

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

EDGARAS REUT

NERIES UPĖS STABILIUJŲ VANDENS IZOTOPŲ KAITOS TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Aplinkos ir cheminės fizikos studijų programa

Studentas	Edgaras Reut
Darbo vadovas	dr. Andrius Garbaras
Recenzentas	dr. Rūta Barisevičiūtė
Instituto direktorius	Prof., dr. (HP) Valdas Šablinskas
Leista ginti	2020-06-01

Vilnius 2020

Turinys

ĮVADAS	3
1. LITERATŪROS APŽVALGA	5
1.1. Masių spektrometrija	5
1.2. Delta notacija (δ)	8
1.3. Stabilūs deguonies ir vandenilio izotopai, jų frakcionavimas ir ciklas gamtoje	10
1.4. Neris - morfometrinė, hidrologinė ir fizikinė charakteristika	20
1.5. Stabiliųjų vandens izotopų tyrimų apžvalga	22
2. TYRIMO METODIKA	29
2.1. Tyrimo eiga ir tyrimo objektas	29
2.2. Meteorologinių ir hidrologinių sąlygų apžvalga tyrimo metu	31
2.3. Mėginių paruošimas ir matavimo principas	34
2.3.1 Stabiliųjų deguonies izotopų matavimo įrenginys	35
3. REZULTATAI.....	41
IŠVADOS	52
LITERATŪROS SĄRAŠAS	53
SANTRAUKA.....	56
ABSTRACT.....	57

IVADAS

Lietuvoje pagrindinis vandens šaltinis ūkiui ir buičiai yra požeminis vanduo. Didžioji dalis žmonių Lietuvoje geriamąjį vandenį gauna iš centrinio vandentiekio tinklo, į kurį vanduo per požeminius šaltinius suteka iš aplinkinių upių, ežerų, požeminių vandenų [1].

Vandens kokybei didelę įtaką daro žmogaus vykdoma antropogeninė veikla, tokia kaip žemės ūkis, gyvulininkystė ar pramonė. Neigiamą įtaką taip pat daro nelaimingi atsitikimai, tokie kaip, pavyzdžiui, incidentas 2016 m. gruodžio 23 d. Vilniuje trūkus vamzdžiui į Nerį, kai nesustabdomai pasipylė nuotekos. Tokių įvykių padariniai gali būti labai pavojingi, kadangi užteršus paviršinius vandenį, šie gali po kurio laiko patekti į centralizuotas vandens talpyklas, šulinius, gręžinius ir yra tiekiami žmonėms vartojimui.

Upės yra viena iš sparčiausiai besikeičiančių hidrosferos dalių, todėl užteršus šį šaltinį, taršioji medžiaga yra išnešiojama per visas tos upės baseine esančias gyvenvietes ir galų gale patenka į gyvenviečių centralizuotas vandenvietes. Neris – yra antroji pagal ilgį Lietuvos lygumų upė, čia viso upės baseino plotas sudaro maždaug 24 942 km², į kurį patenka 10 miestų, virš 100 vidutinio ilgio intakų, apimančių daugybę miestelių ir kaimelių bei 189 skirtingo dydžio vandenvietės juose [2]. Upės ilgis nuo ištakų Baltarusijoje iki žiočių Lietuvoje sudaro apie 510 kilometrų. Svarbu paminėti, kad Baltarusijoje esanti Astravo atominė elektrinė patenka į Neries upės baseiną ir nutikus nelaimingam atsitikimui elektrinėje, tirpūs radionuklidai galėtų pasiekti Nerį, o tuo pačiu Vilnių, Kauną, kitus miestelius ir jų vandenvietes.

Atsižvelgiant į aptartas grėsmes, svarbu išsiaiškinti vandens pernašos mechanizmus iš upių į vandenvietes, įvertinti paviršinio vandens sąveiką su požeminio vandens šaltiniais trukmę. Šiam tikslui pasiekti gali būti naudojama stabilųjų izotopų santykio masių spektrometrijos metodika, lyginant Neries upės vandens ir požeminio vandens vandenvietėse stabilųjų deguonies izotopų santykius.

Gauti rezultatai turėtų leisti įvertinti Neries upės vandens dalį vandenvietėje ir prognozuoti, kaip greitai upės vanduo patenka į vandenvietes. Kita vertus, stabilieji vandens izotopai paviršiniuose vandenyse yra naudingi ir regioninių hidrologinių procesų supratimo įrankiai, atitinkamai informacija apie šių izotopų kaitą Lietuvos vandenyse yra naudinga ir globaliu mastu.

Darbo tikslas

Šio darbo tikslas yra ištirti Neris vandens ir į Vilniaus vandenvietes patenkančio vandens $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ izotopų santykio kaitą naudojant stabilų izotopų masių spektrometrijos metodą ir įvertinti laiko tarpą, per kurį Neris vanduo patenka į konkrečias vandenvietes.

Uždaviniai

1. Surinkti Neris, vandentiekio ir skirtingų Vilniaus vandenviečių gręžinių vandens mėginius.
2. Išmatuoti surinktų mėginių $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ izotopų santykius naudojant stabilų izotopų masių spektrometrijos metodą.
3. Išanalizuoti gautus duomenis, išsiaiškinti, ar mėginiuose stebima izotopų masių santykių kaita.
4. Įvertinti upės vandens praėjimo laiką į vandenvietes.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Masių spektrometrija

Masių spektrometrija yra efektyvus medžiagotyros būdas, kurio pradininku yra laikomas J. J. Thomson, sukonstravęs pirmąjį masių spektrometrą ir užregistravęs O₂, N₂, CO, CO₂ ir COCl₂ masių spektrus, padėjo pagrindą tolimesniems šios srities tyrimams. Tai analitinis medžiagų tyrimo metodas, kurį naudojant galima įvertinti bandinio jonizuotų atomų masę ir santykinį kiekį. Fizikinis metodo principas yra pagrįstas medžiagos atomų jonizacija ir jų atskyrimu pagal mases (krūvius) pasinaudojus sukurtu pastoviu elektromagnetiniu lauku. Masių spektrometrijos tyrimus galima skirstyti į tris stadijas. Pirmoji, tai - medžiagos jonizacija, jonų gavimas. Antroji – jonų analizavimas, atskyrus juos elektromagnetiniu lauku pagal masės ir jo krūvio santykį m/q . Trečioji stadija yra jonų registravimas.

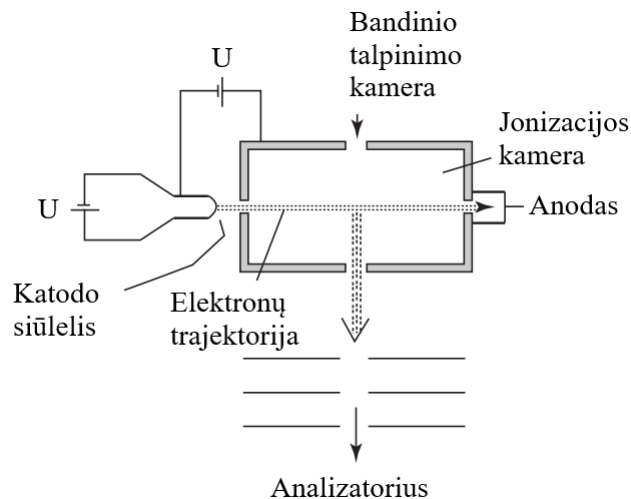
Pirmoji stadija – **jonizacija**, tai fizinė ar cheminė sąveika su medžiaga, kurios metu yra keičiamas elektronų skaičius ir atomas yra paverčiamas jonu (krūvį turinčia dalele). Gali būti taikomi elektroninės ar cheminės jonizacijos metodai. Šiame darbe aptariama elektroninė jonizacija ir dujų chromatografijos masių spektrometrija.

Taikant elektroninės jonizacijos metodą, dujų molekulės yra apšaudomos tam tikros energijos elektronais, kurie iš bandinio molekulės atplėšia elektroną ir sudaro teigiamą joną, kuris gali būti paveiktas elektromagnetiniu lauku ir tokiu būdu užregistruotas. Pačiu bendriausiu atveju elektroninę jonizaciją galima aprašyti 1 formule ir veikimo principas parodytas 1 paveikslėlyje.



čia M – molekulė; e^{-} - elektronas; M^{*+} - jonizuota molekulė.

Elektronų šaltinis elektroninės jonizacijos proceso metu yra iki didelės temperatūros įkaitintas volframo katodo siūlelis, kuris prijungtas prie tam tikro potencialo emituoja pastovų elektronų srautą į jonizacijos kamerą pastovia elektronų sklidimo trajektorija. Kito kontūro potencialas, kuris yra lygiagrečiai prijungtas katodo šildytuvui ir jonizacijos kamerai sukuria elektrostatinį lauką ir yra - sugeneruotų elektronų greitintuvas, nukreipiantis elektronų srautą į jonizacijos kamerą. Joje elektronai statmenai susiduria su tiriamųjų dujų srautu, kurį į jonizacijos kamerą tiekia kitas įrenginys. Elektronai dažniausiai yra greitinami iki 70 eV, nes tuomet yra didžiausia jonizacijos tikimybė, tokiu būdu, statistiškai viena iš 1000 molekulių yra jonizuojama [3]. Kitos dalelės, kurios nesusiduria su bandinio dujomis patenka į elektronų gaudyklę (anodą) ir tokiu būdu sumažina nereikalingų susidūrimų skaičių, kurie gali iškreipti jonų srauto trajektoriją ir sugadinti tyrimo rezultatus.

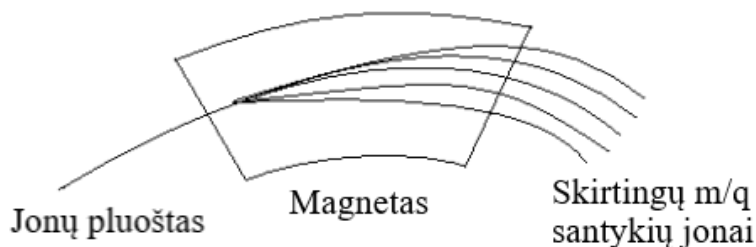


1 pav. Elektroninės jonizacijos procesas. Adaptuota pagal [3].

Antroji stadija – **jonų analizatorius**. Išskrieję jonai iš jonizacijos kameros patenka į analizatorių, esantį pastoviam magnetiniame lauke. Analizatoriuje jonai, veikiami Lorencio jėgos, pagal masės ir krūvio santykį pakeičia sklaidimo trajektoriją (2 paveikslėlis). Jonų sklaidimo apskritiminės trajektorijos kreivumo spindulys yra proporcingas masės ir krūvio santykiui (sąryšis Nr. 2), taigi atitinkamai sunkūs jonai pakeičia savo trajektoriją mažiau – jie užlenkiami silpniau ir lengvi jonai savo trajektoriją keičia daugiau – jie užlenkiami stipriau.

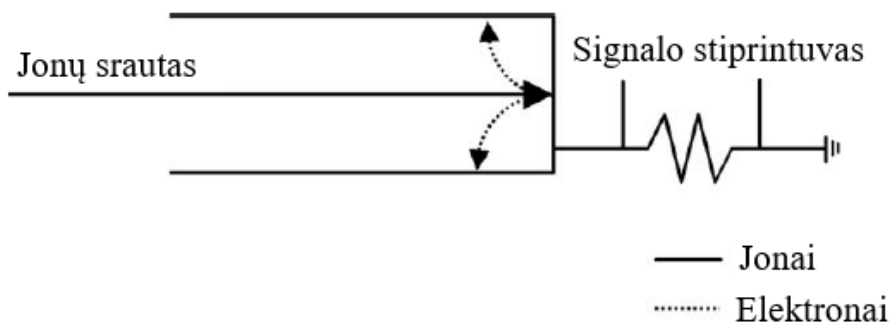
$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 r^2}{2U} \quad (2),$$

čia B – magnetinė indukcija; U – potencialų skirtumas; r – apskritiminės trajektorijos kreivumo spindulys. Tam tikros vertės m/q jonai turi unikalų kelio spindulį.



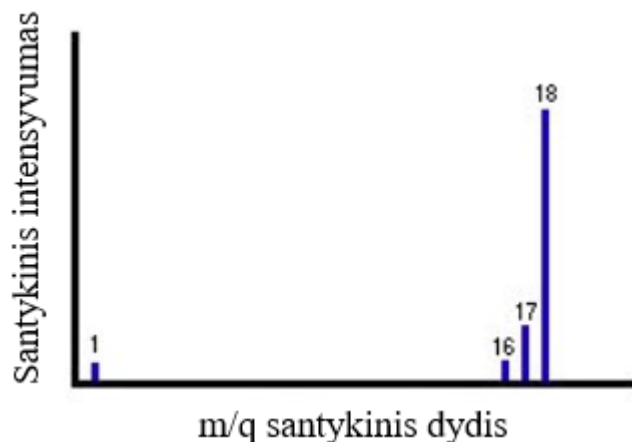
2 pav. Principinė masių analizatoriaus schema.

Trečioji stadija – **jonų registravimas**. Po analizavimo stadijos, vienos masės jonai vėl fokusuojami į pluoštus, tačiau skirtingos masės jonai erdvėje sklinda skirtingomis trajektorijomis iki pat detektoriaus, kur Faradėjaus cilindro pagalba (3 paveikslėlis) yra surenkami. Šie Faradėjaus cilindrai yra išdėstyti erdvėje ir pritaikyti vienu metu registruoti skirtingą masės ir krūvio santykius turinčius jonus. Kiekviename cilindre yra įmontuotas detektorius, gebantis užfiksuoti jonų ar jonų srauto kuriamą srovę, kuri stiprintuvų pagalba sustiprinama ir užregistruojama spektrometro programinėje įrangoje.



3 pav. Principinė Faradėjaus cilindro schema signalo registravimui. Adaptuota pagal [3].

Tokiu būdu cheminių junginių sudarantys komponentai yra atskiriami, užregistruojami ir kiekybiškai įvertinami. Apdorojus duomenis spektrometro programinėje įrangoje, gaunamas masių spektras, kur abscisių ašyje nurodytas m/q santykis, ordinačių ašyje santykinis intensyvumas (pavyzdžiui atominės masės vienetais – amv). Pateiktame vandens masių spektre, 4 paveikslėlyje matomos 4 spektrinės juostos, kur 18 atitinka H_2O ($H + H + O = 1 + 1 + 16 = 18 amv$); 17 atitinka HO ($H + O = 1 + 16 = 17 amv$); 16 atitinka O ($O = 16 amv$); 1 atitinka H ($H = 1 amv$).



4 pav. Vandens masių spektras.

1.2. Delta notacija (δ)

Naudojant dujų masių spektrometrą gaunamas medžiagos izotopų santykis priklauso nuo įrangos ir todėl dažnai kiekvienoje laboratorijoje gaunamas skirtingas. Dėl šios priežasties yra matuojamas menamas izotopų santykis, kuris vėliau yra lyginamas su žinomais etalonais. Medžiagų izotopinė sudėtis kinta, o natūralūs svyravimai izotopų santykiuose yra nykstamai maži, todėl yra naudojama delta notacija, nurodanti bandinio izotopinį praturtinimą ar nuskurdinimą promilėmis, lyginant su etalonu. Bendru atveju bandinio izotopinis praturtinimas išreiškiamas (3) išraiška:

$$\delta^N X = \left(\frac{(R)_{bandinio}}{(R)_{standartinis}} - 1 \right) \times 1000 \text{ ‰} \quad (3),$$

čia $R_{standartinis}$ – tarptautinio standarto izotopų santykis; $R_{bandinio}$ – matuojamo mėginio izotopų santykis; N – atominė masė; X – tiriamas elementas. Taigi, pavyzdžiui, $\delta^{18}\text{O}$ vertė (4), nurodo tiriamojo bandinio ^{18}O ir ^{16}O izotopų santykio su tarptautinio ^{18}O ir ^{16}O izotopų santykio standarto vertės reikšmę promilėmis.

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{bandinio}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{standartinis}} - 1 \right) \times 1000 \text{ ‰} \quad (4)$$

Kuo gauta reikšmė gaunama mažesnė (nuskurdintas bandinys) – tuo bandinyje ^{16}O izotopo santykinai yra mažiau ir atvirkščiai – kuo reikšmė didesnė (praturtintas bandinys), tuo izotopo ^{16}O yra daugiau.

Harmon Craig pasiūlė standartą SMOW¹, kuris naudojamas vandenilio ir deguonies izotopų santykių matavimams. SMOW standartas, kaip sistemos atskaitos tašką naudoja vidutinį pasaulio vandenyno vandenį, kadangi vandenynas yra laikomas viso hidrologinio ciklo pagrindas [4].

Dabar delta vertei nustatyti yra naudojamas patobulintas stabilųjų izotopų santykio standartas, kurį apibrėžė tarptautinė Atominės energetikos agentūra². Šių verčių standartui nustatyti yra naudojamas skirtingų vandenynų bandinių vidurkis ir tarptautinis verčių standartas SMOW, kuris taikomas vandens stabilųjų izotopų matavimams (1 lentelė).

1 lentelė. Standartinės izotopų santykių vertės.

Izotopas	Standarto nomenklaturą	Standarto reikšmė ($R_{standartinis}$)
^2H	SMOW	0.0001557
^{18}O	SMOW	0.0020004

¹ Standart Mean Ocean Water. SMOW

² International Atomic Energy Agency, www.iaea.or.at

Stabilūs izotopai kiekybiškai yra įvertinami matuojant dviejų labiausiai paplitusių cheminės medžiagos izotopų santykį (sunkaus ir lengvo izotopo). Pavyzdžiui, 2 lentelėje pateiktu vandenilio izotopų atveju yra matuojamas D/H ($^2\text{H}/^1\text{H}$) paplitimo santykis, kuris apytiksliai lygus $1,557 \times 10^{-4}$. Frakcionavimo procesai (plačiau aptariama kitame skyrelyje) gali turėti įtakos šiam santykiui, tačiau pokyčiai atsirandantys dėl variacijos gali atsirasti tik penktame ar šeštame ženkle po kablelio [5], tad absoliutusias santykis yra pastovus dydis.

2 lentelė. Pagrindinių izotopų kiekiai vandenyje.

Elementas	Notacija	Santykis (sunkaus ir lengvo izotopo)	Absoliutusias santykis	Santykinis masių skirtumas
Vandenilis	δD	D/H($^2\text{H} / ^1\text{H}$)	$1,557 \times 10^{-4}$	2,00
Deguonis	$\delta^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	$2,005 \times 10^{-3}$	1,15
	$\delta^{17}\text{O}$	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	$3,760 \times 10^{-4}$	

1.3. Stabilūs deguonies ir vandenilio izotopai, jų frakcionavimas ir ciklas gamtoje

Periodinėje cheminių elementų lentelėje yra nurodyti cheminiai elementai, kurie išdėstyti atsižvelgiant į elemento atominį skaičių. Dalis iš lentelėje pateiktų elementų turi izotopus, kurie yra konkrečių cheminių elementų atmainos, savo branduolyje turinčios kitokį neutronų skaičių. Elemento izotopai branduolyje turi vienodą kiekį protonų.

Bendruoju atveju izotopai yra skirstomi į stabiluosius, kurie yra neradioaktyvūs ir nestabiliuosius, kurie yra radioaktyvūs. Nestabilių izotopų branduolių sudėtis laikui bėgant kinta – branduoliai po tam tikro laiko skyla į kitų elementų izotopus ir išskiria didelį kiekį išėigos energijos. Šiame tyrime nagrinėjamų stabilųjų izotopų branduolių sudėtis ilgainiui nekinta ir stabilių izotopų pasiskirstymas atspindi branduolių struktūrą – stabilųjų izotopų kiekiai gamtoje yra pastovūs, tačiau pasiskirstymas yra nehomogeniškas ir kinta priklausomai nuo aplinkos sąlygų. Dėl tos priežasties stabilieji izotopai yra plačiai naudojami aplinkos hidrogeologijoje. Gamtos tyrimuose dažniausiai yra naudojami lengvieji vandenilio, anglies, azoto, deguonies ir sieros izotopai. Nurodyti penki elementai laikomi pačiais svarbiausiais hidrologinėse, geologinėse ir biologinėse sistemose ir jų tyrimuose, kadangi jie yra lengvi, o jų izotopų masių santykiai yra dideli ir gali būti pamatuojami (atskiriami).

Elementariausi yra plačiausiai visatoje paplitusio vandenilio izotopai, kurie žymimi ^1H , ^2H , ^3H ir atitinkamai vadinami pročiu, deuteriu (stabilieji) ir tričiu (nestabilus). Tai vieninteliai izotopai, kurie turi pavadinimus. Atitinkamai deguonies atomas turi vienuolika atmainų, kurių atominė masė kinta nuo 12 iki 22, tačiau plačiausiai paplitę yra trys stabilieji izotopai: lengvasis deguonis ^{16}O , ^{17}O ir ^{18}O . Taigi elementų skirtingus izotopus nurodo nomenklatūra esanti elemento pavadinimo kairėje, viršuje, kuri parodo elementų atominę masę.

Branduolio struktūrą nurodo protonų skaičius (žymima raide Z) ir neutronų skaičius (žymimas raide N), o protonų ir neutronų suma nurodo elemento atominę masę (žymima raide A). Faktiškai, nuklido masė yra truputį mažesnė nei neutronų masių suma, o masių skirtumas nurodo branduolių ryšio energiją, kuri reikalinga tam, kad galima būtų nutraukti ryšius tarp branduolį sudarančių dalelių.

Pakitęs neutronų skaičius elemento branduolyje nulemia skirtingas molekulių mases. Pavyzdžiui, sunkiojo vandens ($^2\text{H}_2^{16}\text{O}$) atominė masė yra lygi 20, o įprastojo vandens ($^1\text{H}_2^{16}\text{O}$) atominė masė yra lygi 18. Kadangi molekulių masės yra skirtingos – skirtingi ir reakcijų greičiai, o dėl tos priežasties atsiranda izotopų frakcionavimas. Tai procesas, vykstantis dėl cheminių ir fizikinių skirtumų tarp skirtingų atominių masių izotopų, kurio pasekmė – stabilių izotopų santykių variacijos. Šią variaciją

apibūdina frakcionavimo faktorius α , parodantis santykį tarp reaktanto ir produkto izotopų santykių, kuris užrašomas 5 formulėje:

$$\alpha^{18O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{vandens}}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O} \right)_{garų}} \right) \quad (5)$$

Cheminės reakcijos ir procesai, tokie kaip fiziniai virsmai, kondensacija, garavimas, difuzija – lemia izotopų santykio pokyčius. Tokių reakcijų metu cheminės jungtys formuojamos lėčiau, kai izotopai yra sunkūs ir greičiau, kai izotopai yra lengvi. Sunkių izotopų ir lengvų izotopų savybės, kaip šiluminis frakcionavimas ar fizinė/cheminė pusiausvyra – skiriasi [6]. Dėl tos priežasties, pavyzdžiui, upės vandens izotopų santykis tiesiogiai priklauso nuo sezoniškumo, aplinkos temperatūros ar kritulių kiekio. Keičiantis aplinkos ar vandens temperatūrai, lengvesniems izotopams yra lengviau išgaruoti, nei didesnę izotopinę masę turinčioms molekulėms, tiriant tokio pobūdžio bandinius yra stebimi izotopų masių santykių skirtumai.

