis, %		
Smėlis (2,0 – 0,05 mm)	91,0	40,9
Dulkės (0,05 – 0,002 mm)	4,5	26,6
Molis (< 0,002 mm)	4,5	32,2
Organinė medžiaga, %	2,01	2,14
pH (H_2O) $\pm$ SD	6,51 $\pm$ 0,05	6,19 $\pm$ 0,33
pH (CaCl_2) $\pm$ SD	6,18 $\pm$ 0,05	6,01 $\pm$ 0,08
pH (KCl) $\pm$ SD	6,48 $\pm$ 0,03	5,68 $\pm$ 0,05
*CEC, mekv/100g s.m. $\pm$ SD	16,33 $\pm$ 0,66	28,26 $\pm$ 0,47
*SBS, mekv/kg s.m. $\pm$ SD	45 $\pm$ 2,17	140 $\pm$ 5,07
SM bendr. konc.,mg/kg s.m.*		
Cd	1,91/3**/0,15***	1,21/3**/0,2***
Zn	33,2/300**/26***	40,8/300**/26***
Mn	163/1500**/427***	256/1500**/451***
Fe	3600	18400
Mo	0,098/5**/0,64***	0,080/5**/0,71***
Cr	4,0/100**/30***	21,4/100**/44***
Ni	2,8/75**/12***	14,2/75**/18***

* CEC – katijonų mainų talpa, SBS – sorbuotųjų bazių suma, s.m. – sausa medžiaga;

** Didžiausia leistina koncentracija, DLK, mg/kg (HN 60:2004);

*** Foninė koncentracija, mg/kg (HN 60:2004).

Smėlio dirvožemyje (*Orthieutric Fluvisol*) buvo 91,0 proc. smėlio frakcijos dalelių (2,0-0,05 mm) ir po 4,5 proc. dulkių (0,05-0,002 mm) bei molio (<0,002 mm) frakcijų dalelių. Molio dirvožemyje (*Calcaric-Endohypogleyic Luvisol*) smėlio frakcijos dalelės (2,0-0,05 mm) sudarė 40,9 proc., dulkių frakcijos dalelės (0,05-0,002 mm) – 26,6 proc., o molio frakcijos dalelės (2,0-0,005 mm) – 32,2 proc.

Organinės medžiagos masės dalis abiejų tipų dirvožemiuose buvo beveik vienoda: smėlio dirvožemyje – 2,01 proc., molio – 2,14 proc.

Dirvožemių terpės rūgštingumas buvo artimas neutraliam: smėlio dirvožemyje pH (H₂O) buvo 6,51; pH (KCl) – 6,48, pH (CaCl₂) – 6,18, o molio, atitinkamai, 6,19; 6,01 ir 5,68.

Smėlio dirvožemio mėginiuose nustatyta katijonų mainų talpa (CEC – 16,33 mekv/100g s.m.) ir sorbuotųjų bazių suma (SBS – 45 mekv/kg s.m.) buvo mažesnės nei molio dirvožemyje (atitinkamai, 28,26 ir 140).

Sunkiųjų metalų bendrosios koncentracijos, nustatytos atominės absorbcinės spektrometrijos (AAS) metodu 2M HNO₃ ištraukoje neviršijo DLK, nurodytos HN 60:2004, tačiau abiejuose dirvožemiuose nustatytos didesnės nei foninės Cd ir Zn koncentracijos.

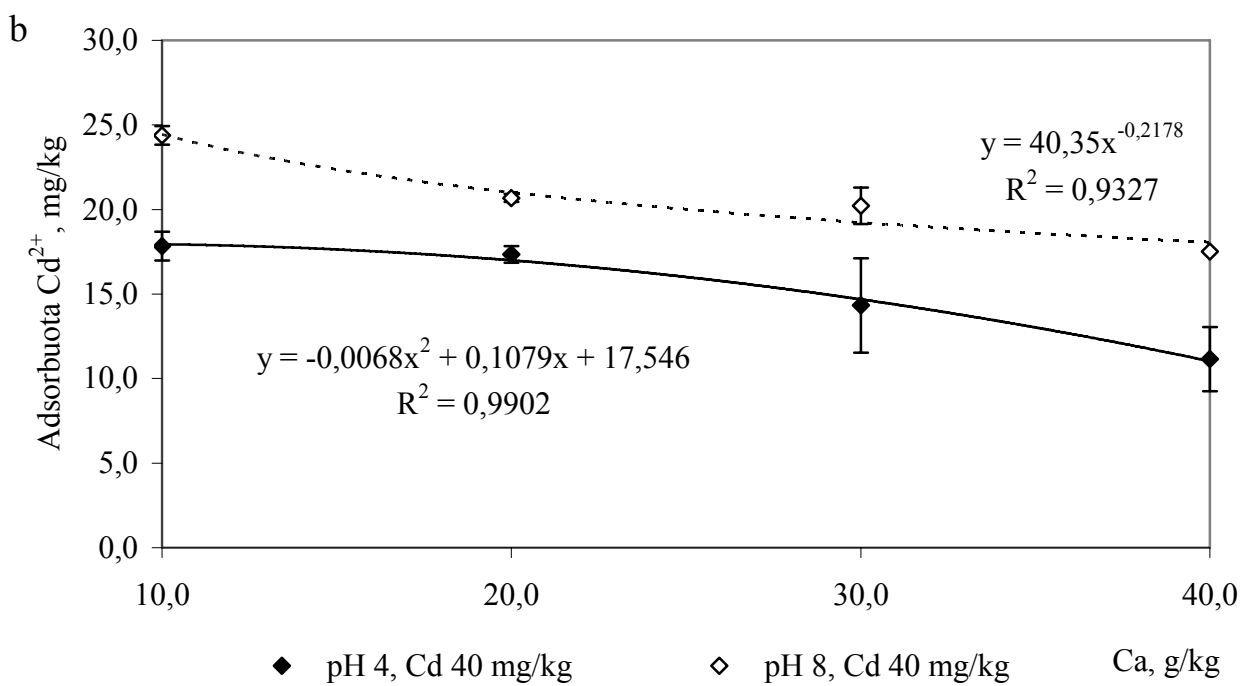
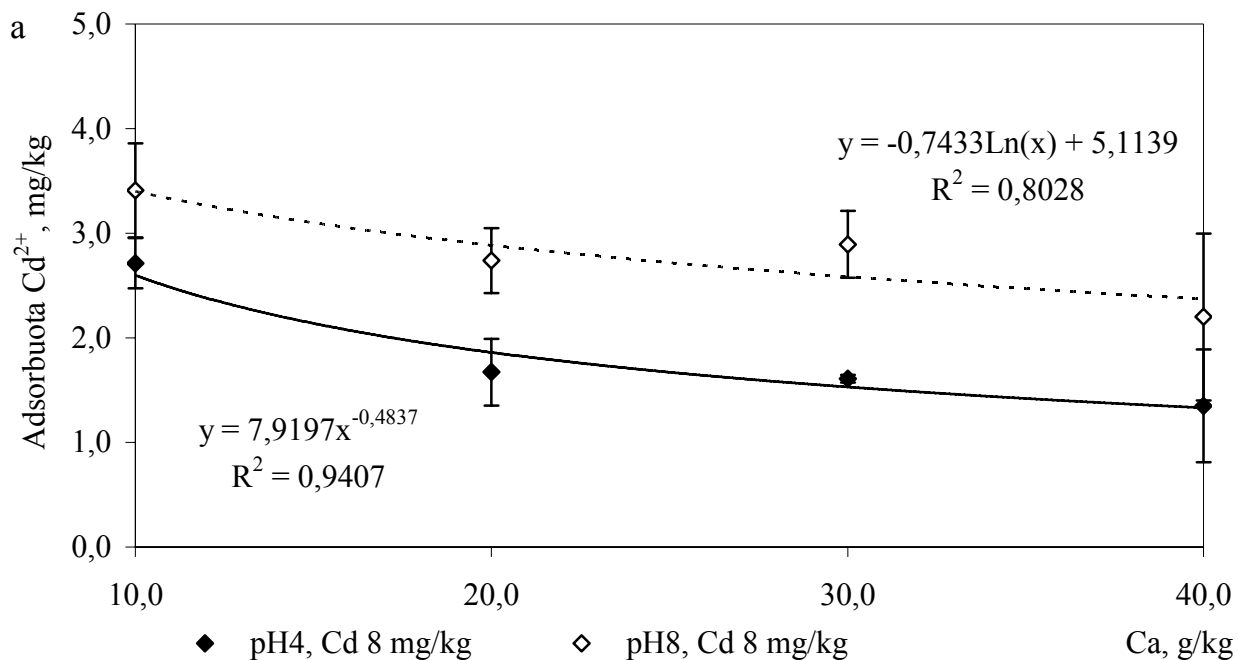
5.2. Kadmio jonų adsorbcijos dirvožemyje tyrimo rezultatai

Modelinėje molio dirvožemio-Cd(NO₃)₂-Ca(NO₃)₂ tirpalų sistemoje, kurioje buvo įdėta 8 mg/kg Cd²⁺ ir 10 g/kg Ca²⁺, atliktų adsorbcijos tyrimų rezultatai parodė, kad molio dirvožemis adsorbavo 2,7 mg/kg ir 3,4 mg/kg Cd²⁺, kai terpės pH buvo 4 ir 8. Padidinus dirvožemyje Ca jonų koncentraciją iki 40 g/kg Cd²⁺ adsorbcija sumažėjo, atitinkamai, iki 1,4 mg/kg ir 2,2 mg/kg Cd²⁺ (5 pav., a).

Modelinėje molio dirvožemio sistemoje, padidinus dirvožemio užterštumą kadmiu iki 40 mg/kg, o Ca²⁺ koncentracijai esant 10g/kg, adsorbuota 17,8 mg/kg ir 24,4 mg/kg Cd jonų, kai pH buvo 4 ir 8. Padidinus Ca jonų koncentraciją iki 40 g/kg, Cd jonų molio dirvožemis adsorbavo mažiau, t.y. 11,2 mg/kg ir 17,5 mg/kg Cd²⁺, kai pH atitinkamai 4 ir 8 (5 pav., b).

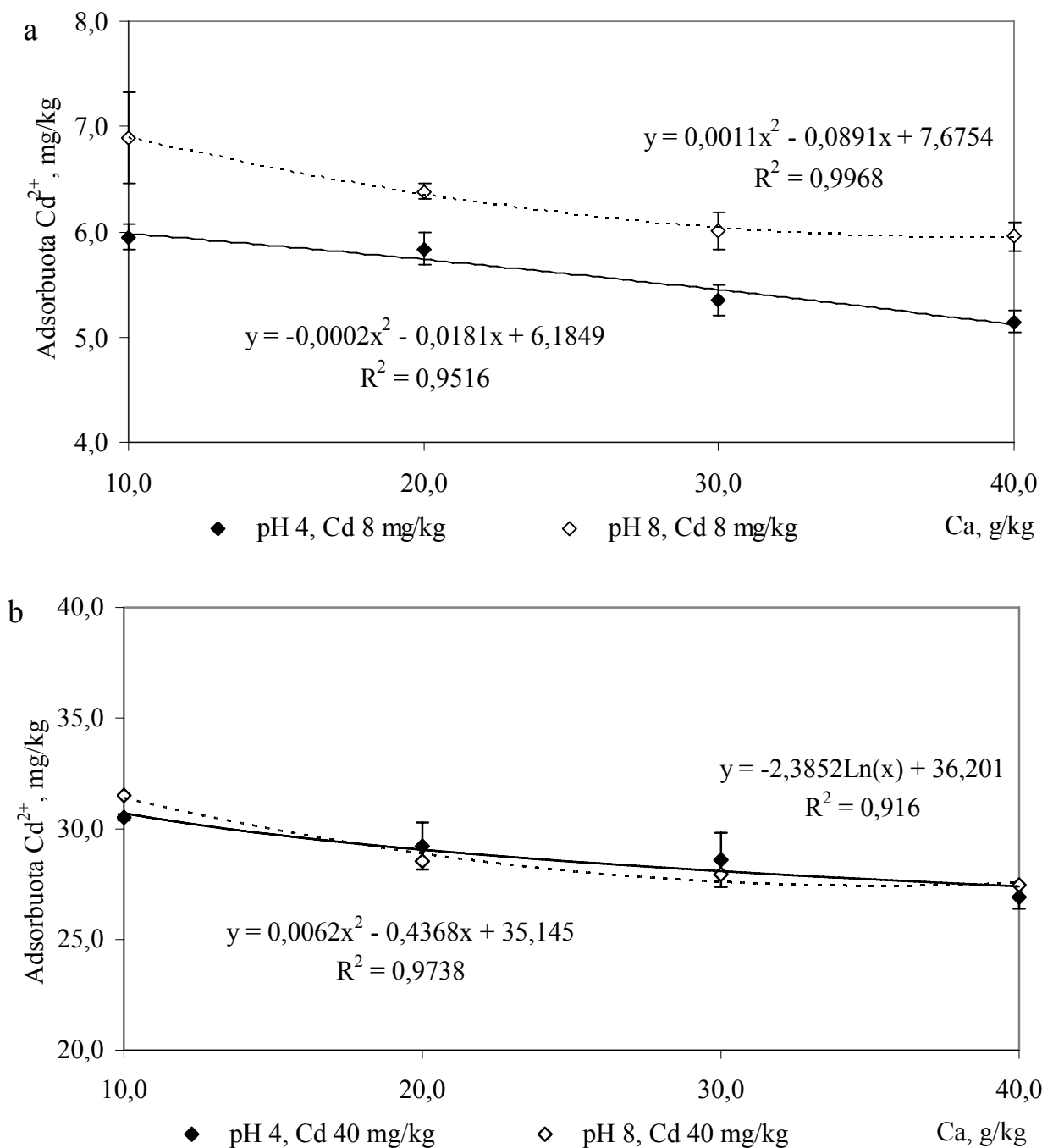
Smėlio dirvožemio modelinėje sistemoje, kurioje buvo 8 mg/kg Cd²⁺ ir 10 g/kg Ca²⁺ smėlis adsorbavo 5,9 mg/kg ir 6,9 mg/kg Cd jonų, kai pH buvo 4 ir 8. Ca jonų koncentraciją

