VYTAUTO DIDŽIOJO UNIVERSITETAS
GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS
APLINKOTYROS KATEDRA

Paulius Butkauskas

Geocheminių rodiklių kaita ir technogeninis poveikis Vilsos upelio dugno nuosėdose bei vandenyje

Magistro baigiamasis darbas

Industrinės ekologijos studijų programa, valstybinis kodas: 6211FX001
Technologijų mokslų studijų kryptis

Vadovas lekt. dr. Jonas Šečkus

Kaunas 2021

TURINYS

SANTRAUKA....3
SUMMARY....4
ĮVADAS....5
TYRIMŲ TIKSLAS, UŽDAVINIAI, OBJEKTAS....6
LITERATŪROS ANALIZĖ....7
1.1 Sunkiųjų metalų bendrosios charakteristikos....8
1.2 Sunkiųjų metalų šaltiniai upių nuosėdose....9
1.3 Sunkiųjų metalų paplitimas upių nuosėdose ir jų poveikis gyviems organizmams....12
1.4 Bendroji cheminė vandens sudėtis....15
1.5 Sunkiųjų metalų migracijos procesai paviršiniame grunte....18
1.6 Sunkiųjų metalų pasiskirstymas skirtingos granuliometrinės sudeties gruntuose....19
2. DARBO OBJEKTAS IR METODIKA....23
2.1 Tyrimo objektas....23
2.2 Tiriamos teritorijos geologija....25
2.3 Tyrimo metoda....26
3. REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ....30
3.1 Sunkiųjų metalų koncentracijų palyginimas Vilsos ir Neries upių nuosėdose....30
3.2 Vilsos bendrosios cheminės vandens sudeties palyginimas....36
4. DISKUSIJA....38
IŠVADOS....42
LITERATŪRA....43

SANTRAUKA

Upių nuosedose esančių sunkiųjų metalų ir Vilsos upelio vandens tyrimas atliktas paėmus 6 ėminius (4 iš Vilsos ir 2 iš Neries). Tirta 6 SM koncentracijos upių nuosėdose (Pb, Cd, Zn ,Cu, Cr, Hg) ir vandens bendroji cheminė sudėtis, lyginama jų kiekiai ir pasiskirstymas skirtingose vietose, bei tiriamas technogeninis poveikis upėms.

Tyrimo metu nustatyta, kad nei viena sunkiųjų metalų ir kitų cheminių elementų koncentracija neviršijo didžiausios leistinos koncentracijos. Nustatyta, kad šalia esantys technogeniniai šaltiniai daro minimalią įtaką teršalų koncentracijoms, kad teršalai neišplaunami ir nevyksta žymi infiltracija. Arčiausiai DLK ribos aptikta kadmio koncentracija buvo Neries Nr. 2 ėminyje (0,34 ±0,14 mg/kg), tačiau tai yra daugiau nei 4 kartus mažiau nei DLK – 1,5 mg/kg. Nitratų didžiausia koncentracija aptikta Nr.4 Vilsos ėminyje (3 mg/l), o tai yra daugiau nei 15 kartų mažesnė koncentracija už DLK – 50mg/l. Remiantis gautais rezultatais galima daryti išvadą, kad Vilsos paviršiniai gruntai ir vanduo yra švarūs ir neužteršti.

Kai kuriuose ėminiuose gauta didesnė SM ar kai kurių cheminių elementų koncentracija gali būti paaiškinama dėl šalia esančių technogenių šaltinių tokių kaip – automagistralė, gyvenamieji ar kitos paskirties pastatai, dirbami žemės ūkio laukai.

Raktažodžiai: upių nuosėdos, sunkieji metalai (SM), ėminiai, vandens bendroji cheminė sudėtis, technogeniniai šaltiniai, didžiausia leistina koncentracija (DLK), paviršiniai gruntai.

SUMMARY

The study of heavy metals in river sediments and water of Vilsa stream was performed by taking 6 samples (4 from Vilsa and 2 from Neris). The concentrations of 6 heavy metals in river sediments (Pb, Cd, Zn, Cu, Cr, Hg) and the total chemical composition of water were studied, their amounts and distribution in different places were compared, and the technogenic effect on rivers was investigated.

The study found that none of the concentrations of heavy metals and other chemical elements exceeded the maximum allowable concentration. Nearby technogenic sources have been found to have a minimal effect on pollutant concentrations, that pollutants are not leached and significant infiltration does not occur. The concentration of cadmium closest to the MAC was Neris sample no. 2 (0.34 ± 0.14 mg / kg), but this was more than 4 times lower than the MAC of 1.5 mg / kg. The highest concentration of nitrates was found in No.4 in the sample of Vilsa (3 mg / l), which is more than 15 times lower than the MAC - 50 mg / l. Based on the obtained results, it can be concluded that the surface soils and water of Vilsa are clean and uncontaminated.

The higher concentration of heavy metals or some chemical elements obtained in samples can be explained by the presence of nearby technogenic sources such as - highway, residential or other buildings, agricultural fields.

Keywords: river sediments, heavy metals, samples, the total chemical composition of water, technogenic sources, maximum allowable concentration (MAC), surface primers.

ĮVADAS

Šiuo metu aktuali aplinkosaugos problema – aplinkos tarša. Plečiantis pramonei, energetikai, transportui ir kitoms ūkio šakoms, didėja šios žmogaus veiklos poveikis aplinkai. Dėl antropogeninės veiklos poveikio, gamtoje susiformuoja cheminių elementų disbalansas. Vykstant natūraliems gamtiniams procesams yra būdinga cheminių elementų foninių kiekų darna, tačiau neatsakingas vartojimas ir taršios technologijos šią pusiausvyrą sutrikdė.

Viena iš svarbiausių aplinkos dalių yra gruntas. Gruntas – tai įvairios litologinės sudėties žemės sluoksniai, kurie vienas nuo kito skiriasi savo fizinėmis, mechaninėmis, cheminėmis ir kitokiomis savybėmis. Gruntu paprastai vadinamas uolienų sluoksnis, esantis po dirvožemiu. Gruntų savybes ir jų panaudojimą tiria gruntotyra – inžinerinės geologijos dalis. Paviršinio grunto sudėtinį pagrindą sudaro 4 dalys: neorganinės medžiagos, organinės medžiagos, oras bei vanduo. Šių sudėtinių dalių savybės priklausomai nuo paviršinio grunto gylio, aplinkos sąlygų gana stipriai skiriasi.

Pavirišinio grunto taršos šaltiniai – pramonė, energetika, transportas, žemės ūkio bei gyventojų ūkinė veikla. Pasklidosios dirvožemio taršos šaltiniai yra žemės ūkio veikla ir rūgštieji lietūs. Tarša taip pat priklauso nuo pramonės įmonių teršalų valymo sistemų patikimumo, vyraujančios vėjo krypties teritorijoje ir kt. Paviršinio grunto tarša, skirtingai nei oro ir vandens, gali būti ilgą laiką nepastebėta. Dėl paviršinio grunto buferinių ypatumų, jo savybių ar sudėties pokyčiai gali pasireikšti ne iš karto.

Sunkieji metalai: Pb, Cd, Zn ,Cu, Cr, Hg į dirvožemį patenka dėl žmonių ūkinės veiklos, dūlant uolienoms, taip pat iš atmosferos vykstant natūraliems biosferos reiškiniams.

Paviršinio grunto taršos sunkiaisiais metalais reikia vengti, nes jų perteklius gali sukelti ne tik endeminius susirgimus, susijusius su konkrečiu elementu, bet ir veikti biologinių organizmų augimo ir vystymosi sutrikimus, pažeisti reproduktyviąsias funkcijas, silpninti imunitetą. Sunkieji metalai dažnai turi mutageninį bei kancerogeninį poveikį. Jų perteklius nepalankus visai gyvybei, o ilgalaikio poveikio rezultatai sunkiai prognozuojami.

Sunkiųjų metalų migracijai ir kaupimuisi nemažos įtakos turi dirvožemių cheminės ir fizikinės savybės, kaip humuso kiekis, sorbciniai ypatumai, dirvožemio kilmė ir dirvožemio granuliometrinė sudėtis, o ypač jo smulkioji frakcija. Dažniausiai priesmėlio paviršiniuose gruntuose vyrauja kvarcas ir stambios grunto dalelės mažai turinčios sunkiųjų metalų, o moliuose

ir priemoliuose, kurių daugumos dalelių dydis mažesnis už 0,01 mm, yra įvairių mineralų. Juose sunkiųjų metalų būna daugiau.

DARBO TIKSLAS – nustatyti sunkiųju metalų koncentracijas Vilsos upelio ir Neries paviršiniuose gruntuose, įvertinti technogeninius šaltinius, jų poveikį upeliui ir įvertinti vandens kokybę atliekant bendrąją cheminę vandens analizę.

DARBO UŽDAVINIAI:

- Nustatyti upės dugno nuosėdų užterštumą pagrindiniais sunkiaisiais metalais: švinu (Pb), kadmiu (Cd), cinku (Zn), variu (Cu), gyvsidabriu (Hg), chromu (Cr).
- Ištirti upės vandens cheminių medžiagių kiekius: chlorido (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), hidrokarbonato ($HCO3^-$), nitratų (NO_2^-) (NO_3^-), katijonų: natrio (Na), magnio (Mg)
- Įvertinti upės gruntų užterštumo pavojingumą, įvertinti jų infiltracijos ir išsiplovimo galimybes.
- Nustatyti upės technogeninių elementų šaltinius, jų poveikį ir užterštumą sunkiaisiais metalais, bei cheminiais teršalais.

TYRIMŲ HIPOTEZĖ: Didesnės sunkiųjų metalų ir cheminių medžiagų koncentracijos bus aptikti šalia technogenių šaltinių, o mažesnės kur jų nėra.

TYRIMO OBJEKTAS – Vilsos upinės dugno nuosėdos ir vanduo.

1. LITERATŪROS ANALIZĖ

1.1 Sunkiųjų metalų bendrosios charakteristikos

Paviršinio grunto tarša – aktuali problema visame pasaulyje, iki šiol neturinti unikalaus sprendimo. Žinios apie sunkiųjų metalų taršos šaltinius bei išmetamų teršalų generavimo procesus yra vis dar ribotos ir neišsamios. Yra renkama informacija apie sunkiųjų metalų emisiją daugelyje Europos šalių, vykdomos tarptautinės konvencijos ir susitarimai, siekiant sumažinti šiuos teršalus paviršiniame grunte bei siekiama pateikti tvirtus mokslinius įrodymus naujiems susitarimams (Pacyna et al., 2007).

Viena iš landšafto gecheminės sudeties kitimo tendencijų yra nebūdingų natūraliai gamtinei aplinkai ir todėl pavojingų biotai cheminių elementų kiekio padidėjimas dirvožemyje ir vandens baseinų dugno nuosėdose, o kai kuriais atvejais – paviršiniame bei gruntiniame vandenyje. Didesni šių elementų kiekiai yra nebūdingi natūraliai gamtinei aplinkai ir todėl pavojingi biotai. Prie jų skiriama dauguma sunkiųjų metalų, kurių tankis didesnis nei 5 t/m^3. Gamtinės aplinkos geocheminiuose tyrimuose prie sunkiųjų metalų dažnai skiriami visi technogeniai mikroelementai. Pagal poveikį žmonių sveikatai ypač išsiskiria Hg, Cd, Pb, Zn, Cu, Cr. Sunkieji metalai gamtinėje aplinkoje nesuyra, keičiasi tik jų kiekis ir būvio forma. Migruodami jie dažnai patenka į maisto grandinę, akumuliuojasi gyvuose organizmuose (taip pat ir žmogaus organizme) ir daro daugialypį neigiamą poveikį (Kadūnas, 1998).

Chromas yra naudojamas dažų gamyboje ir metalų lydiniuose. Chromo priededama geležies gaminiuose ir tai suteikia jiems kietumo , o pridėjus į geležį 12% chromo , pagaminamas nerūdijantis plienas. Dirvožemiuose , kuriuose ph ≥5,6 , chromas iškrinta hidroksidų pavidalu. Esant stipriai šarminei reakcijai pH ≥ 8,0, šešiavalentis chromas pasidaro toksiškas. Chromas kancerogeninis elementas, jo mutageniškumas mažas. Jis kaupiasi žmogaus ir gyvulių organizmuose per maistą ir pašarus. Ilgalaikis poveikis sukelia širdies raumenų, inkstų ir kepenų distrofiją, egzemas, dermatitus, stiprus alergenas. Labiausiai pakenkia inkstams ir kepenims (Mažvila, 2001).

Kadmis priskiriamas pirmajai toksiškumo klasei. Augalų jautrumas kadmio poveikiui gali būti skirtingas: bulvės pažeidžiamos dirvožemyje esant 10 mg/kg Cd, o kviečiai – 100 - 300 mg/kg Cd. Atsparesni kadmio pertekliui augalai jo sukaupia iki 2 kartų daugiau negu jautresni. Nors augalai pakankamai atsparūs Cd toksiškam poveikiui, jis, patekęs į mitybos grandinę, turi savybę kauptis

gyvūnų ir žmogaus organizmuose, su fermentais sudaro kompleksinius junginius ir mažina O, P, Ca, Fe koncentracijas kraujyje, taip pat gali sukelti įvairius susirgimus (Alloway, 1995).

Sunkiųjų metalų mobilumas priklauso ir nuo metalo rūšies, pvz., kadmis paviršiniuose gruntuose yra daug labiau mobilesnis už varį, kuris tvirčiau surišamas humuso rūgščių. Į augalų audinius sunkieji metalai patenka aktyviosios pernašos arba difuzijos būdu (Seregin, Ivanov, 2001; Benavides et al., 2005).

Švinas yra vienas iš pavojingiausių sunkiųjų metalų. Jo smulkios dalelės nusėda ant augalų lapų. Taip trukdoma šviesai patekti į lapus, mažindamos fotosintezės intensyvumas. Dalelės gali užkimšti žioteles ir padidinti augalo jautrumą SO_2. Be to, nemaža švino dalis lietaus nuplaunama į paviršinius gruntus, iš jų patenka į augalą per šaknis, kuriose prasideda aktyvi bioakumuliacija. Švino poveikiui jautriausi dirvožemio grybeliai ir dirvožemio azotą akumuliuojančios bakterijos (Baltrėnas, Ščiupakas, 2007).

Gyvsidabris yra labai stabilus, todėl patekęs į paviršinius gruntus juose išlieka daugelį metų. Jis nuodingas bet kokiai gyvybės formai. Gyvsidabris intensyviai juda vandenyje, jį gerai pasisavina augalai ir rudieji dumbliai. Patekęs į augalus gyvsidabris slopina fermentų veiklą, ypač šarminę fosfatazę, oksidazę, katalazę ir ribonukleazę. Pažeidžia augalų fotosintezės procesą, sutrikdo maisto medžiagų (nitratų, fosfatų, amonio) pasisavinimą. Įvairių gyvsidabrio formų nuodingas poveikis skiriasi. Ypač kenksmingi gyvsidabrio organiniai junginiai (metil-, dimetil- ir trimetil- gyvsidabris). Gyvsidabrio garų poveikis fitotoksinis – stabdo augalų augimą, skatina jų senėjimo procesus (Baltrėnas, Ščiupakas, 2007).

Didelė cinko koncentracija paviršiniuose gruntuose gali slopinti augalų augimą ir jiems kenkti. Cinko fitotoksiškumo požymiai – augimo slopinimas, lapų viršūnių apmirimas, jaunų lapų garbanojimasis ir chlorozė. Lapų chlorozę galima paaiškinti tuo, kad cinkas slopina geležies patekimą į antžeminę augalo dalį, ypač į jaunus lapus. Cinkas keičia šaknų fiziologiją ir slopina šaknų tįstamąjį augimą (Rout, Das, 2003).

Augalai varį silpnai pasisavina. Padaugėjus jo kiekiui paviršiniuose gruntuose dvylika kartų, augaluose jo padaugėja tik du kartus. Gruntuose varis būna daugiausia katijono (Cu2+) pavidale, molio dalelių paviršiuje arba sudaro kompleksus su organinėmis medžiagomis. Varis gamtoje yra vienas iš judresnių elementų, ypač rūgščioje ir oksidacinėje terpėje. Šarminėje redukcinėje terpėje yra nejudrus. Geriausiai jį sorbuoja molio dalelės ir paviršiniuose gruntuose esančios huminės ir

fulvorūgštys. Esant dirvožemio pH 5,4 -6,1, varis iškrenta hidroksidų ir fosfatų pavidalu (Mažvila J., 2001; Allen V. et all, 2006).

Varis judriausias lengvos granuliometrinės sudėties gruntuose, o mažiausiai judrus humusinguose gruntuose. Rūgščiuose paviršiniuose gruntuose vario pasisavinimas ir tirpumas pagerėja, o mažai rūgščiuose, neutralios reakcijos ir šarmui – sumažėja (Pekarskas ir kt., 2004).