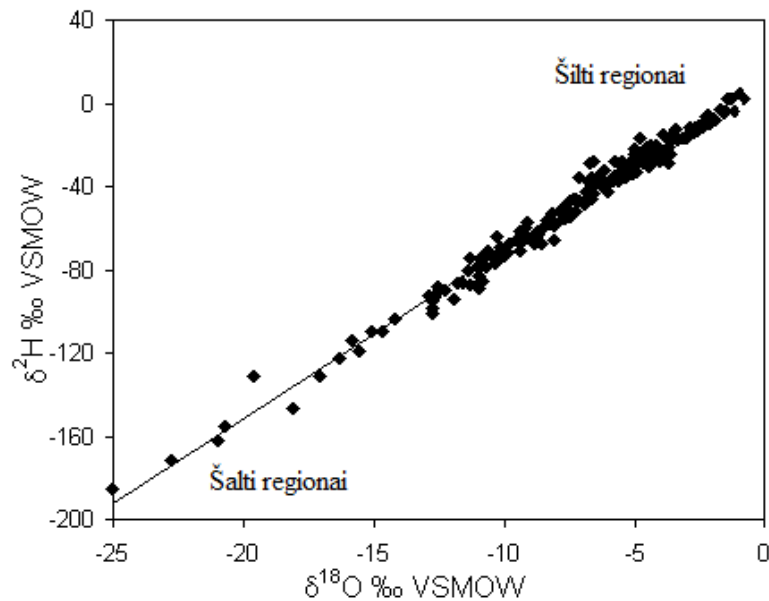
Izotopų frakcionavimo procesus pirmą kartą aprašė dar XIX amžiaus ketvirtajame dešimtmetyje Nobelio premijos laureatas H. C. Urey, kai pastebėjo, kad deguonies izotopų santykis kintant temperatūrai keičiasi [7]. Straipsnyje paaiškinta, kad izotopų frakcionavimas gali būti traktuojamas kaip ^{16}O ir ^{18}O izotopų mainai ar išsiskyrimas tarp skirtingų molekulių ir fazių, kurios dalyvauja konkrečioje reakcijoje. Vėliau, 1953 metais, Čikagos universiteto profesorius J. I. Friedman savo publikacijoje aprašė kritulių deguonies (^{18}O) ir vandenilio sąveikas, nurodė, kad jų kaita tarpusavyje yra susijusi. Pastarieji atradimai padėjo 1961 metais Čikagos universiteto geochemikui H. Craig parodyti, kad izotopai meteorologinių procesų metų pasiskirsto tiesiškai ir šį pasiskirstymą galima nesudėtingai prognozuoti Globalia Meteorinio vandens linija³ [8], kuri aproksimuoja atliktų ir atliekamų matavimų rezultatus ir yra parodyta 6 formulėje (atnaujinta 1993 m. pagal TATENA tyrimų duomenis, Kazimierz Rozanski, $N=219$):

$$\delta^2H = (8,17 \pm 0,06)\delta^{18O} + (10,35 \pm 0,65) \% \quad (6)$$

Čia linijos kampas 8,17 ir svyruoja su šešių šimtųjų paklaida, dėl kondensacijos vidutinės temperatūros kitimo ir deuterio ekscesas yra 10,35, svyruojantis šešiasdešimt penkių šimtųjų tikslumu, dėl atmosferos drėgnumo dydžio, kuris įprastai įvardijamas kaip 85 % [9]. 6 formulėje δD ir $\delta^{18}O$ vertės yra pateiktos SMOW standarto atžvilgiu. Deuterio ekscesas nurodo, koku dydžiu kritulių deguonis yra pasislinkęs

³ Global Meteoric Water Line, GMWL

nuo jūros vandens standarto linijos. Sąryšis nurodo globalų dėsnį, kaip susijęs gėlas meteorinis kritulių vanduo su ^2H ir ^{18}O izotopais. Žemiau, 5 paveikslėlyje pavaizduotas aptartas meteorinis ^{18}O ir ^2H



5 pav. Globali meteorinio vandens linija, rodanti stabilųjų vandens izotopų pasiskirstymą, skirtingų sąlygų regionuose. Adaptuota pagal [41].

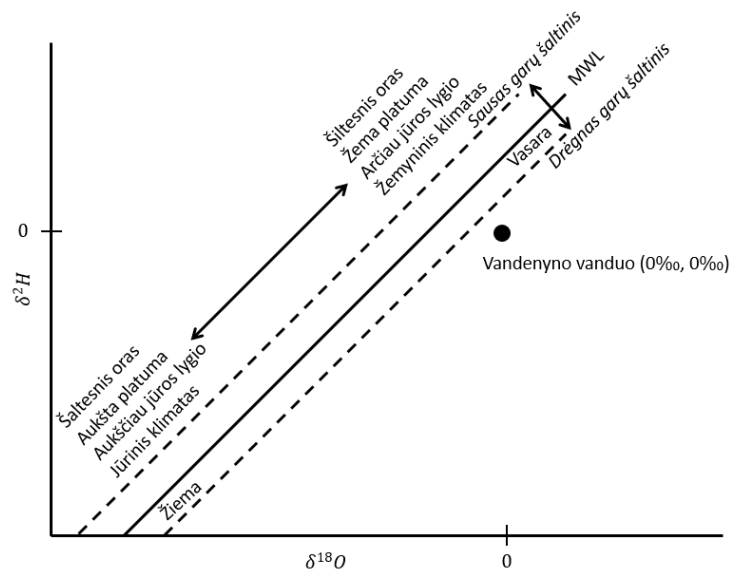
santykis krituliuose skirtinguose pasaulio regionuose. Tai globalaus modelio meteorinė vandens linija, kuri gaunama išmatuojant realius vandens telkinių bandinius ir atidedant reikšmes koordinatinių plokštumoje. Iš nurodyto pasiskirstymo yra matoma, kad izotopinė sudėtis yra nuskurdinta šaltuose regionuose ir praturtinta šiltuose regionuose. Dėl skirtingų klimato sąlygų, atliekant lokalius vandens hidrologinius tyrimus yra tikslinga naudoti regioninę meteorinio vandens liniją – LMWL⁴, kuri gali būti naudojama kaip atskaitos linija tyrimo regione. Lokali meteorinio vandens linija skiriasi nuo globalios savo kampu ir deuterio eksceso dydžiu. Šiems pokyčiams įtakos turi įvairūs, lokalūs aplinkos faktoriai: sezoniškumas, temperatūra, lokacijos padėtis paviršinių vandenų atžvilgiu, santykinė oro drėgmė, garavimo intensyvumas ir kt., tačiau taškų pasiskirstymas vis tiek yra tiesinis ir atitinka H. Craig pasiskirstymą (6 formulė). Meteorologinių procesų įtaka deguonies ir vandenilio izotopinei vandens sudėčiai yra pavaizduota 6 paveikslėlyje. Atskaitos tašku yra laikomas vandenyno vandens standartas ($\delta^{18}\text{O} = 0 \text{ ‰}$ ir $\delta\text{D} = 0 \text{ ‰}$). Paveikslėlyje parodyta, kaip keičiasi realių bandinių matavimo rezultatai, kintant aplinkos sąlygoms. 6 paveikslėlyje taip pat matyti, kad meteorinės vandens linijos deuterio eksceso vertės (žymima d , matuojama promilėmis), jei garų šaltinis yra sausas (mažesnė drėgmė) didės ir priešingai, jeigu regiono sritis yra drėgna – tuomet deuterio eksceso vertės artės prie nulio [9]. 1997 m.

⁴ Local Meteoric Water Line, LMWL

Kanados profesorius I. D. Clark, dirbantis geochemijos srityje, savo knygoje pasiūlė deuterio eksceso įvertinimo koncepciją (7 lygtis) lokaliems tyrimams atlikti [10]:

$$d = \delta^2H - 8\delta^{18}O \quad (7)$$

Nagrinėjant globaliai deuterio eksceso vertė vidutiniškai lygi 10 ‰, tai atitinka 85% atmosferos drėgnumą ir kinta priklausomai nuo meteorologinių faktorių. 2014 m. buvo pasiūlyta deuterio eksceso parametą traktuoti kaip drėgmės funkciją, nes tokia izotopinė kompozicija vietiniame meteoriniame vandenyje gali būti naudojama vietinei santykinei drėgmei ir drėgmės šaltiniui atsekti [11]. Deuterio eksceso vertė didėja kylant santykinei oro drėgmei, taip pat didėjant aplinkos temperatūrai. Esant tinkamoms sąlygoms, kritulių kilmę galima nustatyti iš deuterio eksceso vertės.



6 pav. Skirtingų hidrologinių procesų įtaka deguonies ir vandenilio izotopinei sudėčiai (pateikta SMOW standarto atžvilkiu). Adaptuota pagal [40].

Iš 6 paveikslėlio galima pastebėti – fundamentali hidrologiniame cikle yra vandens fizinio būvio kaitos reakcija, kai skystos fazinės būsenos vandens srautas pereina į garus ar atvirkščiai. Išgaruojanti lengvesnė molekulė nutraukia vandenilinių ryšių su skystos agregatinės būsenos vandeniu ir pereina į garų masę, čia garavimo greitis yra vandens garų slėgio funkcija, priklausanti nuo vandenilinių ryšių stiprumo tarp polinių vandens molekulių. Dėl stipresnių polinių vandens molekulių $H_2^{18}O$ (lyginant su $H_2^{16}O$) vandenilinių ryšių, šiai molekulei būdingas mažesnis garų slėgis ir atitinkamai - didesnis $H_2^{16}O$ garų slėgis lemia tai, kad garų masė yra praturtinama mažesnio atominio svorio deguonies molekulėmis, o didesnio atominio svorio deguonis kaupiasi skystoje fazėje. Atvirkščias aptartam procesui yra kondensacijos procesas. Perėjimas į vandens fazę šiuo atveju priklauso nuo izotopų koncentracijų funkcijos ir neapima vandenilinių ryšių, kaip pirmuoju atveju. Izotopų pusiausvyrą nusistovi,

kai $H_2^{18}O$ ir $H_2^{16}O$ garavimo ir kondensacijos srautai tampa lygūs [5]. Vykstant aptartam izotopų mainų procesui taip pat pravartu naudoti frakcionavimo tarp dviejų junginių (tarkime A ir B) faktorių (α):

$$\alpha_{X-Y} = \frac{1 + \frac{\delta_A}{1000}}{1 + \frac{\delta_B}{1000}} = \frac{1000 + \delta_A}{1000 + \delta_B} \quad (8)$$

Frakcionavimo faktoriaus vertė α , praeitame skyriuje aptarta išskyrimo vertė Δ ir δ vertės sutampa, kai izotopų išsiskyrimas yra mažas ir skiriasi, kai frakcionavimas yra didelis [6]. Nurodyti parametrai leidžia nagrinėti realias ir teorines sistemas bei jų skirtumus.

Frakcionavimas tai ir termodinaminė reakcija. Izotopų frakcionavimas priklauso nuo reakcijos temperatūros (9 lygtis): kuo mažesnė temperatūra – tuo frakcionavimas yra didesnis:

$$\ln \alpha = A - \frac{B}{T^2} \quad (9)$$

Lygtyje nurodytos empirinės konstantos A ir B, absoliuti temperatūra – T, frakcionavimo faktorius – α . Izotopinėse reakcijose frakcionavimo faktoriaus natūrinis logaritmas yra artimas nuliui skaičius, o padauginus šią reikšmę iš 10^3 daugiklio yra gaunama praeitame skyrelyje aptarta δ notacijos vertė. Frakcionavimo faktorius skirtingiems fazinio virsmo procesams parodytas 3 lentelėje:

3 lentelė. Frakcionavimo faktorių reikšmės skirtingiems faziniams virsmams, adaptuota pagal [5].

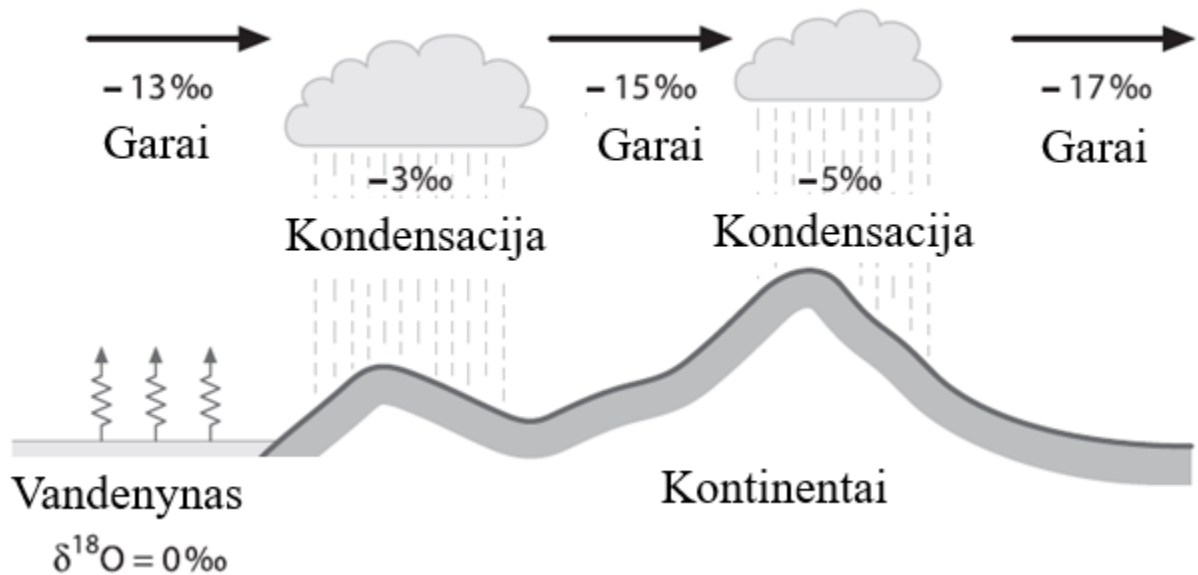
$^{18}O/^{16}O$	$10^3 \ln \alpha$
Iš vandens į garus	9,3 prie 25°C
Iš vandens į ledą	3,1 prie 0°C
Iš ledo į garus	14,7 prie 0°C

Taip pat nustatyta svarbi temperatūrinė priklausomybė – 10 sąryšis leidžia nustatyti kritulių $\delta^{18}O$ pagal vidutinę aplinkos temperatūrą [12]:

$$\delta^{18}O_{SMOW} = (0,338 \pm 0,028)T_{vid} - 11,99 \text{ ‰} \quad (10)$$

čia T_{vid} – vidutinė mėnesinė temperatūra regione (°C).

Nagrinėjant izotopų kaitos gamtoje procesą ir vandens prasisunkimo procesą į vandenvietes vertėtų aptarti (7 paveikslėlyje) pavaizduotus hidrologinius ir hidrogeologinius procesus – kritulius, drėgmės srautus, garavimo procesus ir sezoninę kaitą.



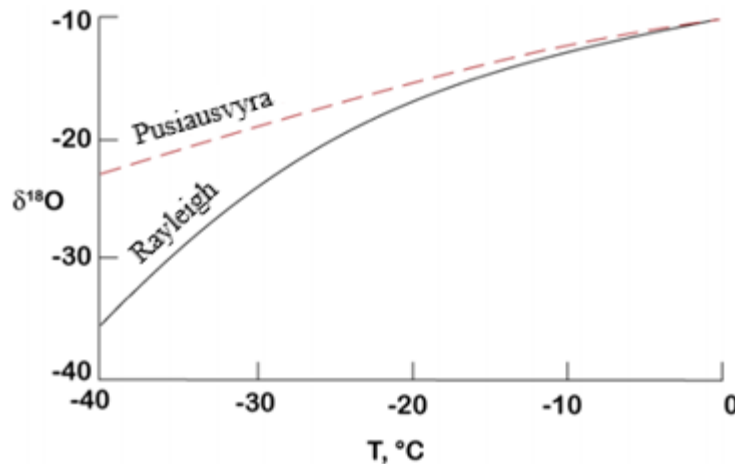
7 pav. Principinė deguonies izotopų frakcionavimo schema atmosferoje. Adaptuota pagal [13].

Pagrindinis kritulių ir drėgmės šaltinis yra vandenynas, todėl bendras drėgmės srautas pradeda formuotis vandenyno paviršiaus ribiniame sluoksnyje, kuris yra izotopinėje pusiausvyroje su skystu vandens sluoksniu. Ribiniame atmosferos sluoksnyje yra perėjimo zona, kur vandens garai dėl difuzinio frakcionavimo pernešami į atmosferą arba atgal į vandenyno vandenį:

- a) jeigu atmosferoje yra mažo drėgnumo sąlygos, tada difuzija vyksta į atmosferą;
- b) jeigu atmosferoje yra didelio drėgnumo sąlygos, tada difuzija vyksta į abi puses ir difuzinis frakcionavimas nėra stebimas [10].

Mažo drėgnumo sąlygomis garai kyla į viršų ir juda tolyn nuo garų šaltinio, virš kontinentų, skirtingomis kryptimis. Garai palaipsniui aušta ir dalis garų, kuri pasiekia kritinį įsisotinimo tašką iškrenta kritulių pavidalu ir patenka į vietinius kontinentų vandenį: upes, ežerus, požeminius vandenį. Likę kyboti ore garų telkiniai yra nuskurdinti sunkiaisiais izotopais. Izotopiškai praturtinti krituliai toliau formuojasi, kol galų gale sunkiausi jų vėl iškrenta kritulių pavidalu iš garų rezervuaro. Kontinentų vandens telkiniuose vyksta analogiškas procesas, tokiu būdu vandens srautas keliauja ratu. Taip pat verta paminėti, kad garavimo intensyvumas priklauso ir nuo to ar garavimo procesas vyksta iš gėlų vandens šaltinių, ar iš jūrų ir kitų sūrių telkinių. Kuo telkinio druskingumo koncentracija yra didesnė – tuo izotopinis praturtinimas yra mažesnis [14]. Visą šį drėgmės pernašos mechanizmą galima išskaidyti į tokius pagrindinius procesus:

Drėgmės garavimo ir kondensacijos procesas. Kai vanduo išgaruoja iš vandens telkinio paviršiaus, vandens garai yra praturtinami vandeniliu ir ^{16}O , kadangi H_2^{16}O garų slėgis yra reikšmingai didesnis nei ^2HO ir H_2^{18}O . Taigi, faktiškai natūraliomis, ne pusiausvyros sąlygomis esant, vandens izotopinė sudėtis, dėl kinetinio poveikio yra neigiamoje skalės pusėje (pusiausvyros sąlygomis esant, prie $25\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros, vandens garavimo frakcionavimo koeficientai lygūs $1,0092$ ^{18}O ir $1,074$ deuteriui). Vėliau iš vandens paviršiaus išgaravę kylantys garai atvėsta ir pasiekę rasos tašką iškrenta atgal į žemės paviršių lietaus pavidalu, kuris yra nuskurdintas ^{16}O . Žinoma, kad vidutiniškai kritulių izotopų dalys yra $\delta\text{D} = -22\text{ ‰}$ ir $\delta^{18}\text{O} = -4\text{ ‰}$ [4]. Teoriniai modeliai izotopiniams svyravimams meteoriniuose vandenyse išsivystė iš izoliuotos oro masės modelių, pagrįstų Rayleigh frakcionavimu (8 paveikslėlis), kuris aprašo sistemos su keliomis fazėmis evoliuciją, kai viena iš fazių yra pašalinama iš pusiausvyrosios sistemos frakcinio distiliavimo būdu [15]. Rayleigh frakcionavimas yra susijęs su aplinkos temperatūriniu pasiskirstymu tarp šiltų ir šaltų regionų. Modelis yra naudojamas chemiškai atviroms sistemoms, kuriose izotopai yra termodinaminėje ir izotopinėje pusiausvyroje su tais izotopais, kurie yra likę sistemoje pašalinimo metu ir gali būti naudingi aprašant sistemos izotopų sodrinimą arba nuskurdinimą.



8 pav. Rayleigh frakcionavimas ir pusiausvyros kreivė. Adaptuota pagal [16].

Rayleigh frakcionavimas, tai 11 formulėje parodytas eksponentinis sąryšis, kuris apibūdina sistemos izotopų pasiskirstymą fazinio virsmo metu:

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{X}{X_0}\right)^{\alpha-1} \quad (11)$$

Čia R – izotopų santykis reagente, R_0 – pradinis izotopų santykis, X – lengvesnio izotopo koncentracija, X_0 – pradinė lengvesnio izotopo koncentracija, α – frakcionavimo faktorius. Kad šis procesas įvyktų, turi būti išpildytos izotopų pusiausvyros sąlygos:

1. Turi nusistovėti sistemos cheminė pusiausvyra;
2. Turi praeiti pakankamai daug laiko, kad izotopai susimaišytų tarp fazinių aplinkų talpų [17].

Drėgmės infiltracijos procesas. Tai procesas, kurio metu atmosferiniai krituliai pro uolienose esančias poras ir plyšius (aeracijos zoną) patenka į gruntinio vandens rezervuarą, čia infiltracijos greitis tiesiogiai priklauso nuo aplinkos ir aplinkoje esančio drėgmės lygio. Pirminės fazės įsigėrimo (infiltracijos) greitis būna spartus – tuo metu formuojasi fiziškai surištas vanduo, kai infiltracijos procesas įsisotina (sudrėkinamos sausos uolienos) ir pasiekia pusiausvyros padėtį (sausos uolienos pilnai sudrėkintos) įsigėrimo greitis sparčiai mažėja, išskyrus sparčios infiltracijos zonas. Kai infiltracijos procesas lėtas – yra pildomas tik plėvinis vandens sluoksnis, kai infiltracijos procesas greitas – papildomas gruntinio vandens sluoksnis, kuris galutinai patenka į vandenvietes. Gruntinio sluoksnio infiltracinės mitybos intensyvumą apibūdina infiltruoto vandens debitas, patenkantis iš žemės paviršiaus į gruntinio srauto paviršiaus ploto vienetą – W ($1/s \text{ km}^2$). Infiltracijos procesas yra gali būti dvejopas [18, 19]:

- a. **Laisvoji vandens infiltracija** – čia vanduo juda atskiramis vandens srovėmis, keliu, pro kurį yra lengviausia prasiskverbti – per šaknų sistemas, uolienų poras, kai aplinkoje santykinė drėgme maža.
- b. **Normalioji vandens infiltracija** – vanduo juda per aeracijos zoną, veikiamas hidrostatinio slėgio ir kapiliarinių jėgų ištisiniu srautu ir užpildo visas laisvas uolienų poras bei tarpus. Dėl normaliosios vandens infiltracijos yra papildomas gruntinio vandens lygis.