padidinus iki 40 g/kg, Cd^{2+} adsorbcija smėlio dirvožemyje sumažėjo iki 5,2 ir 5,9 mg/kg, kai pH, atitinkamai, buvo 4 ir 8 (6 pav., a).



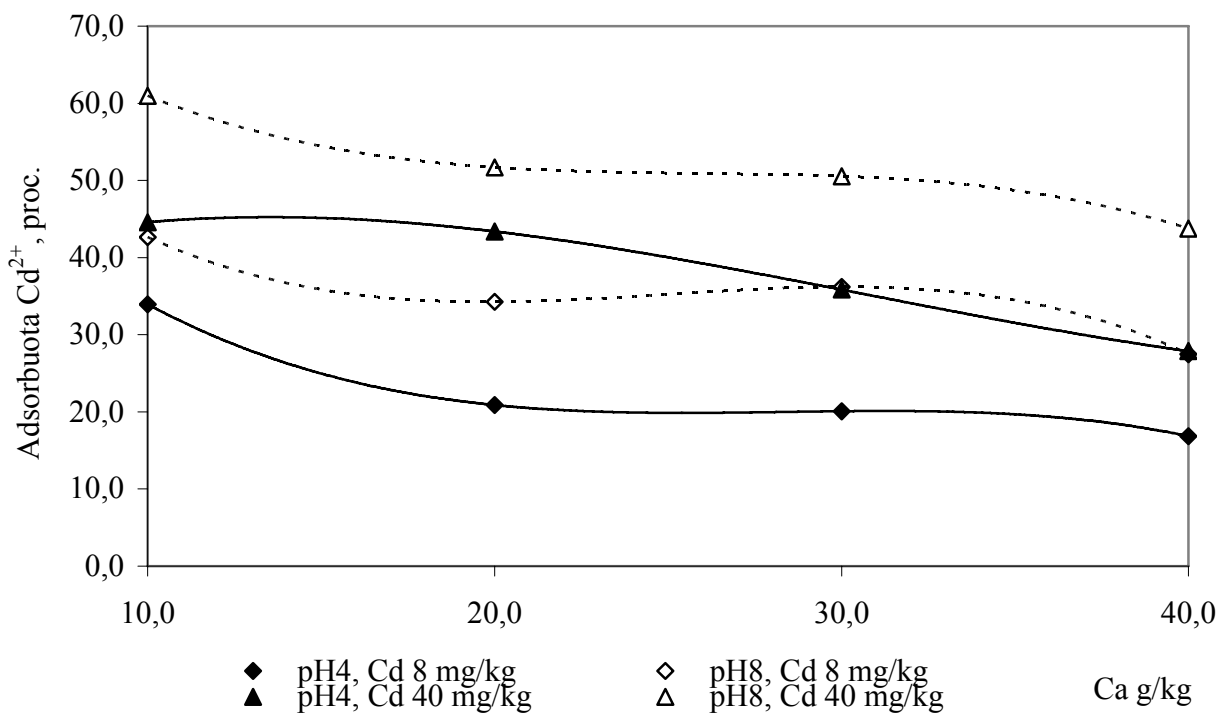
5 pav. Adsorbuotų Cd jonų koncentracija (mg/kg) molio dirvožemyje, į kurį buvo įdėta 8 mg/kg Cd^{2+} (a) ir 40 mg/kg Cd^{2+} (b).

Modelinėje smėlio dirvožemio sistemoje padidinus užterštumą Cd^{2+} iki 40 mg/kg jo adsorbuota buvo 30,5 mg/kg (pH 4) ir 31,5 mg/kg (pH 8) kadmio jonų. Didinant smėlio dirvožemyje Ca jonų koncentraciją iki 40 g/kg adsorbcija sumažėja iki 26,9 mg/kg (pH 4) ir 27,5 mg/kg (pH 8) (6 pav., b).



6 pav. Adsorbuotų Cd jonų koncentracija (mg/kg) smėlio dirvožemyje, kuriame buvo įdėta 8 mg/kg Cd^{2+} (a) ir 40 mg/kg Cd^{2+} (b).

Kad išryškinti gautų rezultatų tendencijas, jie buvo išreikšti masės dalimi procentais. Išreiškus adsorbuotų Cd jonų koncentraciją į sistemą įvestų Cd jonų masės dalimi (%), matome, kad modelinėje molio dirvožemio sistemoje, kurioje buvo įdėta 8 mg/kg Cd^{2+} , kadmio jonų adsorbcija mažėjo, didėjant Ca^{2+} koncentracijai. Esant 10 g/kg Ca^{2+} ir 8 mg/kg Cd^{2+} dirvožemis adsorbavo 33,9 % (pH 4) ir 42,6 % (pH 8) Cd^{2+} , o didėjant Ca^{2+} koncentracijai iki 40 g/kg adsorbcija sumažėjo atitinkamai iki 16,9 % (pH 4) ir 27,5 % (pH 8), t.y. apie 16 %. Padidinus Cd^{2+} koncentraciją dirvožemyje iki 40 mg/kg, šio metalo molio buvo adsorbuota 44,6 % (kai Ca^{2+} 10 g/kg; pH 4) ir 60,9 % (kai Ca^{2+} 10 g/kg; pH 8), t.y. 11 % daugiau, negu esant 8 mg/kg Cd^{2+} , o pH 4 ir 18 % daugiau, kai pH 8. Didėjant Ca^{2+} koncentracijai iki 40 g/kg, Cd^{2+} adsorbcija sumažėjo iki 27,9 % (pH 4) ir 43,8 % (pH 8), t.y. apie 17 % (7 pav.).

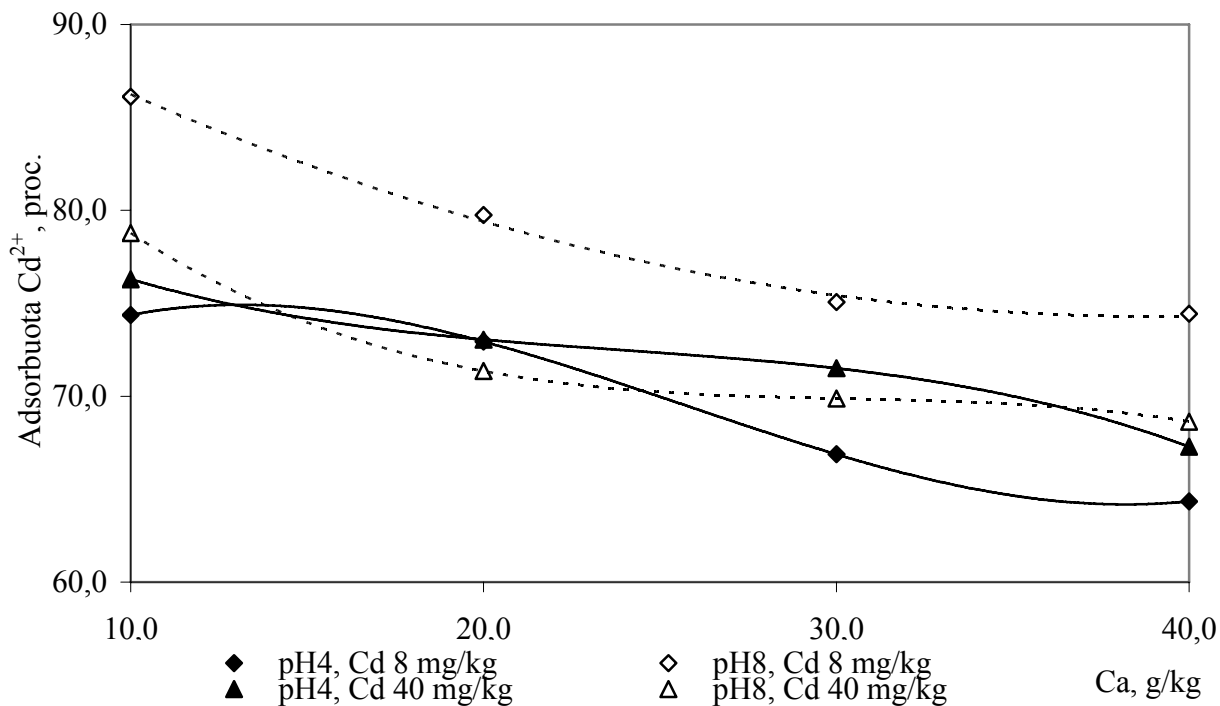


7 pav. Adsorbuotų Cd jonų masės dalis (%) molio dirvožemyje, kuriame buvo įdėta 8 ir 40 mg/kg Cd^{2+} .

Modelinėse smėlio dirvožemio sistemose, kuriose buvo 8 ir 40 mg/kg Cd^{2+} , adsorbuotų kadmio jonų koncentracija taip pat mažėjo didėjant Ca jonų koncentracijai. Esant 10 g/kg Ca^{2+} , adsorbuota 74,4 % ir 86 % Cd^{2+} , kai jo koncentracija dirvožemyje buvo 8 mg/kg, o pH, atitinkamai, 4 ir 8. Didėjant kalcio koncentracijai iki 40 g/kg adsorbcija sumažėjo atitinkamai iki 64,4 % ir 74,4 %, t.y. apie 11 %. Kai kadmio jonų dirvožemyje buvo 40 mg/kg, o Ca jonų – 10

g/kg, smėlio dirvožemis adsorbavo 76,3 % ir 78,8 % kadmio jonų, o esant Ca^{2+} 40 g/kg – 67,3 % ir 68,6 %, kai pH buvo 4 ir 8 (8 pav.). Taigi, Cd jonų adsorbcija, esant didesniam dirvožemio užterštumui Cd^{2+} ir didėjant Ca^{2+} koncentracijai, sumažėjo apie 9 %.

Tyrimo rezultatai parodė, kad modelinėje molio dirvožemio sistemoje Cd jonų adsorbcija siekė 60,9 %, o smėlio dirvožemio sistemoje – 86,1 %, t.y. smėlio dirvožemis adsorbavo apie 25 % daugiau Cd jonų.