1.2 Sunkiųjų metalų šaltiniai upių nuosėdose

Vienas didžiausių teršėjų sunkiaisiais metalais Lietuvoje yra pramonė. Aplink stambius pramonės objektus, šilumines elektrines, bei katilines išmetamais teršalais buvo ir yra teršiamos didelės teritorijos, tačiau dabar tarša ženkliai sumažėjusi. Pasak 2001 metais atliktų tyrimų duomenis, didžiausias taršos indelis nustatytas tokių įmonių aplinkoje, kaip: naftos perdirbimo įmonė AB „Mažeikių nafta“, Kėdainių fosforo trąšų gamykla AB „Lifosa“, cemento gamykla AB „Akmenės cementas“, Jonavos trąšų gamykla AB „Achemija“, Lietuvos elektrinė Elektrėnuose ir kt. 2001 metais, prie gamyklos „Akmenės cementas“ aplinkinių plotų (iki 5-10 km atstumu) gruntuose buvo susikaupę daugiau švino, nikelio, cinko, kadmio ir kitų sunkiųjų metalų. Nuo gamyklos pietvakarių kryptimi nutolusiose už 5 km gruntuose cinko ir chromo buvo 1,5 karto daugiau, o kadmio, švino ir vario beveik 2 kartus daugiau negu gruntuose už 15 km. Analogiški duomenys ir prie „Mažeikių naftos“ gamyklos. Nikelio, švino, chromo, cinko dirvožemyje daugiau rasta 5-10 km astumu, bei prie pat gamyklos. Vakarų kryptimi, 5 km nuo gamyklos esančiuose gruntuose nikelio, vario, chromo ir cinko aptikta 1,5 karto daugiau negu už 15 km (Adomaitis ir kt., 2001).

Upės, tekančios per pramoninius miestus (Kėdainius, Šiaulius, Panevėžį) yra labiau užterštos sunkiaisiais metalais. Akivaizdu ir tai, kad upių nuosėdose atsispindi ir miesto pramonės pobūdis: su odos perdirbimo pramone sietini chromo didesni kiekiai, o su elektronikos pramone – Cu, Zn ir kt. (Kaminskas, 1997).

Lietuvos paviršiniai gruntai labiausiai užteršti sunkiaisiais metalais. Vienas iš svarbiausių jų teršimo šaltinių yra mineralinės trąšos. Trąšų gamintojai nurodo, kad jas naudojant pagal vidutines tręšimo normas, į dirvožemį su jomis nepatenka didesni kiekiai sunkiųjų metalų. Sunkieji metalai į paviršinius gruntus patenka ne tik su trąšomis, bet ir su krituliais, dulkėmis, iš pramonės objektų.

Net ir nedideli SM kiekiai turi savybę kauptis, tuo labiau keldami pavojų gyvajai gamtai ir žmogui (pvz., švinas pažeidžia nervų sistemos veiklą) (Nadzeikienė, 2012).

Didžiausia pramonės įmonių skleidžiama tarša nustatyta Kauno, Klaipėdos, Mažeikių, Jonavos rajonuose, žemės ūkio – Vilniaus, Kauno, Klaipėdos, Trakų, Kaišiadorių ir Radviliškio rajonuose, būsto energetikos – Vilniaus, Kauno, Klaipėdos rajonuose. Didžiausi stacionarūs atmosferos taršos šaltiniai – „Mažeikių nafta“ (Mažeikiai), „Akmenės cementas“ (N. Akmenė), „Lifosa“ (Kėdainiai), „Achema“ (Jonava), Elektrėnų šiluminė elektrinė, Kazlų Rūdos medžio apdirbimo kombinatas. Plotų užterštumo lygis priklauso nuo atstumo iki taršos šaltinio ir vyraujančių vėjų krypties. Prie „Achemos“ miško paklotėje 2 km spinduliu nustatytos padidėję Ni, Mn, Cr, Pb, o mineralinio dirvožemio viršutiniame 10 cm sluoksnyje 0.5 km atstumu nuo gamyklos – Pb (25.4 mg/kg s.m.), Cr (38.2), Cu (77.6), Zn (44.7) koncentracijos. Mažesnės minėtų SM koncentracijos nustatomos už 6-10 km nuo gamyklos. Priklausomai nuo dominuojančios vėjų krypties, 5.0-20.0 km atstumu prie „Akmenės cemento“ miško paviršinio grunto kaupiasi cemento dulkės, kuriose yra 67.7 mg/kg Cr, 4.7 mg/kg Cd, 136.2 mg/kg Pb, 76.5 mg/kg Ni, 63.8 mg/kg Zn, 26.8 mg/kg Cu (Vaičys M. ir kt., 1999; Paulauskas V., 1999).

Sunkieji metalai teršia upių nuosėdas ir upių žiotyse tapo didėjančia aplinkosaugine problema. Tokį užterštumą dažnai sukelia žmogaus veikla, tai yra įvairūs pramoniniai procesai, kurių atliekose yra metalo likučių ir ne taškinio šaltinio paviršiaus nuotėkis. Pastaraisiais metais buvo dedamos didžiulės pastangos sumažinti sunkiųjų metalų patekimą, apkrovą ir pasiskirstymą nuosėdose (Milenkovic, 2004).

Upės žiotys yra sudėtinga ir dinamiška aplinka, į kurią patenka daugybė antropogeninių teršalų iš netoliese esančių miesto teritorijų ir pramoninių vietų. Tarp įvairių teršalų sunkieji metalai ypač kelia susirūpinimą dėl jų patvarumo aplinkai, biogeocheminio perdirbimo ir ekologinės rizikos. Didelė sunkiųjų metalų koncentracija nuosėdose nebūtinai gali reikšti antropogeninį užterštumą dėl skirtingų pirminių medžiagų fono lygio ar nuosėdų savybių. Natūralus metalų susidarymas ir cheminės savybės taip pat gali apsunkinti galimai užterštų vandens nuosėdų vertinimą (Schiff and Weisberg, 1999).

Metalai į vandens ekosistemą patenka dėl dirvožemio ir uolienų dūlėjimo, dėl ugnikalnių išsiveržimų ir įvairios žmogaus veiklos, susijusios su metalais ir metalų teršalų turinčių medžiagų kasyba, perdirbimu ir naudojimu. Tiriant metalų frakcionavimą dumblių nuosėdose Jamunos upėje, Indijoje straipsnyje pateiktas frakcionavimo metodas atveria naują aspektą upių vandens

kokybės stebėsenos srityje, siekiant nustatyti metalų jonų ekotoksinį potencialą. Jamunos upės nuosėdos yra gana šiurkščios struktūros ir yra šarminio pobūdžio. Delyje yra daug metalų. Tarp skirtingų tirtų metalų kadmio koncentracija buvo mažiausia, tačiau didžioji jos dalis (30–50%) yra judriausioje frakcijoje (keičiamoje arba sujungtoje su karbonatu), todėl gali lengvai patekti į maisto grandinę. Maždaug 30–50% švino daugumoje vietų yra keičiamos frakcijos, todėl gali kelti pavojų vandens aplinkai. Delyje daugiausia vario yra nejudančioje frakcijoje, o kitose vietose nemaža dalis (10–30%) yra karbonato frakcijose, taigi kelia vidutinę riziką vandens aplinkai. Specifinis cinko pavojus vandens aplinkai kelia tik mažą ir vidutinę riziką (Jain, 2003).

Tiriant sunkiuosius metalus Pisuerga upės nuosėdose ir naudojantis Tessierio metodu, kuris suskirsto sunkiuosius metalus į penkias kategorijos: a) adsorbciniai ir keičiami, b) surišti su karbonatais, c) surišti redukcinėmis fazėmis, d) surišti su organinėmis medžiagomis ir sulfidais ir e) metalų likučiais. Cd ir Pb, ir mažesniu laipsniu Zn, pasirodė frakcijose (a), (b) ir (c), o Cu, Ni ir Co daugiausia buvo frakcijose (c) ir (d). Nustatyta, kad likusios metalo frakcijos, laikomos taršos orientacine medžiaga, yra panašios į tas, kurios randomos upėse .Penkiose sunkiųjų metalų upių nuosėdų grupėse Zn buvo rastas organinių medžiagų ir sulfidų bei Fe ir Mn oksidų frakcijose. Cu daugiausia buvo organinių medžiagų ir sulfidų frakcijose bei likučiuose. Daugiausia Pb rasta liekamojoje frakcijoje (Pardo ir kt., 1990).

Antropogeninės kilmės sunkieji metalai paprastai patenka į aplinką kaip neorganiniai kompleksai arba hidratuoti jonai, kurie lengvai absorbuojami ant nuosėdų dalelių paviršių per gana silpnus fizinius ir cheminius ryšius. Taigi antropogeninės kilmės sunkieji metalai nuosėdose randami daugiausia kaip nepastovūs elementai ir išgaunama frakcija (Pempkowiase et al. 1999).

Upių nuosėdos turi daug mineralų ir sunkiųjų metalų , jų kilmė iš litogeninių, taip pat pedogeninių ir antropogeninių šaltinių. Nepaisant sudėtingų transportavimo mechanizmų ir cheminių diagenetinių procesų, dėl kurių nuosėdos skiedžiasi pasroviui ir pakinta upių vagos, taip pat gali suteikti svarbios informacijos apie vyraujančius vietinius šaltinius, pavyzdžiui, geologines anomalijas ar taršos šaltinius jų baseinuose. Antropogeninius taršos šaltinius iš esmės sudaro trąšos ir pesticidai (daugiausia gabenami iš žemės ūkio dirvožemio), nuotekų dumblas, žmonių ir pramonės veikla (pvz., kasyba) ir atmosferos dulkių dalelių nusėdimas (Desenfant it kt., 2002)

Didžioji dalis pavojingų medžiagų, įskaitant sunkiuosius metalus, patekusių į vandens aplinką vėliau pereina į nuosėdas, o pasikeitus sąlygomis, iš nuosėdų gali būti išlaisvinamos atgal į vandenį ar patekti į biotą (Robles-Molina ir kt., 2014). Keičiantis vandens fizikinėms-cheminėms

sąlygoms sunkieji metalai gali išsiskirti atgal į vandenį remobilizacijos proceso metu. Tokiu būdu dugno nuosėdos atlieka ne tik pernešėjo, bet ir galimo taršos šaltinio vaidmenį (F. Kucuksezgin ir kt., 2008).

1.3 Sunkiųjų metalų paplitimas upių nuosėdose ir jų poveikis gyviems organizmams

Daugelis technogeniniu būdu į aplinką patekusių cheminių elementų pasižymi įvairiomis biotai pavojingomis savybėmis. Jie gali pažeisti augalų ir gyvūnų gyvybines funkcijas, o žmogui turėti kancerogeninį, mutageninį ir neoroksinį poveikį. Cheminis elementas yra toksiškas, jei patekęs į organizmą pažeidžia medžiagų apykaitą. Daugumos cheminių elementų tik didelės koncentracijos turi toksinį poveikį, tačiau yra tokių, kurių ir maži kiekiai yra pavojingi. Dažnai cheminių elementų toksiškumas pasireiškia tuo, kai jie pakeičia fermentų reakciniuose centruose esančius metalus, sumažina fermentų aktyvumą ir pažeidžia medžiagų apykaitą. Šiuo atveju labai pavojingi kadmis, varis, švinas. Dalis cheminių elementų pasižymi kumuliatyvinėmis savybėmis, jų daugiau kaupiasi gyvuose organizmuose negu pašalinama. Tokiomis savybėmis ypač pasižymi kadmis. Per 50 metų žmogaus organizme kadmio padidėja nuo 1 mkg/kg iki 30 mg/kg, tai yra 3000 kartų. Daugiausiai sunkiųjų metalų žmogaus organizme kaupia kepenys ir inkstai (Cd, Hg, Cr, Ni, Co, Ag), bei kaulai (Pb, Zn, Sr). Kauluose susikaupę sunkieji metalai, ypatingai švinas, sergnant kai kuriomis infekcinėmis ligomis gali grįžti į žmogaus apykaitą ir sukelti kaulų čiulpų sutrikimus ir psichinius stresus. Organai, kuriuose susikaupę teršalai yra pavojingiausi, vadinami kritiniais organais

Ele-mentas	Toksiš-kumo klasė	Kance-rogiš-kumas	Kumu-liaty-vumas	Muta-Igeniš-kumas	Poveikis žmonių sveikatai	Organai - deponentai
Cd	I	+++	+++	++	Mažina O_2, P, Ca, Fe kiekį kraujyje. Sukelia inkstų, plaučių ir kepenų pakitimus. Specifinė liga – „itaji – itaji“.	Inkstai. kepenys
Hg	I	+++	++	++	Sukelia leokocitozę, distrofiją, inkstų ir plaučių ligas. Specifinės liegos – merkulialiozė, minamata.	Inkstai, kepenys, smegenys
Pb	I	+++	+++	++	Sukelia mažakraujystę, hepatitą, encefalotopatiją, paralyžių	Kaulai
As	I	+	+++	+	Sukelia kepenų distrofiją, funkcinius smegenų žievės susirgimus, mažakraujystę	Visi organai
Zn	I	+	+	+	Sukelia anemiją, plaučių, skrandžio, širdies, kasos ir kepenų veiklos sutrikimus	Raumenys, kaulai
Be	I	+++	+++	++	Stiprus alergenas. Ypač stipriai veikia plaučius ir imuninę sistemą. Specifinė liga - beriliozė	Kaulai, kraujas
U	I	+++	+++	+++	Sukelia chronišką spindulinę ligą, plaučių ir kaulų čiulpų vėžį, skydliaukės ir ypač inkstų ligas.	Plaučiai, kepenys, inkstai
Cr	II	++	+++	+	Stiprus alergenas. Sukelia dermatitus ir egzemas. Cr^{6+} - I toksiškumo klasės.	Plaučiai, kepenys, raumenys
Ni	II	++	++	?	Pažeidžia skydliaukės funkcijas, sukelia centrinės nervų sistemos, inkstų, kepenų ligas.	Kepenys, inkstai

Cu	II	?	++	?	Pažeidžia centrinę nervų sistemą, kepenis, inkstus, sukelia gastritus.	Smegenų žievė, kraujas
Co	II	+++	+++	-	Sukelia baltymų ir angliavandenių apykaitos sutrikimus, anemiją, vitamino B_{12} stoką	Skydliaukė, inkstai, kepenys

1.1 lentelė. Toksinių elementų higinienė charakeristika (Kadūnas, 1998).

Paviršinio grunto geocheminė sudėtis turi poveikį žmonių sveikatingumui. Jau nuo praėjusio šimtmečio vidurio specialistai bando atkreipti mokslininkų ir plačiosios visuomenės dėmesį į sunkiuosius metalus dirvožemyje – jie neyra ir biologiškai neskaidomi į nekenksmingus junginius, todėl ištisais šimtmečiais kaupiasi paviršiniame grunte, iš jo su krituliais patenka į gruntinį bei paviršinį vandenį, o su auginamomis daržovėmis ir vaisiais, įkvepiamomis dulkėmis – tiesiogiai į žmogaus organizmą. Miestų teritorijos, net jei pramonė jose išvystyta neišvengiamai teršiamos sunkiaisiais metalais, o didesniuose miestuose, jų industriniuose rajonuose, intensyvaus transporto mazguose tarša sunkiaisiais metalais yra ypač plataus masto. Šis nematomas aplinkos kokybės veiksnys turi būti įvertintas plėtojant miestus, jų gyvenamuosius rajonus, industrines ir žaliąsias zonas, turint omenyje sunkiųjų metalų kenksmingą poveikį gyvajai gamtai, žmogui ir būsimoms kartoms. Todėl sunkiųjų metalų ir kitų kenksmingų elementų dirvožemyje kiekiai tiriami visose Europos Sąjungos ir daugelyje kitų pasaulio šalių, o tyrimų rezultatai pateikiami valdžios institucijoms ir visuomenei (Gregorauskienė, 2006).

Paviršinio grunto tarša sunkiaisiais metalais ir jų junginiais kelia pavojų ir susirūpinimą dėl metalų ilgaamžiškumo, kaupimosi fizinėje aplinkoje bei persistentiškumo gyvuose organizmuose. Jų taršą sunkiaisiais metalais sukelia pramonės įmonių vykdoma ūkinė veikla, transportas, atliekų deginimo ir kietojo kuro jėgainės, žemės ūkis bei tolimosios oro pernašos. Nusėdę sunkieji metalai linkę kauptis paviršiniame grunte, kurį galime laikyti sunkiųjų metalų taršos indikatoriumi. Atliekant užterštų teritorijų paviršinio grunto tyrimus, dažnai nustatomos ribines vertes viršijančios sunkiųjų metalų koncentracijos – tarša kelia riziką visiems ekosistemų komponentams, taip pat ir žmonėms (įkvėpus ar tiesioginio kontakto su dirvožemiu metu, per užterštą maistą ar vandenį sunkieji metalai gali patekti į organizmą) (Wang et al. 2011; Yohannes et al. 2013; Maceda–Veiga et al. 2013).