Jeigu gruntinis vanduo yra arčiau žemės paviršiaus – tuomet infiltruoto vandens debitas priklauso nuo vandens slūgsojimo gylio ir atitinkamai didėjant gruntinio vandens gyliui – infiltruoto vandens debitas artėja prie tam tikro nekintančio dydžio [20].

Molekulinei drėgmei esant didesnei nei aeracijos sluoksnio drėgmei – vanduo visų pirma sudrėkina gruntinį sluoksnį ir tik įsisotinęs patenka į žemiau esantį gruntinio vandens sluoksnį. Virš šio sluoksnio esant vandens šaltiniui ar iškritus krituliams – šis vanduo tampa gravitaciniu ir sukaupta drėgme sparčiai iš šio sluoksnio pereina į gilesnį vandens sluoksnį. Kita vertus, esant nepilnai prisotintam aeracijos zonos sluoksniui ir pasiekus atitinkamą vandens garavimo temperatūrą – dalis drėgmės iš šio sluoksnio išgaruoja. Eksperimentiniais tyrimais nustatyta, jog pro uolienose esančių porų ir plyšių sluoksnį drėgmės judėjimas vyksta pagal Darsi ir Kliuto dėsnį (12) (vertikalia kryptimi) [21]:

$$v = -k_d \frac{\partial H}{\partial x} \quad (12)$$

Čia v – drėgmės judėjimo greitis, k_d – proporcingumo konstanta, priklausanti nuo atmosferos santykinės drėgmės, H – hidrostatinis spūdis, išreiškiantis vandens įsiurbimo ir gravitacinės energijos sumos pokytį įvairiame gylyje ir x – gylis. Porų vandens srautas sušvelnina izotopų masių santykių sezonines variacijas, o plyšių vandens srautas išskiria sezonines variacijas, tačiau nurodytos variacijos pradingsta pasiekus tam tikrą gylį ar maišantis vandeniui, kol galiausiai variacijos susilygina su metinių kritulių vidurkiu. Sprendžiant drėgmės judėjimo uždavinį 12 lygtyje esanti hidrostatinio spūdzio funkcija keičiama įsiurbimo slėgo funkcija φ (dėl galimo eksperimentinio įvertinimo) ir sąryšis išreiškiamas trimatės koordinatų sistemos atžvilgiu (13):

$$v_x = -k_d \frac{\partial \varphi}{\partial W} \frac{\partial W}{\partial x}; v_y = -k_d \frac{\partial \varphi}{\partial W} \frac{\partial W}{\partial y} \text{ ir } v_z = -k_d \frac{\partial \varphi}{\partial W} \frac{\partial W}{\partial z} - k_d \quad (13)$$

Pažyma, kad $D_w = -k_d \frac{\partial \varphi}{\partial W}$ yra drėgmės pralaidumo koeficientas, kuris gali būti nustatytas eksperimentiškai, atliekant uolienu tyrimą su horizontaliu vamzdžiu ir fiksuojant jo drėgmės pasiskirstymą visame ilgyje. Taip pat svarbu pažymėti, kad drėgmė juda pastoviu srautu ir to paties srauto izotopų masių santykis išlieka pastovus, kol pasiekia gruntinius vandenius ir vandenvietes [22]. Bendras drėgmės judėjimas vertikalia kryptimi vyksta pagal L.A. Richards (1931 m.) diferencialinę lygtį:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_w \frac{\partial W}{\partial z} \right) + \frac{\partial k_d}{\partial z} \quad (14)$$

Tačiau skaitinė lygties interpretacija yra sudėtinga dėl uolienu nehomogeniškumo.

Lietuva yra vidutinių platumų klimato juostoje. Šioms klimato sąlygoms būdinga tai, kad tik dalis kritulių vandens (iki 25%) pasiekia gruntinio vandens lygį infiltracijos būdu. Kita dalis patenka į vandens telkinius, išgaruoja ar paimama augalų transpiracijos proceso metu. Požeminio vandens izotopinė sudėtis yra artima kritulių metinei izotopinei sudėčiai [5].

Drėgmės pusiausvyra tarp skystosios ir dujinės fazės dėl temperatūrinio gradiento. Skirtingas $^2\text{H}_2\text{O}$ ir H_2^{18}O molekulių garų slėgis lemia neproporcingą vandens fazės praturtinimą garavimo proceso metu. Vandenyje stebimas aštuonis kartus didesnis deuterio praturtinimas, lyginant su deguonimi. Kadangi vandenyno viršutinio sluoksnio vandens išgaravimas yra pusiausvyrinė reakcija, tai

susidaranti izotopinė sudėtis, pusiausvyros sąlygomis, gali būti nustatoma 15 punkto lygtyse pateiktų sąryšių pagalba:

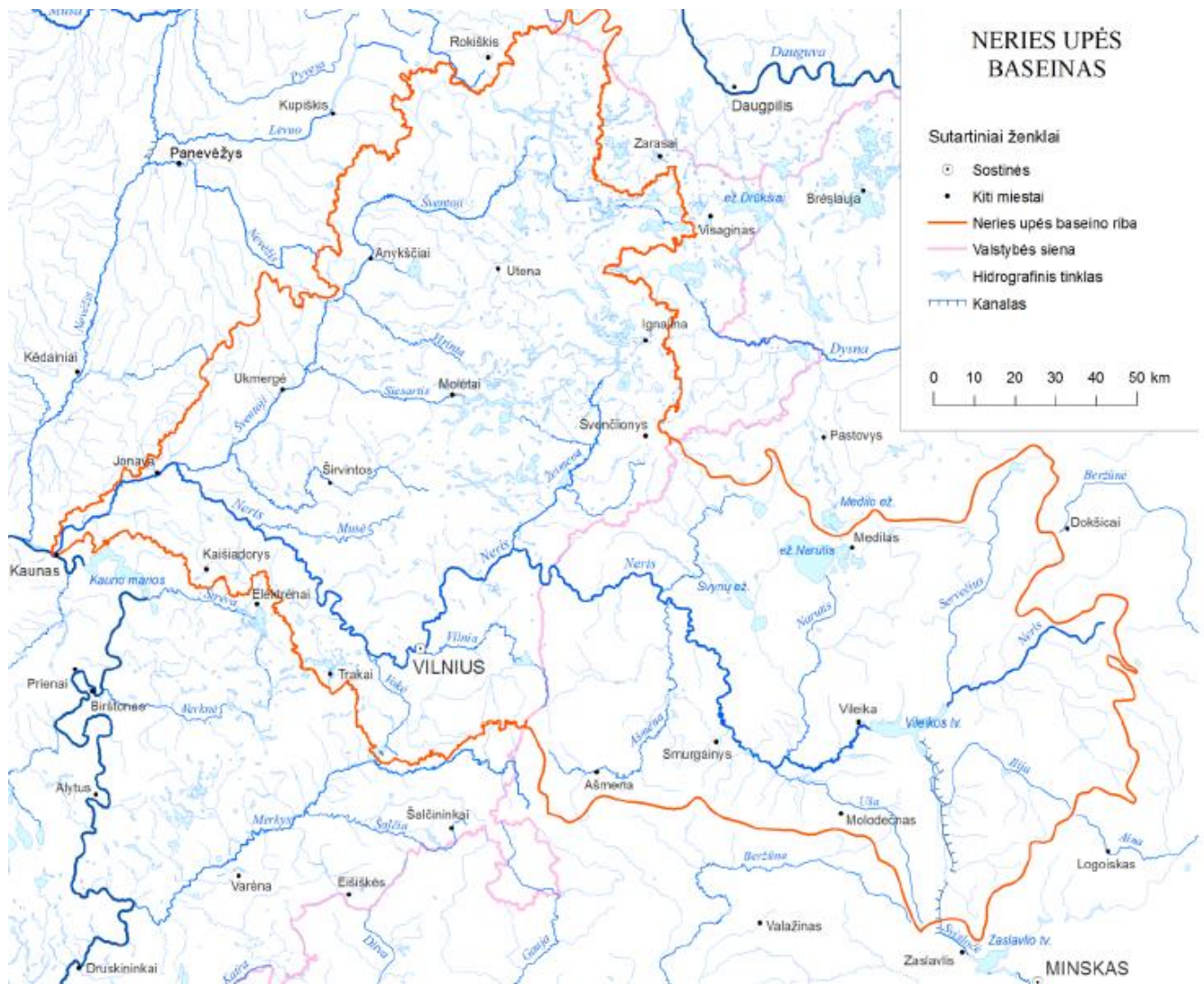
$$\begin{aligned}\delta^{18}O_{garų} &= \delta^{18}O_{vandenyno} + \delta^{18}O_{garų-vandenyno} \\ \text{ir} & \\ \delta^2H_{garų} &= \delta^2H_{vandenyno} + \varepsilon^2H_{garų-vandenyno}\end{aligned}\tag{15}$$

Čia esant 25°C laipsnių vandenyno temperatūrai, vandens garų izotopų sudėtis pusiausvyromis sąlygomis bus -9,3 ‰ deguonies ir -76 ‰ vandenilio [5].

Yra kompleksinių matematinių modelių, kurie padeda nustatyti vandens pernašos greičius tarp vandens paviršių. Kaip jau aptarta vienas iš jų – drėgmės srauto aproksimacija Richardsono difuzine lygtimi (čia atsižvelgiama tik į gravitacines ar kapiliarines sąveikas), tačiau dėl kompleksinės, nevienalytės ir dažniausiai tiksliai nežinomos geomorfologinės zonos yra sudėtinga spręsti tokio tipo uždavinį, nagrinėjant upės vandens pratekėjimo į vandenvietę procesą. Šiame tyrime aplinkos izotopai ir jų matavimai gali padėti nustatyti vandens cirkuliacijos laiką eksperimentiniu būdu.

1.4. Neris - morfometrinė, hidrologinė ir fizikinė charakteristika

Bendruoju atveju vandenys yra skirstomi į požeminius (kurie klasifikuojami pagal druskų koncentraciją jose ir pagal vandens sluoksnio gylį) ir paviršinius vandenis (upės, ežerai, kiti vandens telkiniai). Neris – tai paviršinio vandens šaltinis ir pagal ilgį yra antroji Lietuvos lygumų upė, kurios baseino plotas sudaro maždaug 24 942 km², o ilgis nuo ištakų Baltarusijoje (Minsko aukštuma) iki žiočių Lietuvoje (Nemunas) sudaro apie 510 kilometrų. Čia upės aukštupys apima didžiąją dalį baseino ploto ir yra Baltarusijos teritorijoje (čia upė vadinama Vilija) [1].



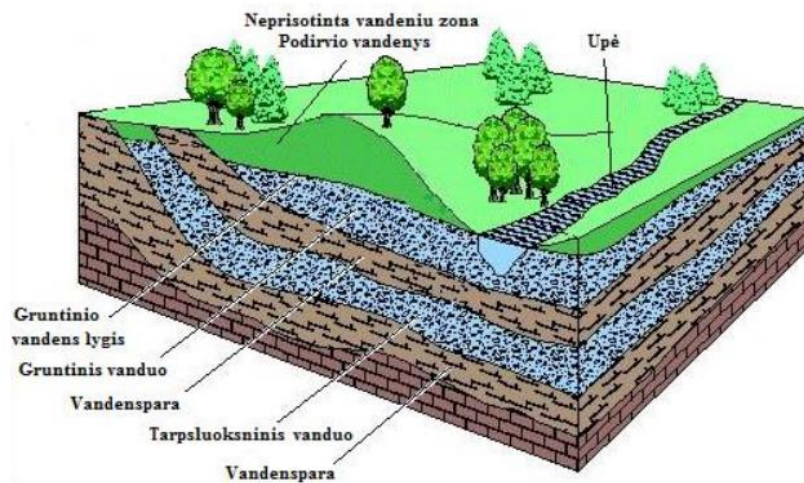
9 pav. Neries upės baseinas (šaltinis <https://www.gamta.lt>, žiūrėta 2019-11-11).

Neris pasižymi mišriu vandens maitinimo tipu: iki 40 % vandens sudaro sniego tirpsmo vandenys, didelę, iki 25 % vandens dalį pritekantis lietaus vanduo ir likusi dalis iš požeminių vandenų.

Remiantis Vilniaus matavimo stoties duomenimis Neries upės vidutinis debitas Vilniaus apskrityje yra $110 \text{ m}^3/\text{s}$ [23].

Lietuvoje kasmet iškrenta maždaug $48,8 \text{ km}^3$ vandens (748 mm kritulių), atitinkamai išgaruoja maždaug $33,4 \text{ km}^3$ (apie 68 %), o likusieji $15,4 \text{ km}^3$ vandens nuteka paviršiumi, požeminiais vandenimis į upes, vandenvietes, ežerus, jūrą. Taip pat svarbu žinoti, kad Lietuvoje pagrindinis geriamojo vandens šaltinis yra požeminiai vandenys. Vertinama, kad gėlo vandens išteklių sudaro iki 3 mln. m^3 per parą. Lietuvos gyventojai atitinkamai aprūpinami vandeniu iš jų apylinkės vandenviečių, į kurias vanduo patenka anksčiau paminėtais būdais, kaimo vietovėse iš šachtinių šulinių [24].

Vėstantis upės vanduo leidžiasi į dugną ir nuteka į gruntinius vandenis, o šildamas kyla į viršų, kol galiausiai dalis jo išgaruoja. Upės vanduo, kuris prasiskverbia pro dirvožemį gali susitelkti virš pirmojo vandeniui mažai laidaus sluoksnio – vandensparos – tai gruntinis vandens sluoksnis dažniausiai aptinkamas nuo 3 iki 10 metrų gylyje. Šio sluoksnio pagrindinis vandens papildymo šaltinis yra iškritę krituliai, upės vanduo. Čia kaupiasi kapiliarinis vanduo, vandens garai ir oras, o vandens praėjimo greitis yra bene didžiausias ir priklauso iš esmės nuo grunto tipo. Šiek tiek giliau – tarp dviejų vandensparų yra įsispraudęs tarp sluoksninis vandens telkinys iš kurio vanduo patenka į negilias vandenvietes, šachtinius telkinius ar gręžinius [25-27].

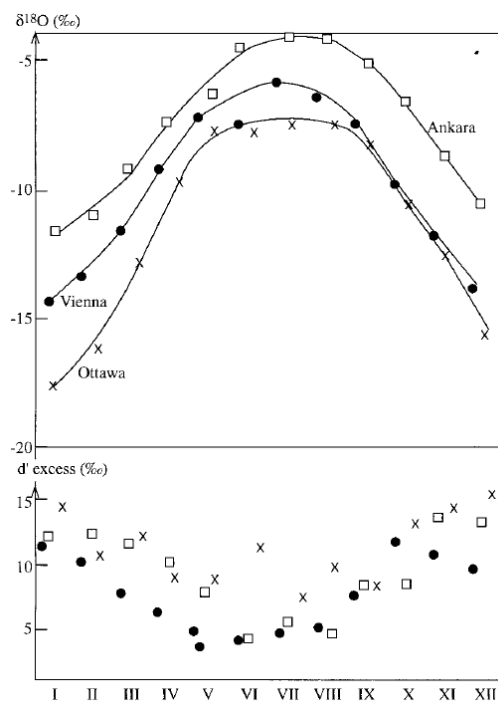


10 pav. Požeminio vandens principinė schema (adaptuota pagal <https://www.usgs.gov/>, žiūrėta 2019-11-11).

1.5. Stabiliųjų vandens izotopų tyrimų apžvalga

Vienas iš patogiausių būdų apžvelgti jau atliktus tyrimus ir jų rezultatus tai – pasitelkiant globalią kritulių izotopinės sudėties duomenų bazę *GNIP*⁵ ir globalią upių izotopinės sudėties duomenų bazę *GNIR*⁶. Sistemoje galima pasirinkti informaciją, pagal tyrimui aktualius faktorius. Šiose duomenų bazėse duomenys yra kaupiami nuo 1961 metų ir apima daugelio šalių meteorologinių stotelių ir pavienių mokslinių tyrimų rezultatus apie stabilųjų vandens izotopų matavimus ir rezultatų kaitą. Ši globali sistema leidžia tyrėjams iš viso pasaulio, naudojantis šiais resursais, rengti mokslines publikacijas, analizuojant pasaulines stabilųjų vandens izotopų kaitos tendencijas, nagrinėti klimato kaitos reiškinį, pagal aktualius duomenis. *GNIP* duomenys yra publikuoti beveik iš kiekvienos pasaulio šalies, tačiau *GNIR* erdvinė aprėptis yra nedidelė – dėl tos priežasties upių stabilųjų izotopų tyrimai, panaudojant visuotinį hidrologinį ciklą yra riboti ir svarbūs. Todėl Tarptautinė Atominės energetikos agentūra ragina tyrėjus iš viso pasaulio publikuoti stabilųjų upės vandens izotopų tyrimus ir dalintis aktualia informacija su moksline bendruomene. Didelė dalis užsienyje atliekamų tyrimų su stabiliaisiais vandens izotopais skirta tam, kad galima būtų reguliariai papildyti *GNIP* ir *GNIR* duomenų bazes ir stebėti net menkiausius klimato pokyčius per deguonies ir vandenilio izotopų pokyčius. Dažnai tyrimuose stabilieji izotopai naudojami kaip patikimi gamtiniai traseriai, tiriant drėgmės apykaitos ciklą ar su drėgme pernešamų medžiagų praėjimo laiką. Paviršinių vandenų stabilieji izotopai yra aptariami tik keliose Lietuviškose publikacijose. Atliekant šią literatūros apžvalgą *GNIP* ir *GNIR* duomenų bazėse jau yra pateikiami duomenys iš artimiausių Lietuvos kaimynų: Baltarusijos, Latvijos, Estijos ir Lenkijos, tačiau agentūrai dar vis nepateikti jokie duomenys apie Lietuvos stabilųjų izotopų kaitą.

Sezoninis kritulių kitimas yra pavaizduotas 11 paveikslėlyje. Tiek sunkiųjų izotopų kiekis, tiek deuterio eksceso parametras kinta per metus ir žiemos kritulių deuterio eksceso vertės įprastomis sąlygomis yra

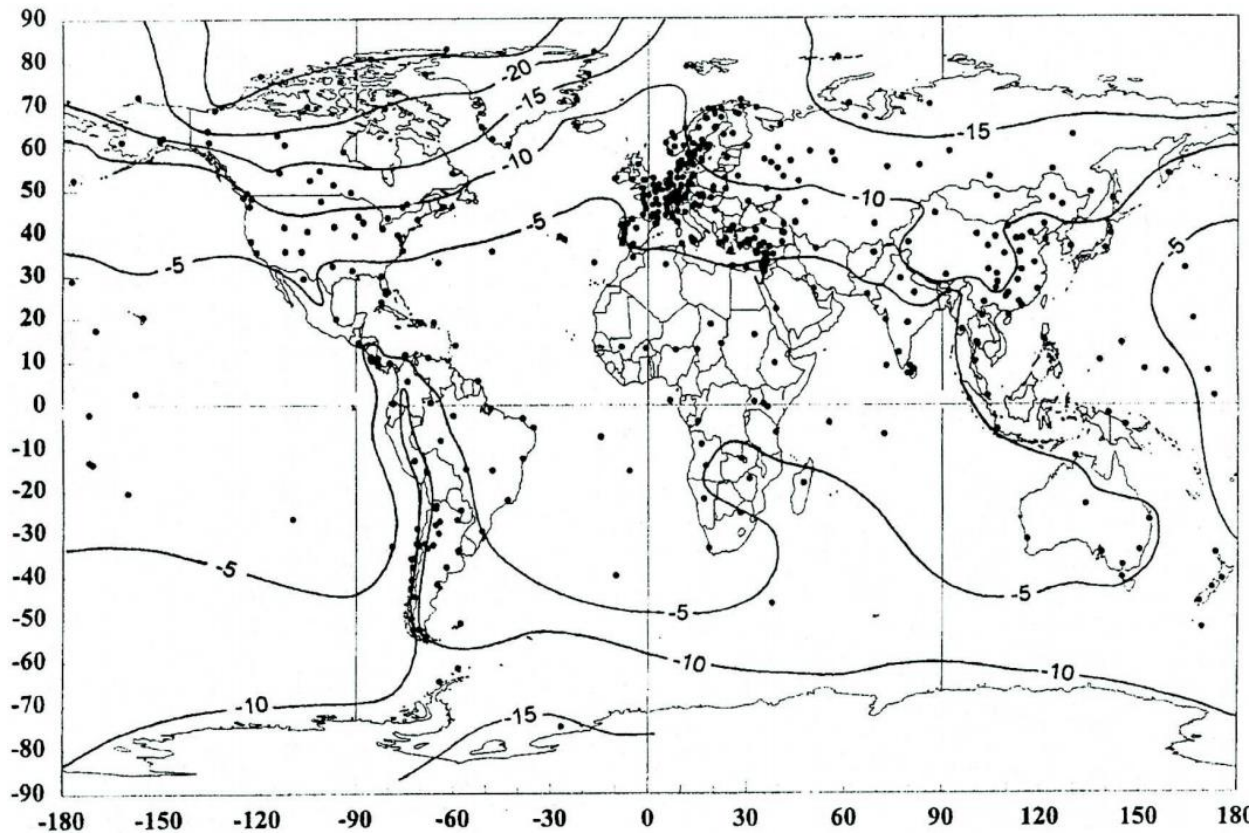


11 pav. sezoninė $\delta^{18}\text{O}$ ir deuterio eksceso kaita, Merlivat & Jouzel 1979 (IAEA) duomenys

⁵ Global Network of Isotopes in Precipitation

⁶ <https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx> (žiūrėta 2020-02-01).

didesnės nei šiltojo sezono kritulių, sezoninis svyravimas yra aiškinamas remiantis santykinės drėgmės gradiento kitimu virš vandens paviršiaus, oro ir vandens temperatūros pokyčiais. Šis kitimas koreliuoja ir su geografinės platumus efektu, kuris stabilijų vandens izotopų tyrimuose leidžia prognozuoti gaunamus rezultatus reikiamoje vietoje (12 paveikslėlis). Dėl izotopų frakcionavimo palapsniui kinta kritulių, paviršinių vandenų izotopinė sudėtis, yra stebimas tolygus izotopinis $\delta^{18}\text{O}$ nuskurdimas. Nustatyta, kad vidutiniškai $\delta^{18}\text{O}$ gradientas kinta per $-0,6\%$ pasikeitus geografinėi platumai per vieną laipsnį [28]. Lietuvoje metinė vidutinė $\delta^{18}\text{O}$ izotopinė sudėtis krituliuose turėtų būti artima -10% .