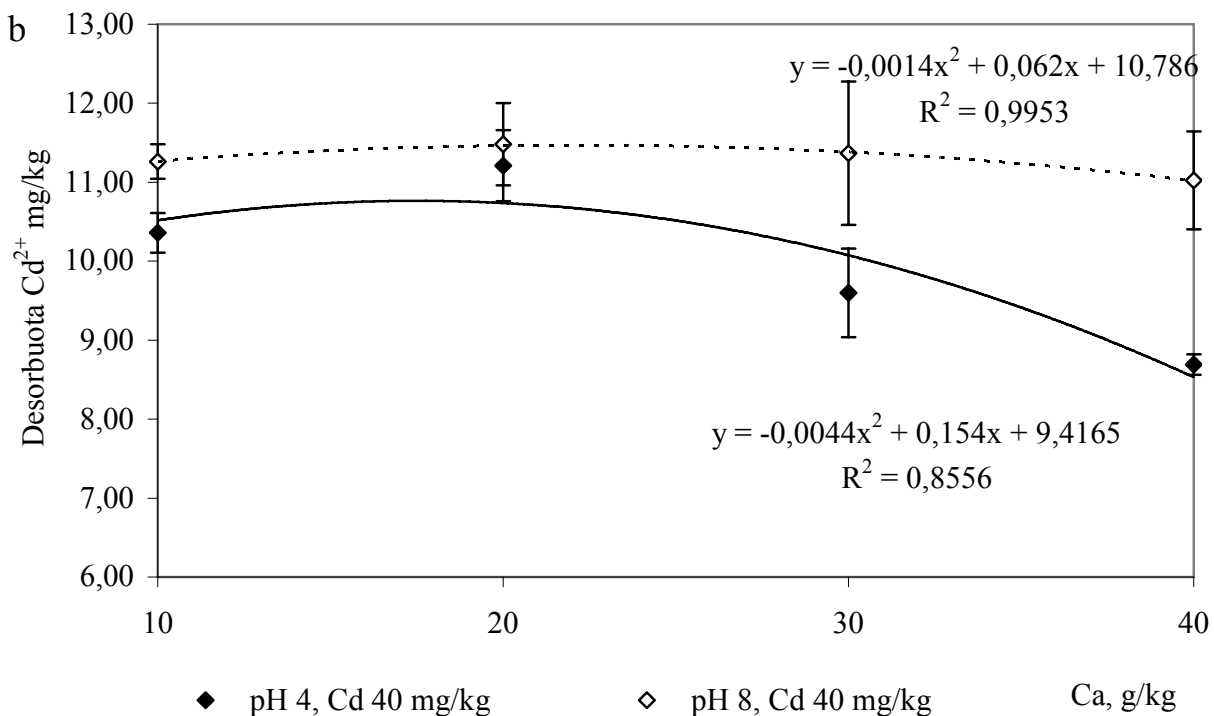
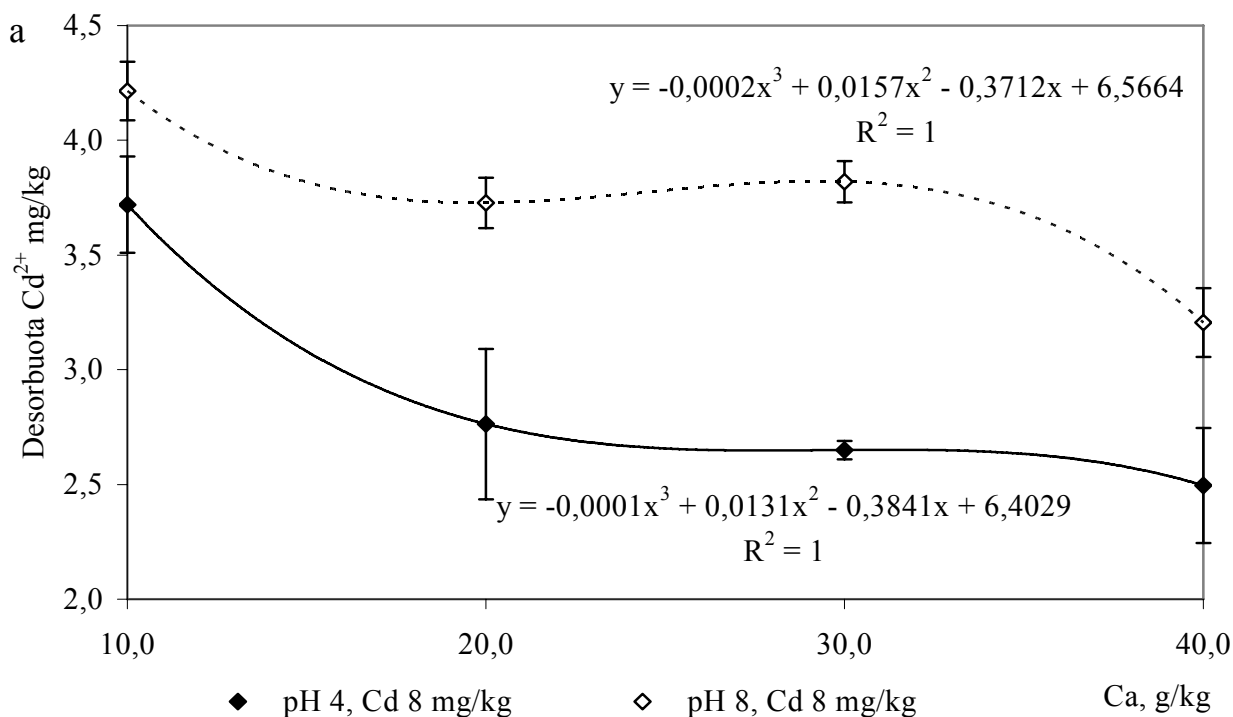


8 pav. Adsorbuotų Cd jonų masės dalis (%) smėlio dirvožemyje, kuriame buvo įdėta 8 ir 40 mg/kg Cd^{2+} .

5.3. Kadmio jonų desorbcijos dirvožemyje tyrimo rezultatai

Po kadmio jonų adsorbcijos dirvožemyje eksperimento buvo atliktas desorbcijos tyrimas, siekiant nustatyti, kokia dirvožemio adsorbuotų Cd jonų dalis pereina į tirpalą, t.y. judrąją būseną. Mėginiai buvo veikiami 0,05M $\text{NH}_4\text{-EDTA}$ (pH 7), kurio ekstrahuojamų sunkiųjų metalų koncentracijos gerai koreliuoja su jų koncentracijomis augaluose. Cd jonų koncentracijos tirtų mėginių ištraukose nustatytos atominės absorbcijos spektrometrijos (AAS) metodu. Tyrimo rezultatai parodė, kad Cd jonų desorbcijai, kaip ir adsorbcijai įtakos turėjo dirvožemio granulimetrinė sudėtis, pH, Ca^{2+} ir Cd^{2+} koncentracijos dirvožemyje.

Modelinėje sistemoje molio dirvožemis- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, kurioje buvo 8 mg/kg Cd^{2+} ir 10 g/kg Ca^{2+} į dirvožemio tirpalą perėjo, t.y. buvo desorbuota 3,7 mg/kg ir 4,2 mg/kg Cd jonų,

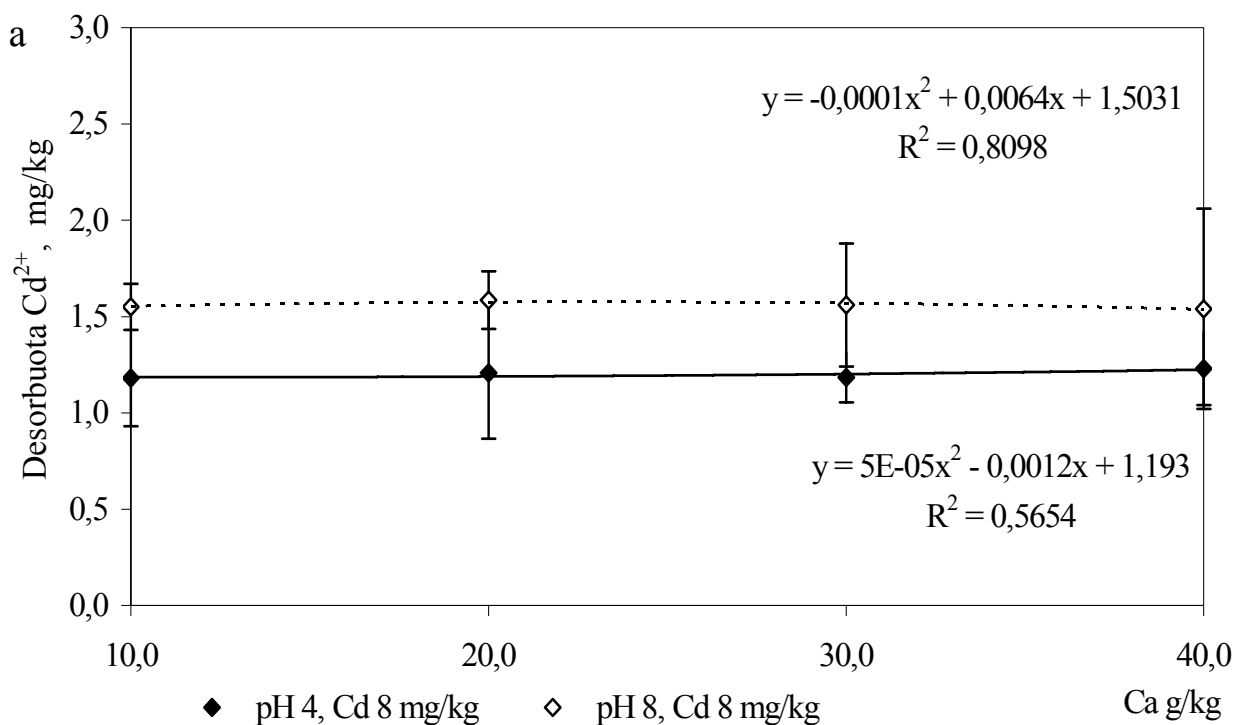


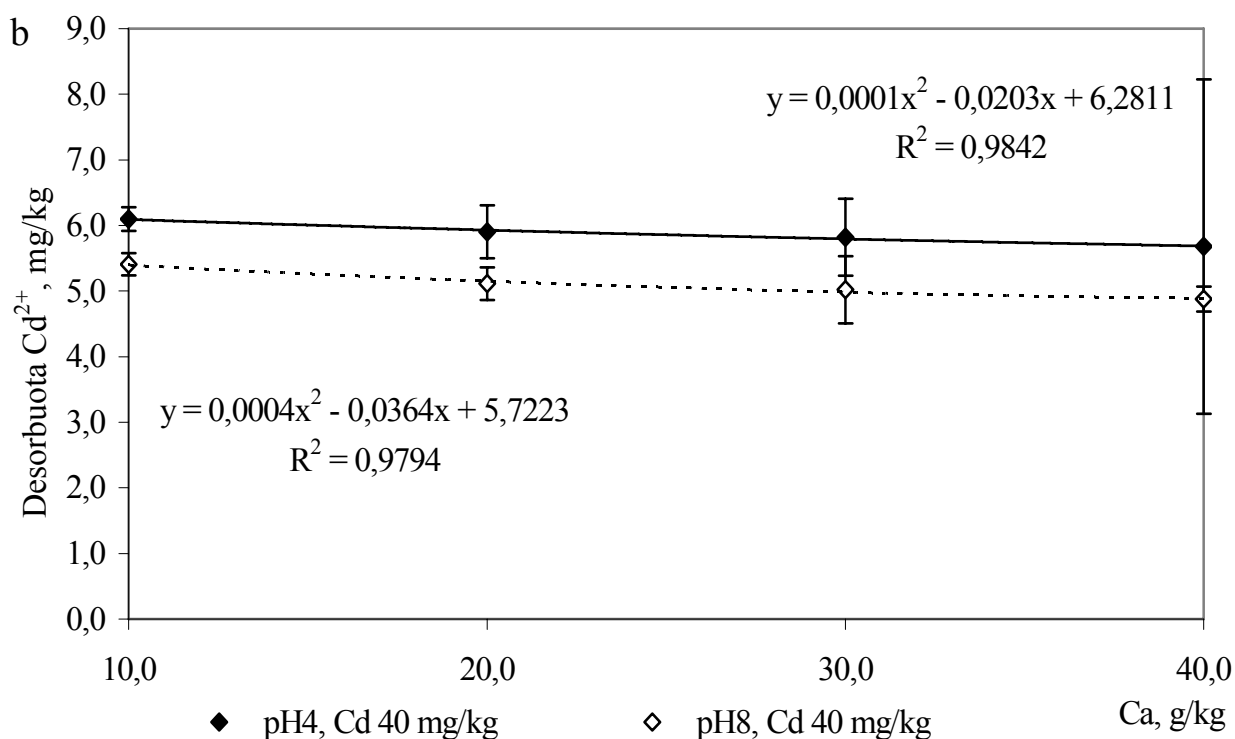
9 pav. Cd jonų desorbcija (mg/kg) iš molio dirvožemio, į kurį buvo įdėta 8 mg/kg Cd^{2+} (a) ir 40 mg/kg Cd^{2+} (b).

kai pH, atitinkamai, buvo 4 ir 8. Didėjant Ca jonų koncentracijai iki 40 mg/kg Cd jonų desorbcija sumažėjo – iki 2,5 mg/kg (pH 4) ir 3,2 mg/kg (pH 8) (9 pav., a). Kai molio dirvožemio užterštumas Cd jonais buvo 40 mg/kg, o Ca^{2+} koncentracija – 10 g/kg, Cd^{2+} buvo desorbuota 10,4 mg/kg (pH 4) ir 11,3 mg/kg (pH 8). Sistemoje didėjant Ca^{2+} koncentracijai iki 40 g/kg, kadmio jonų desorbcija sumažėjo, atitinkamai iki 8,7 ir 11 mg/kg Cd^{2+} (9 pav., b).