Sunkieji metalai atmosferoje randami kietųjų dalelių pavidalu. Jie nusėda ant augalų paviršiaus arba paviršiniuose gruntuose. Pavojingiausi augalams – sunkieji metalai švinas (Pb), kadmis (Cd), varis (Cu) ir cinkas (Zn). Sunkiųjų metalų dalelės nusėda ant augalų lapų, lietaus

nuplautos į gruntus ar upes, per šaknis patenka į augalus – vyksta aktyvi biologinė akumuliacija. Zn, Cd ir Cu sukelia augalų chlorozę tarp lapų gyslų. Prie taršos šaltinių augančių augalų lapai pagelsta ir parausta jau vasaros viduryje. (Stravinskienė, 2009).

Norint įvertinti paviršinių nuosėdų ekologinę būklę ir jų poveikį biotai bei žmogui, svarbu išmatuoti jose esantį sunkiųjų metalų kiekį. Dėl paviršiaus nuosėdų didelės įvairovės, įvairių sunkiųjų metalų judrumo formų, skirtingo lygio ir užteršimo šaltinių reikia skirtingų tyrimo metodų, kad būtų galima išmatuoti šių toksinų koncentraciją Aplinkos geologinio tyrimo metodai (ekogeologinės sąlygos, geologinis potencialas) buvo nuolat vystomi daugiau nei dvidešimt metų ir yra pagrįsti konkrečių tyrimų patirtimi. (Baltrūnas, 1998).

Piktybinių auglių vystymąsi skatina transporto išmetamuose degimo produktuose esantis švinas, jis yra stiprus kancerogenas. Pb junginiai taip pat kenkia nervų sistemai, mažina fermentų aktyvumą, trikdo metabolizmo procesus. Organizme susikaupę sunkieji metalai (švinas, gyvsidabris ir kt.) pažeidžia raumenų ir nervų sistemos funkcijas. Didesnis sunkiųjų metalų junginių kiekis organizmą veikia mutageniškai ir kancerogeniškai : chromo junginiai sukelia sunkias kraujagyslių sistemos ligas, neurologinius sindromus, navikus; cinko jonai žaloja kepenis ir inkstus; kadmis žaloja inkstus – sutrikdo normalias jų funkcijas (Stravinskienė, 2009).

Slovakijos mokslininkų atlikti žiurkių reprodukcijos tyrimai iš dalies patvirtino šią tezę: organizmai, kuriems buvo duotos mažos Pb ir Hg dozės, turėjo daug palikuonių (daugiau nei kontrolinės grupės organizmai), tačiau jų gyvenimo trukmė buvo mažesnė . Priešingai, organizmai, vartojantys mažas Cd dozes, reprodukcijos greitis buvo daug mažesnis ir gyvenimo trukmė ilgesnė.Tai paaiškinti galima, kad organizmai geba prisitaikyti prie tam tikrų sąlygų. Dažniausiai buvo tiriamos kadmio savybės, kurios susijusios su dideliu toksiškumu ir gebėjimu kauptis tam tikruose organuose. Per didelis kadmio kiekis slopina organizmo biocheminius parametrus, kadmis taip pat turi hepatotoksinį poveikį. Dėl gebėjimo smarkiai kauptis organizmuose maža kadmio dozė sukelia stiprų toksinį poveikį skydliaukei ir prieskydinėms liaukoms (Lukačinova ir kt 2008; Krichan ir kt 2003; Brzoska ir kt. 2008).

Augalų optimaliam augimui kai kurių metalų kiekis reikalingas labai mažas, kad jie gerai augtų. Dėl pramonės revoliucijos didėjanti kelių metalų koncentracija gruntuose ir vandenyse sukėlė nerimą keliančią padėtį žmogaus gyvybei ir vandens biotai. Tai akivaizdu iš įvairių pranešimų, kuriuose cituojamas žalingas sunkiųjų metalų poveikis žmonių sveikatai (Dixit ir kt., 2015).

1.4 Bendroji cheminė vandens sudėtis

Nagrinėjamame upės baseine paviršinio vandens telkinius gali teršti išleidžiamos nuotekos iš gyvenviečių, žemės ūkio objektų, traukinių skleidžiama tarša. Paviršiniai vandenys taip pat gali būti teršiami išplaunamomis trąšomis ir įvairiais chemikalais. Nuotekos kurios išldeidžiamos į atvirus vandens telkinius, visada pablogina vandens kokybę, todėl būtina tikrinti ar nėra viršijama didžiausia leistina koncentracija. Vandens kokybę galima nustatinėti pagal įvairius požymius: vandens fizines savybes, chemines savybes, biologines savybes, skendinčių medžiagų kiekį, organinių, mineralinių, nuodingų medžiagų kiekį ir kt. Buitinės ir žemės ūkio gamybinių objektų nuotekos didžiausia dalimi būna užterštos organinėmis medžiagomis (Pocienė, Pocius, 2008).

Upių vandens kokybės rodikliai labiausiai priklauso nuo į jas patenkančių teršalų savybių bei jų kiekių. Lietuvos bei užsienio mokslininkai, suprasdami, kad spartus žmonių skaičiaus didėjimas veda prie intensyvesnės pramonės ir žemės ūkio plėtros, ko pasekoje naudojama vis daugiau chemikalų, kurie yra išplaunami į dirožemius ir į upes. Vykdant vandens kokybės gerinimo aspektus, ieškoma tiesioginių priemonių apsaugoti paviršinį vandenį nuo teršiančių medžiagų (Litvinaitis, 2013).

Nors dedama labai daug pastangų siekiant sumažinti vandens taršą, tačiau pagal valstybinio monitoringo duomenis nustatyta, kad Lietuvos upėse vis dar išlieka didelės biogeninių medžiagų koncentracijos. Iš 171 tirtos upių vietos 8 % nustatyta labai gera ekologinė būklė, 21 % – gera, 37 % – vidutinė, 16 % – bloga, 12 % – labai bloga ekologinė būklė ir 6 % ekologinė būklė buvo neklasifikuotina (Aplinkos..., 2014).

Mažiausi maistingųjų medžiagų kiekiai nustatyti vasarą, nes vasarą yra mažiausias nuotėkis ir augalai intensyviai naudoja tas medžiagas derliui užauginti, todėl yra mažiau išplaunama į upes. Didžiausios koncentracijos būna nustatytos rudenį, kada padidėja nuotėkis (Misevičienė, 2012).

Vandens kokybę nulemiančius veiksnius galima suskirstyti į tiesioginius ir netiesioginius. Tiesioginiai veiksniai (uolienos, dirvožemiai, ūkinė žmogaus veikla, biota) tiekia į vandenį arba iš jo paima tirpius cheminius junginius. Netiesioginiai veiksniai (klimatas, reljefas, augalija, vandens režimas hidrologinės bei hidrodinaminės sąlygos ir kt.) sudaro sąlygas medžiagų sąveikoms su vandeniu (Bagdžiūnaitė-Litvinaitienė, 2005).

Nitratų tarša paviršiniame ir požeminiame vandenyje yra pasaulinė problema ir kelia potencialią grėsmę žmogaus sveikatai. Didelė nitratų koncentracija geriamajame vandenyje gali

būti toksiška kūdikiams dėl methemoglobinemijos, kuri dar vadinama „mėlynojo kūdikio sindromu“, ir gali padidinti skrandžio vėžio tikimybę (Panno ir kt., 2006).

Lizimetriniais tyrimais nustatyta, kad Rytų Lietuvoje iš lengvos granuliometrinės sudėties paviršinių gruntų daugiausia nitratų išplaunama žiemą – 29,5-36,3 % (Bagdavičienė ir kt. 2002).

Nitratų didžiausia leistina koncentracija (DLK) upės vandenyje 50 mg/l, o rekomenduojama – 25 mg/l (91/676/EEB). Nitratų patekimas į vandenis priklauso nuo topografinės aplinkos, viršutinio paviršinių gruntų sluoksnio infiltracinių savybių, meteorologinių sąlygų bei vandens telkinių ypatumų. Paviršinis nuotėkis būna susijęs su lokalia tarša. Šios problemos mažesnės nei išsklaidyta tarša, kuri vyksta dėl vandens ir nitratų migracijos gruntuose bei patenkant jiems į gruntinius vandenis (Adomaitis ir kt; Kirchmann ir kt. 2002).

Rodiklio pavadinimas	Mato vienetas	Ribinė rodiklio vertė, ne daugiau kaip
1	2	3
1. Akrilamidas	µg/l	0,10
2. Stibis	µg/l	5,0
3. Arsenas	µg/l	10
4. Benzenas	µg/l	1,0
5. Benzo(a)pirenas	µg/l	0,010
6. Boras	mg/l	1,0
7. Bromatas	µg/l	10
8. Kadmis	µg/l	5,0
9. Chromas	µg/l	50
10. Varis	mg/l	2,0
11. Cianidai	µg/l	50
12. 1,2-dichloretanas	µg/l	3,0
13. Epichlorhidrinas	µg/l	0,10
14. Fluoridas	mg/l	1,5
15. Švinas	µg/l	10
16. Gyvsidabris	µg/l	1,0
17. Nikelis	µg/l	20
18. Nitratas	mg/l	50
19. Nitritas	mg/l	0,50

1.2 lentelė. Geriamojo vandens cheminiai rodikliai (Lietuvos higienos normos, 2017)

Dauguma nitratų susidaro amonio nitrifikacijos metu iš trąšų, tačiau patenka ir iš atmosferos. Nitratai yra labai judrūs, skirtingai nuo amonio jonų, nėra absorbuojami molio mineralų. Nitratus pasisavina augalai, bet sulėtėjus jų, augimui, daug nitratų išplaunama į gruntinius vandenis. Tai sukelia vandens taršą nitratais ir su ja susijusiais sveikatos problemas. Bei paviršinių vandenų eutrofikaciją (Lebedynets ir kt. 2005).

Sulfatai yra vieni svarbiausių anijonų, aptinkamų visuose gamtiniuose vandenyse. Jų atsiradimo šaltiniai – sieringų mineralų dūlėjimas ir tirpimas, sulfidų ir sieros oksidacija, vandens augalijos ir gyvūnijos irimo procesai. Nemažai sulfatų į paviršinius vandenis patenka su stiklo, popieriaus, tekstilės pramonės ir buitinėmis nuotekomis. Mažai mineralizuotame vandenyje sulfatai yra jonų SO4 2- pavidalo. Didėjant vandens mineralizacijai, sulfatai yra linkę sudaryti patvarias asocijuotas jonų poras. Sulfatų koncentracija paviršiniuose vandenyse yra nestabili, jos kaita priklauso nuo sezono, vandens objekto maitinimo šaltinių, biologinės būklės, antropogeninio poveikio (Aplinkos...., 1994).

Hidrokarbonatai vandenyje atsiranda dėl karbonatinių uolienų (kalkakmenių, dolomitų, mergelių) dūlėjimo ir tirpimo, nemažai jų patenka su atmosferos krituliais. Vandens bendrąjį kietumą sukelia kalcio ir magnio katijonai. Šie elementai į vandenį patenka angliarūgštei veikiant hidrokarbonatinius mineralus, dėl dirvose vykstančių biologinių procesų arba su įvairių pramonės šakų nuotekomis.

Upių mineralingumas - pagrindinių ištirpusių medžiagų jonų koncentracija. Lietuvos upių vandenyje daugiausia yra ištirpusių hidrokarbonatų - kalcio ir magnio jonų - 85 proc. Visų ištirpusių medžiagų (Garunkštis A., 1988). Taigi Lietuvos upių vanduo yra karbonatinių vandenų tipo. Tokį didelį minėtų jonų kiekį upių vandenyje lemia karbonatinės nuosėdos, taip pat skatinančios karbonatų išplovimą klimato sąlygos. Kur daugiau į upes patenka požeminio vandens, ten jų mineralingumas yra didesnis ir ne toks kaitus. Taip yra todėl, kad vanduo ilgiau liečiasi su gruntu. Didėjant nuotėkiui upių vandenų mineralingumas mažėja, ypač kai patenkantis į upes medžiagų kiekis nekinta. Upių mineralingumas gali kisti sezoniškai, kintant kritulių kiekiui ir kokybei ar kintant vegetacijos ciklui baseine, bet daugeliu atvejų ištirpusių druskų kiekis kinta nedaug, o upių nuotėkis per metus gali didėti ar mažėti keturis kartus (Tumas R., 2003).

Vandens mineralingumo lygį lemia pagrindiniai jonai: anijonai (chloridai, sulfatai, hidrokarbonatai) ir katijonai (kalcis, magnis, natris, kalis). Kaip rašo (Garunkštis A., 1988), Lietuvos upių vandenyje daugiausia yra ištirpusių hidrokrbonatų - kalcio ir magnio jonų apie 85 % visų ištirpusių medžiagų. Taigi Lietuvos upių vanduo yra karbonatinių vandenų tipo. Pasak (Tumo R., 2003), tokį didelį minėtų jonų kiekį upių vandenyje lemia karbonatinės nuosėdos, taip pat skatinančios karbonatų išplovimą klimato sąlygos. Daugiausia karbonatinių medžiagų yra moreniniame priemolyje, o mažiausiai limnoglacialiniame bei fliuvioglacialiniame smėlyje.

1.5 Sunkiųjų metalų migracijos procesai paviršiniame grunte

Sunkiųjų metalų kaupimuisi ir migracijai nemažos įtakos turi paviršinio grunto fizikinės ir cheminės savybės, tokios kaip grunto rūgštingumas, sorbciniai ypatumai, humuso kiekis, paviršinio grunto kilmė ir granuliometrinė sudėtis, o ypač smulkioji (Rieuwerts et al. 1998).

Sunkiųjų metalų migracija priklauso nuo paviršinio grunto savybių: granuliometrinės sudėties, molio frakcijos, uolienos kilmės, humuso reakcijos, fosforingumo, karbonatingumo, įmirkimo, taip pat nuo smulkiadispersinės frakcijos bei uolienų kilmės, mažiau nuo humuso reakcijos, įmirkimo, karbonatingumo ir visai nepriklauso nuo fosforingumo (Mažvila, 2001).

Sunkiųjų metalų migracijai, judrumui ir susikaupimui įtaką daro įvairios cheminės bei fizikinės paviršinio grunto savybės. Iš jų viena svarbiausią reikšmę turi granuliometrinė sudėtis, ypač smulkioji jo frakcija. Kai yra dideli sunkiųjų metalų kiekiai ir jų judrumo skirtumai tarp rupių smėlio ir smulkių priemolio ir molio uolienų. Pagrindinė priežastis – skirtinga uolienų minerologinė ir granuliometrinė sudėtis (nevienodas smėlio ir molio dalelių kiekis).Taip pat įvairiam metalų kiekiui, jų judrumui paviršiniame grunte turi įtakos organinės medžiagos kiekis, sorbcijos imlumas, paviršinio grunto reakcija, karbonatų, geležies ir mangano oksidų kiekis, dirvožemių genezė, elektros laidumas, mainų savybės ir kita

Tyrimų duomenimis sunkiųjų metalų kiekis dirvožemyje labiausiai priklauso nuo granuliometrinės sudėties: didėjant fizinio molio dalelių (< 0,01 mm) kiekiui sunkiųjų metalų gausėja. Humusingajame sluoksnyje SM kiekiai nurodyti 1.3 lentelėje.

Sunkieji matalai	Dirvožemio granuliometrinė sudėtis		
	Lengva	Vidutinio sunkumo	Sunki
Cr	5,3	10,6	20,1
Cd	0,35	0,45	0,62
Pb	8,7	11,8	15,8
Cu	3,3	6,6	12,4
Zn	17,4	28,4	47,2

1.3 lentelė. SM kiekiai humusingajame sluoksnyje (Lietuvos dirvožemiai, 2001)

Humusingumas sunkiųjų metalų kiekiui turi mažesnę įtaką negu granuliometrinė sudėtis, bet didėjant humuso kiekiui, sunkiųjų metalų gruntuose gausėja (Lietuvos dirvožemiai, 2001).

Sunkiųjų metalų absorbcija upių nuosėdose prisideda prie sunkiųjų metalų taršos įsisavinimo galimybių. Organinių medžiagų kiekis nuosėdose vaidina svarbų vaidmenį sunkiųjų metalų adsorbcijoje. Paprastai organinių medžiagų kiekis nuosėdose gali būti naudojamas kaip paprastas nuosėdų taršos indeksas. Įrodyta, kad nuosėdose esantis didelis organinių medžiagų kiekis padidina sunkiųjų metalų adsorbciją nuosedose. Be to, organinės medžiagos adsorbcinis pajėgumas padidėtų dėl pradinės sunkiųjų metalų koncentracijos (Jih-Gaw, 1997).