12 pav. metinė vidutinė $\delta^{18}\text{O}$ izotopinė sudėtis krituliuose, pagal GNIP duomenų bazę. Juodais taškais pažymėtos vietos, kur užregistruoti duomenys [28].

1994 metais pirmą kartą kiekybiškai nustatyta, kaip pasikeičia požeminių vandenų izotopinė sudėtis, po gausių kritulių. Nusistovėjęs sausrai Kartanaka Kolar regione, Indijoje, buvo ištirtas požeminių vandenų stabilijų vandens izotopų santykis. Po kurio laiko, regione iškrito krituliai, kurių stabilijų vandens izotopų santykiai taip pat buvo išmatuoti. Po kelių parų buvo pakartotinai ištirtas požeminių vandenų mėginys, pagal gautus duomenis buvo sudaryta izotopų balanso lygtis:

$$R = \frac{a - b}{b - c} \cdot 100\% \quad (16)$$

čia R – pasikeitusio vandens dalis, dėl iškritusių kritulių; a = $\delta^2\text{H}$ arba $\delta^{18}\text{O}$ dalis požeminiame vandenyje po kritulių (po pratekėjimo); b = $\delta^2\text{H}$ arba $\delta^{18}\text{O}$ dalis krituliuose (pratekantis vanduo); c = $\delta^2\text{H}$ arba $\delta^{18}\text{O}$ dalis prieš kritulius (prieš pratekėjimą). Remiantis išmatuotais izotopų duomenimis ir naudojant pateiktą izotopų balanso lygtį, nustatyta, kad lietaus vandens indėlis į požeminius vandenis svyravo nuo 19 % iki 27 %. Ši izotopų balanso lygtis taip pat gali būti naudojama ir pratekančio vandens įvertinimui tarp rezervuarų ar kelių sistemų, žinoma, sudėtinga vertinti sistemas, kurios yra pildomos keliais šaltiniais [29].

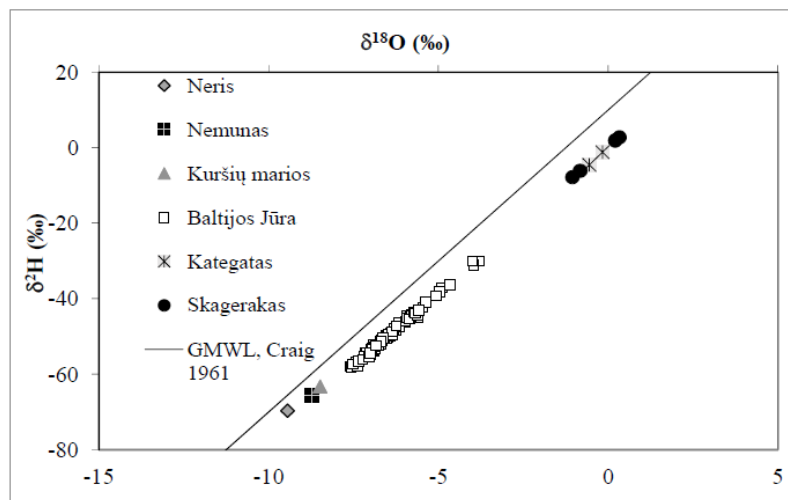
Lenkų fizikas Kazimierz Rozanski iš Krokuvos, AGH tikslųjų mokslų ir technologijų universiteto yra parengęs daug publikacijų pagal GNIP duomenis, o pagrindinis ir labiausiai cituojamas darbas yra „Isotopic Patterns in modern Global Precipitation“, kur K. Rozanski kartu su kolegomis aprašo $\delta^{18}\text{O}$ krituliuose ir tokiu būdu susistemina kritulių stabilųjų vandens izotopų duomenų masyvą. Šis tyrimas buvo atnaujintas 2019 metais Kinijos mokslininkų, kur atlikus daugialypę regresinę analizę su geografiniais veiksniais pastebėta, kad upių vandenyse stabilųjų izotopų sudėtis smarkiai skiriasi nuo kritulių modelio, kuriuo remiasi K. Rozanski savo darbe minėdamas paviršinius vandenis. Taip pat, tam tikruose regionuose yra stebimi ganėtinai dideli nukrypimai nuo globalios meteorinio vandens linijos. Darbe nurodyta, kad yra būtina papildyti GNIR duomenų bazę paviršinių vandenų tyrimų rezultatais skirtingose geografinėse platumose, norint sukurti globalų modelį upių stabilų vandens izotopų sudėties nustatymui. Tiesinės regresijos modeliai, įskaitant geografinius ir meteorologinius veiksnius gali ganėtinai tiksliai prognozuoti upių vandenų izotopinę sudėtį, o apdorojant realių bandinių duomenų masyvą tiksliausias aproksimavimas gaunamas mažiausių kvadratų metodu. Nustatyta, kad ryšys tarp vandenilio ir deguonies stabilųjų izotopų yra asimetriškas, nors ganėtinai ilgą laikotarpį buvo manoma priešingai [30].

La Kroso mieste, Viskonsino valstijoje (JAV), 2003 metais buvo atliktas tyrimas, kuriame aiškinamos vandens pratekėjimo iš paviršinių vandenų į savivaldybių vandenvietes charakteristikos, naudojantis ir stabilųjų vandens izotopų matavimais. Pastebėta, kad nors ir paviršinių uolienų sluoksnio hidraulinio laidumo greitis yra tik 3-4 metrai per dieną, tačiau vanduo pasiekia negilias vandenvietes, kurios yra netoli upės, pratekėdamas pro uolienas kur kas didesniu greičiu – nuo 10 iki 100 metrų per dieną. Buvo tiriami trylikos vandenviečių duomenys ir tik vienu atveju pastebėta (tyrimo vandenvietė Nr. 24, h=33.2 m.), kad paviršinis vanduo turi įtakos vandenvietės izotopų kaitai (kai gręžinys yra pakankamai toli nuo kitų gręžinių baseino ir vandens siurbimo režimas iš vandenvietės tyrimo laikotarpiu buvo pastovus). Masės balanso skaičiavimai parodė, kad maždaug nuo 9 % iki 14% vandenvietę Nr. 24 papildančio vandens sudaro upės vanduo, nustatytas vandens praėjimo laikas maždaug 2 mėn. Kitais

atvejais izotopų santykis buvo pastovus visus metus, šis faktas aiškinamas tuo, kad vandenvietės yra per arti viena kitos ir patenka į tą pačią vandens infiltracijos zoną (požeminio vandens baseiną) ir dėl to vyksta chaotiškas vandens maišymasis, kurio izotopinė sudėtis yra artima vidutiniam metiniam kritulių stabilųjų vandens izotopų vidurkiui [31].

Rytų Slovėnijoje ir Kroatijoje 2015-2016 metais atliktas tyrimas atskleidė svarbią informaciją apie stabilųjų izotopų kaitą vandens gręžiniuose ir vandens infiltraciją į gręžinius iš vietinės upės. Tyrimo metu buvo tiriami vandenviečių ir Sava upės stabilųjų vandens izotopų santykiai. Skirtingu metu laiku buvo tirtos skirtingo gylio (11,5 m. – 77,5 m.) ir skirtingu atstumu nuo upės (313 m. – 5414 m.) lokalizuotos vandenvietės. Nustatyta, kad vandens gręžiniams, esantiems arti upės yra būdingas stabilųjų izotopų santykių kitimas, kuris koreliuoja su Sava upės stabilųjų vandens izotopų kitimu – vyksta infiltracija iš upės į gręžinį. Vandens gręžiniams P-ŠAM (h = 11,5 m.), V-13 (h = 32,6 m.), kurie nuo upės yra nutolę 313 ir 350 metrų buvo registruojamas svarus $\delta^{18}\text{O}$ sezoninis kitimas intervale nuo -9,6 ‰ iki -10,2 ‰, šis svyravimas koreliuoja su upės vandens stabilųjų vandens izotopų sezonine kaita. Vandens infiltracijos procesą šio tyrimo apimtyje iš upės į gręžinį patvirtina ne tik stabilųjų izotopų kaitos faktas, tačiau ir atsekama upės vandens cheminių priemaišų infiltracija į vandenvietę. Atitinkamai, gręžiniams SPB-4 (h = 68,7 m.), SPB-7 (h = 77,5 m.), kurie nuo upės yra nutolę 4061 ir 1017 metrų buvo registruojamos pastovios $\delta^{18}\text{O}$ vertės viso sezono metu. SPB-4 ir SPB-7 atveju infiltracija iš upės nestebima, vandens praėjimo iš paviršinių vandenų į vandenvietę gali užtrukti virš 100 metų [32].

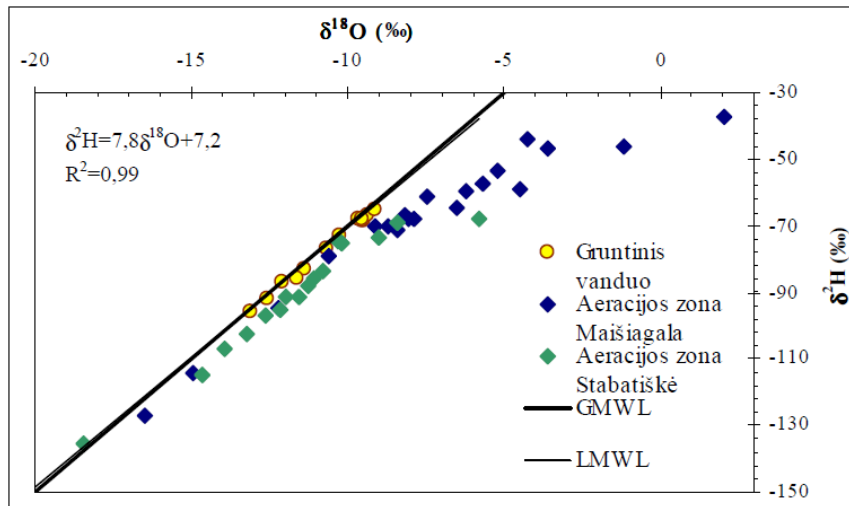
Žurnale *Isotopes in Environmental and Health Studies* 2019 metais publikuotas Lietuvos mokslininkų (JEFIMOVA O., MAŽEIKIJA J. ir kt.) straipsnis „Baltic Sea water tritium and stable isotopes in 2016-2017“. Šiame darbe tiriami vandens mėginiai iš Baltijos ir Šiaurės jūros. Gauti duomenys leido įvertinti stabiliųjų izotopų pasiskirstymą Baltijos jūros vandenių skirtingose vietose, įvertinti upių ir atmosferos gėlo vandens srautus, atsižvelgiant į okeanografinius veiksnius. Gauti rezultatai yra pateikti 13 paveikslėlyje. Pastebėta, kad duomenys pasiskirstė išilgai maišymosi tarp dviejų komponentų linijos,



13 pav. Stabiliųjų izotopų santykių vertės Baltijos jūroje ir susijusiuose paviršiniuose vandenyse 2016-2017 m. [28].

čia gėlo vandens vertės gautos mažesnio dydžio lyginant su jūros vandens. Tuo pačiu laikotarpiu Neries, Nemuno upių ir Kuršių marių izotopinė sudėtis buvo panaši. Duomenų taškai išsidėstę ant lokaliai meteorinės vandenių linijos.

Dr. Žana Skuratovič savo daktaro disertacijos darbe „Aeracijos zonos modeliai ir jų taikymai radioaktyviųjų atliekų kapinyno saugos analizei (2013 m.)“ plačiai apžvelgė stabiliųjų vandens izotopų kaitą aeracinėje zonoje ir ištyrė, kaip kinta šis santykis dirvožemyje iki 5 metrų gylio. Taip pat pagal dviejų metų kritulių duomenis nustatė lokalią meteorinio vandens liniją ($\delta^2\text{H} = 7,8 \times \delta^{18}\text{O} + 7,2$; $R^2 = 0,9$) ir parodė, kaip šis kritulių santykis koreliuoja su aplinkos temperatūra. Ž. Skuratovič gautus rezultatus atvaizdavo H. Craig diagramoje (14 paveikslėlis) ir parodė, kaip izotopiškai skiriasi vandens sudėtis skirtingose bandinių ėmimo vietose – gruntinio vandens sluoksnyje, aeracijos zonose. Taip pat buvo ištirta, kaip kinta vandens izotopinė sudėtis skirtingame gylyje. Pastebėta, kad požeminio vandens izotopinė sudėtis yra nutolusi nuo tiriamojo regiono lokalinės meteorinės vandens linijos.



14 pav. Stabiliųjų vandens izotopų pasiskirstymas krituliuose, gruntiniame vandenyje ir aeracijos zonoje [38].

Lietuvoje, kilus būsimos Astravo AE katastrofos potencialiai grėsmei, 2014 metais buvo atliktas galimos radionuklidinės taršos modeliavimas, siekiant įvertinti, kaip greitai radionuklidai gali užteršti vietines vandenvietes (per Neries upę). Patikslinus susijusių žemės sluoksnių filtracijos parametrus ir suderinus juos su vandenviečių hidraulinių bandymų rezultatais, taip pat kitais žinomais duomenimis buvo sukurtas trimatis Neries vidurupio požeminio vandens filtracijos ir taršos migracijos matematinis modelis. Buvo sumodeliuoti trys galimi scenarijai: a) esant dabartiniam vandens debitui į vandenvietę– I (3200 m³/d); b) esant prognozuojamam 2025 m. vandens debitui į vandenvietę – II (6900 m³/d); c) esant maksimaliam vandens debitui į vandenvietę– III (20000 m³/d). Gauti rezultatai atvaizduoti 4 lentelėje:

4 lentelė. Modeliniai upės vandens kiekiai Vilniaus vandenviečių debite [33].

Vandenvietės eksploatacijos variantas	Vandenviečių debitai, tūkst. m ³ /d	Upės vandens kiekis vandenvietės debite, %	Laikas, per kurį pirmos užteršto upės vandens porcijos gali patekti į gręžinius (paros)
Vandenvietė Nr. 1			
I	19,485	13,2	13,9
II	21,618	15,1	11,3
III	52,2	51,6	6,9
Vandenvietė Nr. 2			
I	6,304	iki 1,4	6,2
II	6,343	iki 1,5	6
III	30,0	iki 21,2	0,9

Nustatyta, kad Neries vanduo krantinių vandenviečių debite priklausomai nuo jo dydžio gali siekti iki 51,6%, atitinkamai, esant dabartiniam vandens debitui laikas, per kurį pirmos užteršto upės vandens porcijos gali patekti į gręžinius svyruoja nuo 6 iki 14 parų. Žala užteršus Neries upės baseiną galėtų sukelti pavojų netekti nuo 57 iki 89% vandens išteklių. Sukurtas teorinis modelis taip pat parodė, kad stipriausias vandenvietės ryšis su Neries upe yra vandenvietėje Nr. 2 [33].

Apžvelgta teorinė medžiaga ir jau atlikti stabilųjų vandens izotopų ar vandens migracijos dirvožemyje tyrimai suponuoja, kad šiame magistro darbe nagrinėjama problema yra aktuali ir ganėtinai mažai tirta, o jau sukurti teoriniai modeliai būtų vertingesni, patikrinus juos eksperimentiškai. Todėl šiame darbe yra siekiama ištirti Neries vandens ir į Vilniaus vandenvietes patenkančio vandens $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ir $^2\text{H}/^1\text{H}$ izotopų santykius naudojant stabilųjų izotopų masių spektrometrijos metodą. Pasitelkus gautus rezultatus ir prieinamus duomenis, ketinama įvertinti upės vandens praėjimo laiką į vandenvietę.

2. TYRIMO METODIKA

2.1. Tyrimo eiga ir tyrimo objektas

Šio tyrimo objektas yra vandens mėginiai, surenkami iš skirtingų vandens šaltinių. Bandinių rinkimo etapas vyko nuo 2019-09-30 iki 2020-04-22. Šio laikotarpio metu buvo atliekama teorinės dalies literatūros analizė, apžvelgiami šios srities moksliniai straipsniai ir reguliariai renkami Neries upės, vandentiekio ir vandenvietės vandens mėginiai, vėliau buvo registruojami $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ izotopų masių santykiai, naudojant stabilių izotopų masių spektrometrijos metodą. Sukaupta ir faktinė meteorologinė ir hidrologinė informacija tyrimo regione. Vandenviečių pavadinimai ir lokacijos yra konfidenciali, tik tyrimo autoriui, darbo vadovui ir institutui žinoma informacija.

Neries upės vandens bandiniai kas keletą dienų buvo renkami Vilniaus mieste, toje pačioje vietoje (15 pav. $54^{\circ} 41' 26''$, $25^{\circ} 15' 33.57''$), maždaug 87 m virš jūros lygio aukštyje. Bandinių paėmimas vykdomas tik sraunioje upės vietoje, specialios teleskopinės lazdos pagalba, 0,8 m atstumu nuo upės kranto, preliminariai 0,05 m upės gylyje. Vandens mėginiai yra surenkami į vienkartinius 12 ml tūrio plastikinius konteinerius ir sandariai uždaromi, ant jų užrašoma paėmimo data ir siekiant sustabdyti vykstančius biologinius procesus, užšaldomi šaldiklyje, kurios temperatūra -18°C , čia bandiniai laikomi iki pat matavimų dienos.



15 pav. Vandens mėginių ėmimo vieta Neries upėje, Vilniuje. „Google Maps“ vaizdas.

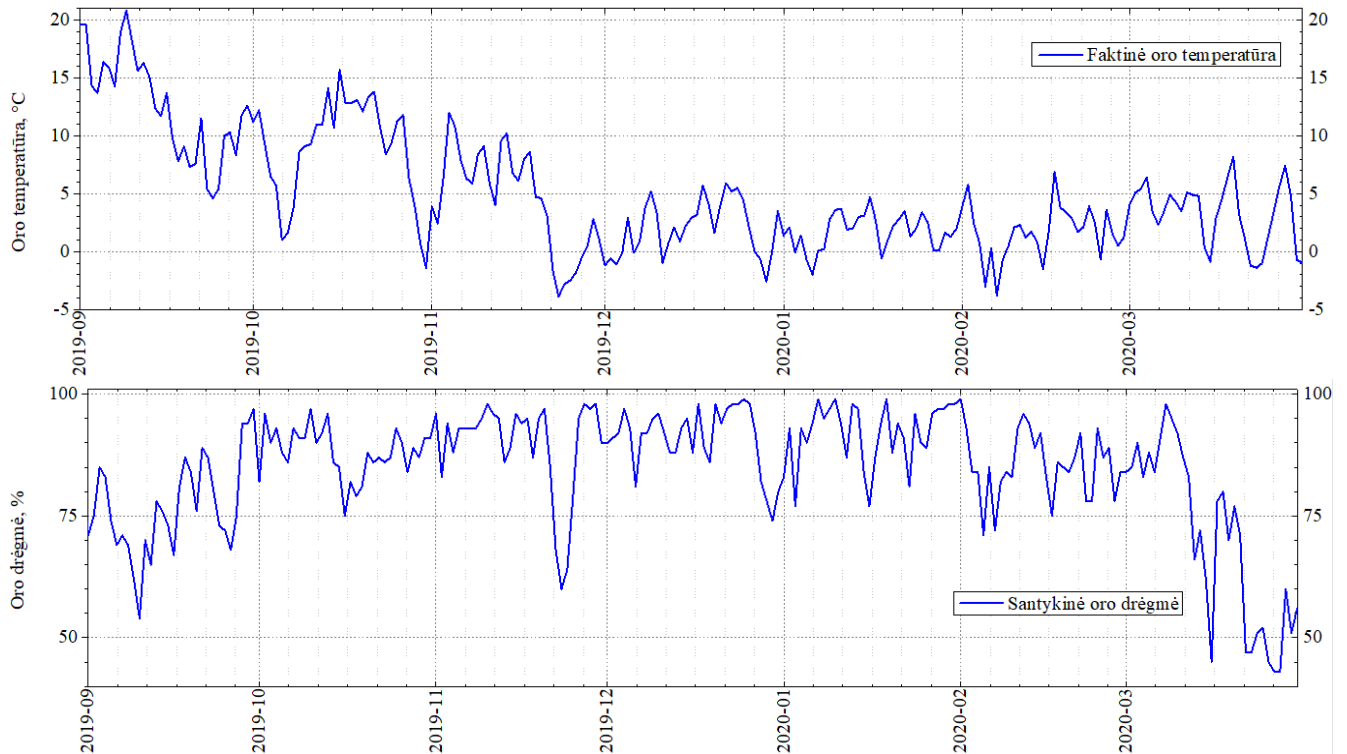
Vandentiekio bandiniai buvo renkami Vilniuje, Saulėtekyje. Vanduo iki mėginių paėmimo vietos atkeliauja centrinu vandentiekiu, iš vandenvietės Nr. 3. Šios vandenvietės gręžinys yra įrengtas tarp

Neries upės ir ežero Nr. 1. Tikėtina, kad į vandenvietę Nr. 3 vanduo gali patekti ne tik iš Neries upės tačiau ir iš ežero Nr. 1, kurio vandens izotopinė sudėtis gali būti kitokia negu upės vandens. Bandinių paėmimas vykdomas iš čiaupo, mėginiai surenkami į vienkartinius 12 ml tūrio konteinerius ir sandariai uždaromi, ant jų užrašoma paėmimo data, bandiniai užšaldomi iki matavimų dienos.

Dveiose Vilniaus vandenvietėse tokiu pačiu būdu, įstaigų darbuotojų, buvo renkami gręžinių vandens bandiniai. Vandenvietės yra įvardijamos kaip vandenvietė Nr. 1 ir vandenvietė Nr. 2. Šių vandenviečių gręžiniai yra arti Neries upės. Gręžinys Nr. 2 yra nutolęs nuo vandens šaltinio per maždaug 150 m ir vanduo aptinkamas jau 25 metrų gylyje, vandenvietės Nr. 1 gręžinys yra nutolęs nuo upės per maždaug 100 metrų atstumu, vanduo čia aptinkamas maždaug 50 metrų gylyje [34]. Habil. Dr. A. Klimas ir Dr. M. Gregorauskas, pagal ryšį su vandenvietę maitinančia upe, išskyrė šias vandenvietes į skirtingas grupes – vandenvietė Nr. 2 yra priskiriama prie atviros grupės ir vandenvietė Nr. 1 yra priskirta prie kiek uždaresnės grupės. Žinoma, kad vandenvietės Nr. 2 produktyvusis sluoksnis yra vandeningas ir yra išsidėstęs smėlio ir žvyro nuogulose, sename slėnyje. Šis gręžinys yra lengviau papildomas, taip pat lengviau ir užteršiamas dėl prastos vandens filtracijos per mažai laidžius grunto sluoksnius. Vandenvietė Nr. 1 yra viena pagrindinių ir didžiausių Vilniaus vandenviečių, čia maždaug 50 metrų gylyje tarp kvartero darinių yra gruntinis ir tarpmoreniniai vandeningieji sluoksniai, kurie sudaro vandenvietės hidraulinę sistemą, šiuos sluoksnius skiria silpnai vandeniui laidūs moreniniai dariniai, tokie, kaip molis ar priesmėlis, nurodyti dariniai puikiai atlieka vandens filtravimo funkciją [33].