Modelinėse smėlio dirvožemio sistemose atliktas desorbcijos tyrimas parodė, kad sistemoje esant Cd^{2+} 8 mg/kg ir 40 mg/kg Cd jonų desorbcija didėja didėjant Ca jonų koncentracijai. Sistemoje esant 8 mg/kg Cd^{2+} ir 10 g/kg Ca^{2+} ekstrahuota 1,2 ir 1,6 mg/kg kietojoje dirvožemio fazėje buvusių Cd jonų, kai pH, atitinkamai, buvo 4 ir 8. Didėjant Ca jonų koncentracijai dirvožemyje iki 40 g/kg, kadmio jonų desorbcija, kai smėlio dirvožemio pH buvo 4, nesikeitė, o šarminėje terpėje (pH 8) – sumažėjo iki 1,4 mg/kg (10 pav., a).

Modelinėje sistemoje padidinus kadmio jonų koncentraciją iki 40 mg/kg, kai joje buvo 10 g/kg Ca^{2+} , smėlis desorbavo 6,1 ir 5,4 mg/kg Cd^{2+} , kai pH buvo 4 ir 8, o padidinus Ca jonų iki 40 mg/kg desorbcija sumažėjo iki 5,7 mg/kg (pH 4) ir 4,9 mg/kg Cd^{2+} (pH 8) (10 pav., b).



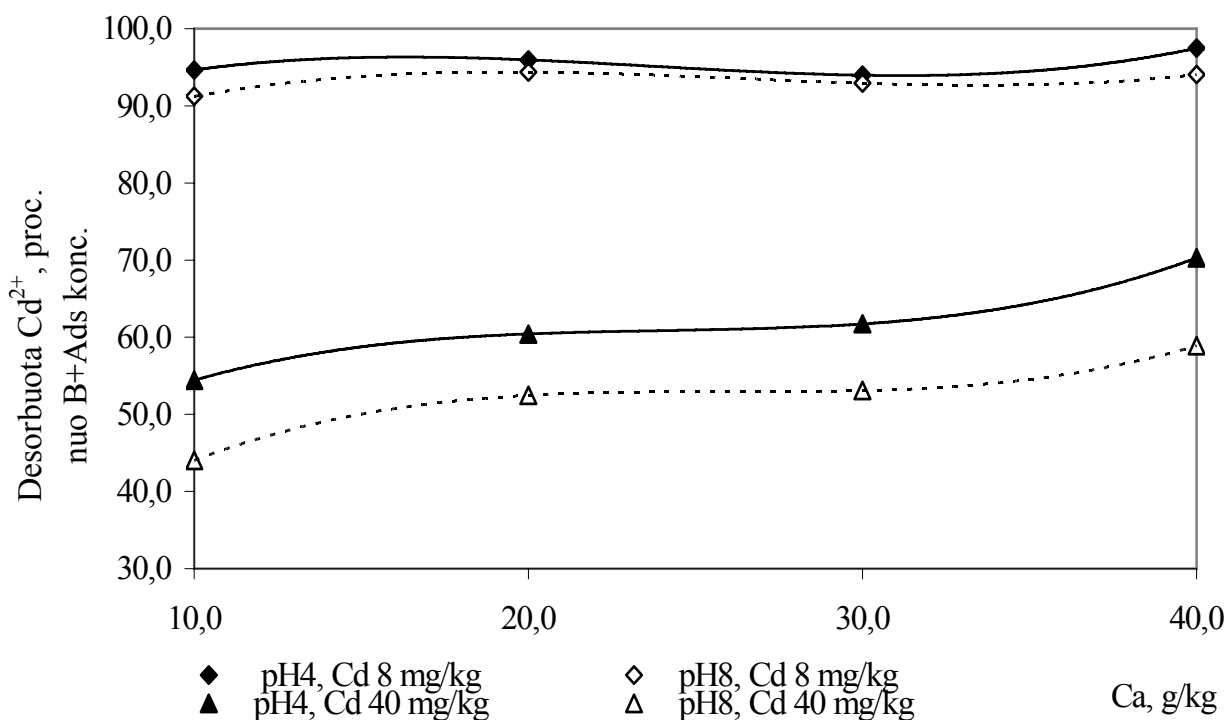


10 pav. Cd jonų desorbcija (mg/kg) iš smėlio dirvožemio, kuriame buvo įdėta 8 mg/kg Cd^{2+} (a) ir 40 mg/kg Cd^{2+} (b).

Išreiškus Cd jonų desorbciją masės dalimi procentais nuo bendros ir adsorbuotų Cd jonų koncentracijos, pastebime, kad Cd^{2+} desorbcija iš molio ir smėlio dirvožemių modelinių sistemų padidėja (11 pav.).

Iš molio dirvožemio modelinės sistemos, kurioje buvo 10 g/kg Ca jonų, o bendra bei adsorbuotų Cd jonų koncentracija sudarė 3,9 mg/kg (pH 4) ir 4,6 mg/kg (pH 8), su 0,05M $\text{NH}_4\text{-EDTA}$ (pH 7) buvo ekstrahuota atitinkamai 94,7 % ir 91,2 % dirvožemio kietojoje fazėje buvusių Cd jonų. Sistemoje didinant Ca jonų koncentraciją iki 40 g/kg, o bendrai ir adsorbuotų kadmio jonų koncentracijai esant 2,6 mg/kg (pH 4) ir 3,4 mg/kg (pH 8), desorbuotų Cd jonų padaugėjo iki 97,5 % ir 94,1 %, t.y. apie 3 % (11 pav.). Padidinus bendrąją ir adsorbuotų Cd jonų koncentraciją iki 19 mg/kg (pH 4) ir 25,6 mg/kg (pH 8), iš molio dirvožemio sistemos buvo desorbuota 54,4 % ir 44 % Cd^{2+} (kai buvo įdėta 40 mg/kg Cd^{2+}), t.y. didėjant kadmio jonų koncentracijai, Cd^{2+} desorbcija sumažėjo 40,3 % ir 47,2 %, kai pH, atitinkamai buvo 4 ir 8. Didinant Ca^{2+} koncentraciją iki 40 g/kg, desorbcija padidėjo iki 70,3 % ir 58,9 % (11 pav.).

Iš smėlio dirvožemio modelinės sistemos, kurioje buvo 10 g/kg Ca jonų, o bendra bei adsorbuotų Cd^{2+} koncentracija sudarė 8,3 mg/kg (pH 4) ir 8,8 mg/kg (pH 8), desorbuota 14,2 %

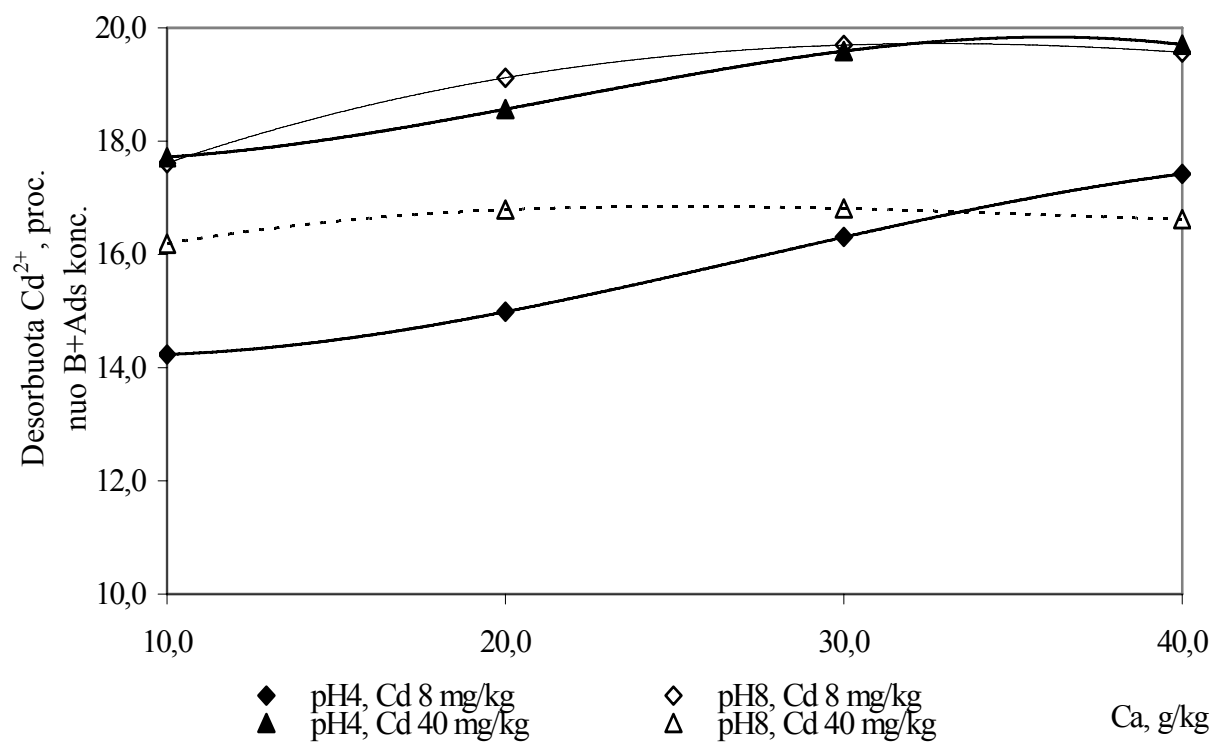


11 pav. Iš molio dirvožemio desorbuotų Cd jonų masės dalis (proc. nuo bendros ir adsorbuotų Cd jonų koncentracijos), į kurią buvo įdėta 8 ir 40 mg/kg Cd^{2+} , o pH 4 ir 8.

(B+Ads – bendra ir adsorbuotų kadmio jonų koncentracija)

ir 17,6 % Cd^{2+} . Didėjant Ca jonų koncentracijai iki 40 g/kg Cd^{2+} desorbcija padidėjo iki 17,4% ir 19,6 %, t.y. 3 %. Padidinus smėlio dirvožemio sistemoje Cd jonų koncentraciją iki 40 mg/kg, kai bendra ir adsorbuota kadmio jū koncentracija sudarė 34,4 mg/kg (pH 4) ir 33,4 mg/kg (pH 8), desorbuota 17,7 % ir 16,2 % Cd^{2+} . Šioje sistemoje didinant Ca^{2+} koncentraciją, Cd^{2+} desorbuota atitinkamai 19,7 % ir 16,6 %, t.y. iki 2 % daugiau (12 pav.). Taigi, esant mažesniai ir didesniai užterštumui kadmiumu, smėlio dirvožemyje Ca jonų koncentracija padidino Cd jonų desorbciją beveik vienodai.

Modelinėse dirvožemio- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sistemose atlikto Cd jonų desorbcijos tyrimo metu buvo nustatyta, kad iš molio dirvožemio su 0,05M NH_4 -EDTA (pH 7) tirpalu ekstrahuota iki 97,5 % Cd^{2+} , o iš smėlio dirvožemio – 24,6 % Cd jonų, t.y. molio dirvožemyje į dirvožemio tirpalą perėjo daug daugiau kadmio jonų nei smėlio dirvožemyje.