Bazinė koncentracija rodo natūralų sunkiųjų metalų kiekį (foną) mėginiuose be žmogaus ar miesto įtakos idealizuotoje situacijoje. Jame taip pat pateikiama informacija apie natūraliai atsirandančią didelę sunkiųjų metalų koncentraciją regione. Ši pradinė koncentracija yra būtina norint suprasti metalų biogeocheminį elgesį upės ekosistemoje. Norint nustatyti antropogeno sukeltą sunkiųjų metalų koncentraciją upių nuosėdose, būtina tinkamai įvertinti bazinę įvairių sunkiųjų metalų koncentraciją. Dėl ilgo teršalų gabenimo upių aplinkoje nustatyti sudėtinę bazinę koncentraciją yra sunku, nes nebegali būti visiškai sveikos ekosistemos. Pavyzdžiui, Pb fono lygis paprastai būna padidėjęs dėl ilgalaikio benzino ir dažų naudojimo, kurių pagrindinės sudėtinės dalys yra švinas. Taigi tokiu atvėju neįmanoma surinkti nuosėdų mėginio visiškai be Pb užteršimo (Fergusson, 1990).

1.6 Sunkiųjų metalų pasiskirstymas skirtingos granuliometrinės sudeties gruntuose

	Org. medžg.	Smėlis	Dumblas	Molis
Cr	0,09	0,15	-0,26	0,08
Ni	0,8	-0,89	0,84	0,83
Cu	0,64	-0,73	0,67	0,72
Zn	0,59	-0,72	0,69	0,73
Cd	0,27	-0,22	0,17	0,2
Pb	0,7	-0,72	0,67	0,79

1.4 lentelė. Spearman‘s rangų koreliacijos analizė tarp metalų koncentracijų ir dugno nuosėdų fizinių savybių (Sojka ir kt., 2018).

Dugno nuosėdų fizinių savybių poveikis metalų koncentracijoms buvo analizuojamas naudojant Spearmano rangų koreliacijos koeficientą. Analizė rodo, kad nuosėdų dugno fizinės savybės, turinčios įtakos Ni, Cu ir Zn kiekiui, gali būti išdėstytos tokia mažėjimo tvarka: molis>

dumblas> organinės medžiagos (1.3 lentelė). Kiek kitokia situacija buvo pastebėta Pb atžvilgiu. Pb koncentracija buvo teigiamai koreliuojama su nuosėdų dugno savybėmis tokia mažėjimo tvarka: molis> organinės medžiagos> dumblas. Ni, Cu, Zn ir Pb koncentracijos buvo neigiamai susijusios su smėlio frakcija. Cr ir Cd atžvilgiu ryšys tarp dugno nuosėdų fizikinių parametrų nebuvo pastebėtas (Sojka ir kt., 2018).

Sunkieji metalai grunte gali sudaryti junginius su įvairiais cheminiais junginiais ar elementais. Didelę įtaką dirvožemio granuliometrinė sudėtis turi Ni, Cr , Cu ir Zn kiekiams. Didžiausi sunkiųjų metalų kiekių skirtumai yra tarp sunkios ir lengvos granuliometrinės sudėties dirvožemių, kurie skiriasi pagal fizinio molio dalelių kiekį (smėlinguose dirvožemiuose – iki 20 %, molinguose dirvožemiuose – ne mažiau kaip 40 %) (Mažvila. 2001).

Moreninės kilmės smėlinguose lengvuose priemoliuose ir priesmėliuose, turinčius tokį pat fizinio molio dalelių kiekį, kaip tos pačios granuliometrinės sudėties, bet skirtingos kilmės limnoglacialiniuose paviršiniuose gruntuose, sunkiųjų metalų kiekiai būna skirtingi ne tik dėl minerologinės sudėties, bet ir dėl nevienodo fizinio smėlio dalelių (>0,01 mm) atskirų frakcijų kiekio. Dažniausiai moreninių lengvų priemolio ir priesmėlių dirvožemiuose vyrauja smulkaus smėlio (0,25-0,05 mm), o limnoglacialiniuose - rupių dulkių (0,05-0,01 mm) frakcija. Dėl tos priežasties limnoglacialių lengvo priemolio ir priesmėlio dirvožemių humusingajame sluoksnyje Cr būna apie 1,6, Cu , Zn, Cd – 1,2 ir Pb – 1,1 karto daugiau negu moreniniuose lengvuose priesmėliuose ar priemoliuose. Dėl šių priežasčių sprendžiant apie sunkiųjų metalų kiekį, būtina žinoti ne tik granuliometrinę paviršinio grunto sudėtį, bet ir uolienos kilmę (Mažvila, 2001).

Organinė durpingų paviršinių gruntų medžiaga pasižymi dideliu sorbciniu imlumu, todėl yra linkusi kaupti visas į tokius gruntus patekusias medžiagas ir teršalus. Nustatyta, kad numelioruotų ariamų durpynų viršutiniame sluoksnyje toksinių sunkiųjų metalų, įterptų su trąšomis ir augalų apsaugos priemonėmis, yra 10–60 kartų daugiau nei natūralių pelkių durpėje. Tačiau bendrai, Lietuvos dirvožemiai, net ir miestuose, yra žymiai mažiau užteršti nei kitose išvystytose šalyse, kuriose vystoma kalnakasyba ar sunkioji industrija. Dažniausiai aptinkama taškinė dirvožemių tarša dėl neūkiškumo ar paprasčiausio žmonių neišmanymo (Dent ir kt., 2008).

Molingi paviršiniai gruntai dėl savo granuliometrinės sudėties, dinamiškos kristalinės struktūros ir didelio paviršinio ploto net ir esant intensyviam drėkinimui geba žymiai geriau akumuliuoti teršalus (jie sunkiai išplaunami į gilesnius sluoksnius), tuo jie skiriasi nuo smėlingų ir dumblo paviršinių gruntų (Gobat et al. 2009).

Didesnį paviršiaus plotą turi dumblo dalelės (apie 45 m2g –1). Paviršiniuose gruntuose, kuriuose dominuoja dumblo dalelės, gerai užsilaiko vanduo, gruntas mažiau poringas, nes tarpai tarp dalelių mažesni. Daug dumblo dalelių turinčiuose paviršiniuose gruntuose, lyginant juos su smėlingais, yra didesnė dalis organinių medžiagų. Sunkieji metalai linkę kauptis organinėse medžiagose ir iš jų sunkiai išsiplauna (Motiejūnas, 2016).

Sunkiųjų metalų kiekiai paviršiniame grunte priklauso nuo jo fizikinių (dalelių dydis, oro kiekis, poringumas, užmirkimo lygis, dirvožemio spalva, karbonatinio sluoksnio storis) ir cheminių savybių tokių kaip pH ar cheminė sudėtis. Paviršiniai gruntai būna sudaryti iš įvairaus dydžio dalelių: molio (<0,002 mm), dumblo (0,2-0,002 mm) ir smėlio (2-0,2 mm) (Ulevičius, 2013).

Nuo paviršinio grunto granuliometrinės sudėties labiausiai priklauso chromo, vario ir cinko koncentracija. Lengvos granuliometrinės sudėties smėliuose vyrauja rupios dalelės ir kvarcas. SM juose labai mažai. Sunkaus priemolio ir molio dirvose gausu mineralinių ir molio dalelių, kuriose sunkiųjų metalų susikaupia 2–3 kartus daugiau negu smėlio dirvose. Vidutinio sunkumo granuliometrinės sudėties gruntuose humusingajame sluoksnyje chromo yra vario – 1,8–2,2, cinko – 1,5–1,7 karto daugiau negu smėliuose (Mažvila, Adomaitis, 2001).

Sunkieji metalai gyvajai gamtai kelia potencialų pavojų, todėl visame pasaulyje jų kontrolei skiriama nemažai dėmesio. SM kaupimasis paviršiniuose gruntuose ir augaluose labiausiai priklauso nuo grunto granuliometrinės sudėties, mažiau – nuo humuso kiekio, pH terpės. Kadangi technogeninis paviršinio grunto užterštumas neigiamai veikia augalus – slopina metabolizmo procesus, stabdo jų vystymąsi, aplinkosaugai būtina žinoti foninius sunkiųjų metalų kiekius augaluose (Stravinskienė, 2009).

Nuosėdose esantys sunkieji metalai būna skirtingų geocheminių formų, pasižyminčių skirtingu mobilumu, biologiniu toksiškumu ir cheminiu elgesiu. Būtina atskirti ir kiekybiškai įvertinti įvairias metalų formas, kad geriau suprastume galimą ir faktinį užterštų nuosėdų poveikį aplinkai. Tačiau tiesioginis konkrečių cheminių formų nustatymas paprastai yra nepraktiškas dėl įvairių metalų rišimosi fazių ir jų struktūrinių savybių. Pirmenybė teikiama nuoseklioms išskyrimo procedūroms, apibrėžiančioms metalo aktyvumą pagal analitines schemas (Gonzalez et al., 2000).

Nuosėdų koncentraciją daugiausia lemia metalų sorbcija, bendras nusodinimas ir kompleksai ant dalelių paviršiaus ir dangų. Mažesnių dalelių paviršiaus plotas yra didesnis: tūrio santykis,

todėl jose yra didesnė metalų koncentracija. Konkretus nuosėdų paviršiaus plotas priklauso nuo granulometrinių parametrų ir mineralų sudėties (Juracic ir kt. 1980, 1982).

Daugiau cinko kaupiasi viršutiniame grunto sluoksnyje (0-40) cm. Gilesniuose horizontuose (54-60 cm) ir (60-100 cm) cinko koncentracijos būna ženkliai mažesnės. Zn viršutiniame sluoksnyje linkęs kauptis daugiau, kai naudojama daug organinių trąšų. Taip pat cinkas labai kaupiasi molinguose gruntuose, dėl smulkios granuliometrinės sudeties. Vykstant organinės medžiagos mineralizacijai viršutiniuose horizontuose, susidaro sąlygos cinkui pereiti į judrias formas, kurios gali būti lengvai išplautos į gilesnį ir sunkesnės granuliometrinės sudėties molio horizotus.

Kadmis dirvožemyje yra daug labiau mobilesnis už varį, kuris tvirčiau surišamas humuso rūgščių, todėl šis elementai geba sparčiai keliauti į gilesnius sluoksnius.

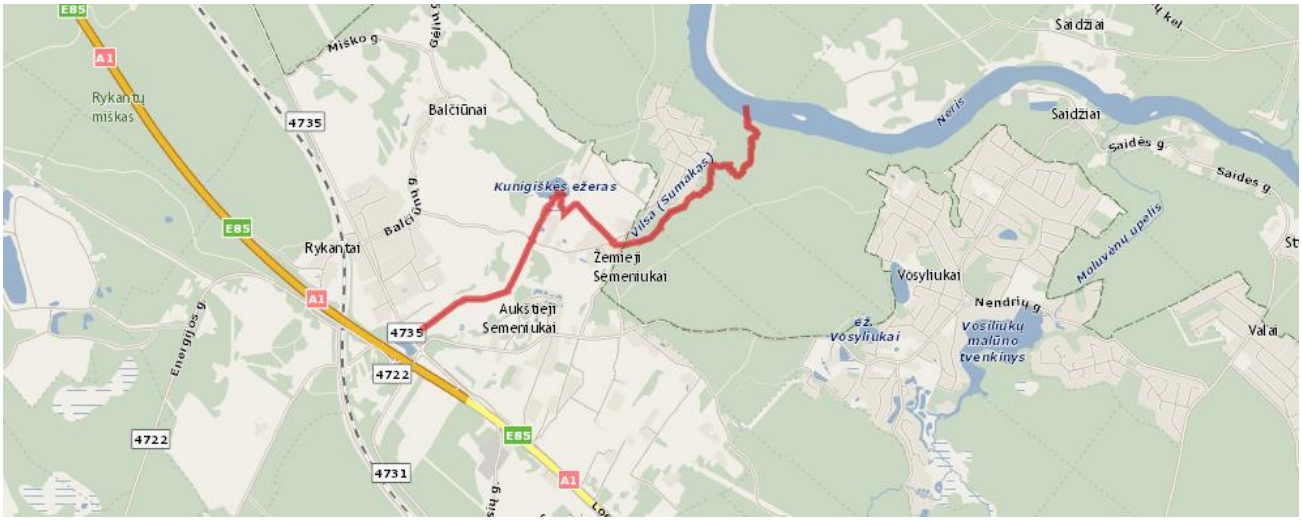
Gyvsidabris yra labai stabilus, todėl patekęs į paviršinius gruntus juose išlieka daugelį metų. Jis nuodingas bet kokiai gyvybės formai. Gyvsidabris intensyviai juda vandenyje, jį gerai pasisavina augalai ir rudieji dumbliai.

Medžiagos pavadinimas	Didžiausia leidžiama koncentracija (DLK) mg/kg	Foninis cheminės medžiagos kiekis mg/kg	
		smėlio ir priesmėlio dirvožemyje	priemolio ir molio dirvožemyje
Chromas (Cr)	100	30	44
Cinkas (Zn)	300	26	36
Kadmis (Cd)	3	0,15	0,2
Manganas (Mn)	1500	427	451
Nikelis (Ni)	75	12	18
Švinas (Pb)	100	15	15
Varis (Cu)	100	8,1	11
Pesticidai (bendras)	0,1	-	-

1.5 Lentelė. Lietuvos higienos normų DLK ir foniniai cheminių medžiagų kiekiai pagal grunto sudėtį (Lietuvos higienos normos, 2004).

2. DARBO OBJEKTAS IR METODIKA

2.1 Tiriamasis objektas



2.1 pav. Teritorijos žemėlapio nuotrauka.

Tiriamasis objektas yra pietryčių Lietuvoje, Šiaurinėje Trakų rajono dalyje, į vakarus nuo Vilniaus. Teritorija yra Neries upės slėnyje, Vilsos upelis, kuris yra Neries kairysis intakas, įteka ir išteka pro Kunigiškės ežerą. Teka pro gyvenvietes: Rykantus, Aukštuosius ir Žemuosius Semeniukus. Vilsos upelis ypatingas tuo, kad jo žemupyje susiformuoja kriokliai, įdomi jų genezė bei atodangose atsidengiantis karbonatinis smėlis (galimai susiklostęs vienu iš tarpledynmečių), kuris yra pagrindinė upės vagos dugno „šarvo" (klintinio tufo) statybinė medžiaga. Šio upelio ilgis Lietuvos Respublikos upių, ežerų ir tvenkinių kadastre - 2,69 km.



2.2 pav. Vilsos upelio natūralaus krioklio nuotrauka.

Vilsos upelis priklauso Nemuno baseinui, Neries pabaseiniui. Nemunas – didžiausia Lietuvos upė. Neris – ilgiausia upė maitinanti Nemuno baseiną ir į jį įtekanti. Nemuno ilgis 275 km, o baseino plotas – 10961 km2 (Lietuvos teritorijoje).

Tiriamas plotas yra tarp Baltijos aukštumų ir Rytų smėlėtųjų lygumų. Jas skiria Trakų kalvynas, Sudervės kalvynas ir Platiniškių erozinis kalvynas. Nuo Rykantų miestelio į šiaurę ir į rytus driekiasi lyguma, susidariusi besiformuojant Neries upės slėniui. Pietų bei vakarų kryptimis - reljefo paaukštėjimas iki 180 m. Pagal reljefo kitimo tendenciją, tai Neries upės slėnio formavimosi metu vandens suformuotos salpinės terasos.

Vilsa yra Neries slėnio vidurupyje, šis upelis priklauso Neries regioniniam parkui. Neris šioje atkarpoje graužiasi gilyn, teka tarpaukštuminėmis perėjomis, prasiveržia skersai Baltiškųjų aukštumų. Slėnis yra siauras, aukštas, gilus, statesniais šlaitais, vandens tėkmė srauni (Kudaba, 1985).

2.2 Tiriamos teritorijos geologija

Tiriamoje teritorijoje, Nemuno apledėjimo, Grūdos stadijos pabaigoje, ledo tirpsmo srautai suklostė santykinai stambias fliuvioglacialinės nuogulas - daugiausiai smėlį su žvirgždu. Baltijos stadijoje, susiklostė smulkesnės fliuvioglacialinės nuogulos, daugiausiai smulkus smėlis. Dar vėliau, holoceno metu, pjūvyje nuo Neries iki Rykantų (išilgai jos intako Vilsos upelio), besiformuojančiame Neries slėnyje susiklostė aliuvis (smulkus smėlis), o užpelkėjus senvaginiams ežerams - pelkių nuogulos (durpės), o vykstant solifliukciniams procesams - deliuvis (blogai išrūšiuotos nuogulos - įvairus aleuritingas smėlis, priesmėlis)

Geologinio-geomorfologinio kartografavimo duomenimis (M 1:200 000, www.lgt.lt), Neris susidarė vėlyvojo ledynmečio-holoceno laikotarpiu. Upės slėnis priklauso paskutiniojo apledėjimo moreninių aukštumų sričiai, Neries vidurupio terasuoto slėnio atkarpos mikrorajonui. Ties Neries ir Vilsos upių santaka prasideda aukštuma ir tęsiasi iki pat Rykantų kaimo. Aukštuma susiformavo paskutiniojo apledėjimo laikotarpiu ir priklauso paskutiniojo apledėjimo moreninių aukštumų sričiai, terasuotos fliuvioglacialinės daubos mikrorajonui.