2.2. Meteorologinių ir hidrologinių sąlygų apžvalga tyrimo metu

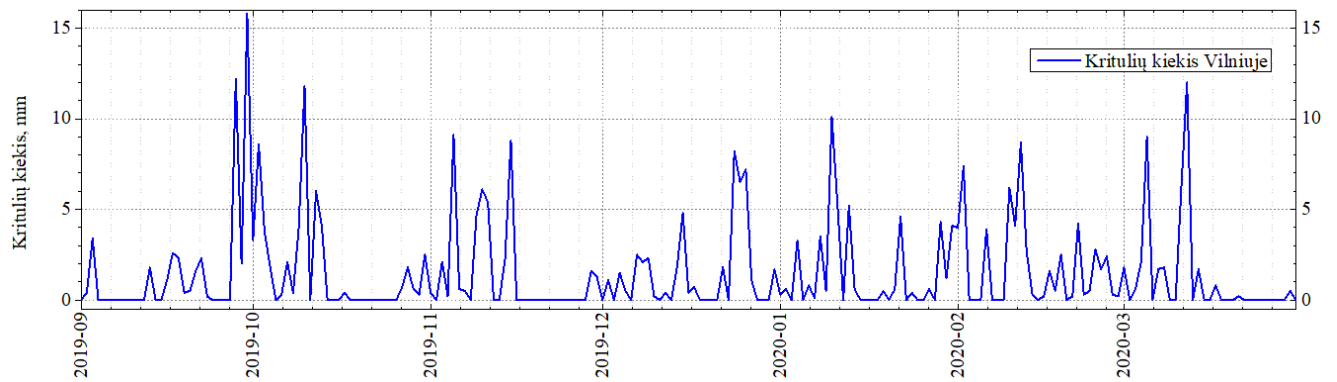
Rezultatai glaudžiai susiję su tyrimo metu vyraujančia meteorologine ir hidrologine Vilniaus apskrities charakteristika, kuri yra pateikiama 17 paveikslėlyje pagal Lietuvos Hidrometeorologijos tarnybos faktines ataskaitas, šio tyrimo laikotarpiu. Neries upės vandens temperatūros, aplinkos temperatūros, Neries upės vandens lygmens, kritulių kiekio ir oro drėgmės duomenys iš Vilniaus meteorologinės stoties, dokumento Nr. (5.58-10)-B8-1150.



17 pav. Faktinės oro temperatūros ir santykinės oro drėgmės apžvalga Vilniuje. Duomenys iš hidrometeorologinės tarnybos ataskaitos (VMS) [42].

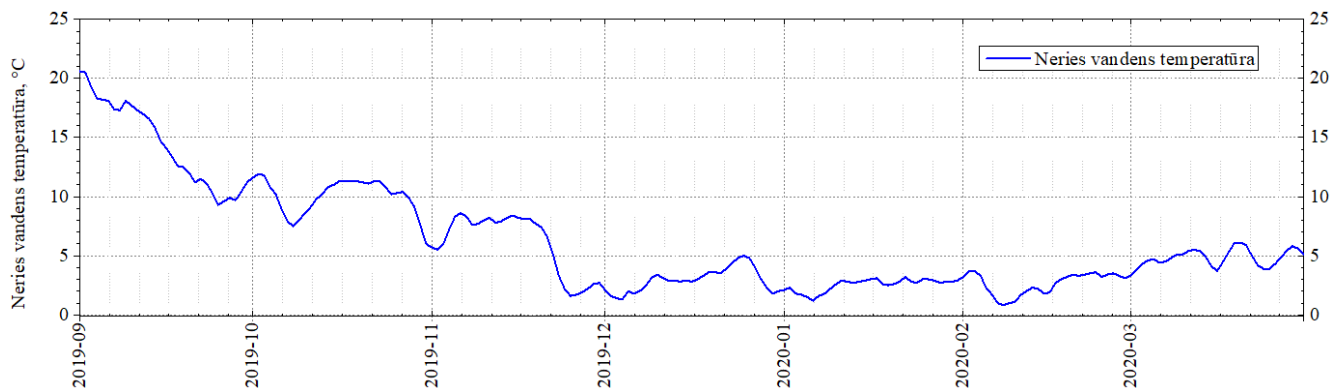
Santykinė oro drėgmė (17 pav.) parodo, kokių santykiu vanduo, esantis ore ir vandens kiekis paviršiuje gali būti išgarinamas, kai temperatūra yra pastovi arba kitaip – apibūdina vandens garų kiekį ore. Kuo santykinis oro drėgnumas yra mažesnis – tuo daugiau vandens gali būti išgarinama.

Kritulių kiekis, tai - tam tikras vandens sluoksnio storis, išreikštas milimetrais, kuris susidaro ant horizontalaus paviršiaus iš lietaus, sniego ar pan. Šiame tyrime tai svarbu, kadangi kritulių vanduo sudaro didelę dalį į vandenvietes pritekančio vandens kiekio. 18 paveikslėlyje yra pateikti duomenys apie kritulių kiekį, kurie buvo užregistruoti VMS stotyje.



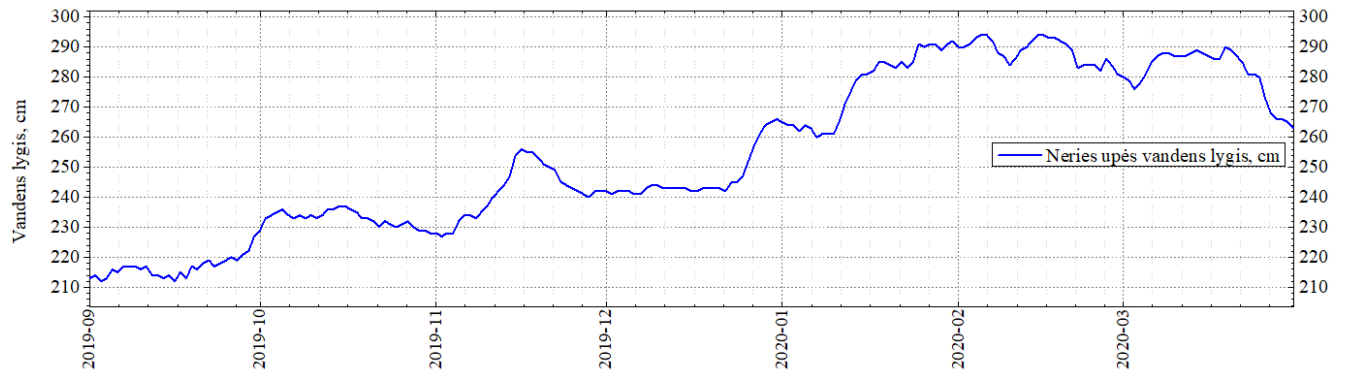
18 pav. Kritulių kiekio apžvalga Vilniuje. Duomenys iš hidrometeorologinės tarnybos ataskaitos (VMS) [42].

Svarbios ir hidrologinės sąlygos, kurios yra pateiktos 19, 20 paveikslėliuose. Čia matoma, kad Neries upės vandens temperatūra buvo aukščiausia rugsėjo mėnesį ir siekė apie 20 °C. Vandens temperatūra palaipsniui mažėjo nuo rugsėjo iki gruodžio mėnesio pradžios. Atitinkamai nuo 2019 m. gruodžio mėn. iki 2020 m. vasario mėn. pabaigos vandens temperatūra buvo ganėtinai pastovi, vidutinė vandens temperatūra 1,6 °C. Žiemos laikotarpiu Neries upės vandens temperatūra nepasiekė neigiamos temperatūros ir mažiausia reikšmė buvo 0 °C. Taip pat matoma, kad vandens temperatūra buvo panaši į oro temperatūrą.



19 pav. Neries upės vandens temperatūra. Duomenys iš hidrometeorologinės tarnybos ataskaitos (VMS) [42].

Upės vandens lygis turi įtakos vandens infiltracijos greičiui į požeminį vandens sluoksnį [31]. 20 paveikslėlyje yra pavaizduotas Neries vandens lygmens kitimas tyrimo laikotarpiu. Vilniaus hidrometeorologinės stoties nulio altitudė yra 84,04 m, vandens lygis pateiktas centimetrais. Mažėjant Neries vandens ir aplinkos temperatūrai – palaipsniui didėja vandens lygis, stebimas sezoninis kitimas. Tyrimo pradžioje, rugsėjo mėnesį buvo registruota 212 cm vertė, nuo to laiko vandens lygis, mažėjant aplinkos temperatūrai palaipsniui kilo iki vasario mėnesio vidurio, kol pasiekė 293 cm lygmens reikšmę [42].

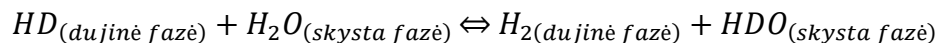
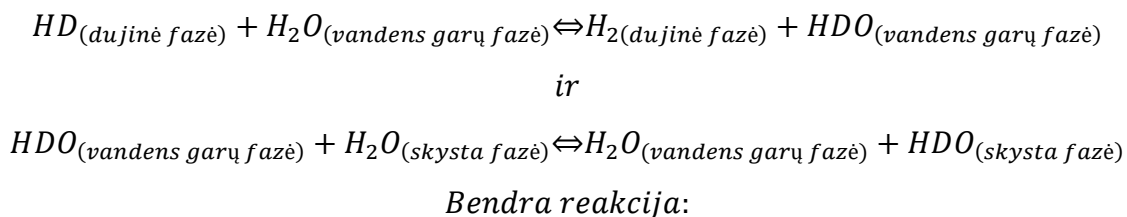


20 pav. Neries upės vandens lygis. Duomenys iš hidrometeorologinės tarnybos ataskaitos (VMS) [42].

2.3. Mėginių paruošimas ir matavimo principas

Šiame darbe yra matuojami vandens bandiniai. Tokių bandinių masių spektrometruose negalima matuoti tiesiogiai, kadangi vanduo kondensuojasi didelio vakuumo mėginių įvedimo ir jonų šaltinio sistemose. Deguonis gali būti matuojamas tik netiesioginiais būdais. Pavyzdžiui, pagal anglies dvideginį, kuomet ilgai nusistovi izotopinė pusiausvyra, matuojamos yra tik CO₂ dujos ir pagal tai nustatomas δ ¹⁸O dydis [35]. Šio tyrimo metu deguonies izotopų santykiai buvo išmatuoti esant CO₂-H₂O pusiausvyrai, matavimai atlikti žinomą ir plačiai naudojamu metodu [36]. Vandenilio atveju izotopų santykis matuojamas redukavus H₂O iki H₂ dujų, pavyzdžiui panaudojant cinką, platiną, paladį [35]. Dėl susidariusių apribojimų lankytis laboratorijoje karantino metu, nepavyko atlikti visų vandenilio izotopų santykio matavimų ir sukalibruoti įrangos, tad remiantis jau žinomu gruntinių vandenų modeliu δD vertės buvo apskaičiuotos teoriškai ir yra pateikiamos rezultatų skyrelyje [28, 38]. Šiame skyrelyje apžvelgiama metodika, kuria naudojantis buvo matuojama dalis vandenilio bandinių.

Vandenilio absorbcijos galimybė yra susijusi su gardelės struktūros savybėmis - priklauso nuo medžiagos dydžio, grynumo, formos. Pt – H sistema yra viena efektyviausių šiam tyrimui. Pt turi fcc kristalinės gardelės struktūrą ir gali grįžtamai absorbuoti ir desorbuoti santykinai didelį vandenilio kiekį. Platina šiuo atveju yra tam tikras vandenilio kaupimo rezervuaras ir kai yra veikiamas vandenilio dujomis, H₂ molekulė platinos paviršiuje išsiskiria į atominį H ir išsisklaido į tūrinę dalį, užimdamos gardelės laisvas vietas, tokiu būdu palaipsniui desorbuoja vandenilį, kuriuo spartina vykstančią reakciją, kol uždaroje bandinio talpoje susidaro H₂ ir vandens pusiausvyra. Čia vandenilio izotopų mainai vyksta taip, kaip parodyta bendroje reakcijoje – tarp dujinės fazės H₂ ir skystos fazės vandens dviem etapais, įleidus į bandinį H₂ dujų [37]:

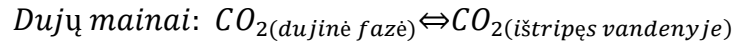


15 lygtis. Vandenilio izotopų mainai.

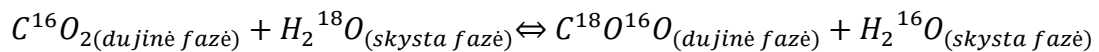
Hidrofobinis platinos gabaliukas mėginyje katalizuoja mainų reakciją, kuri nenaudojant katalizatoriaus būtų labai lėta. D/H frakcionavimo faktorius nenaudojant katalizatoriaus yra 0,004 %, prie 25 °C, atitinkamai naudojant platinos katalizatorių siekia 3.81%, prie 25 °C. Čia atliekant matavimus svarbu užtikrinti pakankamą bandinio kiekį (10 – 20 μl), nes tik tuo atveju prapučiant bandinį per kapiliarinį

vamzdelį nuostoliai yra nereikšmingi, taip pat nereikšmingas ir vandens garavimas reakcijos inde, o vandens mėginių D/H santykis keičiasi korektiškai ir gali būti išmatuotas spektrometro pagalba, panaudojus helio dujas kaip nešiklį [46].

Deguonies izotopų santykiai matuojami netiesiogiai, per $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ pusiausvyrą. Čia reikalingas bandinio kiekis yra nustatomas taip, kad masių balanso perskaičiavimai atlikus matavimus nebūtų reikalingi. Atitinkamai deguonies izotopų mainai tarp dujinio CO_2 ir vandens vyksta per dvi reakcijas, kol nusistovi matuojamo dydžio pusiausvyrą [46]:



Bendra reakcija:

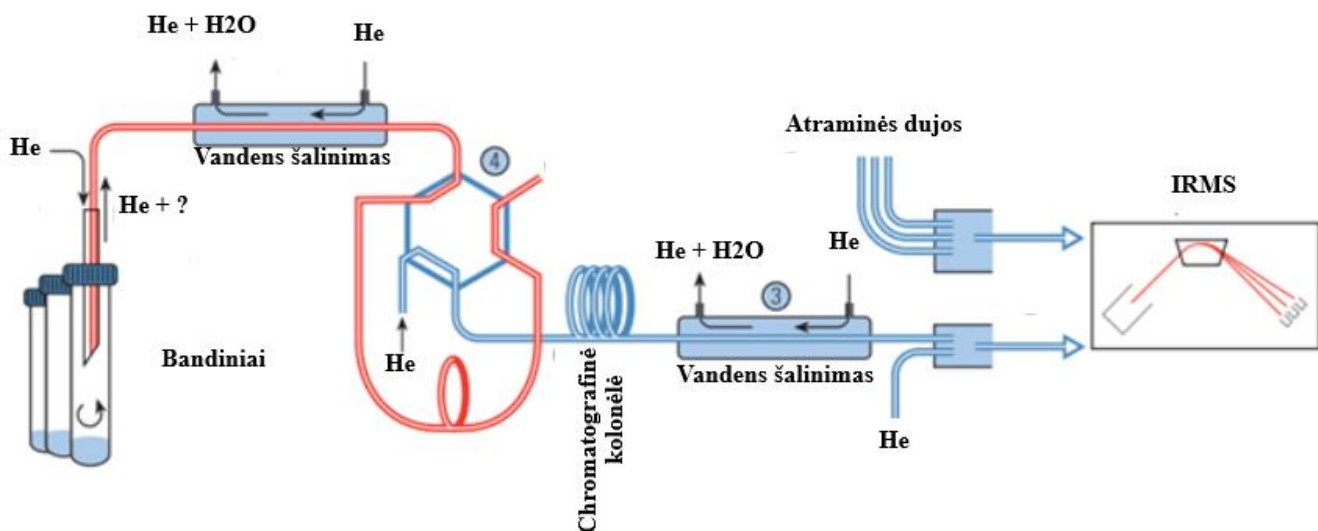


16 lygtis. Deguonies izotopų mainai.

Matavimo rezultatai pateikiami promilėmis, yra palyginami globaliai, kadangi duomenys normalizuojami taip, kad deguonies izotopų vertės atitiktų VSMOW ir GISP standartus.

2.3.1 Stabiliųjų deguonies izotopų matavimo įrenginys

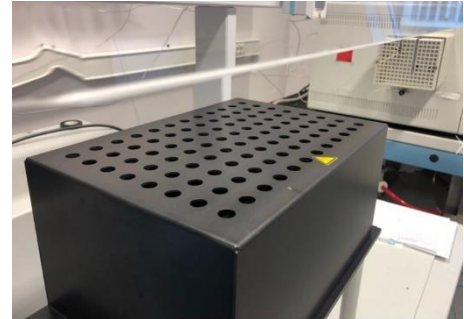
Deguonies izotopų matavimai atliekami su įrenginiu, kurio principinė schema yra pavaizduota 21 paveikslėlyje. Šią sistemą sudaro kompleksinis prietaisas iš dujų paruošimo ir tiekimo įrenginio, kurio modelis „Thermo Scientific GasBench II“ ir stabilijų masių spektrometro (IRMS), kurio modelis „Thermo Finnigan Delta Plus Advantage“. Nurodyta įranga leidžia matuoti paruoštų bandinių izotopinę sudėtį.



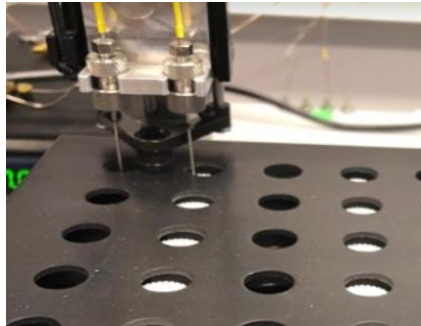
21 pav. Principinė matavimo įrenginio schema. Adaptuota pagal [45].

Visų matuojamų bandinių 12 ml talpos borosilikatinio stiklo kiuvetės su specialiais guminiiais dangteliais yra talpinamos į automatinį bandinių įvedimo įrenginį, kuris pavaizduotas 22 paveikslėlyje. Šiame įrenginyje vienu metu gali būti tiriami 48 bandiniai. Priklausomai nuo tyrimo objekto – matavimo procesas skiriasi.

Įrenginyje „GasBench II“ yra integruotos bandinio įvedimo į spektrometrą sistema su 2 adatomis. Per vieną iš jų paeiliui į kiekvieną bandinį yra įleidžiamos žinomos sudėties dujos (prieš tai bandinys išvalomas nuo atmosferinių dujų heliu), šis procesas pavaizduotas 23 ir 24 paveikslėliuose, per kitą – bandinyje esančios dujos kito ciklo metu yra išsiurbiamos.



Tiriamos dujos pernešamos per vandens gaudyklę, kur pašalinamas vanduo. Vėliau dujos praeina per atskyrimo kapiliarus, kurie užtikrina, kad įvedimo į IRMS metu neįvyktų izotopų persiskirstymas – jie leidžia užtikrinti klampų dujų judėjimą ir tolygų bandinių sumaišymą ir patenka į chromatografinę kolonėlę, kur nuo kitų dujų atskiriamas CO₂. Dujos transportuojamos per nereaktyvius silicio oksido kapiliarus iki pat spektrometro ir ten yra užregistruojamos, kartu su atraminėmis dujomis.



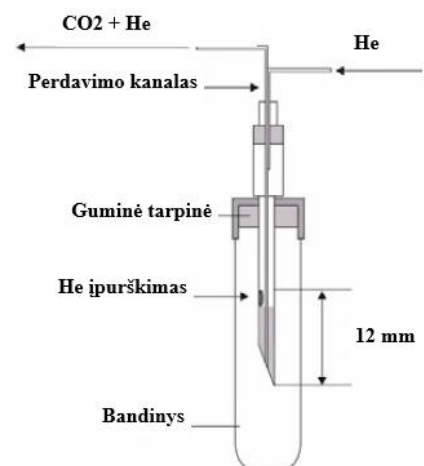
23 pav. Į bandinį įvedamos atraminės dujos.

pašalinamas vanduo. Vėliau dujos praeina per atskyrimo kapiliarus, kurie užtikrina, kad įvedimo į IRMS metu neįvyktų izotopų persiskirstymas – jie leidžia užtikrinti klampų dujų judėjimą ir tolygų bandinių sumaišymą ir patenka į chromatografinę kolonėlę, kur nuo kitų dujų atskiriamas CO₂. Dujos transportuojamos per nereaktyvius silicio oksido kapiliarus iki pat spektrometro ir ten yra užregistruojamos, kartu su atraminėmis dujomis.

Sistemoje yra naudojamos grynos anglies dvideginio dujos atraminiam spektrui registruoti, taip pat anglies dvideginio dujų ir helio dujų mišinys bandinių dujų išvalymui. Matavimai pradami sukalibravus įrenginį ir atlikus dujų nuotėkio bandymus.