12 pav. Iš smėlio dirvožemio desorbuotų Cd jonų masės dalis (proc. nuo bendros ir adsorbuotų Cd jonų koncentracijos), kuriame buvo įdėta 8 ir 40 mg/kg Cd^{2+} , o pH 4 ir 8.
(B+Ads – bendra ir adsorbuotų kadmio jonų koncentracija)

6. TYRIMO REZULTATŲ APITARIMAS

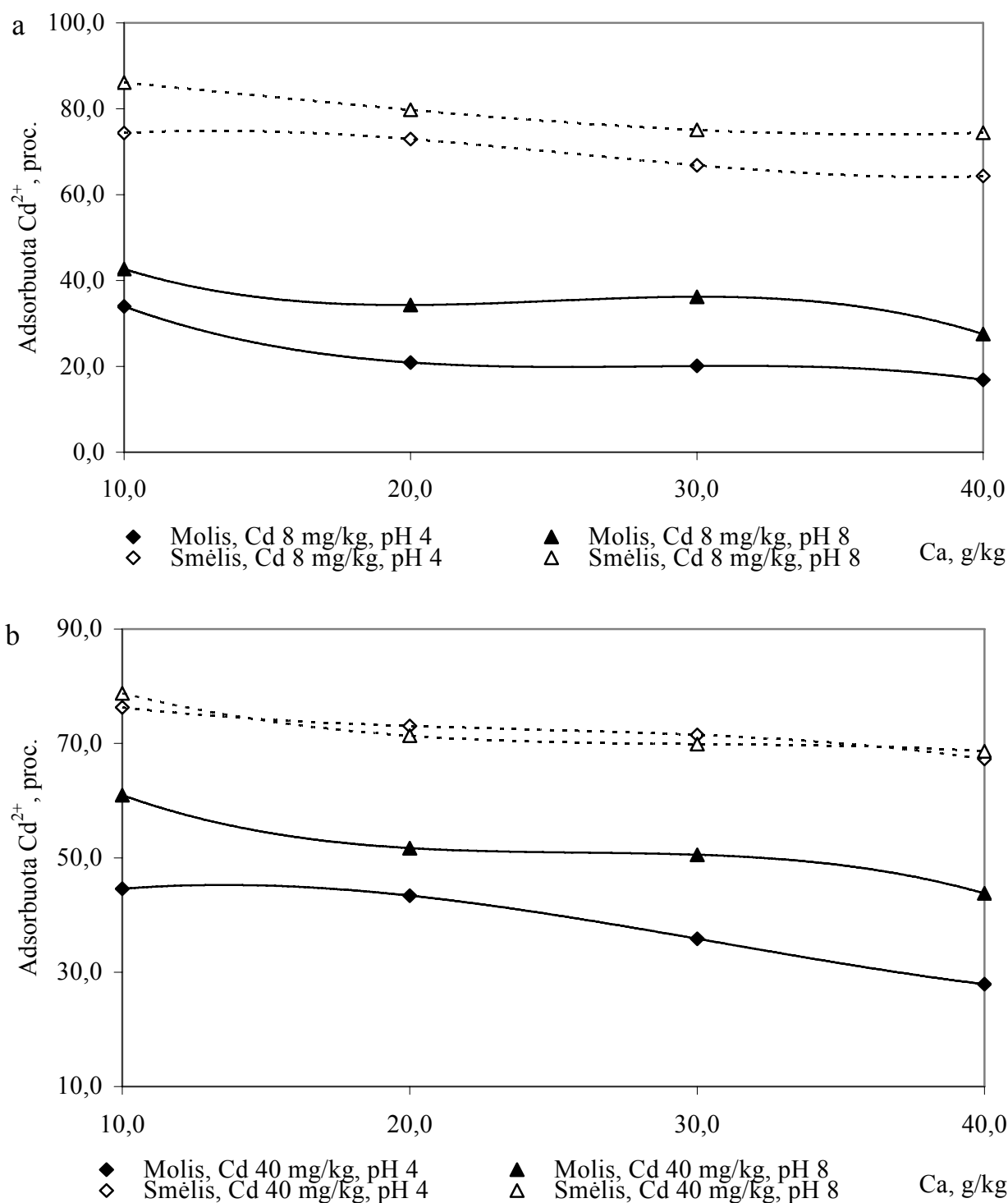
Cd jonų judrumas dirvožemyje priklauso nuo jų adsorbcijos-desorbcijos procesų pusiausvyros, kurią lemia daugelis veiksnių: dirvožemio granulimetrinė sudėtis, pH, dirvožemio tirpalo ir dirvožemio sorbuojamojo komplekso sudėtis, kt. (žr. literatūros apžvalgą). Cd^{2+} judrumas priklauso ir nuo jų sąveikos su įvairiais katijonais, taip pat ir Ca^{2+} , kuris dirvožemyje yra vienas svarbiausių elementų ir sudaro didžiąją dirvožemio sorbuotų bazių dalį. Šio darbo tikslas buvo ištirti Ca ir Cd jonų sąveikos ypatumus skirtingos granulimetrinės sudėties dirvožemiuose, modeliuojant jų koncentracijas bei terpės pH.

6.1. Ca ir Cd jonų sąveikos priklausomybė nuo dirvožemio granulimetrinės sudėties

Judriųjų Cd jonų susidarymo tyrimams modelinėse dirvožemio- $\text{Cd}(\text{NO})_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sistemose buvo parinkti du skirtingos granulimetrinės sudėties dirvožemiai. Didžiąją smėlio dirvožemio (*Orthieutric Fluvisol*) dalį (91,0 %) sudarė smėlio dalelės (2,0 – 0,05 mm), kurios, kaip teigiama, sorbuoja mažiau sunkiųjų metalų nei dirvožemio smulkiosios frakcijos (dulkių ir molio) dalelės (*Motuzas ir kt., 2000*). Molio dirvožemyje (*Calcaric-Endohypogleyic Luvisol*) smėlio dalelės sudarė mažesnę dalį (40,9 %) dalį nei smėlio dirvožemyje, tačiau jame buvo daugiau molio (32,2 %) ir dulkių (26,6 %) frakcijos dalelių.

Organinės medžiagos masės dalis abiejų tipų dirvožemiuose buvo beveik vienoda (2,01 ir 2,14 %), todėl organinės medžiagos įtaka Cd jonų adsorbcijos-desorbcijos abiejuose dirvožemiuose turėtų būti panaši. Dirvožemio pH buvo silpnai rūgštinis. Aktyvusis rūgštingumas pH (H_2O) buvo 6,51 ir 6,19. Mainų rūgštingumas, kaip ir nurodoma literatūroje, buvo apie 0,5 vieneto didesnis, nes K ar Ca katijonai pakeičia ne tik H^+ , bet ir kitus katijonus (*Methods, 1996; Motuzas, 1996*). Literatūroje teigiama, kad katijonų mainų talpa (CEC) yra nespecifinės (katijonų mainų) adsorbcijos matas. Jis parodo kiek katijonų dirvožemyje gali dalyvauti mainų sorbcijoje (*Sabienė, 2004*). Molio dirvožemyje šis rodiklis buvo 28,26 mekv/100g sausos medžiagos, o smėlio - 16,33 mekv/100g sausos medžiagos. Sorbuotų bazių suma (SBS) parodo Ca, Mg ir kitų dirvožemio sorbuojamojo komplekso (DSK) sorbuotų katijonų koncentraciją. Molio dirvožemyje buvo didesnė SBS nei smėlio ir todėl jame, reikia manyti, buvo daugiau Ca ir kitų jonų, kurie galėjo išstumti kadmį iš dirvožemio sorbuojamojo komplekso.

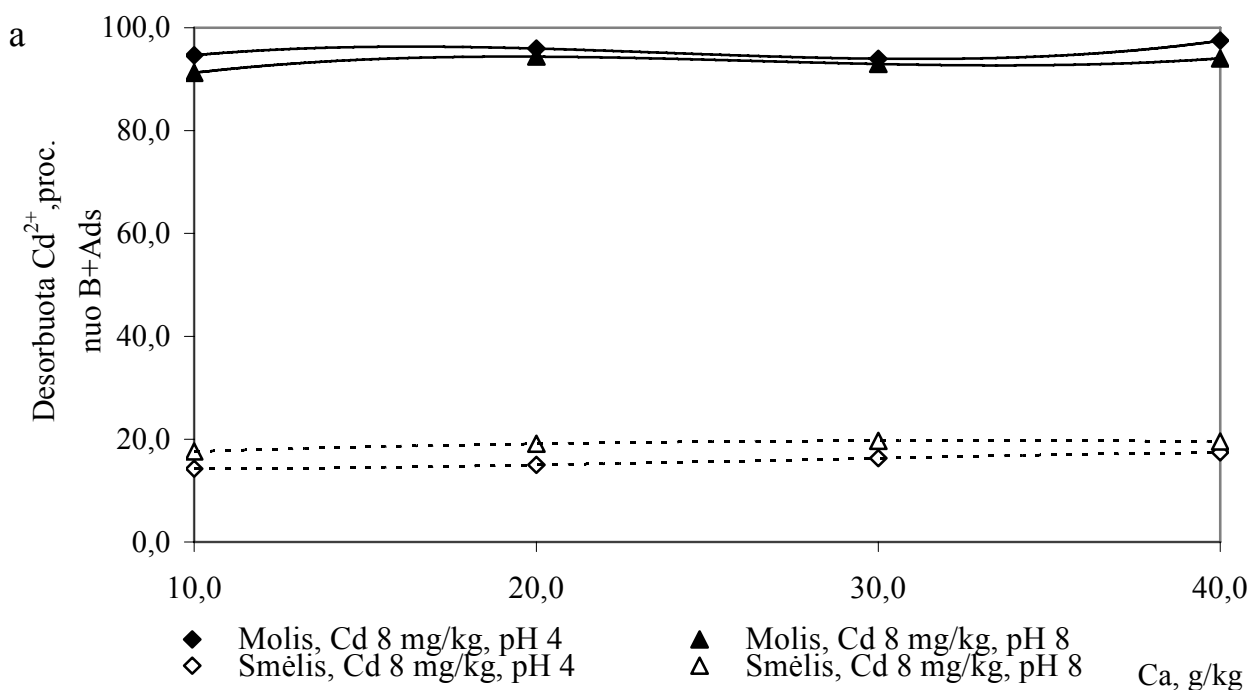
Cd jonų adsorbcijos tyrimo rezultatai parodė, kad molio dirvožemis adsorbavo iki 60,9 % sistemoje buvusių Cd jonų, t.y. apie 25 % mažiau Cd jonų nei smėlio dirvožemis (13 pav. a, b).

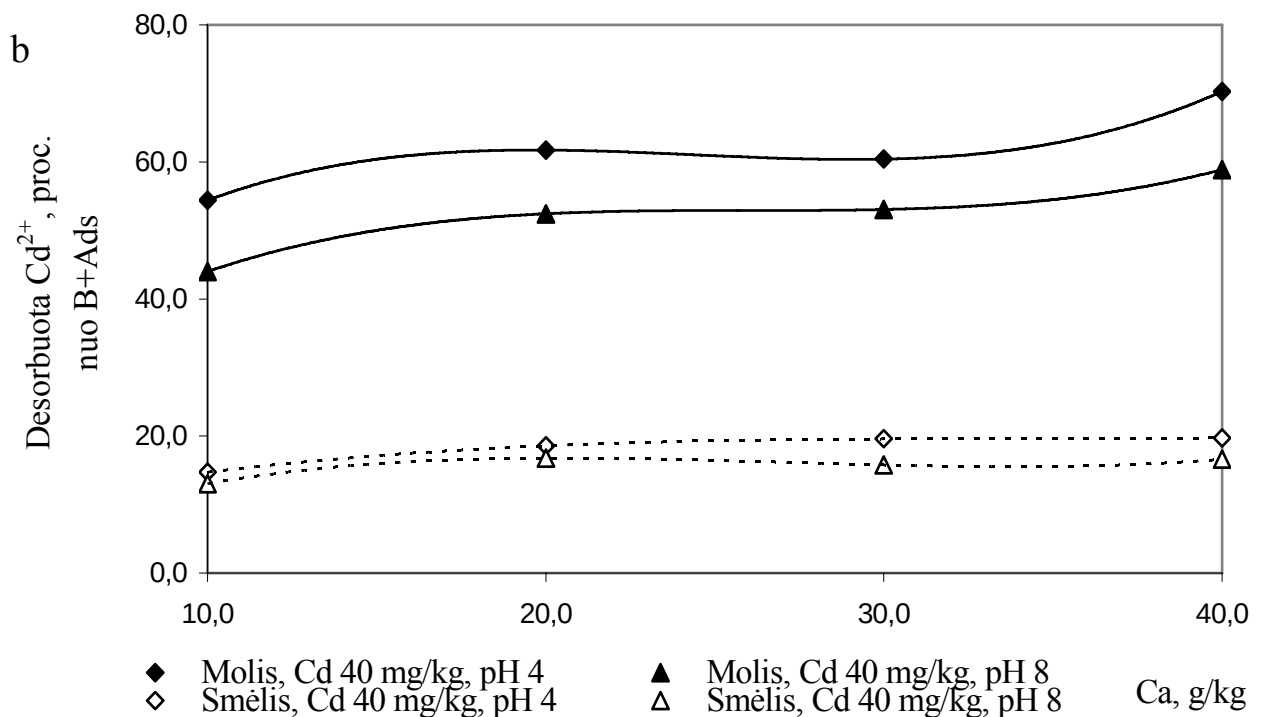


13 pav. Adsorbuotų Cd jonų masės dalis (%) smėlio ir molio dirvožemyje, kuriame buvo įdėta 8 mg/kg (a) ir 40 mg/kg (b) Cd^{2+} , o pH buvo 4 ir 8.