Vilsos upelio reljefo fliuvioglacialinis tipas, priklausantis prieledyniniam potipiui, ir glaciokarstinis tipas, kuris priklauso glaciokarsto potipiui, susidarė vėlyvuoju Nemuno ledynmečiu, Baltijos stadijoje. Reljefo tipai, kurie susiformavo vėliau - holoceno metu: ledyninis-fliuvioglacialinis-fliuvialinis. Arčiau Rykantų randami užpelkėję senvaginiai ežerėliai (Eidukytė, 2021)

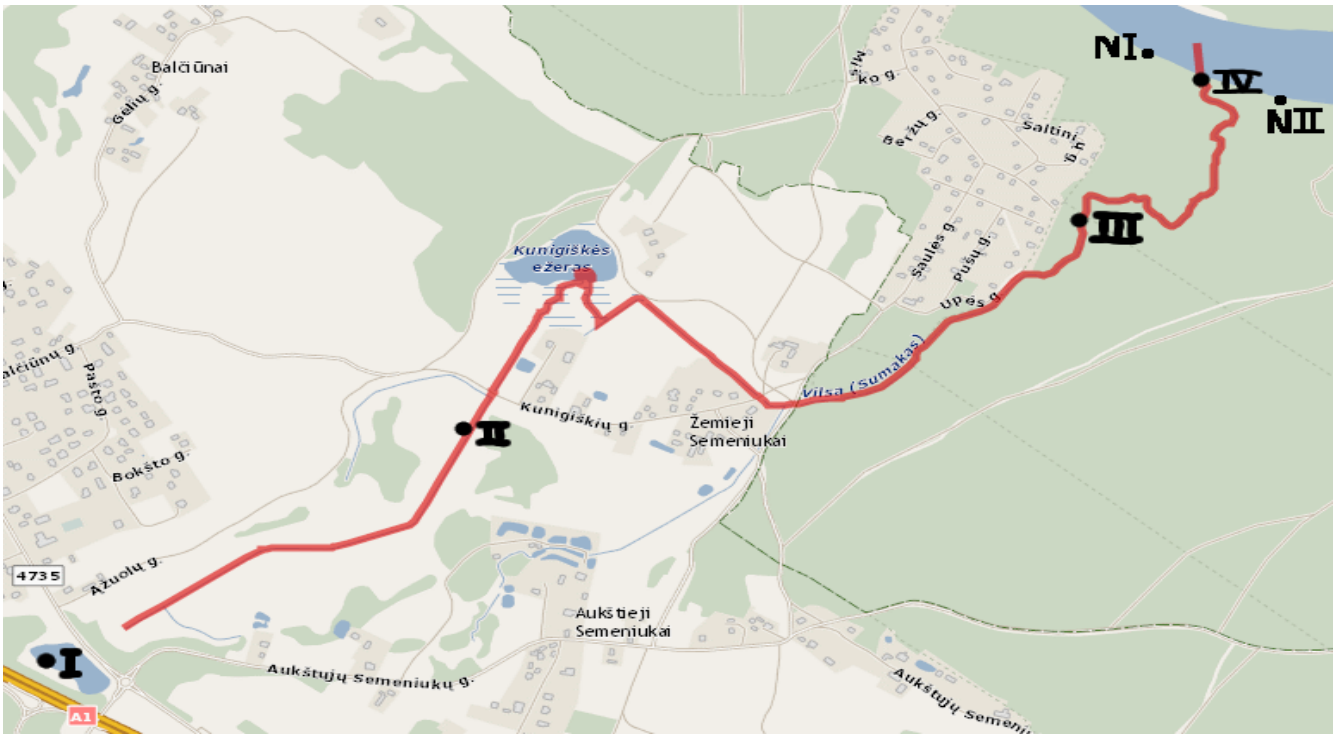
Didžioji dalis dabartinio Lietuvos paviršiaus formų susiformavo ištirpus paskutiniąjam ledynui, kuris praslinko ir baigėsi maždaug prieš 13,3 tūkst. metų. Lietuvoje paskutinis, Baltijos stadijos ledynmetis siejamas su reljefo paviršiaus suformavimu, jo reliktai – aukštumos, lygumos, ozai, keimai, kalvagūbriai ir kitos reljefo formos. Poledynmetyje susiformavo Lietuvos hidrografinis tinklas.

Geologinės kartografinės skaitmeninės informacijos analizė leidžia gana tiksliai nustatyti Lietuvos kvartero paviršiuje slūgsančių stratigrafinių vienetų plotų išplitimą ir procentinį santykį. Paskutinis ledynmetis, maždaug prieš 109 tūkst. metų, pavadintas Nemuno vardu ir išskiriamas į dvi stadijas: Grūdos ir Baltijos. Šiuo laikotarpiu klimatas buvo šaltas ir sausas, vyravo mišri arktinės stepės ir tundros augalija. Nemuno ledynmetis siejamas su Lietuvos paviršiaus reljefu, nes

jo metu suformuotos aukštumos, žemumos ir lygumos. Ledynas dengė didžiąją dalį Lietuvos teritorijos, išskyrus Medininkų aukštumą ir Eišiškių plynaukštę (Satkūnas ir kt., 2007).

2.3 Tyrimo metodika

Atliekant ekologinį-geologinį kartografamą paviršinio grunto bandiniai paprastai imami nerūdijančio nedažyto plieno kastuvėliu iš paviršinio sluoksnio, „voko" principu, iš 5 ir daugiau taškų. „Voko" kraštinių ilgis 1-3 m. Taškų skaičius priklauso nuo užterštumo lygio. Net nedideliame anomalijos ir ypač jos branduolio plote cheminių elementų koncentracija yra labai kaiti (variantas koeficientas 30-70%). Tokiose vietose 1 m^2 aikštelėje kompozitinis bandynys suformuotas iš 5-10 bandinių. Neužterštuose (foniniuose) plotuose pakanka 3-4 bandinių. Tam tikrais atvejais, pvz., tiriant vertikalią elementų migraciją per aeracijos zoną,bandiniai imami ir iš kitų gruntų genetinių horizontų bei dirvodarinių uolienų. Visuose bandiniuose pašalinamos augalų šaknys, akmenukai ir kitos stambios frakcijos, miškuose – viršutinis neperpuvęs paklotės sluoknis. Bandiniai imami į plastikinius maišelius, bandinio svoris – apie 1 kg. Imant paviršinio grunto bandinius, aprašomi geosistemos požymiai, turinys įtakos pasiskirstant cheminiams elementams: reljefas, grunto tipas, jo mechaninė sudėtis, drėkinimo pobūdis, žemėnauda, taršos tipas ir kt.



2.3 pav. Ėminių paėmimo vietos

Vandens ėminiai paimti 2019 metų žiemą ir 2020 pavasarį. Upių nuosėdų ėminiai paimti 2021 metų žiemą.

Nr.1 ėminys paimtas upelio ištakose, tvenkenyje, kuris yra prie automagistralės Vilnius – Kaunas. Nr. 2 ėminys paiimtas netoli esančių žemės ūkio paskirties laukų ir sodybų. Nr. 3 ėminys paimtas žemiau Vilsos krioklių ir šalia esančių sodų bendrijos pastatų. Ėminys Nr. 4 paiimtas Vilsos ištakose į Nerį. Neries ėminys Nr. 1 paimtas 100 m. nuo Nr. 4 Vilsos ėminio iš Neries jai tekant pasroviui. Neries ėminys Nr. 2 paimtas 100 m. nuo Nr. 4 iš Neries paviršinių gruntų prieš tekmės pusę.

Iš lauko atvežti bandiniai paruošiami laboratoriniams tyrimams.

Upių nuosėdų bandiniai džiovinami sausoje nedulkėtoje patalpoje tuose pačiuose medžiaginiuose maišeliuose iki orasausės būklės. Po to bandiniai sijojami per kaproninį (nailoninį) sietą. Įvairiose šalyse geocheminiams tyrimams naudojamos skirtingos frakcijos – nuo <0,02 iki 1,2 mm. Šiam tyrimui naudojama smulkesnė granuliometrinė frakcija dažniausiai <0,06 mm). Sijotas bandinys ketvirčio būdu dalijamas į dvi dalis: tiriamąją ir archyvinę. Apie 200-300 g bandinio supilama į polietileninį uždaromą („zip" tipo) maišelį su užrašytu bandinio Nr. ir saugoma archyve. Tiriamojo bandinio dalis gali būti be papildomo apdorojimo atiduota į laboratoriją. Dažniausiai laboratijos priima iki miltelių (<0,03 mm) susmulkintą medžiagą, todėl bandiniai (10-20 g) yra sutrinami, naudojant elektrinius agatinius trintuvus. Pateikiant bandinius optinei enisiniai spektriniai analizei, bandiniai prieš susmulkinant išdeginami 450°C temperatūroje ir nustatomas kaitinimo nuostolis.

Žemių mėginiai išdžiovinami. Atrenkamos žolės, augalų šaknys, akmenukai. Į erlemejerio (konusinės) kolbutes, tiksliai atsveriame 0,500 ± 0,005 g ir užpilame 50 mL 1mol/L HCl žemių ir druskos rūgšties santykis 1:100. (Darome tris vienodus, kad pasitikrinti išsibarstymą, dėl tikslumo). Plakame 2val pastoviu greičiu 150 aps/min spec.purtyklėje, kambario temperatūroje. Tuomet filtruojame ir gautus ekstraktus tiriame indukuotos plazmos optiniu emisiniu spektrometru (Optima 7000DV, Perkin Elmer, JAV).

Atrinktų elementų koncentracijos tirpaluose išmatuotos prie šių bangų ilgių: λ_{Cu} = 327,393 nm; λ_{Ni} = 231,604 nm; λ_{Cr} = 267,716 nm; λ_{Zn} = 213,857 nm; λ_{Pb} = 220,353 nm; λ_{Cd} = 228,802 nm; λ_{Hg} = 253,652 nm; λ_{Fe} = 238,204 nm.

Apie pasirinktą metodiką skaityti publikacijoje (čia apie įvairius ekstrakcijos metodus ir jie palyginti): *"Phosphorus in archaeological soil: comparison of different extraction methods".Aušra SELSKIENĖ, Andra SIMNIŠKYTĖ-STRIMAITIENĖ, Jūratė VAIČIŪNIENĖ, Vidas PAKŠTAS, Violeta KARPAVIČIENĖ, Raimondas GIRAITIS. Chemija 2017m N3.*

Pilna publikacija internete nuoroda

http://mokslozurnalai.lmaleidykla.lt/chemija/2017/3/7421

Kaip apskaičiuojame iš koncentracijos į ppm (mg/Kg):

Tarkime išmatavome Cu koncentracija ekstrakte 0,057 mg/L. Vadinasi 50 ml vario bus:

m_{Cu}=0,057 mg/L*50mL/1000=0,00285mg(mūsų atsvertame mėginuke).

0,00285 mg yra 0,500g(žemių), tai 1000g bus x=0,00285*1000/0,500=5,70 mg/Kg

Taip visus tris rezultataus sudedame į lentelę.

Naudojant Exel programą buvo apskaičiuotas nustatytų metalų kiekio aritmetinis vidurkis, standartinis nuokrypis ir paklaida (esant patikimumo laipsniui α=0,95). Aritmetinis vidurkis skaičiuojamas pagal lygtį:

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i = \frac{1}{n}(x_1 + x_2 + \ldots + x_n) \quad \textbf{(1)}$$

$\bar{x}$ - matavimų rezultatų aritmetinis vidurkis;

x_i – pavienio matavimo rezultatas;

n – matavimų skaičius.

$$\Delta x_i = x_i - \bar{x}$$

(2)

Δx_i - absoliutinė paklaida, t.y. atskirų matavimų rezultatų nuokrypis nuo vidurkio.

$$S^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 \quad \textbf{(3)}$$

S^2 – dispersija, statistinė imties charakteristika, atspindinti eilinio matavimo vertės nukrypimą nuo aritmetinio vidurkio.

$$S = [\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2]^{1/2} \quad \textbf{(4)}$$

S - standartinis nuokrypis, šio dydžio dimensija yra lygi atsitiktinio dydžio dimensijai [29].

$$\Delta x = \pm (t_{a,n} \cdot S)/\sqrt{n} \quad \textbf{(5)}$$

Δx – paklaida, $t_{a,n}$ – Stjudento koeficientas, kai α=0,95.

Apie statistiką galima literatūroje:

Bačinskas A., Janilionis V., Jokimaitis A.. Tikimybių teorijos ir statistikos praktikumas. Kaunas: KTU leidykla "Technologija", 2001. p.136-137, 155. ISBN: 9955-09-057-X

Apie indukuotos plazmos optinę emisinę spektroskopiją (ICP-OES) galima skaityti literatūroje:

1.Mickevičius D. Cheminės analizės metodai. 2 dalis. Vilnius: Žiburys, 1999. p.39-86. ISBN: 9986-524-25-3.

2.Hou X., Jones B.T. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. Encyclopedia of Analytical Chemistry. R.A. Meyers (Ed.) p. 9468–9485. Chichester: Ó John Wiley & Sons, 2000

3. REZULTATAI IR JŲ ANALIZĖ

3.1 Sunkiųjų metalų koncentracijų palyginimas Vilsos ir Neries upių nuosėdose

Nr.		Cu, mg/Kg	Cr, mg/Kg	Zn, mg/Kg	Pb, mg/Kg	Cd, mg/Kg	Fe, mg/Kg	Hg, mg/Kg
1		5,70 6,70 5,85	2,20 2,01 1,80	26,50 27,70 22,97	1,31 1,50 1,67	–	1671,0 1720,1 1632,0	–
	Vid.vertė ± Δx	6,08 ± 1,34	2,00 ± 0,50	25,72 ± 6,10	1,49 ± 0,45		1674,3 ± 109,3	
	S	0,311	0,116	1,420	0,104		25,46	
2		3,82 3,71 4,20	1,45 1,60 1,22	10,50 9,92 8,99	–	0,20 0,18 0,18	3861,0 3591,0 3609,2	–
	Vid.vertė ± Δx	3,91 ± 0,64	1,42 ± 0,47	9,80 ± 0,19		0,19 ± 0,03	3627,1 ±	
	S	0,148	0,111	0,440		0,007	27,47	
3		6,30 5,50 6,81	2,55 3,10 2,95	27,20 21,20 25,38	–	–	7356,1 7263,3 7302,7	–
	Vid.vertė ± Δx	6,20 ± 1,64	2,87 ± 0,70	24,59 ± 7,63			7307,4 ± 115,5	
	S	0,381	0,164	1,777			26,89	
4		6,31 5,52 5,67	1,42 1,71 1,80	27,20 25,33 26,15	0,80 0,61 0,68	–	3188,0 3432,0 33,57,4	–
	Vid.vertė ± Δx	5,83 ± 1,04	1,64 ±0,49	26,23 ± 2,32	0,70 ± 0,24		3325,8 ± 310	
	S	0,242	0,115	0,541	0,056		72,19	
N.1		11,90 10,60 10,43	3,50 3,20 3,28	37,80 31,63 31,75	–	–	4559,2 4750,0 4599,7	–
	Vid.vertė ± Δx	10,98 ± 1,99	3,33 ± 0,39	33,73 ± 8,75			4636,3 ± 249,2	
	S	0,464	0,090	2,037			58,04	
N.2		14,00 11,53 12,25	4,05 4,70 3,85	47,50 50,82 45,75	3,29 3,50 2,87	0,32 0,40 0,29	3029,0 3145,2 2897,5	–
	Vid.vertė ± Δx	12,59 ± 3,15	4,20 ± 1,10	48,02 ± 6,38	3,22 ± 0,80	0,34 ±0,14	3023,9 ±307,2	
	S	0,733	0,257	1,87	0,185	0,033	71,55	

3.1 lentelė. Sunkieji metalai Vilsos ir Neries nuosėdose

Pastabos:– Nėra , koncetracija mažesnė nei 0,10 mg/Kg. Nutatymo riba 0,10 mg/Kg.
S - santykinis standartinis nuokrypis ; Δx – paklaida.

Didžiausi kiekiai buvo aptikti cinko tiek Vilsoje tiek Neryje, o mažiausiai gyvsidabrio, jo neaptikta nei viename ėminyje. Rezultatai gauti pakankamai tikslūs, nes santykinis standartinis nuokrypis (S) ir paklaidos (Δx) buvo mažos.