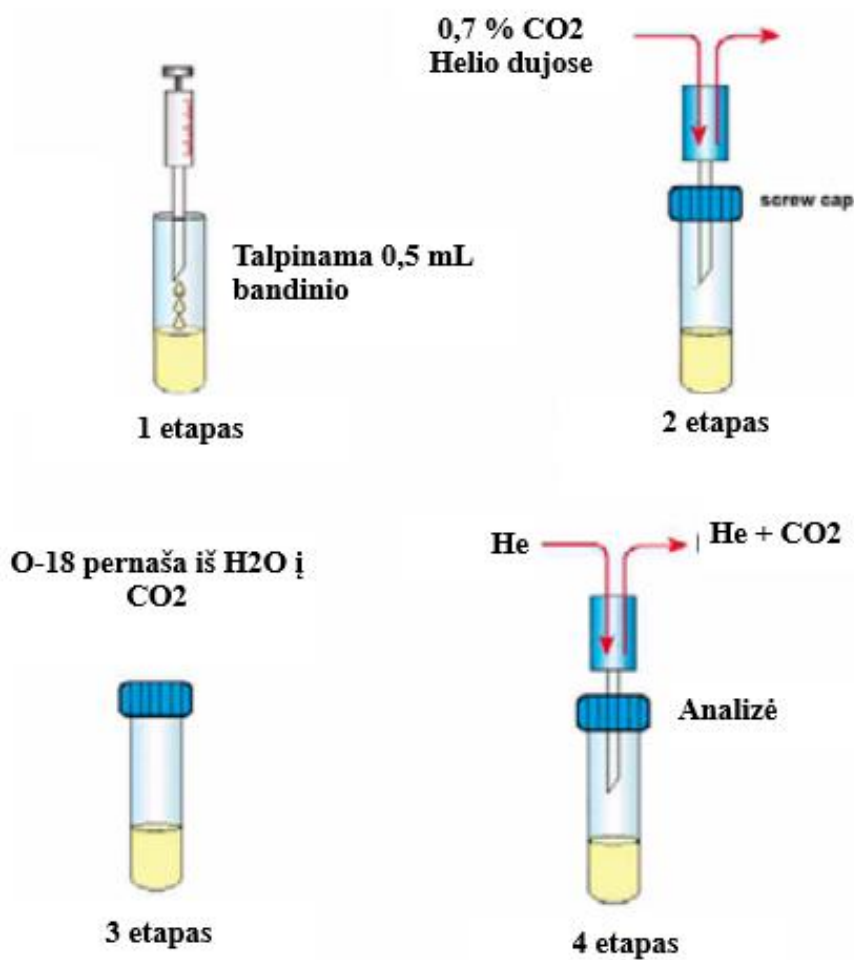
24 pav. Matavimams paruošti bandiniai ir principinė bandinio paėmimo schema



$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ izotopų masių santykis tiriamas pagal procedūrą:

- Pirmasis etapas** - 0,5 ml bandinio precizinės pipetės pagalba yra patalpinama į specialų 12 ml stiklinį konteinerį (24 pav.), kuris yra sandariai uždaromas su plastikiniu dangteliu, kurio viršutinė dalis yra guminė ir gali būti pradurta specialios adatos pagalba (ištraukus adatą talpa lieka sandari). Čia adata nėra panardinama į bandinio tūrį.
 - Visi bandiniai yra talpinami į kas antrą „GasBench II“ matavimo įrenginio automatiųjų bandinių paėmimo vietą (23 pav.).
 - Paruošiamos „Praplaunančios“ dujos (CO_2 0,7 % mišinys He) – prie įrenginio yra prijungiami atitinkami dujų balionai, sureguliuojamas pastovus dujų tiekimas (100-150 ml/min), palaukiama 10 – 15 minučių, kol sistema nusistovės ir susilygins dujų slėgiai sistemoje.
- Antrasis etapas** - įjungiamą programa, kuri į kiekvieną bandinį įveda adatą ir „praplaunančiomis“ dujomis išvalo bandinį (dujos tiekiamos į bandinį 7 minutes). Septynios dešimtosios anglies dvideginio sumaišomos su heliu – šiomis dujomis užpildoma bandinio kiuvetė.
- Trečiasis etapas** - bandiniai paliekami bent 20 valandų kambario temperatūroje, kol nusistovės pusiausvyra.
- Ketvirtasis etapas** - nusistovėjus izotopinei pusiausvyrai inicijuojama matavimų stadija. Čia vėl įjungiamą programa, kuri į kiekvieną bandinį įveda matavimo adatą, kuri įleidžia į bandinį gryną helį ir tuo pačiu išpučia nusistovėjusios koncentracijos anglies dvideginio dujas į spektrometrą, kur yra užregistruojamas signalas.

Matavimo principo vizualizacija yra pateikta 24 paveikslėlyje.



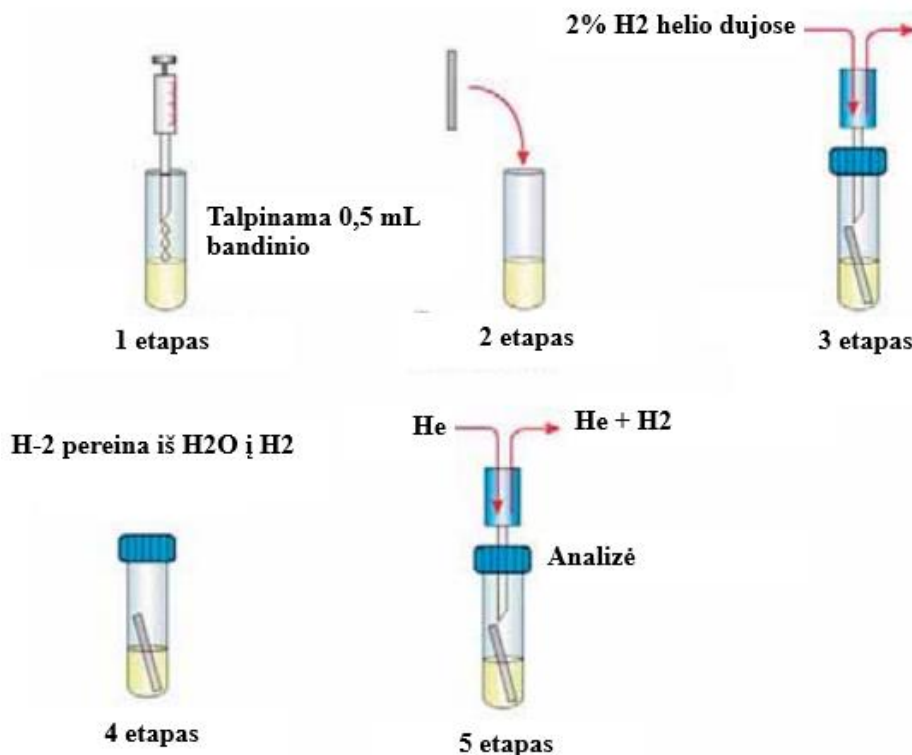
24 pav. deguonies izotopų masių santykio matavimo principinė schema. Adaptuota pagal [45].

²H/¹H izotopų masių santykis tiriamas pagal procedūrą:

1. **Pirmas ir antras etapai** - 0,5 ml bandinio precizinės pipetės pagalba yra patalpinama į specialų 12 ml stiklinį konteinerį (24 pav.), į konteinerį patalpinamas platininis katalizatorius ir aktyvuota anglis. Konteineris yra sandariai uždaromas su plastikiniu dangteliu, kurio viršutinė dalis yra guminė ir gali būti pradurta specialios adatos pagalba (ištraukus adatą talpa lieka sandari).
 - a. Visi bandiniai yra talpinami į kas antrą „GasBench II“ matavimo įrenginio automatiųjų bandinių paėmimo vietą (23 pav.).
 - b. Paruošiamos „Praplaunamos“ dujos (H₂ 2 % mišinys He) – prie įrenginio yra prijungiami atitinkami dujų balionai, sureguliuojamas pastovus dujų tiekimas (100-150 ml/min), palaukiama 10 – 15 minučių, kol sistema nusistovės ir susilygins dujų slėgiai sistemoje.

2. **Trečias ir ketvirtas etapas** - įjungiami programa, kuri į kiekvieną bandinį įveda adatą ir „praplauančiomis“ dujomis išvalo bandinį (dujos tiekiamos į bandinį 40 minučių).
3. **Penktas etapas** - inicijuojama matavimų stadija. Čia vėl įjungiami programa, kuri į kiekvieną bandinį įveda matavimo adatą, kuri įleidžia į bandinį gryną helį ir tuo pačiu išpučia He ir H₂ į spektrometrą, kur yra užregistruojamas signalas.

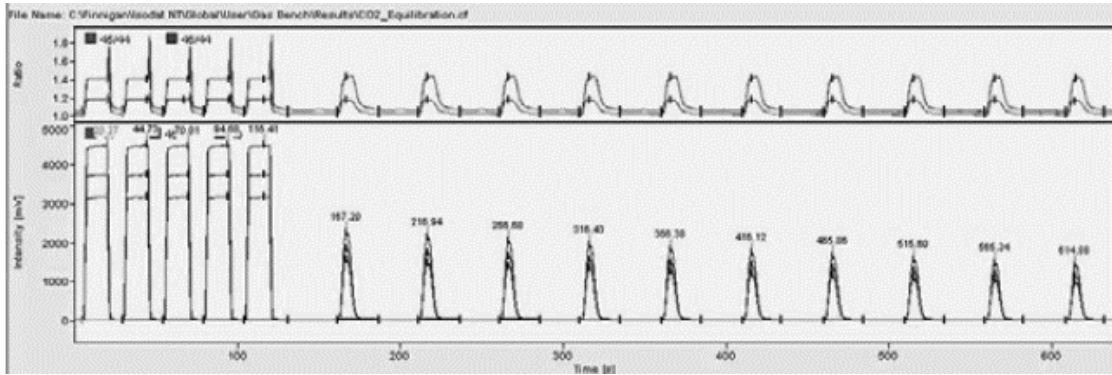
Matavimo principo vizualizacija yra pateikta 25 paveikslėlyje.



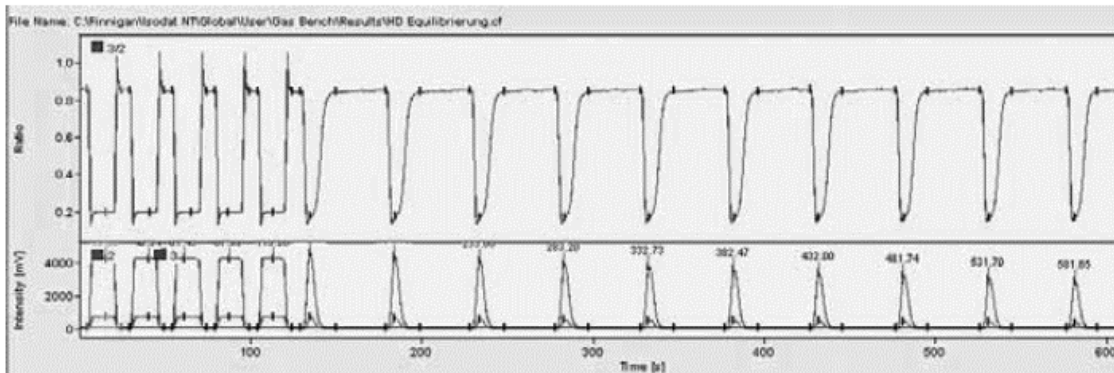
25 pav. Vandenilio izotopų matavimo principinė schema. Adaptuota pagal [45].

Atlikus ²H/¹H pirminius izotopų santykių matavimus paaiškėjo, kad aktyvuota anglis atlieka svarbų vaidmenį – absorbuoja priemaišas ir teršalus esančius bandinyje, dėl kurių bandinys negali būti išmatuotas. Matuojant distiliuoto vandens bandinius be aktyvuotos anglies – izotopų santykis yra sėkmingai užregistruojamas, tačiau patalpinus realų upės ar videntiekio vandens bandinį, kur gausu įvairiausių priemaišų – signalas nėra registruojamas.

Ištirus bandinį, kiekvienu etapu yra gaunama atskira chromatograma ir matavimų suvestinė. 26 paveikslėlyje yra pavaizduota tokia deguonies pusiausvyros matavimo chromatograma, 27 paveikslėlyje yra pavaizduota vandenilio pusiausvyros matavimo chromatograma. Abscisių ašyje nurodyta matavimo trukmė sekundėmis, o ordinačių ašyje nurodytas rezultatas – intensyvumas milivoltais. Duomenys eksportuojami tekstinio duomenų masyvo pavidalu ir apdorojami „MS Excel“ ir „Origin 2020“ programinės įrangos pagalba.



26 pav. Vandens pusiausvyros deguonies matavimo chromatograma



27 pav. Vandens pusiausvyros H/D matavimo chromatograma

Kiekvienas bandinys yra registruojamas apie 10 minučių. Per tą laiką stabilijų masių spektrometras užregistruoja 15 pikų, skirtingu matavimo laikotarpiu. Pirmieji matavimai – kalibraciniai ir tiriamo santykio rezultato iš čia gauti neįmanoma. Po maždaug 7 minučių matavimų rezultatai tampa pastovūs ir gaunamos vertės svyruoja nežymiai. Kiekvieno bandinio paskutiniai penki matavimai yra perkeliami į suvestinę, nustatoma matavimo kokybė, perskaičiuojami rezultatai pagal kalibracinę kreivę ir rezultatas yra įrašomas į galutinę suvestinę, kurioje surašoma visa žinoma informacija (data, gaunami deguonies ir vandenilio izotopų santykiai, paklaidos, bandinio paėmimo meteorologinės charakteristikos).

3. REZULTATAI

Darbo metu buvo ištirta deguonies izotopų santykių kaita 81 bandinyje. Iš jų 43 yra Neries vandens, 24 vandentiekio, 14 vandenviečių bandinių. Čia papildomai 6 rezultatų standartizavimui skirti bandiniai, 6 dejonizuoto vandens bandiniai įrangos kalibravimui tarp matavimų. Teorinės vertės taikymas vandenilio daliai apriboja galimybę nustatyti vandens kilmę – suskaičiuoti deuterio eksceso vertę kiekvienam tiriamajam objektui. Nurodytu būdu gaunamas simetrinis sąryšis. Susisteminti rezultatai yra pateikti 5-8 lentelėse. Čia pateiktas bandinio numeris, jo paėmimo data, bandinio tipas ir gauta matavimo vertė. Matavimų rezultatai pateikiami suvidurkinus penkis to paties bandinio matavimus ir pateikiami perskaičiavus pagal VSMOW standartą, nurodant matavimų kokybę. Standartinis matavimo nuokrypis $\pm 0,15$ ‰.

5 lentelė. Ištirtų Neries vandens matavimo rezultatų registras.

Bandinio Nr.	Mėginio paėmimo data	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
1.	2019-09-26	-7,82
2.	2019-10-01	-7,5
3.	2019-10-08	-7,82
4.	2019-10-14	-7,36
5.	2019-10-17	-7,35
6.	2019-10-20	-7,3
7.	2019-10-22	-7,25
8.	2019-10-25	-7,3
9.	2019-10-31	-7,81
10.	2019-11-01	-8,19
11.	2019-11-04	-8,1
12.	2019-11-12	-7,8
13.	2019-11-20	-8,15
14.	2019-11-25	-8,2
15.	2019-11-28	-7,87
16.	2019-12-01	-7,9
17.	2019-12-05	-8,09
18.	2019-12-09	-8,14
19.	2019-12-17	-8,05
20.	2019-12-20	-8,15
21.	2019-12-30	-8,00
22.	2020-01-02	-8,26
23.	2020-01-07	-8,15
24.	2020-01-09	-8,08
25.	2020-02-01	-7,97
26.	2020-02-03	-8,14
27.	2020-02-05	-8,33
28.	2020-02-09	-8,00
29.	2020-02-13	-8,14
30.	2020-02-17	-8,18
31.	2020-02-24	-8,31

32.	2020-03-02	-8,19
33.	2020-03-04	-8,47
34.	2020-03-09	-8,42
35.	2020-03-12	-7,85
36.	2020-03-17	-7,91
37.	2020-03-21	-8,55
38.	2020-03-26	-7,80
39.	2020-03-29	-8,46
40.	2020-04-03	-7,81
41.	2020-04-07	-8,91
42.	2020-04-14	-8,06
43.	2020-04-20	-7,66

6 lentelė. Ištirtų vandentiekio bandinių ir matavimo rezultatų registras.

Bandinio Nr.	Mėginio paėmimo data	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
44.	2019-12-04	-9,33
45.	2019-10-24	-9,49
46.	2019-10-28	-9,50
47.	2019-11-08	-9,49
48.	2019-11-13	-9,53
49.	2019-11-22	-9,45
50.	2019-11-28	-9,54
51.	2019-12-12	-9,38
52.	2019-12-18	-9,57
53.	2020-01-03	-9,79
54.	2020-01-08	-9,78
55.	2020-01-15	-9,72
56.	2020-01-24	-9,83
57.	2020-01-29	-9,67
58.	2020-02-05	-9,72
59.	2020-02-12	-9,66
60.	2020-02-19	-9,65
61.	2020-02-27	-9,62
62.	2020-03-04	-9,44
63.	2020-03-12	-9,65
64.	2020-03-17	-9,51
65.	2020-04-16	-9,67
66.	2020-04-22	-9,73
67.	2020-04-29	-9,63

7 lentelė. Ištirtų vandenvietės bandinių ir matavimo rezultatų registras.

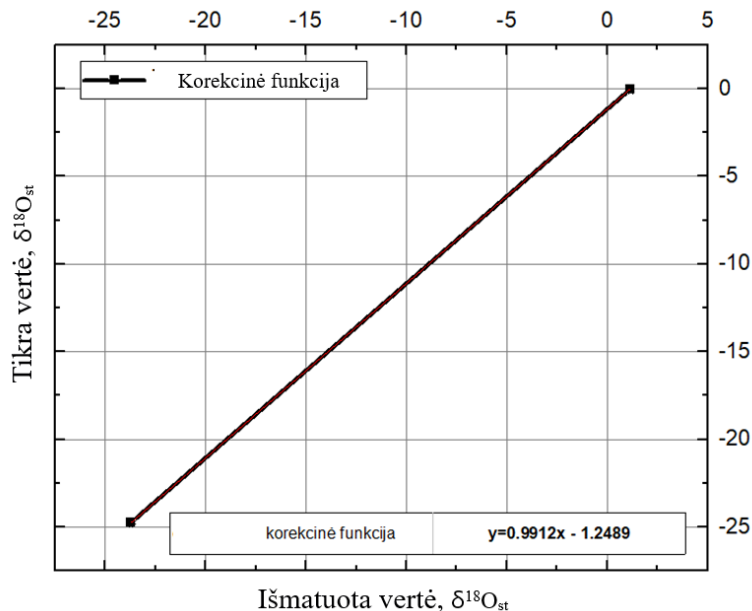
Bandinio Nr.	Mėginio paėmimo data	Vieta	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
68.	2019-12-23	Grėžinys Nr. 2	-9,58
69.	2020-01-03	Grėžinys Nr. 2	-9,55
70.	2020-01-10	Grėžinys Nr. 2	-9,59
71.	2020-01-20	Grėžinys Nr. 2	-9,66
72.	2020-01-24	Grėžinys Nr. 2	-9,61
73.	2020-02-06	Grėžinys Nr. 2	-9,73
74.	2020-02-17	Grėžinys Nr. 2	-9,63
75.	2020-02-21	Grėžinys Nr. 2	-9,75
76.	2020-03-06	Grėžinys Nr. 2	-9,66

77.	2019-12-20	Grėžinys Nr. 1	-10,19
78.	2020-01-27	Grėžinys Nr. 1	-10,15
79.	2020-02-14	Grėžinys Nr. 1	-10,18
80.	2020-02-24	Grėžinys Nr. 1	-10,17
81.	2020-03-06	Grėžinys Nr. 1	-10,18

8 lentelė. Ištirtų laboratorijos dejonizuoto vandens bandinių ir matavimo rezultatų registras, skirtas matavimų kalibravimui.

Bandinio Nr.	Mėginio matavimo data	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
82.	2019-11-01	-9,62
83.	2019-11-01	-9,50
84.	2020-03-20	-9,47
85.	2020-03-20	-9,46
86.	2020-04-20	-9,48
87.	2020-04-20	-9,46

Siekiant standartizuoti matavimus, vertės 5-8 lentelėse yra pateiktos atlikus dviejų faktorių normalizavimą ir įvertinus galimas matavimų paklaidas. Užregistravus VSMOW standartą buvo gauta



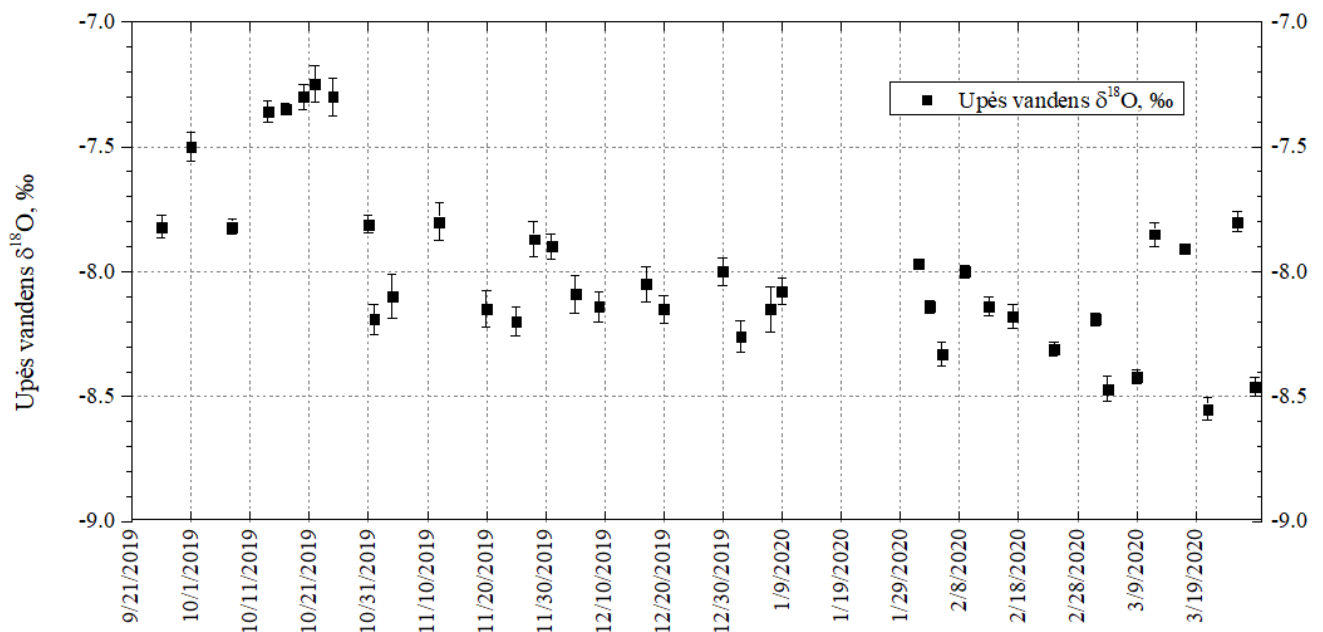
27 pav. Faktinė dviejų faktorių normalizavimo kreivė pagal VSMOW ir GISP standartus (IAEA). Išmatuotų $\delta^{18}\text{O}$ verčių ir tikrų $\delta^{18}\text{O}$ verčių sąryšis

$\delta^{18}\text{O} = 1,25 \text{ ‰}$ (perskaičiavus $\delta^{18}\text{O} = 0$). Taip pat ir su GISP standartu buvo gauta $\delta^{18}\text{O} = -23,72 \text{ ‰}$ (perskaičiavus $\delta^{18}\text{O} = -24,76 \text{ ‰}$). Pagal šiuos rezultatus normalizavimo kreivė yra pavaizduota 27 paveikslėlyje. Šis įvertinimas yra būtinas, nes skirtingi spektrometrai užregistruotų vis kitokius rezultatus, o ši kreivė naudojama gaunamų rezultatų korekcijai, kadangi bandinių Nr. 35, 36, 37, 38 izotopų masių santykis yra žinomas (tarptautinis IAEA standartas), pagal tai perskaičiuojamos visos gaunamos $\delta^{18}\text{O}$ vertės (sąryšis Nr. 17) ir tokiu būdu gaunamas rezultatas atitinkantis tarptautinį standartą.