Desorbcijos tyrimo metu iš molio dirvožemio į tirpalą perėjo iki 97,5 proc. Cd jonų, t.y. beveik 4 kartus daugiau nei iš smėlio dirvožemio (14 pav. a, b). Taigi, molio dirvožemyje Ca jonų poveikyje Cd jonai buvo judresni nei smėlio dirvožemyje. Tai galėjo apspręsti mažesnė smėlio dirvožemio katijonų mainų talpa (CEC), kuri parodo mainų sorbcijoje galinčių dalyvauti katijonų kiekį (Alloway, 1995). Žinoma, kad Ca jonai yra aktyvesni ir mainų sorbcijos metu dirvožemio sorbuojamajame komplekse pakeičia Cd jonus (Sposito, 1989, žr. literatūros apžvalgą). Todėl, esant didesnei katijonų mainų talpai Ca^{2+} išstums daugiau kadmio jonų iš dirvožemio sorbuojamojo komplekso į dirvožemio tirpalą.

Pagal anksčiau atliktų tyrimų rezultatus, iš to paties molio dirvožemio natūraliomis sąlygomis (nepakeitus Cd jonų ir Ca jonų koncentracijų) su 0,05M $\text{NH}_4\text{-EDTA}$ (pH 7) desorbuota apie 50 proc. (pH 4) ir 40 proc. (pH 8) Cd^{2+} , o iš smėlio dirvožemio, atitinkamai, 45 ir 40 proc Cd^{2+} (Sabienė, 2003). Taigi, iš modeliinių molio dirvožemio- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sistemų desorbuota daugiau kadmio jonų, ypač rūgštinėje terpėje, o iš tokių pačių smėlio dirvožemio-Cd ir Ca nitratų tirpalų sistemų – mažiau kadmio jonų nei iš natūralių dirvožemių. Literatūroje dažniausiai randami duomenys, kad sunkiųjų metalų judrumas dirvožemyje dėl antropogeninės taršos jų neorganinėmis druskomis padidėja (Martínes and Motto, 2000; Sun et al., 2001; Kadūnas ir Radzevičius, 2001).





14 pav. Iš smėlio ir molio dirvožemio desorbuotų Cd jonų masės dalis (proc. nuo bendros ir adsorbuotų Cd jonų koncentracijos), kuriame buvo įdėta 8 mg/kg (a) ir 40 mg/kg (b) Cd^{2+} , o pH 4 ir 8.

(B+Ads – bendra ir adsorbuotų kadmio jonų koncentracija)

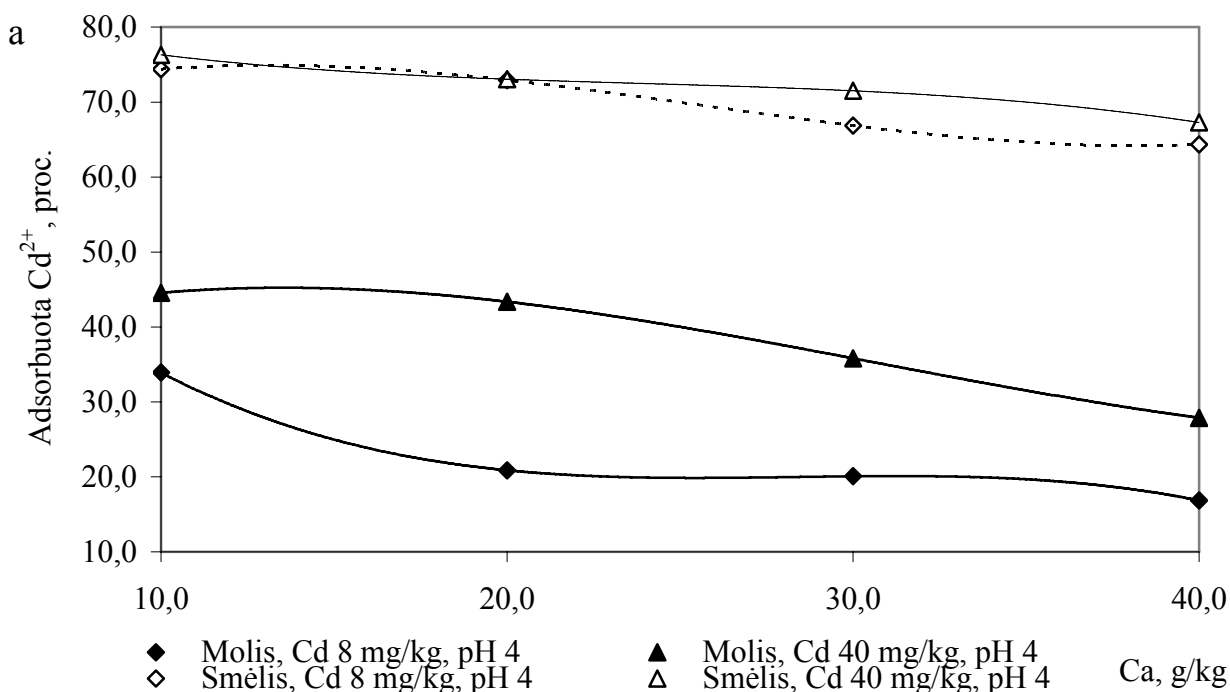
Kadangi iš neorganinėmis Cd ir Ca druskomis užteršto smėlio dirvožemio buvo desorbuota mažiau Cd jonų nei iš natūralaus, galima manyti, kad modelinėje sistemoje vyko ne tik katijonų mainų sorbcijos procesai, bet ir kiti sorbcijos procesai (chemisorbcija, netirpių junginių susidarymas), susidarant patvaresniems ryšiams tarp jonų.

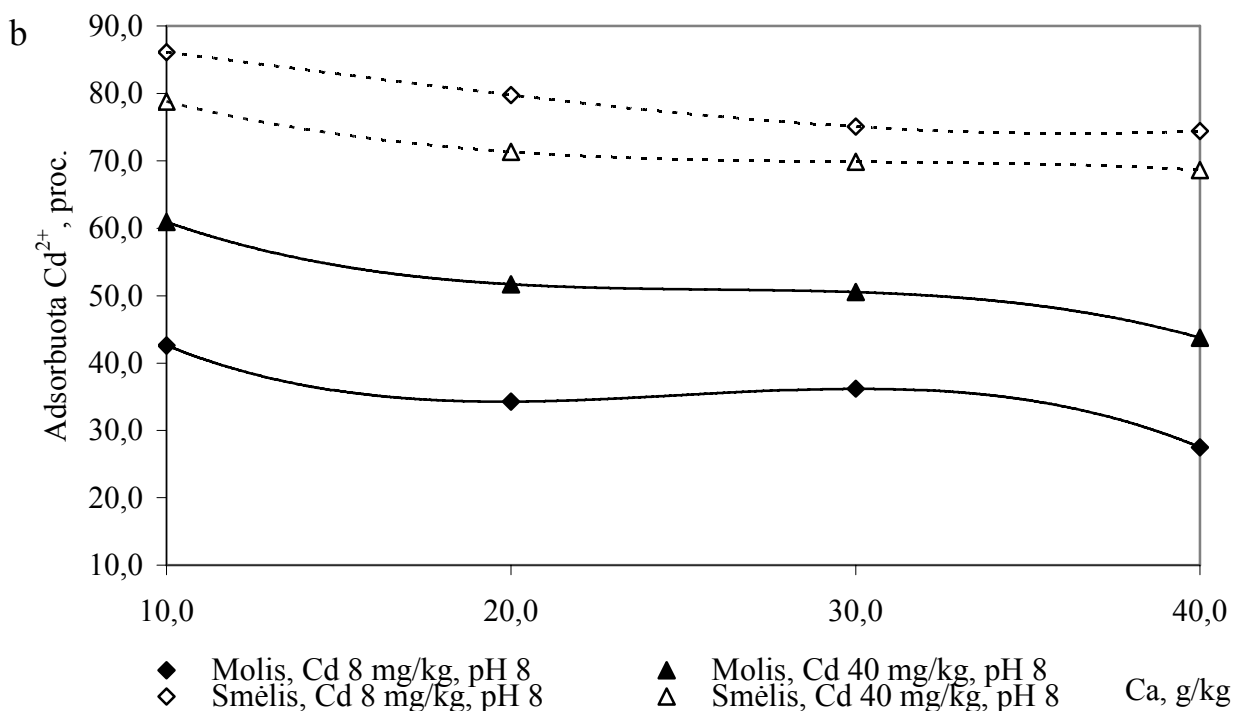
6.2. Ca ir Cd jonų sąveikos priklausomybė nuo jų koncentracijų dirvožemyje

Molio dirvožemio- $\text{Cd}(\text{NO})_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sistemoje esant mažesniai užterštumui Cd^{2+} (8 mg/kg) buvo adsorbuota mažiau Cd jonų. Padidėjus dirvožemio užterštumui Cd jonais iki 40 mg/kg, jų adsorbcija molio dirvožemyje padidėjo iki 11 % (pH 4) ir iki 17 % (pH 8) (15 pav. a, b). Kituose darbuose taip pat nustatyta, kad didėjant sistemoje kadmio koncentracijai jo adsorbcija didėja (Sabienė, 2004). Šarminėje terpėje (pH 8) smėlio dirvožemio- $\text{Cd}(\text{NO})_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sistemoje padidinus Cd^{2+} koncentraciją nuo 8 iki 40 mg/kg, Cd jonų adsorbcija sumažėjo (15 pav. b). Tai galima paaiškinti mažesne smėlio dirvožemio katijonų mainų talpa nei

molio dirvožemio. Tačiau, rūgštinėje terpėje (pH 4) smėlio dirvožemis adsorbavo beveik vienodai kadmio jonų nepriklausomai nuo dirvožemio užterštumo (15 pav., a). Didėjanti Ca jonų koncentracija (nuo 20 iki 40 mg/kg) labiau sumažino kadmio jonų adsorbciją smėlio dirvožemio sistemoje esant mažesnei Cd jonų koncentracijai (8 mg/kg). Padidinus sistemoje Cd jonų koncentraciją iki 40 mg/kg, Ca jonų įtaka Cd jonų adsorbcijai sumažėjo. Taigi, galima teigti, kad Ca ir Cd jonų sąveiką šiuo atveju lėmė katijonų mainų adsorbcijos procesas ir šių jonų konkurencija dėl aktyviųjų vietų dirvožemio sorbuojamame komplekse.