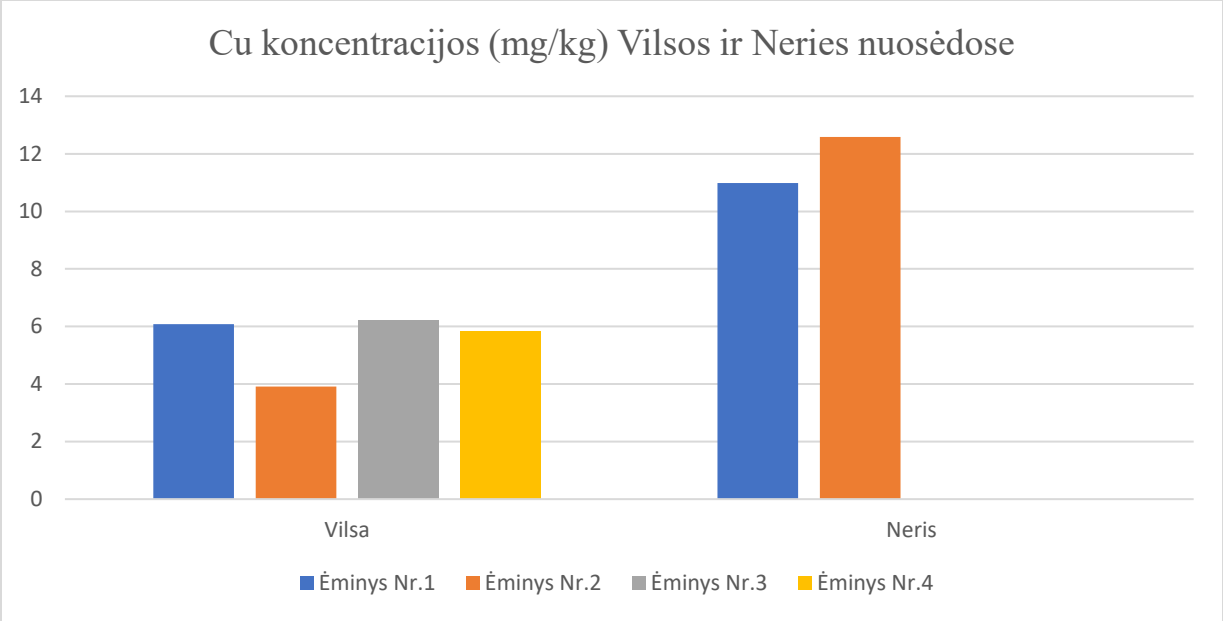
Vieta	Cu	Cr	Zn	Pb	Cd	Hg
Vilsa Nr.1	6,08 ± 1,34	2,00 ± 0,50	25,72 ± 6,10	1,49 ± 0,45	< 0,10	< 0,10
Vilsa Nr.2	3,91 ± 0,64	1,42 ± 0,47	9,80 ± 0,19	< 0,10	0,19 ± 0,03	< 0,10
Vilsa Nr.3	6,20 ± 1,64	2,87 ± 0,70	24,59 ± 7,63	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Vilsa Nr.4	5,83 ± 1,04	1,64 ±0,49	26,23 ± 2,32	0,70 ± 0,24	< 0,10	< 0,10
Neris Nr.1	10,98 ± 1,99	3,33 ± 0,39	33,73 ± 8,75	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Neris Nr.2	12,59 ± 3,15	4,20 ± 1,10	48,02 ± 6,38	3,22 ± 0,80	0,34 ±0,14	< 0,10
DLK	75	80	300	80	1,5	0,5
Fonas	13,2	37,7	54,8	16,4	0,42	-

3.2 lentelė. Sunkiųjų metalų Vilsos ir Neries nuosėdose palyginimas su DLK ir foninėmis vėrtėmis (mg/kg)

DLK - Lietuvos higienos norma HN 60:2015 “Pavojingų cheminių medžiagų ribinės vertės dirvožemyje”, patvirtintos Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministro 2004 m. kovo 8 d. įsakymu Nr. V-114 (Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministro 2015 m. gruodžio 14 d. įsakymo Nr. V1441 redakcija).

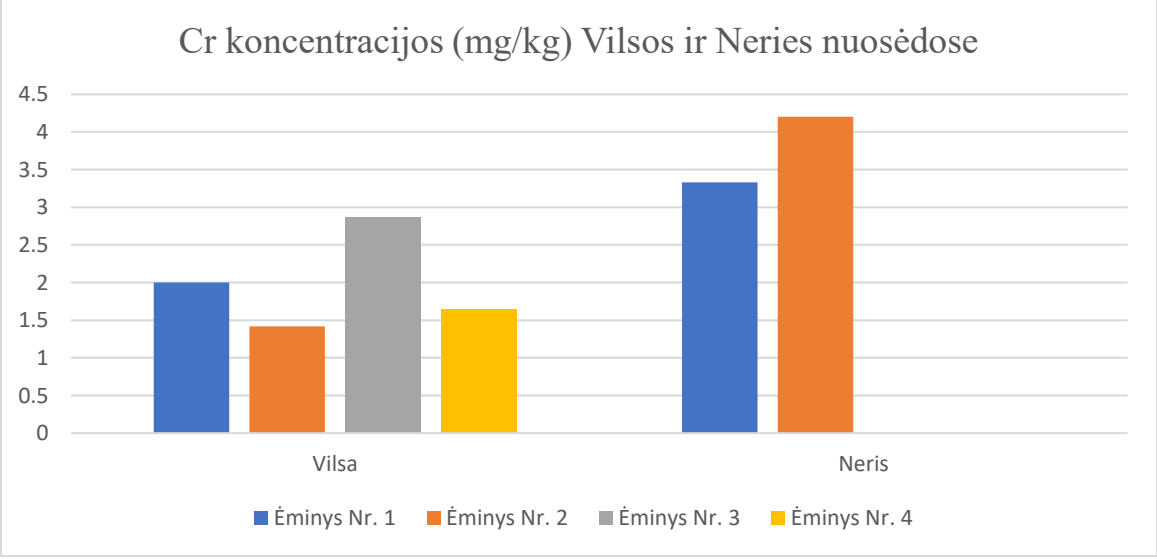
Fonas - Kadūnas. V., Budavičius R., Gregorauskienė V. ir kt. Lietuvos geocheminis atlasas. Lietuvos geologijos tarnyba. Vilnius, 1999. Fonas pateiktas pagal Neries upės dugno nuosėdų fonines vertes.

Gauta vario koncentracija Neries nuosėdų ėminiuose (Nr.1 10,98 ± 1,99 ir Nr.2 12,59 ± 3,15 mg/kg) beveik nesiskyrė nuo Neries foninių verčių (13,2 mg/kg). Palyginus su Vilsos Cu ėminių rezultatais (~ 5,5 mg/kg) jie buvo dvigubai mažesni už Neries fonines vertes. Tiek Vilsos ėminių (~ 1,98 mg/kg), tiek Neries nuosėdose (~3,77 mg/kg) esančio chromo rezultai buvo gana panašūs ir stipriai skyrėsi nuo Neries foninių verčių (37,7 mg/kg). Skirtumas buvo beveik 10 kartų. Cinko koncentracijų rezultatai gauti panašiais skirtumais tarp upių nuosėdų ėminių ir foninės vertės kaip ir vario, o švino ir kadmio koncentracijų rezultatai panašūs į chromo atvėjį, nes gauti dideli skirtumai tarp ėminių koncetracijų ir foninių verčių. Visos upių nuosėdų ėminių koncentracijos neviršijo Neries upės foninių verčių.



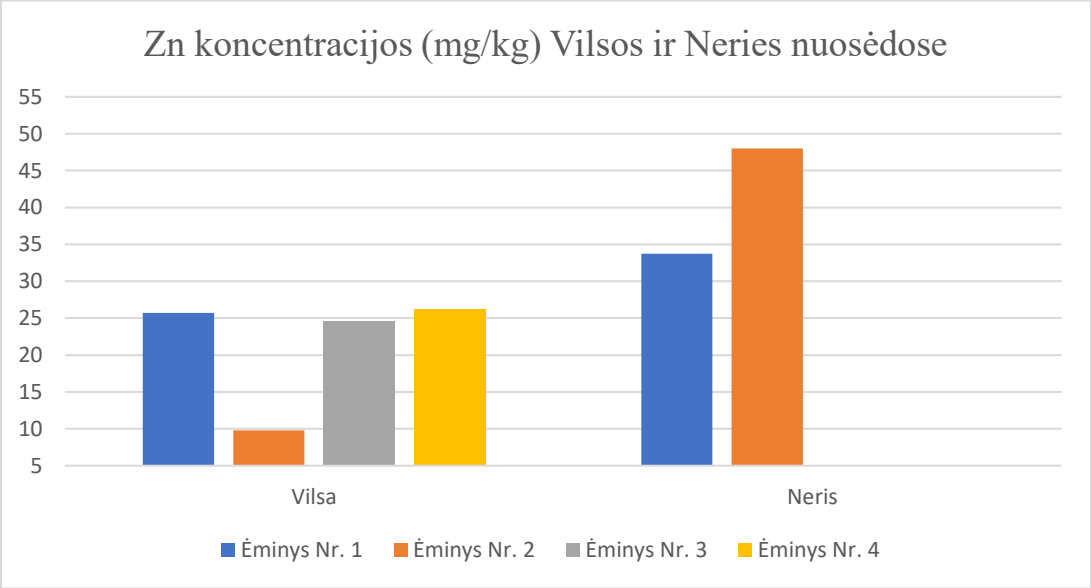
3.1 pav. Vario koncentracijos (mg/kg) Vilsos ir Neries nuosėdose

Vario koncentracija nei vienoje iš tirtų upių nuosėdų ėminių neviršijo didžiausios leistinos koncentracijos (toliau DLK) (DLK – 75 mg/kg). Mažiausia vario koncentracija nustatyta 2 ėminyje (Vilsos upelio) (3,91 ± 0,64 mg/kg), o didžiausia (Neries upėje) (12,59 ± 3,15 mg/kg) 2 ėminyje. Vilsos nuosėdose vario buvo aptikta maždaug vienodai apie 6 mg/kg visuose ėminiuose ir dvigubai mažiau nei Neryje, tačiau Neries nuosėdų vario koncentracija taip pat neviršijo DLK – 75 mg/kg.



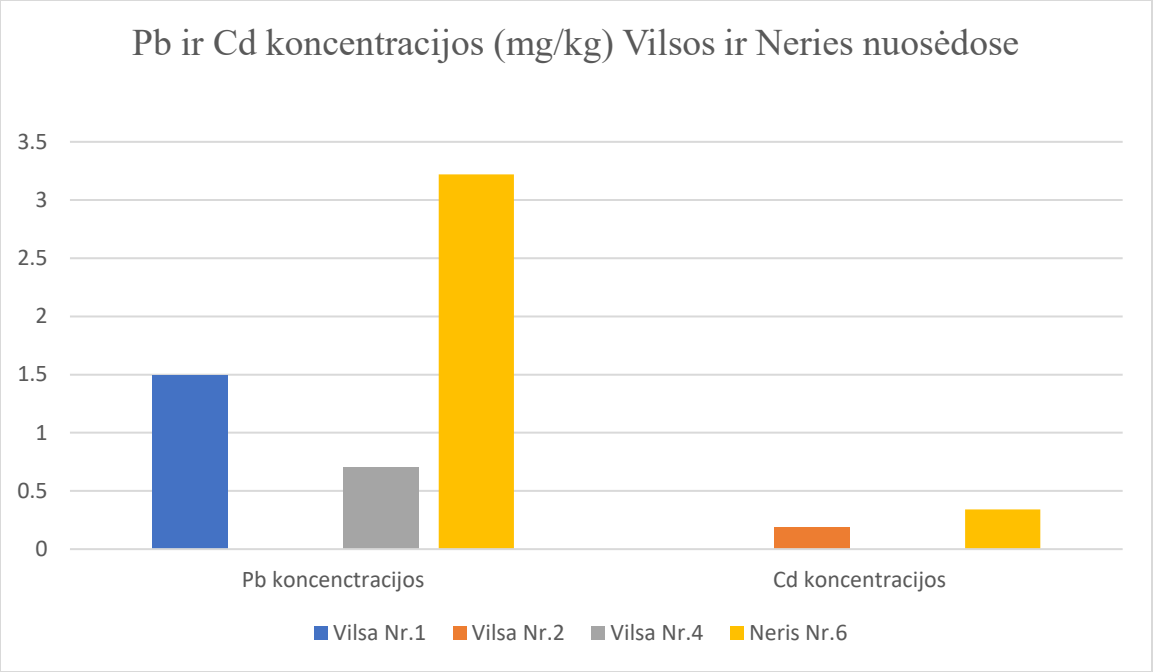
3.2 pav. Chromo koncentracijos (mg/kg) Vilsos ir Neries nuosėdose

Chromo koncentracija nei vienoje iš tirtų upių nuosėdų ėminių neviršijo didžiausios leistinos koncentracijos (DLK – 80 mg/kg). Mažiausia chromo koncentracija nustatyta 2 ėminyje (Vilsos upelio) (1,42 ± 0,47 mg/kg) ,tačiau ne daug skyrėsi ir 4 ėminio rezultatai (1,64 ± 0,49 mg/kg), o didžiausia (Neries upėje) (4,2 ± 1,1) 2 ėminyje. Vilsos nuosėdose chromo buvo aptikta maži kiekiai tik išsiskyrė 3 ėminio rezultai (2,87 ± 0,70 mg/kg) ir be šio ėmenio visuose kituose buvo aptiktos dvigubai mažesnės koncentracijos nei Neryje, tačiau Neries nuosėdų chromo koncentracija taip pat neviršijo DLK – 80 mg/kg.



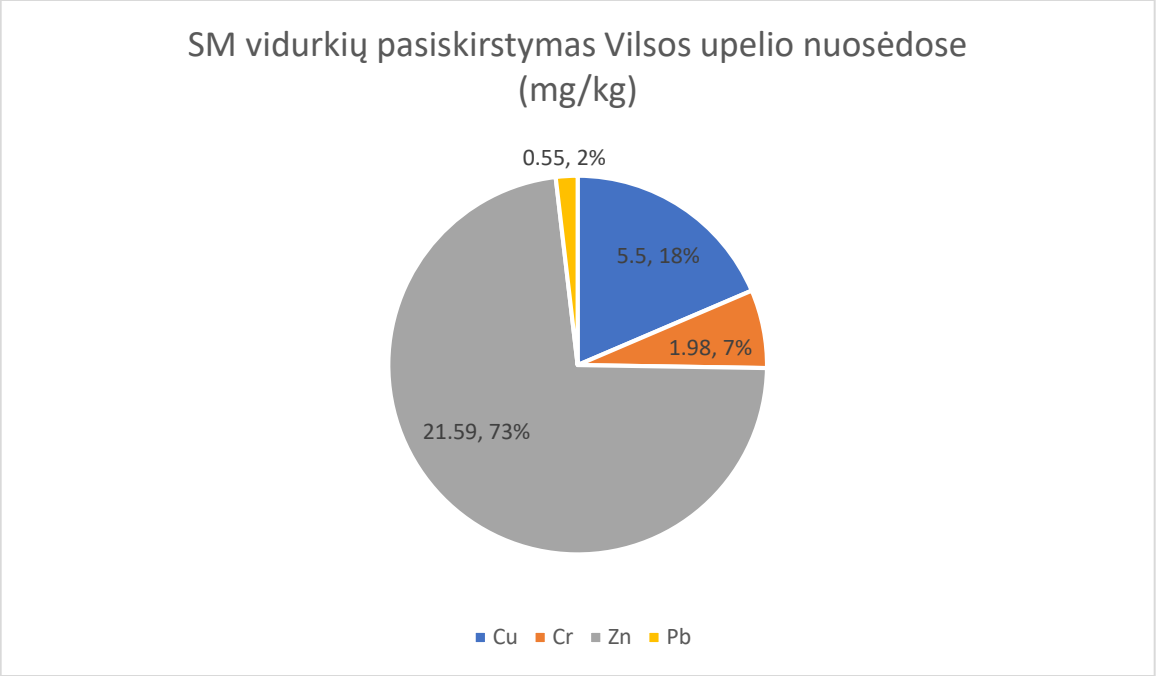
3.3 pav. Cinko koncentracijos (mg/kg) Vilsos ir Neries nuosėdose

Cinko koncentracija nei vienamoje iš tirtų upių nuosėdų ėminių neviršijo didžiausios leistinos koncentracijos (DLK – 300 mg/kg). Mažiausia cinko koncentracija nustatyta 2 ėminyje (Vilsos upelio) (9,80 ± 0,19mg/kg) ir tai buvo labai išsiskiriantys rezultai nuo kitų ėminių, nes šio koncetracija buvo daug mažesnė, kitų vidurkis buvo apie 24,5 mg/kg., o didžiausia (Neries upėje) (48,02 ± 6,38) 2 ėminyje ir šis rezultatas pakankamai daug skyrėsi nuo kitų Neries nuosėdų, kurių cinko koncentracija (33,73 ± 8,75 mg/kg) . Vilsos nuosėdose buvo aptikti mažesni cinko kiekiai nei Neryje ir lyginant su daugiausiai turinčiu Neries ėminiu koncentracijos buvo beveik dvigubai mažesnės. Šio sunkiojo metalo buvo aptikta daug daugiau nei kitų, tačiau jo ir didžiausia leistina koncentrija yra didesnė nei kitų tirtų elementų.