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{tikra vertė}} = 0,99 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{išmatuota vertė}} - 1,25 \text{ ‰}, \quad (17)$$

Įvertinta GISP standarto paklaida deguonies daliai yra $\pm 0,09$ ‰. Įvertinimas galėtų būti tikslesnis, pavyzdžiui, išmatavus papildomą vandens standartą SLAP⁷ ir aproksimavus rezultatus tiese pagal tris taškus.

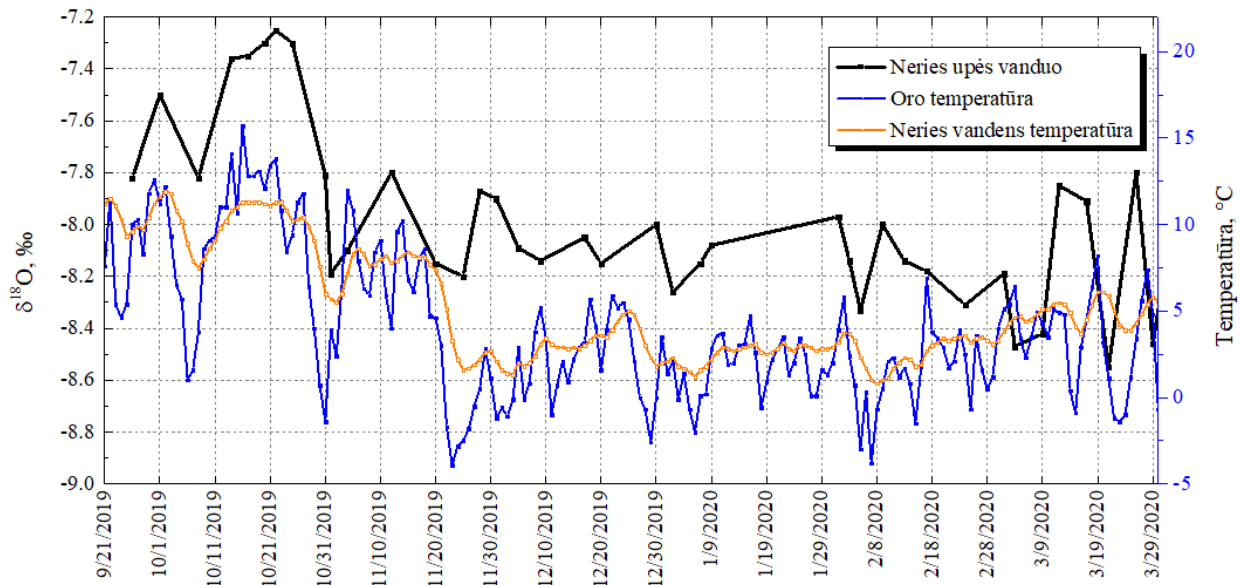
Atvaizdavirus gautus duomenis grafiškai, 28 paveikslėlyje matoma, kad Neries upėje išmatuotų bandinių $\delta^{18}\text{O}$ vertės kinta intervale nuo $-8,55$ ‰ iki $-7,3$ ‰ su $1,25$ ‰ skirtumu. Visų išmatuotų Neries vandens bandinių $\delta^{18}\text{O}$ vidutinis dydis yra $-8,04$ ‰. Standartinis matavimo nuokrypis iki $0,15$ ‰. Remiantis literatūra, žinoma, kad didžiausios Neries upės vandens $\delta^{18}\text{O}$ vertės turėtų būti stebimos šiltuoju metų laikotarpiu, mažiausios – šaltuoju laikotarpiu. Ši sezoninė kaita stebima dėl hidrologinių ir meteorologinių procesų, vykstančių tiek globaliu, tiek regioniniu mastu. Iš 28 paveikslėlio yra pastebima, kad užregistruota $\delta^{18}\text{O}$ kaita Neries vandenyje yra ženkli, su sezoninėmis kaitos tendencijomis, atitinkančiomis teoriją. Matoma, kad 2019 m. spalio mėnesį buvo fiksuotos didžiausios $\delta^{18}\text{O}$ vertės, siekė $-7,3$ ‰. Deguonies izotopinė sudėtis lapkričio – vasario mėnesiais buvo ganėtinai pastovi, atitinkamai 2020 m kovo mėnesį buvo registruotos mažiausios $\delta^{18}\text{O}$ vertės.



28 pav. $\delta^{18}\text{O}$ kaita Neries upės vandenyje ir matavimo paklaidos

⁷ Angliškai Standard Light Antarctic Precipitation

2020 metų žiemos sezonas nestatistinis - buvo stebima teigiama 4,5°C temperatūros anomalija, nebuvo sniego, didelių šalčių, taip pat vyravo ganėtinai staigūs temperatūriniai pokyčiai. Naudojantis Vilniaus universiteto meteorologinės stoties faktiniais oro temperatūros duomenimis, 29 paveikslėlyje parodyta Neries upės vandens $\delta^{18}\text{O}$ kaita kintant oro temperatūrai, taip pat parodyta Neries upės vandens $\delta^{18}\text{O}$ kaita kintant vandens temperatūrai. Tyrimo laikotarpiu aplinkos temperatūra svyravo nuo -2,5 °C iki 15,2 °C, atitinkamai Neries upės vandens temperatūra svyravo nuo 1,5°C iki 11,5 °C. Didžiausia aplinkos ir vandens temperatūra buvo stebima rugsėjo ir spalio mėnesiais, mažiausia – nuo lapkričio pabaigos iki sausio pradžios. Yra stebima koreliacija tarp Neries upės vandens izotopinės sudėties ir vietovės oro temperatūros, kaip ir tarp upės vandens izotopinės sudėties bei vandens temperatūros. Matoma, kad mažėjant aplinkos temperatūrai, daugeliu atveju mažėja ir $\delta^{18}\text{O}$ vertė, kadangi sulėtėjus garavimo procesui – vandenyje gausėja lengvųjų deguonies izotopų. Ir atvirkščiai – didėjant aplinkos temperatūrai, spartėja garavimo procesas ir vanduo tampa vis labiau nuskurdintas lengvaisiais izotopais.



29 pav. Neries upės vandens $\delta^{18}\text{O}$, oro ir vandens temperatūros kaita

Pagal oro temperatūros ir $\delta^{18}\text{O}$ vertes buvo nustatytas sąryšis tarp Neries vandens izotopinės sudėties ir vidutinės dienos oro temperatūros Celsijaus laipsniais. Modelis yra pateiktas 18 lygtyje.

$$\delta^{18}\text{O} = 0,046 \times T(\text{oro}) - 8,19$$

$$R^2 = 0,39, p < 0,01$$
(18)

Gauto modelio determinacijos koeficientas yra 0,39. Pastebima duomenų koreliacija, dalis priklausomo kintamojo reikšmių atvejų yra paaiškinami šiuo tiesinės regresijos modeliu. Šis modelis yra taikytinas sezonui, kurio metu buvo renkami bandiniai – tai yra nuo rugsėjo iki kovo mėnesio. Taip pat prie ganėtinai mažos determinacijos koeficiento reikšmės prisideda ir tai, kad šiuo neįprastu žiemos laikotarpiu temperatūrinis fonas buvo ganėtinai nepastovus. Neries vandens izotopinės sudėties ir oro temperatūros koreliacijos modelio prasmingumu vertėtų įsitikinti užregistravus daugiamečių stabilųjų izotopų santykių kaitos duomenis.

Analogiškai buvo įvertintas sąryšis tarp Neries vandens temperatūros Celsijaus laipsniais ir Neries vandens $\delta^{18}\text{O}$ izotopinės sudėties (19), kuris tiksliau aprašo izotopų santykio reikšmės kintant temperatūrai:

$$\begin{aligned}\delta^{18}\text{O} &= 0,072 \times T(\text{vandens}) - 8,35 \text{ ‰}, \\ R^2 &= 0,49, p < 0,01\end{aligned}\tag{19}$$

Iš anksčiau atlikto tyrimo yra žinomas sąryšis tarp vidutinės metinės kritulių izotopinės sudėties ir oro vidutinės mėnesinės temperatūros Vilniuje (20) [38]:

$$\begin{aligned}\delta^{18}\text{O} &= 0,31 \times T(\text{oro}) - 12,42 \text{ ‰}, \\ R^2 &= 0,56\end{aligned}\tag{20}$$

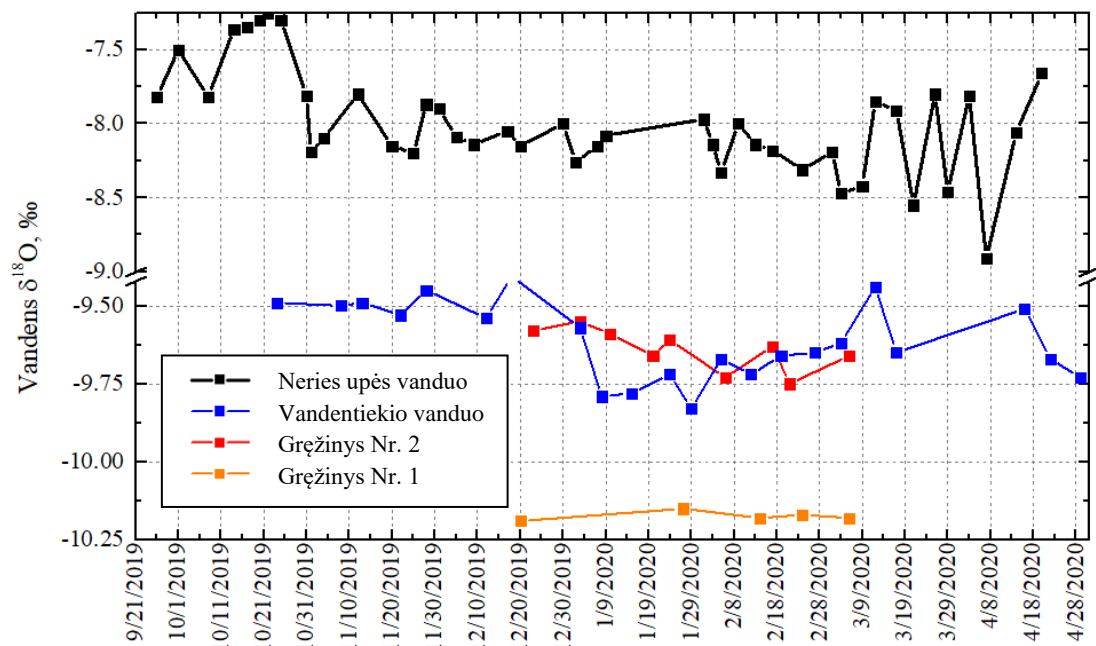
Linijinis sąryšis tarp oro vidutinės mėnesinės temperatūros ir $\delta^{18}\text{O}$ globaliu mastu [12]:

$$\begin{aligned}\delta^{18}\text{O} &= 0,338 \times T(\text{oro}) - 11,99 \text{ ‰}, \\ R^2 &= 0,99\end{aligned}\tag{20}$$

Oro temperatūros pasikeitimas turi mažesnę įtaką upės vandens $\delta^{18}\text{O}$ kitimui, lyginant su krituliais iškrentančio $\delta^{18}\text{O}$ kitimu. Matoma, kad pakitus aplinkos temperatūrai per vieną laipsnį vandens $\delta^{18}\text{O}$ pakinta vidutiniškai per 0,05 ‰ arba atitinkamai pakitus vandens temperatūrai per vieną laipsnį $\delta^{18}\text{O}$ pakinta vidutiniškai per 0,07 ‰. Tuo tarpu aplinkos temperatūros pokytis per vieną laipsnį pakeičia kritulių vandens $\delta^{18}\text{O}$ vertę vidutiniškai per 0,31 ‰. Neries vandens izotopinės sudėties ir vidutinės dienos temperatūros modelyje tiesinės priklausomybės krypties koeficientas yra keletą kartų mažesnis, lyginant su vidutinės metinės kritulių izotopinės sudėties ir oro vidutinės mėnesinės temperatūros modeliu. Šis skirtumas gali būti stebimas dėl izotopų frakcionavimo ypatybių skirtingose terpėse. Mažesnis upės vandens linijos nuolydžio kampas galėtų būti siejamas ir su mažais drėgmės pokyčiais ar garavimo nuostoliais vandens paviršiuje [30]. Temperatūra tai parametras, kuris kontroliuoja izotopų frakcionavimą tiek krituliuose, tiek paviršiniuose vandenyse ir lemia į požeminius vandenis patenkančių vandens porcijų izotopinę sudėtį, taip pat šis parametras iš esmės prisideda ir prie įėjimo signalo formavimo [5].

Jau atliktuose tyrimuose buvo nustatyta, kad krituliuose pasireiškiantis stabilųjų izotopų sezoninis kitimas gruntiniame vandenyje yra beveik nestebimas, išskyrus greitos vandens infiltracijos atvejus tam tikrose zonose [38]. Taip pat pastebėta, kad vandens gręžiniuose, kurie yra netoli upės – kai kuriais atvejais, su pavėlavimu, gali būti stebima sezoninė stabilųjų vandens izotopų kaita, nors vandenvietės yra papildomos ne tik iš paviršinių vandenų [32]. Atitinkamai, Lietuvos atveju teoriniais skaičiavimais buvo nustatytas galimas laikas, esant dabartiniam Neries upės vandens debitui, per kurį pirmos užteršto upės vandens porcijos gali patekti į vandens gręžinius [33]. Remiantis nurodytais tyrimais, šiame darbe daroma prielaida, kad kai kurios, prie Neries upės išsidėsčiusios vandenvietės gali būti pakankamai arti greitos infiltracijos zonos ir dėl šios priežasties, galbūt yra įmanoma eksperimentiškai pastebėti vandenvietės papildymą upės vandeniu. Siekiama išsiaiškinti, kaip sparčiai vyksta infiltracija į vandenvietes ir ar šio proceso trukmė gali būti įvertinama, stebint stabilųjų vandens izotopų metinę kaitą.

Tyrimo užregistruota Neries, vandentiekio ir gręžinių vandens $\delta^{18}\text{O}$ kaita parodyta 30 paveikslėlyje. Čia yra matomi esminiai skirtingų vandens šaltinių izotopiniai skirtumai. Tarp vidutinės $\delta^{18}\text{O}$ Neries vandens ir vidutinės vandentiekio vandens vertės stebimas ženklus 1,56 ‰ skirtumas, tarp vidutinės $\delta^{18}\text{O}$ Neries vandens ir gręžinio Nr. 2 ir Nr. 1 vandens verčių stebimas didesnis – 1,6 ‰ ir atitinkamai 2,13 ‰ vidutinis skirtumas.



30 pav. Gręžinio Nr. 1 ir gręžinio Nr. 2, vandentiekio vandens ir Neries upės stabilųjų deguonies izotopų kaita

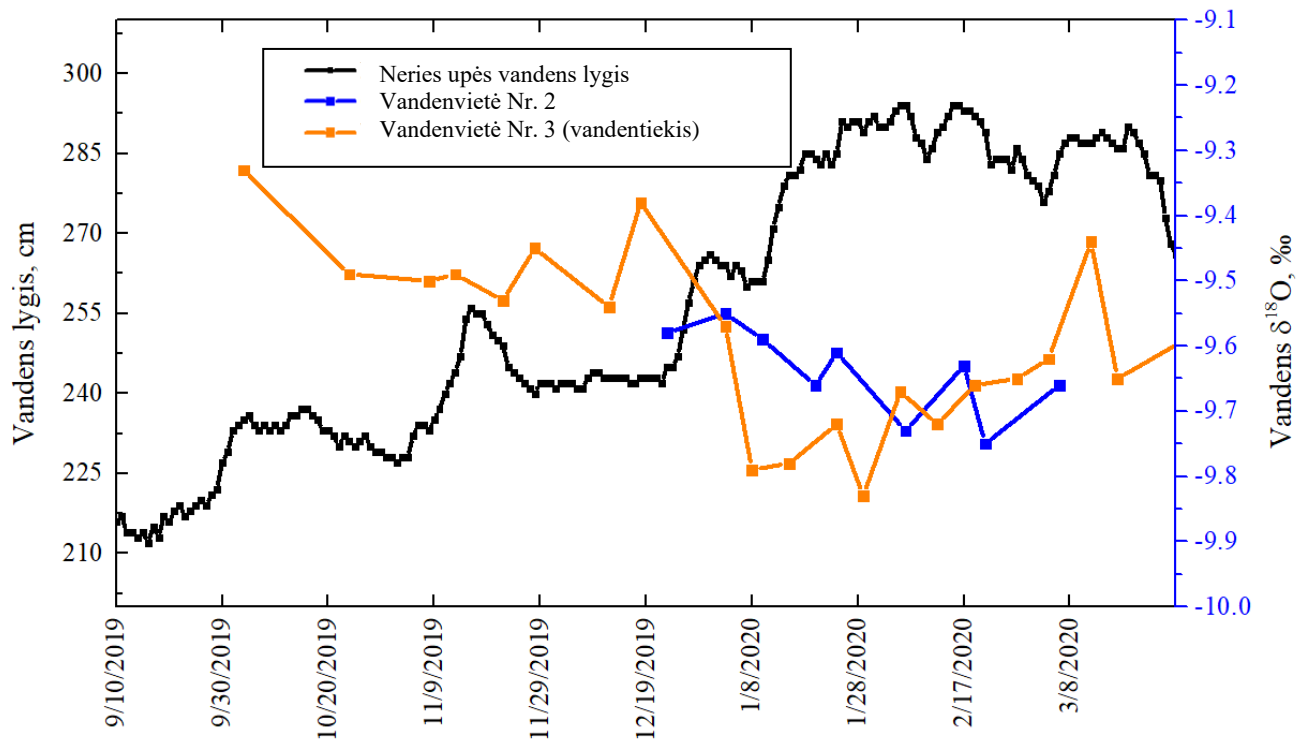
Nustačius gręžinių vandens vertes, surenkamo Vilniaus vandenvietėse, pastebėta, kad trijų mėnesių laikotarpiu tiriamo dydžio reikšmės gręžinyje Nr. 2 svyruoja intervale nuo -9,75 ‰ iki -9,55 ‰ su 0,2 ‰ skirtumu ir atitinkamai vandenvietės Nr. 1 gręžinyje svyruoja intervale nuo -10,19 ‰ iki -10,15 ‰ su menku 0,04 ‰ skirtumu. Čia visų išmatuotų vandenvietės vandens bandinių vidutinė $\delta^{18}\text{O}$ reikšmė atitinkamai lygi -9,64 ‰ (Nr. 2) ir -10,17 ‰ (Nr. 1). Nesudėtingai pastebima, kad Nr. 1 gręžinio vandens $\delta^{18}\text{O}$ vertės yra mažesnės, kitimas tik matavimo paklaidų režiuose. Rezultatas yra glaudžiai susijęs su vandenvietės hidrauline sistema, kurios sluoksnius skiria silpnai vandeniui laidūs moreniniai dariniai, tokie kaip molis ar priesmėlis. Gautas rezultatas neprieštarauja jau aptartai teorijai – moreninių darinių porų vandens srautas sušvelnina izotopų masių santykių sezonines variacijas. Variacijos pradingsta galutinai pasiekus tam tikrą gylį, kol susilygina su metinių kritulių vidurkiu, jei vandens apykaita yra pakankamai lėta [5]. Nr. 1 vandenvietės atveju matoma, kad izotopinė sudėtis trijų mėnesių laikotarpiu buvo pastovi, artima vidutinei metinei kritulių izotopinei sudėčiai (-10,15‰). Remiantis turimais duomenimis pastebima, kad vandenvietei aptariamas metodas, bent šio tyrimo laikotarpio apimtyje nėra tinkamas – iš turimų duomenų imties nėra įmanoma nustatyti vandens praėjimo laiko į vandenvietę, vandenvietės pripildymas paviršiniu vandeniu nestebimas.

Gręžinio Nr. 2 vanduo nėra įsotinęs iki vidutinės metinės kritulių izotopinės sudėties reikšmės, kaip tai būdinga panašių charakteristikų gręžiniams [32], čia izotopų santykis reikšmingai kinta. Gautas rezultatas gali skirtis dėl vandenviečių atstumo nuo paviršinių vandens šaltinių, gręžinių gylių ar gręžinių geologinės sudėties. Nurodytoje vandenvietėje užregistruota izotopų santykių kaitos charakteristika dalinai patvirtina habil. dr. A. Klimo tyrime teoriškai sumodeliuotą požeminio vandens filtracijos ir taršos migracijos matematinį modelį, kuriame nurodoma maždaug 6 parų vandens migracijos trukmė iš Neries upės į gręžinį Nr. 2 [33]. Lyginant $\delta^{18}\text{O}$ santykinius pokyčius tarp vandenvietės ir Neries upės verčių buvo nustatytas vidutinis vėlavimo laikas – 12 parų, kuris yra dvigubai ilgesnis negu A. Klimo teorinėse išvadose.

Išanalizavus vandentiekio vandens, surenkamo Vilniuje, Saulėtekio alėjoje $\delta^{18}\text{O}$ kaitą, matoma, kad tiriamo dydžio vertės kinta intervale nuo -9,83 ‰ iki -9,33 ‰. Visų išmatuotų vandentiekio vandens bandinių vidutinė $\delta^{18}\text{O}$ reikšmė lygi -9,60 ‰ ir standartinis matavimo nuokrypis svyruoja iki 0,12 ‰. Pastebima, kad šiltuoju metų laikotarpiu registruojamas santykinis dydis yra didesnis, šaltuoju – mažesnis. Užregistruota sezoninė izotopinė charakteristika suponuoja galimą išvadą, kad vandenvietės vandens, atkeliaujančio iš vandenvietės Nr. 3 iki Saulėtekio alėjos vandens tiekimo įrenginių, izotopinė sudėtis gali priklausyti nuo sezoninio poveikio, paviršinių vandenų.