Cd jonų desorbcija iš molio dirvožemio ir Ca bei Cd nitratų tirpalų modelinės sistemos sudarė apie 90 proc., t.y. didžioji adsorbuotų jonų dalis perėjo į tirpalą, kai į sistemą buvo įvesta 8 mg/kg Cd jonų. Padidinus Cd jonų koncentraciją sistemoje iki 40 mg/kg, jų desorbcija iš molio dirvožemio sumažėjo iki 54,4 proc. rūgštinėje terpėje ir iki 44 proc. šarminėje terpėje (16 pav. a, b). Literatūroje teigiama, kad kadmio katijonai dalyvauja skirtinguose sorbcijos procesuose, priklausomai nuo jų koncentracijos sistemoje: esant sistemoje 0-25 mg/kg Cd^{2+} stipri jo sorbcijos dirvožemyje koreliacija su organinės medžiagos masės dalimi ir terpės pH; kai Cd^{2+} koncentracija yra apie 10 mg/kg – su dirvožemio struktūra ir DSK chemine prigimtimi; kai Cd^{2+} dirvožemyje yra apie 100 mg/kg, didžiausią įtaką sorbcijos procesams turi pH, mainų Ca jonai ir katijonų mainų talpa (Christensen, 1989). Taigi, esant skirtingam dirvožemio užterštumo Cd jonias lygiui,



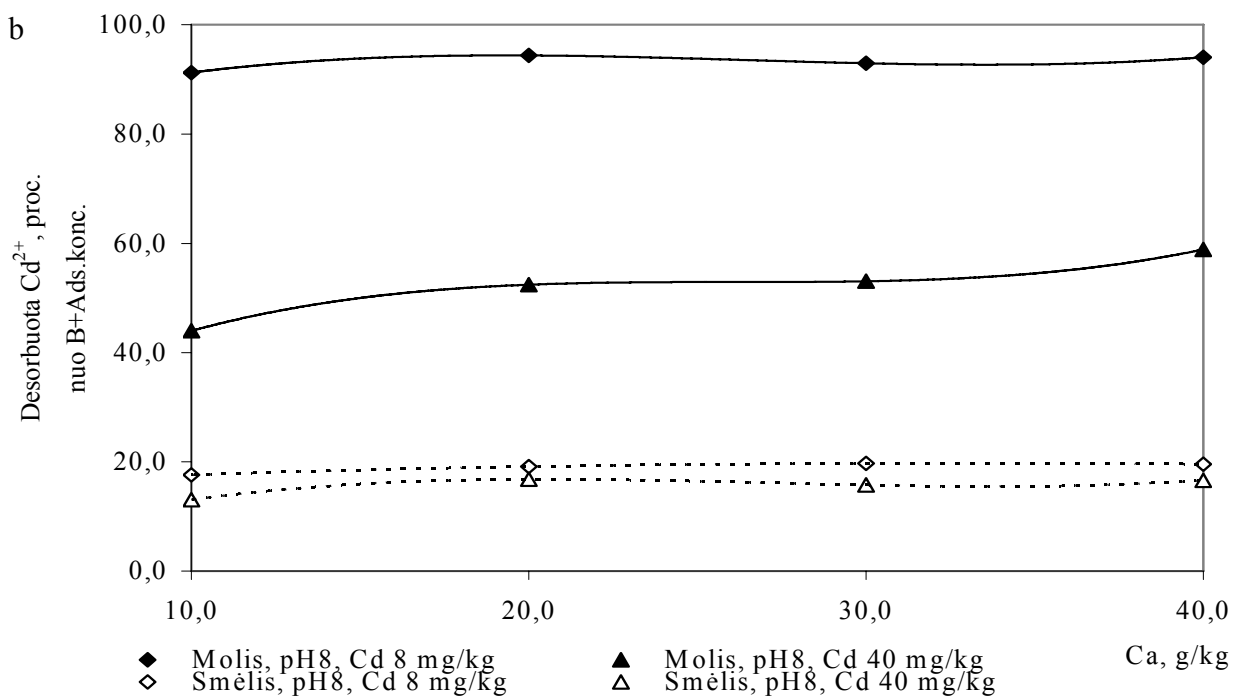
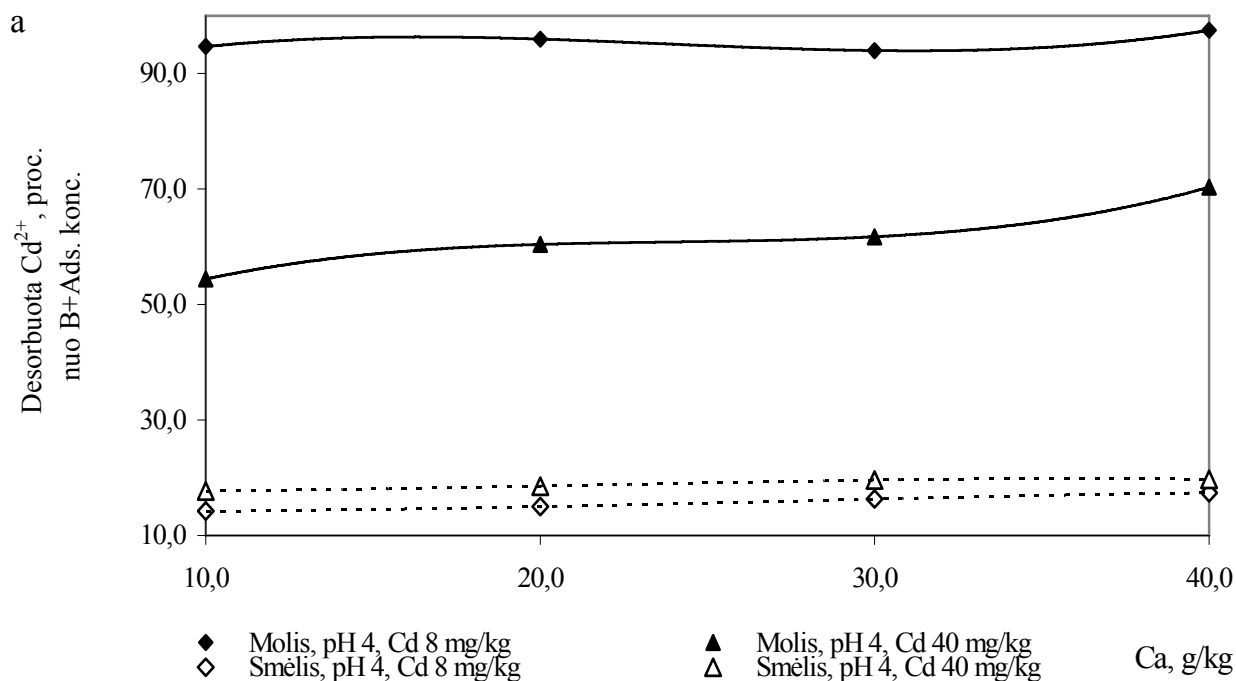


15 pav. Adsorbuotų Cd jonų masės dalis (%) smėlio ir molio dirvožemyje, kuriame buvo įdėta 8 ir 40 mg/kg Cd^{2+} , o pH 4 (a) ir pH 8 (b).

veikia skirtingi Cd adsorbcijos-desorbcijos jame procesai. Todėl ir mūsų atliktame tyrime Cd jonų desorbcija iš skirtingai užteršto molio dirvožemio buvo skirtinga.

Cd jonų desorbcija iš smėlio dirvožemio priklausomai nuo jo užterštumo Cd jonais masto kito nežymiai, tik keliais procentais. Cd jonų desorbcijos iš smėlio dirvožemio priklausomybė nuo jo užterštumo masto daugiau lėmė terpės pH. Esant didesniai smėlio dirvožemio užterštumui Cd jonais (40 mg/kg) rūgštinėje terpėje iš jo desorbuota 3-4 proc. daugiau Cd jonų nei esant mažesniai dirvožemio užterštumui Cd jonais (8 mg/kg). Šarminėje terpėje, atvirkščiai, 2-3 proc. daugiau Cd jonų desorbuota esant mažesniai smėlio dirvožemio užterštumui Cd jonais (8 mg/kg).

Kalcis yra vienas iš gausiausių elementų dirvožemyje ir sudaro didžiąją sorbuotų bazių dalį. Kadmio ir kalcio jonų sąveikai tirti, priklausomai nuo jų koncentracijos, modelinėse dirvožemio- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sistemose buvo pasirinktos tokios koncentracijos: 10, 20, 30 ir 40 g/kg Ca^{2+} bei 8 ir 40 mg/kg Cd^{2+} . Cd jonų adsorbcijos tyrimai parodė, kad kalcio jonų priedas (40 g/kg) molio dirvožemyje sumažino kadmio jonų adsorbciją tiek rūgštinėje (pH 4), tiek šarminėje (pH 8) terpėje vienodai - apie 16 %, o smėlio dirvožemyje - 11 % esant mažesnėms (8 mg/kg) Cd^{2+} koncentracijoms (15 pav. a). Padidinus sistemoje Cd^{2+} koncentracijas iki 40 mg/kg



16 pav. Iš smėlio ir molio dirvožemio desorbuotų Cd jonų masės dalis (proc. nuo bendros ir adsorbuotų Cd jonų koncentracijos), kuriame buvo įdėta 8 ir 40 mg/kg Cd^{2+} , o pH 4 (a) ir pH 8 (b).

(B+Ads – bendra ir adsorbuotų kadmio jonų koncentracija)

Ca jonų poveikyje Cd^{2+} adsorbcija molio dirvožemyje sumažėjo apie 17 %, o smėlio dirvožemyje - apie 9 % (15 pav. b). Taigi, didėjant kalcio jonų koncentracijai dirvožemyje sumažėjo kadmio jonų adsorbcija, t.y. daugiau jų liko dirvožemio tirpale. To reiškinių priežastis - kalcio ir kadmio konkurencija dirvožemyje dėl sorbcijos vietų. Kadangi, pagal sunkiųjų metalų jonų polinkio adsorbuotis ant dirvožemio paviršiaus aktyviųjų centrų eilę kalcio jonai yra linkę aktyviau sorbuotis už kadmį, tai jie kadmio jonus išstumia iš dirvožemio kietosios fazės į tirpalą. Kituose mokslininkų atliktuose darbuose taip pat nustatyta, kad kalcio jonai mažina kadmio jonų adsorbciją dirvožemyje (*Christensen, 1989; Brazauskienė, 1999*).

Modelinėje molio dirvožemio- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sistemoje atlikti Cd jonų desorbcijos tyrimai parodė, kad didėjant Ca jonų koncentracijai sistemoje, Cd jonų desorbcija didėjo nežymiai, kai dirvožemio užterštumas Cd^{2+} buvo mažesnis. Kai sistemoje buvo 8 mg/kg Cd^{2+} didėjant Ca^{2+} koncentracijai nuo 10 iki 40 g/kg Cd jonų desorbcija padidėjo 3 % nepriklausomai nuo pH. Padidinus dirvožemio užterštumą Cd^{2+} iki 40 mg/kg ir didėjant Ca jonų koncentracijai iki 40 g/kg, Cd^{2+} desorbcija padidėjo 16 % tiek rūgštinėje, tiek šarminėje terpėje. Galime daryti išvadą, kad didėjanti Ca jonų koncentracija molio dirvožemio modelinėje sistemoje turi didesnę įtaką Cd jonų desorbcijai, t.y. ją didina, kai yra didesnis dirvožemio užterštumas Cd^{2+} (16 pav. b). Smėlio dirvožemio modelinėje sistemoje buvo nustatyta, kad didėjant Ca^{2+} koncentracijai sistemoje, Cd jonų desorbcija padidėjo apie 3 %, visais atvejais, nepriklausomai nuo sistemos pH ir Cd^{2+} koncentracijos (16 pav., a, b).

Taigi, galime daryti išvadą, kad didėjant Ca jonų koncentracijai Cd jonų adsorbcija mažėja, o desorbcija padidėja, t.y. į judriąją būseną pereina didesnė kadmio jonų dalis ir jų judrumas padidėja.

6.3. Ca ir Cd jonų sąveikos priklausomybė nuo dirvožemio pH

Modelinėse dirvožemių- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sistemose tiriant Ca ir Cd jonų sąveikos priklausomybę nuo dirvožemio pH buvo nustatyta, kad rūgštinei (pH 4) dirvožemio terpei pasikeitus į šarminę (pH 8), Cd jonų adsorbcija padidėja, t.y. dirvožemyje lieka mažiau judriųjų kadmio jonų ir sumažėja jų galimybė patekti į augalus. Tai atitinka ir literatūroje nurodomus teiginius, kad kadmio jonų sorbuojasi daugiau didėjant tirpalo pH reikšmei (*Bartaševičienė, 1996*). Esant 8 ir 40 mg/kg Cd^{2+} , molio dirvožemyje Cd jonų adsorbcija buvo didesnė apie 15 % šarminėje terpėje (pH 8) nei rūgštinėje terpėje (pH 4) nepriklausomai nuo Ca jonų koncentracijos

sistemoje. Cd jonų adsorbcija smėlio dirvožemyje esant šarminei terpei (pH 8) buvo didesnė apie 10 % tik esant mažesnei Cd jonų koncentracijai sistemoje (8 mg/kg), o jai padidėjus iki 40 mg/kg, Cd jonų adsorbcijai dirvožemio terpės pH turėjo nežymią įtaką (15 pav., a, b). Dirvožemio terpės pH įtaka Cd jonų adsorbcijai priklausė nuo dirvožemio užterštumo kadmiu, tačiau nepriklausė nuo įdėtos Ca jonų koncentracijos.