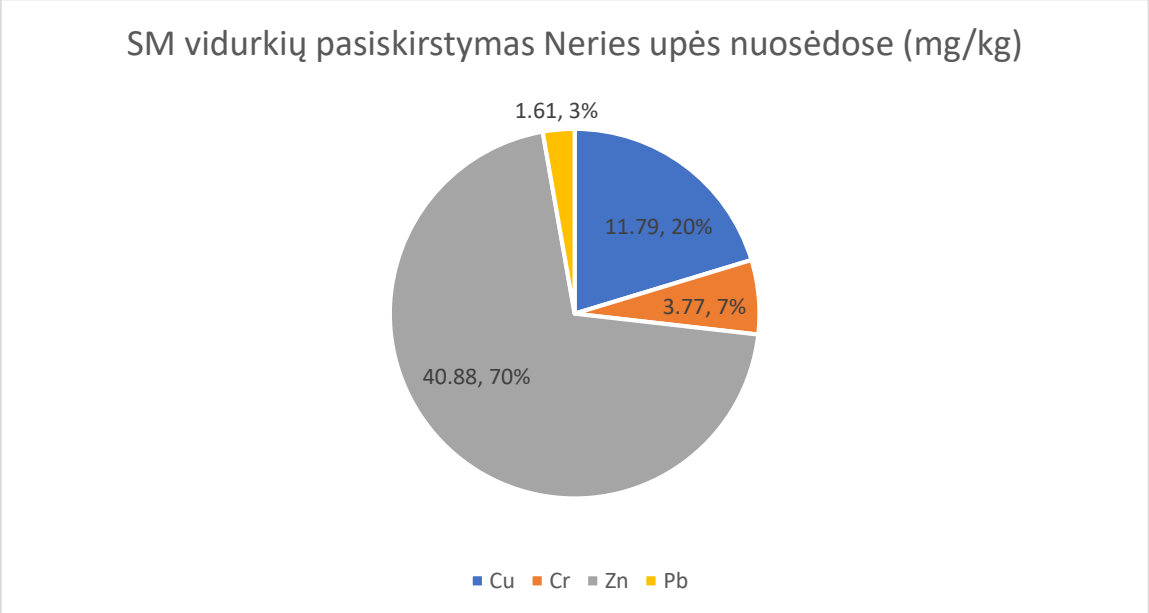
3.4 pav. Švino ir kadmio koncentracijos (mg/kg) Vilsos ir Neries nuosėdose

Švino koncentracija nei vienoje iš tirtų upių nuosėdų ėminių neviršijo didžiausios leistinos koncentracijos (DLK – 80 mg/kg) ir tik 3 ėminiuose buvo aptiktas Pb (dvejose Vilsos upelio nuosėdose ir vienose Neries). Mažiausia švino koncentracija iš aptiktų ėminių nustatyta Nr.4 (Vilsos upelio) (0,70 ± 0,24 mg/kg), o didžiausia (Neries upėje) (3,22 ± 0,80 mg/kg) 2 ėminyje. Vilsos nuosėdose daugiau švino (1,49 ± 0,45 mg/kg) buvo aptikta 1 ėminyje, nes netoli yra automagistralė, tačiau, tai yra dvigubai mažiau nei Nr.2 Neries ėminyje. Kadmio koncentracija nei vienoje iš tirtų upių nuosėdų ėminių neviršijo didžiausios leistinos koncentracijos (DLK – 1,5 mg/kg) ir tik 2 ėminiuose buvo aptikta, vienose Vilsos upelio nuosėdose ir vienose Neries. Didesnė kadmio koncentracija nustatyta Nr.2 Neries upės nuosėdose (0,34 ± 0,14 mg/kg). Švino Neryje buvo rasta beveik 10 kartų daugiau nei kadmio, bet Cd reikia daug mažiau, kad jo kiekiai būtų pavojingi.



3.5 pav. SM vidurkių pasiskirstymas Vilsos upelio nuosėdose (mg/kg)

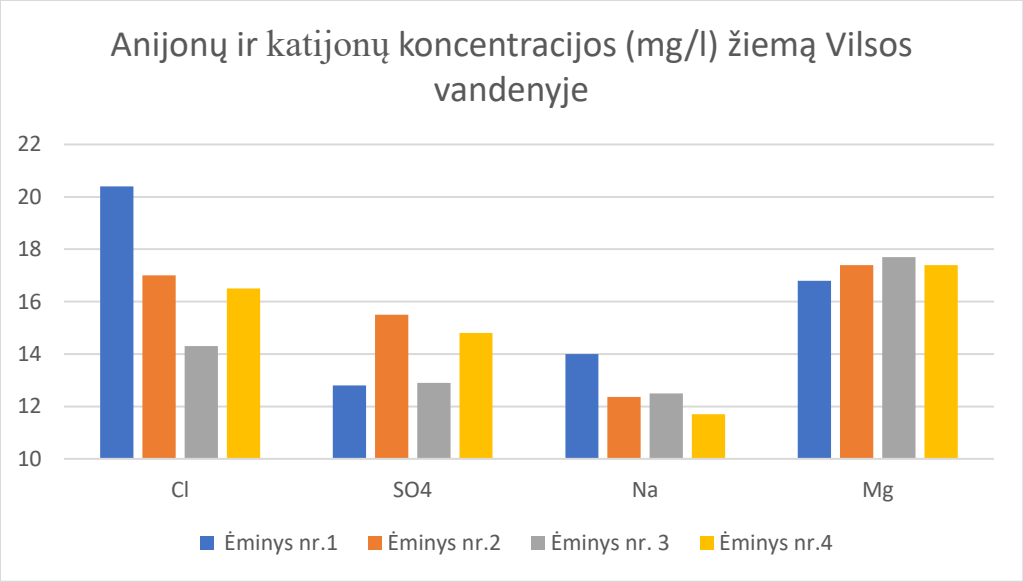
Iš visų sunkiųjų metalų daugiausiai Vilsos nuosėdose buvo aptikta cinko. Jo sudarė netgi apie 73 %. Beveik penktadalį (18 %) iš tirtų SM sudarė varis, o švinas ir chromas sudarė mažiau nei 10 %.



3.6 pav. SM vidurkių pasiskirstymas Neries upės nuosėdose (mg/kg)

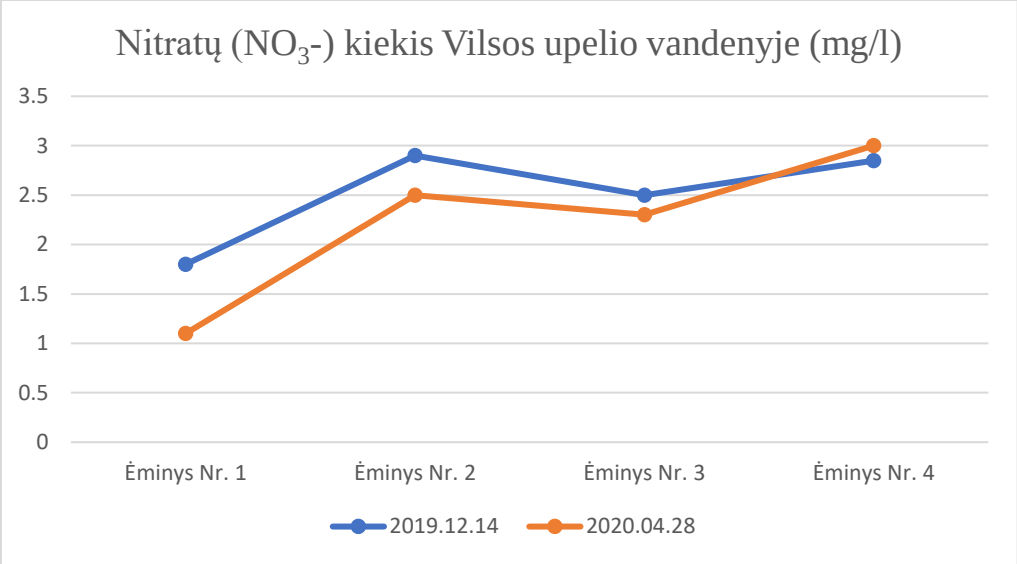
Palyginus su Vilsa Neries nuosėdose cinko procentaliai yra šiek tiek mažiau (3 %). Chromo yra tiek pat procentų, o švino ir vario keliais procentais yra daugiau nei Vilsos nuosėdose. Skirturmai yra labai neryškūs ir didelių pokyčių nėra.

3.2 Vilsos bendrosios cheminės vandens sudeties palyginimas



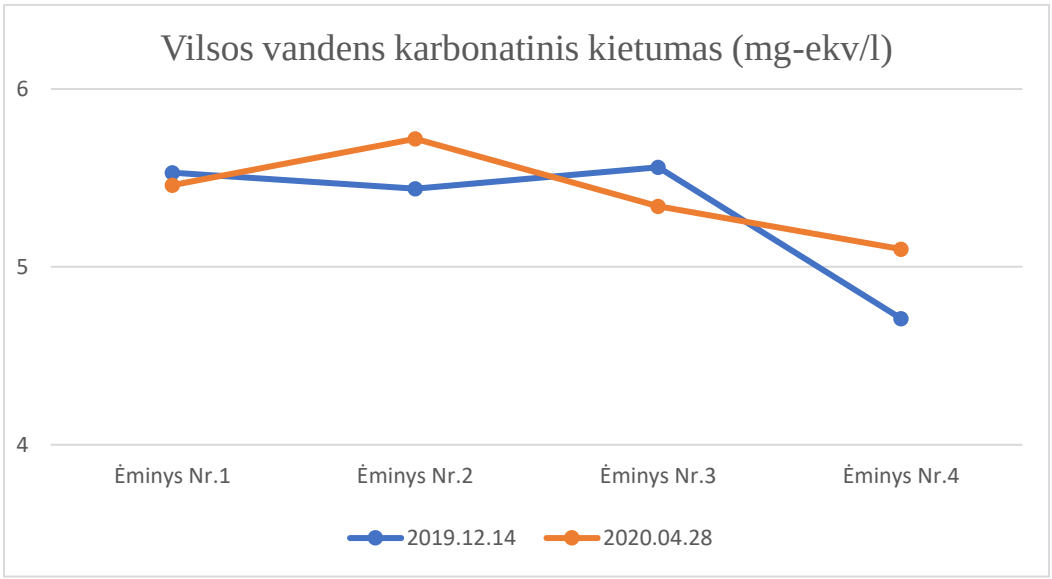
3.7 pav. Anijonų ir katijonų koncentracijos (mg/l) žiemą Vilsos vandenyje.

Chlorido koncentracija nei viename iš tirtų upelio vandens ėminių neviršijo didžiausios leistinos koncentracijos (DLK – 250 mg/l). Mažiausia chlorido koncentracija nustatyta 3 ėminyje (14,3 mg/l), o didžiausia (20,4 mg/l) pirmame ėminyje. Sulfato koncentraija buvo mažesnė už chlorido ir taip pat neviršijo DLK – 250 mg/l. Tačiau lyginant su chlorido koncentracija pirmame ėminyje sulfato jame buvo mažiausiai iš visų ėminių (12,8 mg/l). Daugiausiai buvo 2 ėminyje (15,5 mg/l). Visuose ėminuose sulfato konctracijos buvo panašios. Natrio koncentracija nei viename iš ėminių neviršijo DLK – 200 mg/l ir jo didžiausia koncentracija buvo tik 14 mg/l pirmame ėminyje. Magnio jonų kiekiai beveik nekito visuose ėminiuose ir kiekiai buvo ganėtinai maži.



3.8 pav. Nitratų kiekis upelio vandenyje skirtingais metų laikais

Nitratų koncentracija svyravo nuo 1,1 mg/l, kuri gauta upelio ištakose pavasarį ir didžiausia 3 mg/l, kuri gauta taip pat pavasarį upelio įtekėjimo į Nerį vietoje. Vidutinė nitratų koncentracija buvo 2,37 mg/l. Visi gauti mėginių rezultatai higienos normų neviršijo. Lietuvoje didžiausia nitratų leistina higienos norma geriamajame vandenyje yra 50 mg/l. Skirtingais metų laikais imtų ėminių rezultatai gauti praktiškai vienodi.



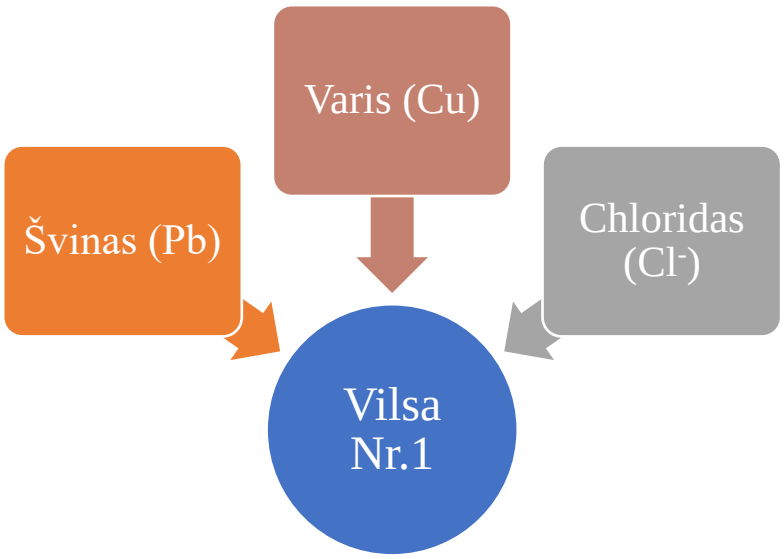
3.9 pav. Vilsos vandens karbonatinis kietumas skirtingais metų laikais

Vandens karbonatinis kietumas svyravo nuo 4,71 mg-ekv/l, kuris gautas upelio įtekėjimo į Nerį vietoje žiemą ir didžiausias 5,72 mg-ekv/l, kuris gautas pavasarį upelio atkarpoje tarp ištakos ir krioklių. Vidutinė karbonatinio kietumo koncentracija buvo 5,36 mg-ekv/l. Visi gauti ėminių rezultatai gauti labai panašūs skyrėsi tik per 1 mg-ekv/l. Skirtingais metų laikais imtų ėminių rezultatai gauti praktiškai vienodi.

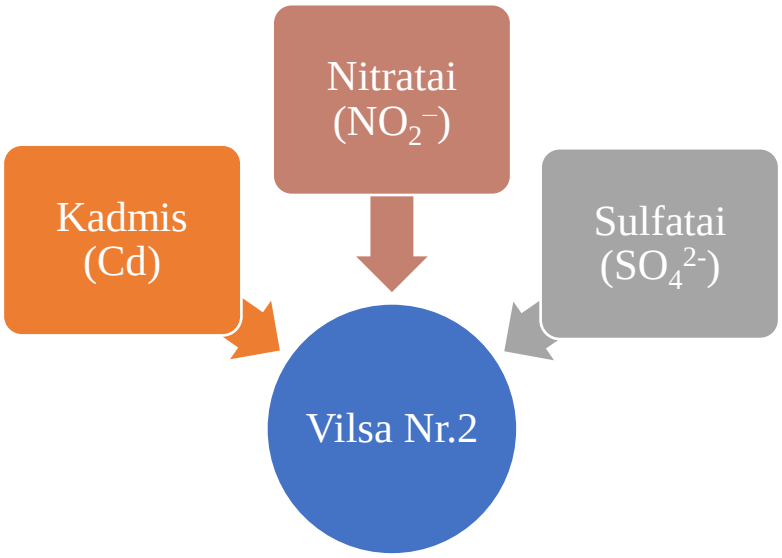
4. DISKUSIJA

Ištyrus Vilsos ir Nemuno upių dugno nuosėdas, nustačius sunkiųjų metalų koncentracijas, vandens bendrąją cheminę sudėtį (geocheminius rodiklius) galima teigti, kad šios upės yra švarios, tačiau yra objektų, kurie daro technogeninį poveikį.