Drėgmė juda pastoviu srautu ir to paties srauto izotopų masių santykis išlieka pastovus, kol pasiekia gruntinius vandenis, gilesnius žemės sluoksnius ar vandenviečių gręžinius [22], kuriuose naujai pritekėjęs vanduo susimaišo su ten esamu, nusistovėjusios izotopinės sudėties vandeniū. Sniego tirpsmo vanduo sudaro didžiausią, apie 40 %, gruntinių ir paviršinių vandenų papildymo dalį, tačiau dėl sezono ypatybių šią žiemą, sniego tirpsmo dedamąją galima eliminuoti. Todėl Neries vandens stabilijų izotopų kaitai esminės įtakos turėjo kritulių vanduo ir temperatūriniai svyravimai, reikšmingas vandens pritekėjimas yra tik iš paviršinių, požeminių vandenų. Buvo manoma, kad bus gautos stabilios vandentiekio vandens izotopų vertės, kurios bus artimos vidutinei metinei kritulių izotopinei sudėčiai, tačiau atlikus matavimus pastebėta, kad vandentiekio ir paviršinio vandens deguonies izotopų kaitoje išvelgiami tendencingi sezoniniai pokyčiai. 30-ame paveikslėlyje pastebima, kad 2019 m. spalio mėnesį Neries upės bandiniuose buvo registruojamos deguonies izotopinio santykio didžiausios reikšmės, kurios jau 2019 m. lapkričio mėnesio pradžioje reikšmingai sumažėjo – čia matomas didžiausias santykinis sumažėjimas. Atitinkamai stebint vandentiekio vandens izotopinę sudėtį yra matoma analogija – esminis didžiausias santykio pokytis įvyko nuo 2020 m. sausio mėnesio pradžios iki sausio mėnesio 8 dienos, šis pokytis matomas su 69 dienų uždelsimu. Tikėtina, jog tai laiko tarpas, per kurį paviršinis vanduo pasiekia galutinį vartotoją, kuriam vanduo tiekiamas iš vandenvietės Nr. 3. Kita vertus, kovo ir balandžio mėnesių bandinių ėminiai ir gauti stabilijų izotopų santykiniai pokyčiai suponuoja ilgesnį praėjimo laikotarpį. Čia yra nevertinama ir nežinoma, kokią įtaką vandens izotopinei sudėčiai turi vandenviečių ir buitiniai vandens valymo įrenginiai, taip pat neįvertinami izotopiniai pokyčiai tarpinėse vandens saugyklose, dėl tos priežasties gautą rezultatą būtina tikslinti didinant matavimų apimtį.

Paviršinio vandens lygis turi įtakos vandenviečių vandens izotopinei sudėčiai, vandens prasisunkimo greičiui, taip pat gręžinio vandens izotopinei sudėčiai [39]. Atliktame tyrime nurodoma, kad tam tikrais atvejais, kai regione yra užtvindymo periodas paviršinis vanduo į miesto vandenvietes gali patekti per 2 – 3 mėnesius ir atitinkamai esant atoslūgio periodui šis laikotarpis gali siekti 9 mėnesius [31], panašu, kad kintant vandenviečių charakteristikoms (tokioms, kaip geologinė padėtis, atstumas nuo paviršinių vandens šaltinių, debito greitis ir kt.) gali kisti ir prasisunkimo laikotarpis, šios reikšmės negali būti generalizuojamos ir turi būti nustatomos individualiai. Vandens lygmens ir stabilųjų izotopų kitimas yra pavaizduotas 31 paveikslėlyje. Žinoma, kad Neris upės vandens lygis nuo 2019 m. gegužės



31 pav. Neris upės vandens lygio, vandenvietės Nr. 2 ir vandenvietės Nr. 3 (vandentiekio) vandens sezoninis kitimas

mėn. iki 2019 m. gruodžio mėn. pabaigos buvo atoslūgio periode, vėliau prasidėjo spartus vandens lygmens didėjimas ir periodas nuo 2019 m. gruodžio mėn. iki 2020 m. kovo mėn. gali būti traktuojamas kaip užtvindymo laikotarpis. Iš paveikslėlio yra matoma, kad atoslūgio laikotarpiu buvo stebimos didžiausios $\delta^{18}\text{O}$ vertės vandenvietėje, registruota reikšmė $-9,55 \text{ ‰}$. Gaunamas teoriją atitinkantis rezultatas [39] – palaipsniui didėjant paviršinio vandens lygiui – $\delta^{18}\text{O}$ vertės mažėja, kol vasario viduryje pasiekia mažiausią reikšmę. Čia dėl palaipsniui atšylančio dirvožemio garavimo procesas tampa spartesnis, todėl galimai yra stebima aktyvesnė nuskurdinto vandens infiltracija iš požeminių vandens į Neris upę.

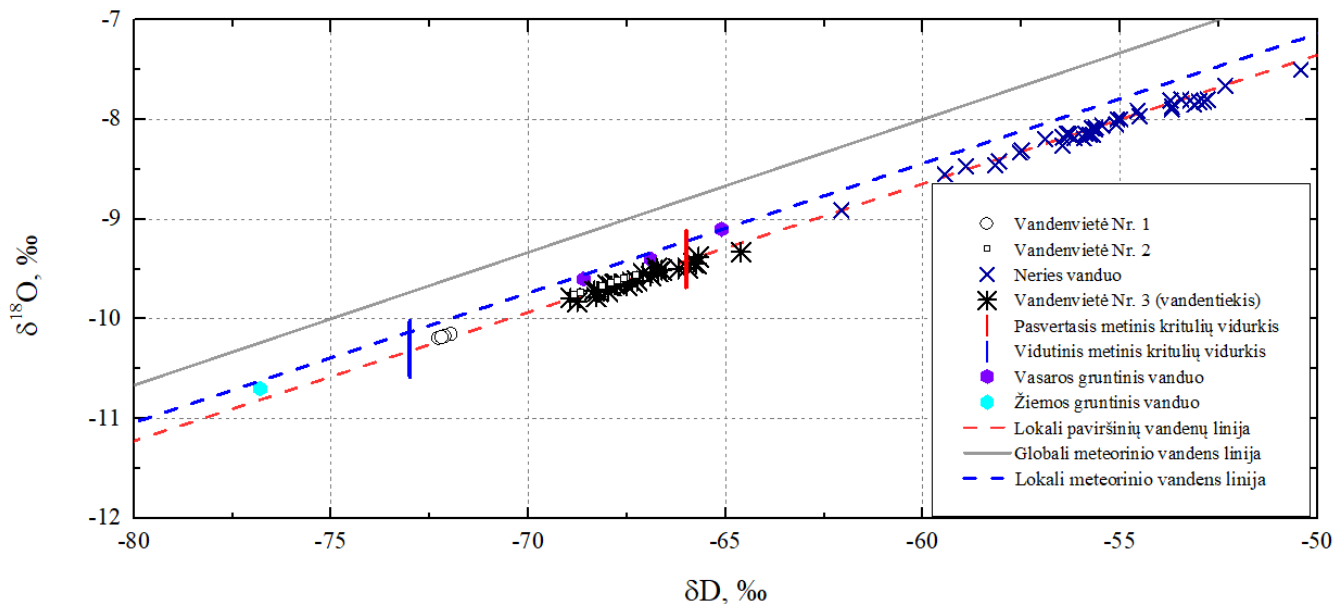
H. Craig diagramoje, 32 paveikslėlyje yra pavaizduota globali meteorinio vandens linija ($\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10 \text{‰}$), šio darbo metu nustatyta ir teorinė, lokali paviršinių vandenų meteorinio vandens linija ($\delta^2\text{H} = 7,88 \times \delta^{18}\text{O} + 8,28 \text{‰}$; $R^2 = 0,98$, $N = 43$), kur δD dalis buvo nustatyta, remiantis lokalia meteorinio vandens linija ($\delta^2\text{H} = 7,8 \times \delta^{18}\text{O} + 7,2 \text{‰}$; $R^2 = 0,99$) [32], taip pat pažymėta vidutinė metinė kritulių stabilijų izotopų vertė (-10,17 ‰), pasvertasis metinis kritulių vidurkis Lietuvoje (-9,51 ‰). Paveikslėlyje atvaizduotos ir vandentiekio vandens, Neries upės vandens stabilijų izotopų vertės. Taip pat yra žinomi ir gruntinio vandens izotopų duomenys [38].

Gauta paviršinių vandenų meteorinio vandens linija yra artima jau ištirtų vidurio Europos regiono upių modeliui, kuris pateiktas 21 sąryšiu [30]:

$$\delta\text{D} = 7,82 (\pm 0,02) \times \delta^{18}\text{O} + 8,27 (\pm 0,23) \text{‰}, \quad (21)$$

$$R^2 = 0,96$$

Čia lokali meteorinio vandens linija yra svarbi, kadangi norint taikyti stabilijų deguonies ir vandenilio izotopų tyrimus, nagrinėjant vandens pernašą iš paviršinių vandenų į požeminius, yra būtina žinoti, kokios izotopų variacijos buvo krituliuose (aktualus įėjimo izotopinis signalas). Kritulių ir paviršinių vandenų meteorinės linijos rodo, kad kritulių izotopinė sudėtis yra pakankamai artima paviršinių vandenų izotopinei sudėčiai. Nedidelis vandens sudėties pokytis tarp lokalinės meteorinės vandens linijos ir paviršinio vandens linijos, tikriausiai, atspindi išgaravimo įtaką, pratekant lietaus vandeniui į požeminius sluoksnius ir parodo, kad požeminį vandenį, taip pat vandentiekio vandens vertes formuoja iš esmės krituliai.



32 pav. $\delta^2\text{H}$ ir $\delta^{18}\text{O}$ pasiskirstymas paviršiniuose ir požeminiuose vandenyse. Pagal faktinius ir teorinius duomenis iš [32]

IŠVADOS

- Nustatyta, kad Neries upės vandens $\delta^{18}\text{O}$ vertės kinta intervale nuo $-8,55\text{ ‰}$ iki $-7,3\text{ ‰}$, su reikšmingomis sezoninės kaitos tendencijomis. Pastebėta koreliacija tarp $\delta^{18}\text{O}$ verčių ir upės vandens temperatūros, tai charakterizuoja sąryšis $\delta^{18}\text{O} = 0,07 \times T_{\text{vandens}} - 8,35\text{ ‰}$, $R^2 = 0,49$;
- Tarp vidutinės $\delta^{18}\text{O}$ Neries vandens ir vidutinės vandentiekio vandens vertės stebimas $1,56\text{ ‰}$ izotopinis nuskurdimas, taip pat tarp vidutinės $\delta^{18}\text{O}$ Neries vandens ir vandenviečių gręžinių Nr. 2 ir Nr. 1 vandens verčių stebimas $1,6\text{ ‰}$ ir atitinkamai $2,13\text{ ‰}$ vidutinis izotopinis nuskurdimas lengvuju deguonimi;
- Vandenvietėje Nr. 1 $\delta^{18}\text{O}$ svyruoja intervale nuo $-9,75\text{ ‰}$ iki $-9,55\text{ ‰}$ ir atitinkamai vandenvietės Nr. 2 gręžinyje intervale nuo $-10,19\text{ ‰}$ iki $-10,15\text{ ‰}$. Nustatyta, kad vandenvietėje Nr. 1 vandens izotopinė sudėtis yra pastovi, artima vidutinei metinei kritulių izotopinei sudėčiai. Vandenvietės Nr. 2 atveju fiksuota reikšminga izotopinė kaita, nustatytas galimas vidutinis vandens praėjimo laikas iš Neries upės į šią vandenvietę – $12 (\pm 3)$ parų, o tai yra dvigubai ilgiau, lyginant su teoriniu modeliu;
- Vandentiekio vandenyje, tiekiamo iš vandenvietės Nr. 3, pastebėta reikšminga izotopinė kaita. Stebėtas 69 parų laiko tarpas per kurį paviršinis vanduo galimai pasiekia galutinį vartotoją;
- Pasinaudojus gautais rezultatais ir prieinamais teoriniais modeliais buvo nustatyta lokali paviršinių vandenų meteorinio vandens linija, kuri yra išreiškiama tiesine lygtimi: $\delta^2\text{H} = 7,88 \times \delta^{18}\text{O} + 8,28\text{ ‰}$; $R^2 = 0,98$, $N = 43$.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] GAILIUŠIS B., JABLONSKIS J., KOVALENKOVIENĖ M., *Lietuvos upės: hidrografija ir nuotėkis*. Kaunas: LEI, 2001, 240 p.
- [2] APLINKOS APSAUGOS AGENTŪRA, *Požeminio vandens būklė ir jo sąveika su paviršinio vandens telkiniais*. Vilnius: ES struktūrinių fondų tyrimas, 2010, 117 p.
- [3] HOFFMANN E., Stroobant V., *Mass Spectrometry: Principles and Applications, Brussels*. Belgium: John Wiley & Sons, Ltd, 2007, 502 p.
- [4] CRAIG H, GORDON L., *Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere*. Pisa: 1965, 130p.
- [5] MAŽEIKĀ J., *Izotopiniai metodai aplinkos tyrimuose*. Vilnius: 2011, 44 p.
- [6] ЕКАЙКИН А., *Стабильные изотопы воды*. Санкт-Петербург: Арктический и антарктический научно-исследовательский институт, 2016, 69 p.
- [7] UREY H. C., *Separation and use of stable isotopes*. New York: Columbia University, Journal of Applied Physics, 1941, 270-277 p.
- [8] CRAIG H., *Standard for Reporting Concentration of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters*. Science, 1961, 133 p.
- [9] FAURE G., *Principles of Isotope Geology*. New York: John Wiley and Sons, 1986, 621 p.
- [10] CLARK I., *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Florida: CRC Press, 1997, 312 p.
- [11] VOELKER, S.L., BROOKS, J.R., MEINZER, F.C., RODEN, J., PAZDUR, A., PAWELCZYK, S., HARTSOUGH, P., SNYDER, K., PLAVCOVÁ, L., ŠANTRŮČEK, J., *Reconstructing relative humidity from plant $\delta^{18}O$ and δD as deuterium deviations from the global meteoric water line*. Ecological Applications, Volume 24, Issue 5, 2014, 960-975 p.
- [12] DANSGAARD W., *Stable isotopes in precipitation*. Copenhagen: University of Copenhagen, 1964, 33 p..
- [13] HOEFS J., *Stable Isotope Geochemistry*. Berlin: Springer, 2015, 383 p.
- [14] AGGARWAL P. K., GAT J. R. , FROEHLICH K. F. O., *Isotopes in the Water Cycle*. Viena: IAEA, 2005, 381 p.
- [15] KENDALL C., McDONNELL J. J., *Fundamentals of Isotope Geochemistry in Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Amsterdam: Elsevier Science, 1998, 839 p.

- [16] WHITE W., *Geochemistry*. Wiley-Blackwell: 2013, 668 p.
- [17] HURAI V., THOMAS R., *Stable Isotope Geochemistry of Geofluids*. 2015, 294-336 p.
- [18] Мироненко В. А., *Динамика подземных вод*. Москва: 1996, 520 p.
- [19] DOBKEVIČIUS M., *Hidrogeodinamika*. Vilnius: 2001, 358 p.
- [20] ЧУГАЕВ Р., *Гидравлика*. Москва: 1982, 672 p.
- [21] WHITAKER S., *Flow in porous media I: A theoretical derivation of Darcy's law*. *Transp Porous Med* 1, 1986, 3–25 p.
- [22] БИНДЕМАН Н.Н., ЯЗВИН Л.С., *Оценка эксплуатационных запасов подземных вод*. Москва: MGU, 1960, 216 p.
- [23] KLIKUS K., STONEVIČIUS E., *Lietuvos vandenų geografija*. Vilnius: Vilniaus universitetas, 1998, 184 p.
- [24] ŠAULYS V., *Vandenų apsaugos politika ir teisė*. Vilnius, 2007, 139 p.
- [25] JABLONSKIS J., JURGELĖNAITĖ A., TOMKEVIČIENĖ A., *Lietuvos upių šilumos išteklių ir jų daugiametė kaita*. Lietuvos mokslų akademija: Energetika, 2013, 203-210 p.
- [26] NADZEIKIENĖ J., *Aplinkos apsaugos inžinerija*. Kaunas, 2008, 122 p.
- [27] DOBKEVIČIUS M., *Hidrogeodinamika*. Vilnius: 2001, 358 p.
- [28] GAT J.R, MOOK W.G., MEIJER H.A.J., *Environmental isotopes in the hydrological cycle - principles and applications*. Viena: International Hydrological Programme, 2000, 185 p.
- [29] SHIVANNA K., JOSEPH T.B., KULKARNI U. P., NAVADA S. V., *Contribution of Storms to Groundwater Recharge in the Semi-Arid Region of Karnataka*. India: Hydrological Processes, 2004, 473-485 p.
- [30] NAN Y., TIAN F., HU H., WANG L., ZHAO S., *Stable Isotope Composition of River Waters across*. *Water* 11(9) MDPI, 2019.
- [31] RAndall J. Hunt, Tyler B. Coplen, Nathaniel L. Haas, David A. Saad, Mark A. Borchardt, *Investigating surface water-well interaction using stable isotope ratios of water*. *Journal of Hydrology*, Volume 302, Issues 1-4, 2005, 154-172 p.
- [32] BRKIĆ Ž., BRIŠKI M., MARKOVIĆ T., *Use of hydrochemistry and isotopes for improving the knowledge of groundwater flow in a semiconfined aquifer system of the Eastern Slavonia (Croatia)*. *Catena*, Volume 142, 2016, 153-165 p.

- [33] KLIMAS A., GREGORAUSKAS M., *Astravo AE grėsmės Lietuvos vandenvietėms hidrogeologinis įvertinimas*. Vandentvarka, 2014, 3-6 p.
- [34] KAMINSKAS M., *Vilniaus miesto savivaldybės požeminio vandens monitoringas 2016 metais*. Vilnius, 2016.
- [35] GEORGIOS A., DANEZIS P., *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2015.
- [36] EPSTEIN S., MAYEDA T., *Variation of O18 content of waters from natural sources*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 4, Issue 5, 1953, 213-224 p.
- [37] DEKURA S., KOBAYASHI H., KUSADA K., KITAGAWA H., *Hydrogen in Palladium and Storage Properties of Related Nanomaterials: Size, Shape, Alloying, and Metal–Organic Framework Coating Effects*. *Chemphyschem* 10.1002.cphc.201900109.
- [38] SKURATOVIČ Ž., *Aeracijos zonos modeliai ir jų taikymai radioaktyviųjų atliekų kapinyno saugos analizei*, Vilnius: Vilniaus universitetas, daktaro disertacija, 2013, 138 p.
- [39] KALVANS A., DALINA A., BABRE A., POPOVS K., *An insight into water stable isotope signatures in temperature catchment*. *Journal of Hydrology* 582, 2019.
- [40] Tinkle: <http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html>, žiūrėta 2020.01.12.
- [41] Tinkle: <https://mysite.science.uottawa.ca/eih/ch2/ch2.htm>, žiūrėta 2020.01.05.
- [42] Lietuvos hidrometeorologijos tarnybos duomenys, pagal užsakymą Nr. (5.58-10)-B8-1150.
- [43] MUCCIO Z., JACKSON G. P., *Isotope ratio mass spectrometry*. *Analyst*, 134(2):213-22, 2008.
- [44] MAŽEIKĀ J., PETROŠIUS R., SKURATOVIČ Ž., JEFANOVA O., PAŠKAUSKAS R., MARTMA T., LIBLIK T., EZHOVA T., *Tritis ir vandens stabilūs izotopai Baltijos Jūroje 2016-2017 metais*. Jūros ir krantų tyrimai, 2019, 125-128 p.
- [45] Įrangos naudojimo vadovas, *ThermoFisher Measurement Procedures for Real Samples*. Finnigan GasBench II, 2008.
- [46] GROOT P. A., *Handbook of stable isotope analytical techniques*. Volume 1, 2004, 1233p.

SANTRAUKA

Edgaras Reut

Šio darbo tikslas yra ištirti Neries vandens ir į Vilniaus vandenvietes patenkančio vandens $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ izotopų santykio kaitą naudojant stabilų izotopų masių spektrometrijos metodą ir įvertinti laiko tarpą, per kurį Neries vanduo patenka į konkrečias vandenvietes.

Magistrantūros baigiamasis darbas remiasi hipoteze, kad prie Neries upės išsidėsčiusios vandenvietės gali būti pakankamai arti greitos infiltracijos zonos ir dėl šios priežasties, galėtų būti įmanoma eksperimentiškai pastebėti vandenvietės papildymą upės vandeniu. Siekiama išsiaiškinti, kaip sparčiai vyksta infiltracija į vandenvietes ir ar šio proceso trukmė gali būti įvertinama, stebint stabilųjų vandens izotopų metinę kaitą.

Gavus rezultatus buvo pastebėtas ženklus sezoninis Neries upės vandens $\delta^{18}\text{O}$ verčių kitimas, taip pat nustatyta reikšminga koreliacija tarp $\delta^{18}\text{O}$ verčių ir upės vandens temperatūros. Nustatyta, kad stabilųjų deguonies izotopų kaita yra stebima vandenvietės Nr. 2 gręžinyje, taip pat vandens, tiekiamo iš vandenvietės Nr. 3 bandiniuose. Vandenvietėje Nr. 1 buvo fiksuotos pastovios deguonies izotopų vertės, kurios yra artimos vidutinei metinei kritulių deguonies izotopų reikšmei.

Naudojant stabilųjų izotopų santykio kaitą, eksperimentiškai buvo įvertintas vidutinis vandens praėjimo laikas iš Neries upės į vandenvietę Nr. 2 ir palygintas su teoriniu vandens praėjimo laiku. Analogiškai nustatytas ir galimas laiko tarpas, per kurį paviršinis vanduo patenka į vandenvietę Nr. 3 ir pasiekia galutinį vartotoją.

Pasinaudojus gautais duomenimis ir prieinamais modeliais buvo nustatyta preliminari lokali paviršinių vandenų meteorinio vandens linija.

ABSTRACT

Edgaras Reut

Investigation of Stable Water Isotope Changes in the Neris River

The aim of this work is to investigate the change of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratio of Neris water and water entering Vilnius wells using the method of stable isotope mass spectrometry and to estimate the time period during which Neris water enters specific wells.

Prior to the start of the study, it was hypothesized that the wells located near the Neris River may be close enough to the rapid infiltration zone and for this reason, it may be possible to experimentally observe the addition of the wells to the river water. The aim is to find out how fast infiltration into wells takes place and whether the duration of this process can be estimated by monitoring the annual change of stable water isotopes.

The findings emphasize that seasonal variation of Neris river water $\delta^{18}\text{O}$ values was observed after the results were obtained, as well as a significant correlation was found between $\delta^{18}\text{O}$ values and river water temperature. It was established that the change of stable oxygen isotopes is also observed in the well #2, as well as in the samples of water supplied from well #1. In the wellfield #1 constant oxygen isotope values were recorded which are close to the average annual value of precipitation oxygen isotopes.

The experimental average water passage time from the Neris River to the well #2 was also determined, which is close to the theoretical value. Similarly, the period during which surface water enters the wellfield #3 and reaches the end user has been determined.

Using the obtained data and available models, a preliminary local surface water meteorological water line was identified.