Modelinėje molio dirvožemio- $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sistemoje atlikti Cd jonų desorbcijos tyrimai parodė, kad dirvožemio pH padidėjimas iki 8, esant mažesnėms Cd jonų koncentracijoms, turi nežymią įtaką Cd jonų desorbcijai (16 pav., a). Padidinus sistemoje Cd^{2+} jonų koncentraciją iki 40 mg/kg Cd^{2+} iš molio dirvožemio, šarminėje terpėje (pH 8) buvo desorbuota apie 10 % mažiau Cd^{2+} nei rūgštinėje (pH 4) terpėje (16 pav., b). Smėlio dirvožemio modelinėje sistemoje esant 8 mg/kg Cd^{2+} dirvožemio terpės pH padidėjimas iki 8, sumažino Cd jonų desorbciją apie 4 %, o esant didesniam užterštumui Cd jonais (40 mg/kg), pH pasikeitimo įtaka buvo nežymi. Dirvožemio terpės pH įtaka Cd jonų desorbcijai iš molio ir smėlio dirvožemio priklausė nuo dirvožemio užterštumo kadmiu, tačiau nepriklausė nuo įdėtos Ca jonų koncentracijos.

Taigi, galime teigti, kad mūsų atliktas eksperimentas parodė, kad dirvožemio terpės pH pasikeitimas iš rūgštinės į šarminę, Cd jonų adsorbciją didino iki 16 procentų, o desorbcijos procesams neturėjo didelės įtakos.

Kiti autoriai teigia, kad kalcio jonų pridėjimas į dirvožemį mažina judriųjų kadmio jonų koncentraciją, esant $\text{pH} < 6$, tačiau neturėjo įtakos, kai $\text{pH} > 7$. Taigi Ca^{2+} konkuruoja su Cd^{2+} dėl sorbcijos vietų dirvožemio sorbuojamame komplekse tik esant rūgštinei terpei (*Gunilla, 2002*). Mūsų atliktas tyrimas neparodė, kad esant $\text{pH} < 6$, Ca^{2+} didina Cd jonų adsorbciją, t.y. mažina judriųjų kadmio jonų koncentraciją.

7. IŠVADOS

1. Molio dirvožemyje Ca jonų poveikyje, adsorbcijos proceso metu liko 25 % daugiau judriųjų Cd jonų nei smėlio dirvožemyje, o desorbcijos metu jame susidarė 77 % daugiau Cd^{2+} dėl didesnės jo katijonų mainų talpos ir Ca jonų konkurencijos su Cd jonais dėl aktyviųjų centrų dirvožemio sorbuojamame komplekse.
2. Didėjant dirvožemio užterštumui Cd jonais nuo 8 iki 40 mg/kg, Cd^{2+} adsorbcija molio dirvožemyje padidėjo apie 17 %, o desorbcija - sumažėjo apie 47 % nepriklausomai nuo terpės pH. Tuo tarpu smėlio dirvožemyje Cd^{2+} adsorbcija ir desorbcija priklausė nuo terpės pH: šarminėje terpėje (pH 8) Cd jonų adsorbcija sumažėjo apie 7 %, o desorbcija - apie 3 %; rūgštinėje terpėje (pH 4) jų adsorbcija ir desorbcija padidėjo apie 3 %.
3. Padidinus dirvožemio terpės pH nuo 4 iki 8, Cd jonų adsorbcija padidėjo, nepaisant didėjančios Ca jonų koncentracijos molio dirvožemyje apie 15 %, o smėlio – apie 10 % tik esant mažesniai dirvožemio užterštumui (8 mg/kg Cd^{2+}). Cd jonų desorbcijos procesui pH įtaka buvo mažesnė: iš molio dirvožemio ji sumažėjo apie 10 % tik esant didesniam dirvožemio užterštumui (40 mg/kg Cd^{2+}), iš smėlio – apie 4 %.
4. Didėjanti Ca^{2+} koncentracija dirvožemyje nuo 10 iki 40 mg/kg sumažino Cd jonų adsorbciją 17 % molyje ir 11 % smėlyje, o desorbciją padidino: iš smėlio dirvožemio apie 2 %, o iš molio- apie 3 % esant sistemoje 8mg/kg Cd^{2+} ir apie 16 % esant 40mg/kg Cd^{2+} . Taigi, dėl didesnio Ca jonų aktyvumo konkuruojant su Cd^{2+} dėl aktyviųjų sorbcijos vietų dirvožemyje susidarė daugiau judriųjų Cd jonų, galinčių lengvai migruoti aplinkoje.
5. Didinant Ca^{2+} koncentraciją dirvožemyje susidaro daugiau judriųjų Cd jonų, galinčių patekti į augalus, todėl jų kalkinant, gipsinant ar tręšiant Ca turinčiomis mineralinėmis trąšomis, Cd jonų judrumas gali padidėti, nors Cd jonų adsorbcijos-desorbcijos dirvožemyje procesams įtakos turės ir kiti veiksniai, kaip pH didėjimas ar netirpių junginių susidarymas.

Literatūros sąrašas

1. **Alloway B.J.** Heavy metals in soils. New York, 1989.
2. **Bartaševičienė B, Vedegytė J, Paulauskas V.** Cheminių teršalų migracijų ekosistemose tyrimai. - Kaunas, 1996.
3. **Bartaševičienė B, Vedegytė J, Paulauskas V.** Cheminių teršalų migracijų ekosistemose tyrimai Kaunas, 1997.
4. **Brazauskienė D., Rutkauskienė G., Vedegytė J.** The physico-chemical studies of interaction between compounds of some heavy metals and phosphates in water solutions// Lithuanian conference „Chemistry '93“, V., 1993, 53-55.
5. **Brazauskienė M.D.** Agroekologija ir chemija. K, 2004.
6. **Brazauskienė M.D., Rutkauskienė G, Gražulevičienė V, Adomienė B.** Vario jonų sąveika su dirvožemio komponentais // Aplinkotyra – 99, tarptautinė konferencija. – K, 1999, 85-89.
7. **Brazauskienė M.D., Rutkauskienė G., Vedegytė J.** Kai kurių sunkiųjų metalų sąveikos su dirvožemio komponentais tyrimas// Neorganinė chemija ir technologija. K., 1994,156-158.
8. **Buivydaite V., Motuzas A.J., Vaičys M.** Naujoji Lietuvos dirvožemių klasifikacija. – Akademija, 2001.
9. **Busevas A., Jefimovas I.** Chemijos apibrėžimai. Sąvokos, terminai. K., 1981.
10. **Christensen T.H.** Cadmium Soil Sorption at Low Concentrations. Denmark, 1989.
11. **Čekanauskas V., Murauskas G.** Statistika ir jos taikymai. V., 2000.
12. **Elzinga A.J., Van Grinsven J.J.M., Swartjes F.A.** General purpose Freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils// European Journal of Soil Science, 50, 1999, 139-147.
13. **Garrabrants A.C., Kosson D.S.** Use of a chelating agent to determine the metal availability for leaching from soils and wastes/ Waste Managment, 20, 2000, 278-325.
14. **Gunilla J.** Cadmium in arable crops. The influence of soil factors of liming. Doctoral thesis. Uppsala, 2002.
15. **Harmsen K.** Behaviour of heavy metals in soils. Wageningen, 1997.
16. **Heinrich D., Hergt M.** Ekologijos atlasas.- Vilnius, 2000.
17. **Impellitteri Ch.A., Lu Y., Saxe J.K., Allen H.E., Peijnenburg W.J.G.M.** Correlation of the partitioning of dissolved organic matter fractions with the desorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from 18 Dutch soils/ Env.Int., 28(5), 2002.

18. **ISO 10390:1994.** Soil quality – Determination of pH.
19. **ISO 10694:1995.** Soil quality – Determination of organic and total carbon after combustion (elementary analysis).
20. **Yaron B., Calvet R., Prost R.** Soil pollution: processes and dynamics. 1996.
21. **Kadūnas V., Radzevičius A.** Sunkiųjų metalų migracinės formos Panevėžio miesto įmonių technogeniškai užterštame grunte / Geologija, LMA, 2001, 3, 23-29.
22. **Kazragis A.** Magnis ir kalcis. V. „Technika“, 1992.
23. **Knašys V.** Dirvožemių kalkinimas. – V.: Mokslas, 1985. – 263.
24. **Kučinskas J., Pekarskas J. ir kt.** Agrochemija: mokomoji knyga. Kaunas, 1999.
25. **Lietuvos dirvožemiai** (sud. A. Liekis). V., 2001.
26. **Lietuvos higienos norma HN 60:2004** Pavojingų cheminių medžiagų didžiausia leistina koncentracija dirvožemyje. V.Ž., 2004, 41-1357.
27. **Martinez C.E., Motto H.L.** Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils / Environment Pollution., 107, 2000, 153-158.
28. **McGrath S.P., Loveland P.J.** The soil geochemical atlas of England and Wales. UK, 1992.
29. **Motuzas A.J.** Sunkiųjų metalų sorbcijos dirvožemyje fizikiniai – cheminiai reiškiniai, jų poveikis mikroorganizmų ir fermentų aktyvumo kaitai bei priemonių remediacijai paieška: kompleksinio mokslo tiriamojo darbo, atlikto pagal autorinę sutartį Nr.AK-070 tarpinė ataskaita, LŽŪU, 2002.
30. **Motuzas A.J.** Užterštumo sunkiaisiais metalais parametru nustatymas skirtingai tręšiamų sėjomaininių laukų dirvožemiuose ir jų molio frakcijoje: molslinio tiriamojo darbo 1996 m. tarpinė ataskaita. - Kaunas, 1996.
31. **Motuzas A.J., Buivydaite V., Danilevičius V., Šleinys R.** Dirvotyra: mokomoji knyga. V., 1996.
32. **Motuzas A.J., Vaisvalavičius R., Prosyčevs I.** Application of the new physical chemical methods in soil ecological investigations // Environmental Science and Pollution Research – International. – Ecomed publishers, Landsberg, 2002. – Special Issue 1, 55-59.
33. **Motuzas A.J.** Naujų fizikinių – cheminių metodų taikymas dirvožemio ekologiniuose tyrimuose. 2001.
34. **Pauliukevičius G.** Cheminių elementų keliai landšafte. V., 1986.
35. **Pauliukevičius G.** Kraštovaizdžio geochemija, paskaitų konspektas. – V., 1998.

36. **Plette A.** Cd and Zn interactions with Gram – positive soil bacterium: from variable charging behavior of the cell wall to bioavailability of heavy metals in soils. Wageningen, 1996.
37. **Rupšys P.** Statistikos pagrindai. K., Akademija, 1998.
38. **Sabienė N.** Sunkieji metalai ir jų migracija ekosistemose. Kaunas, 2000.
39. **Sabienė N.** Sunkiųjų metalų poveikio aplinkai priklausomybė nuo dirvožemio kokybės veiksnių. Daktaro disertacija. Kaunas, 2004.
40. **Sabienė N., Brazauskienė D.M.** Kadmio jonų adsorbcija ir desorbcija dirvožemyje/ Cheminė technologija Nr.3(29), 2003, 59-70.
41. **Sitonytė J.** Aplinkos chemija. Šiaulių un., 2003.
42. **Smorigaitė – Baderienė N.** Fizinė ir koloidų chemija. – Vilnius, 1970.
43. **Sposito G.** The chemistry of soils. New York, 1989.
44. **Stolt P.** Cadmium, a challenge for organisms. Sweden, 2002.
45. **Sumner M.E.** Handbook of Soil Science. 2000.
46. **Sun B., Zhao F.J., Lombi E., McGrath S.P.** Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA / Environment Pollution., 113, 2001, 111-120.
47. **Sunkieji metalai Lietuvos dirvožemiuose ir augaluose** (sud. J.Mažvila). Kaunas, 2001.
48. **Šleiny R., Rimšelis J.** Sunkiųjų metalų kiekis ir aktyvumas Rytų Lietuvos dirvožemiuose// Žemėtvarka ir Melioracija. – 1993. – Nr.1-2. – P. 64-70.
49. **Temminghoff E.J.M., Van der Zee S.E.A.T.M., De Haan F.A.M.** Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sandy soil at various pHs // European Journal of Soil Science, 46, 1995.
50. **The analysis of agricultural materials.** Manual of analytical methods used by the agricultural development and advisory service. London, 1986.
51. **Troeh F.R., Thompson L.M.** Soils and Soil Fertility. New York, 1993.
52. **UN/ECE ICP on Integrated Monitoring. Manual.** August, 1998.
53. **Žemės kadastras** (Sudarė J. Juodis, J. Pakutinskas). – V.: Mokslas, 1989.
54. **Инцендия Я.** Применение комплексов в аналитической химии М., 1979.
55. **Практикум по почвоведению** /ред. И.С. Кауричев, М., 1980.

Priedai