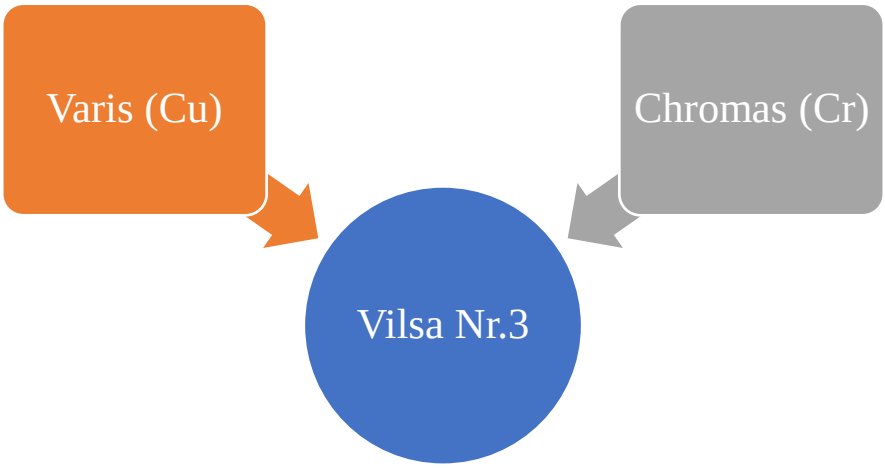
Tiriamoje teritorijoje galima įvardinti potencialius taršos šaltinius, kurie daro silpną neigiamą įtaką upių vandeniui ir jų dugno nuosėdoms. Galima daryti prielaida, kad buvo 3 pagrindiniai šaltiniai: A1 automagistralės kelias, žemės ūkio paskirties dirbami laukai, šalia upelio esantys gyvenamieji namai ir kiti įvairios paskirties pastatai. Šalia dirbamų žemės ūkio laukų imtuose ėminiuose Vilsa Nr.2 buvo aptikta didesnė nei kituose kadmio koncentracija (0,19 ± 0,03 mg/kg), nitrato (NO_2^-) (2,9 mg/l) ir sulfato (SO_4^{2-}) (15,5 mg/l). Šalia automagistralės imtuose Vilsa Nr.1 ėminiuose buvo aptikta didesnė nei kituose švino koncentracija (1,49 ± 0,45 mg/kg) ir šiek tiek didesnė nei kitų vario koncentracija (6,08 ± 1,34 mg/kg), bei didžiausia chlorido koncentracija (20,4 mg/l). Šalia gyvenamųjų namų ir kitų pastatų Vilsa Nr.3 ėminyje buvo aptikta šiek tiek didesnėsė nei kituose ėminiuose vario (6,20 ± 1,64 mg/kg) ir chromo (2,87 ± 0,70 mg/kg) koncentracijos.



4.1 pav. Padidėjusios teršalų koncentracijos Nr.1 ėminio vietoje galimai dėl esančios automagistralės



4.2 pav. Padidėjusios teršalų koncentracijos Nr.2 ėminio vietoje galimai dėl šalia vykdomų žemės ūkio darbų



4.3 pav. Padidėjusios teršalų koncentracijos Nr.3 ėminio vietoje galimai dėl šalia esančių namų ir juose gyvenančių žmonių taršos

Kai kuriais atvėjais sunkiųjų metalų koncentracijos būna neįprastai mažesnės. Tam įtakos gali turėti daug įvairių faktorių. Pastebėta, kad Vilsa daro teigiama įtaka Neries nuosėdoms. Visuose Neries Nr.1 ėminiuose, kurie yra 100 m. už Vilsos upės tėkmės linkme buvo aptikta mažiau sunkiųjų metalų nei Neries ėminiuose Nr.2, kurie yra nuo Vilsos 100 m. prieš upės tėkmę. Pvz: Zn Nr.1 Neries ėminyje aptikta 33,73 ± 8,75 mg/kg., o Nr.2 48,02 ± 6,38 mg/kg. arba Nr.1 Neries ėminyje Cd nebuvo aptikta, o Nr.2 0,34 ±0,14 mg/kg.

Vilsos Nr.2 ėminyje nustatyta daugiau nei 2 kartus mažiau cinko (9,80 ± 0,19 mg/kg), nei kituose ėminiuose. Tam įtakos galimai turi vykstanti organinės medžiagos mineralizacija viršutiniuose horizontuose, kurios metu susidaro sąlygos cinkui pereiti į judrias formas, tai gali būti lengvai išplauta į gilesnį ir sunkesnės granuliometrinės sudėties molio horizotus. Varis gamtoje yra vienas iš judresnių elementų, ypač rūgščioje ir oksidacinėje terpėje. Šarminėje redukcinėje terpėje yra nejudrus. Geriausiai jį sorbuoja molio dalelės ir paviršiniuose gruntuose esančios huminės ir fulvorūgštys. Varis judriausias lengvos granuliometrinės sudėties gruntuose. Rūgščiuose paviršiniuose gruntuose Cu pasisavinimas ir tirpumas pagerėja. Dėl Nr.2 ėmenio vietoje esančio smėlio, kuris yra smulkios granuliometrinės sudėties ir yra judrus galimai jo koncentracija šiame ėminyje yra mažesnė (1,42 ± 0,47 mg/kg) nei kituose ėminiuose.

Vilsoje tekėdamas vanduo vykdo dugninę eroziją išgraužtamas minkštesnes nuosėdas ar nuogulas (uolienas), o atsparesnes erozijai uolienas ardydamas lėčiau. Vilsos upelio dugne susiformavęs klintinis tufas yra atsparesnis dugninei erozijai nei biriosios nuosėdos ar nuogulos (aliuvis, morena, akvaglacialinės nuosėdos ar kt.). Klintinis tufas susidarė upės krantuose vykstant šoninei erozijai ir mechaniškai plaunant karbonatinį smėlį (jį daugiau nei 90 proc. sudaro $CaCO_3$) bei jam akumuliuojantis upės dugne, kur jis susicementuoja dažniausiai apaugdamas įvairius stambesnius objektus (riedulius, žvirgždą, gargždą, medžių šakas ir panašiai). (Eidukytė, 2021)

Nuo paviršinio grunto granuliometrinės sudėties labiausiai priklauso chromo, vario ir cinko koncentracija. Lengvos granuliometrinės sudėties smėliuose vyrauja rupios dalelės ir kvarcas. SM juose labai mažai. Vilsos dugne daug kur vyrauja smėlis ir organinė medžiaga, tai galimai turi įtakos sunkiųjų metalų koncentracijoms.

IŠVADOS

1. Palyginus visų ištirtų sunkiųjų metalų koncentracijas Vilsos ir Neries upių nuosėdose galima teigti, kad upių paviršiniai gruntai yra švarūs, nes nei viename ėminyje nebuvo viršytos didžiausios leistinos koncentracijos. SM kiekiai buvo ganėtinai maži netgi mažesni už Neries dugno nuosėdų fonines vertes.

2. Atlikus Vilsos upelio vandens cheminių medžiagių koncentracijų tyrimus nustatyta, kad nei viena medžiaga neviršijo DLK ir jų kiekiai yra pakankamai maži. Vanduo yra švarus ir chemiškai neužterštas. Pagal tai galima teigti, kad šalia Vilsos vykdoma ūkinė veikla, šalia esantis automagistralės kelias ir gyvenantys žmonės upeliui žalos nedaro. Magnio koncentracijos skyrėsi nežymiai ir aptiktiktos ganėtinai mažos, pagal tai galima spręsti, kad hidrokarbonatinis smėlis dengiantis upelio dugną neturi įtakos magnio kiekui vandenyje.

3. Ištyrus Vilsos dugno nuosėdas ir vandenį galima teigti, kad upelio gruntai yra švarūs, nepavojingi žmogui ir aplinkai, bei neužteršti. Tiek vandenyje, tiek upės nuosėdose tirti cheminiai elementai ir sunkieji metalai neviršijo DLK. Infiltracijos požymių galime pastebėti Vilsos Nr.1 ėminyje, kuriame dėl netoli esančios automagistralės yra didesnės nei kituose ėminiuose švino koncentracijos (1,49 mg/kg). Taip pat galime įžvelgti nedidelius nitratų (NO_2^-) padidėjimus Vilsos vandenyje ėminyje Nr. 2 (2,9 mg/l), kuris buvo paimtas šalia esančių žemės ūkio laukų. Ištyrus Vilsos ir Neries upių nuosėdas nustatėme, kad Vilsos vanduo yra švaresnis nei Neries. Visais tirtais atvėjais Neries nuosėdose buvo daugiau SM ir nustatyta, kad Vilsa daro teigiama įtaka Neries nuosėdoms.

4. Apžvelgus aplinkinius objektus ir įvertinus technogeninių elementų šaltinius, nustatyti 3 pagrindiniai šaltiniai: šalia upelio esantys gyvenamieji namai ir kiti įvairios paskirties pastatai, A1 automagistralės kelias, žemės ūkio paskirties dirbami laukai. Visi šie šaltiniai daro minimalų neigiamą poveikį aplinkai, tačiau jis nėra toks stiprus, kad viršytų teršalų didžiausias leistinas koncentracijas.

LITERATŪRA

1. Adomaitis T., Antanaitis A., Eitminavičius L., Lubytė J., Matusevičius K., Mažvila J. 2001. Sunkieji metalai Lietuvos dirvožemiuose ir augaluose. Mokslo monografija. Kaunas: LŽI Agrocheminių tyrimų centras.

2. Allen V., Pilbeam David J. Handbook of plant nutrition. 2006

3. Alloway B. J. Heavy metals in soils. New York, 1995.

4. Aplinkos apsaugos ministerija. (1994). Unifikuoti nuotekų ir paviršinių vandenų kokybės tyrimo metodai. I dalis. Cheminiai analizės metodai. Vilnius: AAM, ISBN 9986-566-08-8.

5. Aplinkos būklė 2013. Tik faktai. UAB „Kopa“. Vilnius, 2014, p. 97.

6. Bagdanavičienė Z., Ramanovskaja D., Tripolskaja L. 2002. Mineralinio azoto ir dirvožemio mikrobinis aktyvumas irstant organinėms trąšoms rudens-žiemos laikotarpiu. Žemės ūkio mokslai. 2: 3-12.

7. Bagdžiūnaitė-Litvinaitinė L. Biogeninių medžiagų kaitos upių vandenyje tyrimai ir įvertinimas. Daktaro disertacija, Vilniaus Gedinimo technikos universitetas, Vilnius, 2005. 133 p.

8. Baltrėnas P., Ščiupakas D. 2007. Technogenezė ir visuomenės sveikata. Vadovėlis. Vilnius: Technika, 327 p.

Eidukytė K. Kvartero storymės ištirtumas ir geologinis modeliavimas šiaurinėje trakų rajono dalyje, bakalauro baigiamasis darbas, Jūros tyrimų institutas, Klaipėda.

9. Fergusson, J.E. (Ed.), 1990. The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon Press, New York.

10. G. Molytės Magistrinis darbas „Vandens kietumo pasiskirstymo dėsningumai Lietuvos eksploatuojamame požeminiame vandenyje“, kt.

11. Jain, C.K., 2003. Metal fractionation study on bed sediments of river Yamuna, India. Water Res. 38.

12. J.S. Rieuwerts, I. Thornton, M.E. Farago & M.R. Ashmore, 1998 Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals, Centre for Environmental Technology, T H Huxley School of the Environment, Earth Sciences and Engineering, Imperial College, London, UK.

13. Juracic M, Bauman I, Pavdic V (1982) Are sediments the ultimate depository of hydrocarbon pollutions? Ves J Etud Pollut Mar Mediterranee CIESM.

14. J. Robles-Molina, B. Gilbert-Lopez, J. F. Garcia-Reyes, A. Molina-Diaz, 2014. Monitoring of selected priority and emerging contaminant in the Guadalquivir River and other related surface waters in the province of Jaen, South East Spain. Sience of the Total Environment.
15. Kadūnas V., Radzevičius A. Siunkiųjų metalų migracinės formos Panevėžio miesto įmonių technogeniškai užterštame grunte // Geologija, Vilnius, 2001, Nr. 35.
16. Kaminskas D. Geologijos akiračiai, Lietuvos geologų sąjungos žurnalas, 1997.
17. Lietuvos dirvožemiai (sud. Liekis A.). Vilnius, 2001.
18. Litvinaitis, A. 2013. The Evaluation of the Influence of Coastal Sediments on River Water Quality: summary of doctoral dissertation. Vilnius: Technika. 24 p.
19. Lebedynets M., Sprynskyy M., Kowalkowski T., Buszewski B. 2005. Evaluation of Hydrosphere State of the Dniester River Catchment. Polish Journal of Environmental Studies. 14: 70.
20. LUKAČÍNOVÁ A., BEŇAČKA R., LOVÁSOVÁ E., RÁCZ O., NIŠTIAR F., Reproduction Parameters in Low Dose Chronic Exposure with Heavy Metals in Rats, Pol. J. Environ. Stud. 17, (6), 911, 2008.
21. Milenkovic , M. Damjanovic , M. Ristic. 2005 Study of Heavy Metal Pollution in Sediments from the Iron Gate (Danube River), Serbia and Montenegro. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 14, No 6.
22. Mažvila J., 2001, Sunkieji metalai Lietuvos dirvožemiuose ir augaluose. Kaunas.
23. Nadzeikienė N., Aplinkos apsaugos indžinerija. Akademija. 2012.
24. Pacyna E.G., Pacyna J.M., Fudala J., Strzelecka-Jastrzab E., Hlawiczka S., Panasiuk D., Nitter S., Pregger T., Pfeiffer H., Friedrich R. 2007. Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. Atmospheric Environment. Vol. 41.
25. Park RM, Bena JF, Stayner LT, Smith RJ, Gibb HJ, Lees PS. Hexavalent chromium and lung cancer in the chromate industry: a quantitative risk assessment. Risk Anal 2004.
26. Panno, S. V., K. C. Hackley, W. R. Kelly, and H. H. Hwang (2006), Isotopic evidence of nitrate sources and denitrification in the Mississippi River, Illinois, J. Environ. Qual., 35(2), 495–504.
27. Pekarskas J., Petrauskas E. Mikroelementų reikšmė augalams. Kaunas, 2004
28. Pocienė A., Pocius S., Prevencinės taršos mažinimo priemonės. Mokomoji knyga. Kaunas, ARDIVA, 2008.

29. R. Milleret, R. Le Bayon, F. Lamy, J.-M. Gobat P. Boivin, 2009. Impact of roots, mycorrhizas and earthworms on soil physical properties as assessed by shrinkage analysis, Laboratory Soil and Vegetation, Institute of Biology, University of Neuchâtel, Neuchâtel, Switzerland.
30. Stravinskienė V. Aplinkos bioindikacija. Kaunas. 2009.
31. Ulevičius, A.; Tupčiauskaitė, J. 2013. Ekosistemų praktikumas: buveinės ir būdingosios jų rūšys. VU GMF Ekologijos ir aplinkotyros centras.
32. Tumas R., Vandens ekologija, Kaunas, 2003.
33. Satkūnas J. ir kt., 2007. Lietuvos kvartero stratigrafinio suskaidymo būklė. Geologijos akiračiai.
34. Seregin, Ivanov, Benavides Cadmium accumulation in Atriplex halimus subsp. schweinfurthii and its influence on growth, proline, root hydraulic conductivity and nutrient uptake, 2005.
35. S. Nayak, G.R. Rout, P. Das Evaluation of the genetic variability in bamboo using RAPD markers, Regional Plant Resource Centre, Bhubaneswar, Orissa, India, 2003.
36. M. Sojka , M. Siepak, J. Jaskuła, J. Wicher-Dysarz, Heavy Metal Transport in a River-Reservoir System: a Case Study from Central Poland, Pol. J. Environ. Stud. Vol. 27, No. 4. 2018.
37. Vaičys M., Armolaitis K., Raguotis A. ir kt. Dirvožemių technogeninė tarša. Kn: Lietuvos ekologinis tvarumas istoriniame kontekste. K., 1999, p. 161-195. Paulauskas V. Impact of cement kiln dust on the concentration and mobility of trace elements in N-Viro sludge. Kn: Heavy metals in the environment: an integrated approach. Ed. D.A. Lovejoy. V., 1999, p. 118-121.
38. V. Gregorauskienė, Vertical distribution patterns of trace and major elements within soil profile in Lithuania, Geological Quarterly, 2006.
39. V. Valskys , M. Motiejunas, G. Ignatavicius, S. Sinkevicius, 2016. The Contamination of Sventoji River Bottom Sediments by Heavy Metals in Ukmerge, Lithuania. Ecology and Environment Center, Vilnius University, Vilnius, Ciurlionis st. 21/27, Lithuania.
40. Wang, X.; Chen, J.; Yan, X.; Wang, X.; Zhang, J.; Huang, J.; Zhao J. 2015. Heavy metal chemical extraction from industrial and municipal mixed sludge by ultrasound-assisted citric acid, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 27.
Internetiniai šaltiniai:
https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.228693
https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.216309/asr