



VILNIAUS UNIVERSITETAS
GYVYBĖS MOKSLŲ CENTRAS

TOMAS ŠIMKŪNAS

Aplinkotyros ir aplinkotvarkos studijų programa

Magistro baigiamasis darbas

SĄLYGINAI NATŪRALAUS IR DIRBTINIO VANDENS
TELKINIO DUGNO NUOSĖDŲ UŽTERŠTUMO
SUNKIAISIAIS METALAIS TYRIMAI

Darbo vadovas:

Doc. dr. Vaidotas Valskys

Darbas atliktas:

VU GMC BMI

Ekologijos ir aplinkotyros centre

Vilnius, 2025

Turinys

Turinys.....	2
Santrumpos.....	4
Įvadas	5
1. Literatūros apžvalga	7
1.1. Ežerai ir sedimentacija	7
1.1.1. Ežerų klasifikacija	7
1.1.2. Sedimentacija ežeruose	9
1.2. Sunkiųjų metalų apibrėžimas	11
1.3. Gamtiniai ir antropogeniniai sunkiųjų metalų šaltiniai	11
1.3.1. Gamtiniai sunkiųjų metalų šaltiniai.....	11
1.3.2. Antropogeniniai sunkiųjų metalų šaltiniai	12
1.4. Sunkiųjų metalų biologinė reikšmė ir poveikis gyviems organizmams.....	14
1.4.1. Cinkas (Zn).....	14
1.4.2. Varis (Cu)	15
1.4.3. Kobaltas (Co)	15
1.4.4. Chromas (Cr).....	16
1.4.5. Arsenas (As).....	16
1.4.6. Kadmis (Cd).....	16
1.4.7. Gyvsidabris (Hg).....	17
1.4.8. Švinas (Pb)	17
1.5. Sunkiųjų metalų mobilumas limnosistemose.....	17
1.5.1. pH.....	18
1.5.2. Oksidacijos-redukcijos potencialas	20
1.5.3. Druskingumas.....	21
1.5.4. Organinės medžiagos kiekis	22
1.5.5. Dugno nuosėdų granulimetrinė ir geocheminė sudėtis	23
1.6. Sunkiųjų metalų taršos ežeruose valymo metodai	24
1.6.1. Fiziniai sunkiųjų metalų taršos remediacijos metodai	25
1.6.2. Cheminiai sunkiųjų metalų taršos remediacijos metodai	27
1.6.3. Biologiniai sunkiųjų metalų taršos remediacijos metodai.....	28
2. Tyrimų medžiaga ir metodai.....	29
2.1. Tyrimo objektas.....	29
2.2. Įrenginiai ir prietaisai	30
2.3. Dugno nuosėdų mėginių rinkimas, transportavimas ir saugojimas.....	31
2.4. Dugno nuosėdų mėginių paruošimas sunkiųjų metalų koncentracijų nustatymui	33
2.5. Rentgeno fluorescencinės spektrometrijos metodas	33
2.6. Sunkiųjų metalų kiekio dugno nuosėdose nustatymas.....	38

2.7.	Statistinė duomenų analizė.....	38
2.8.	Duomenų vertinimas pagal aplinkosauginius normatyvus.....	39
3.	Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	41
3.1.	Sunkiųjų metalų koncentracijos vandens telkinių dugno nuosėdose	41
3.1.1.	Avinėlio ežeras: tyrimo rezultatai.....	41
3.1.2.	Avinėlio ežeras: statistinis kernų palyginimas ir elementų koreliacijos.....	49
3.1.3.	Kalesninkų tvenkinys: tyrimo rezultatai	54
3.1.4.	Kalesninkų tvenkinys: statistinis kernų palyginimas ir elementų koreliacijos	57
3.2.	Rezultatų aptarimas.	60
3.2.1.	Vandens telkinių užterštumo sunkiaisiais metalais palyginimas.....	61
3.2.2.	Vandens telkinių sunkiųjų metalų koreliacinės analizės aptarimas.....	64
	Išvados.....	69
	Padėka ir autoriaus asmeninis indėlis.....	70
	SANTRAUKA	71
	SUMMARY	72
	Literatūros sąrašas	73

Santrumpos

OM – organinė medžiaga.

RFS – Rentgeno fluorescencinė spektrometrija/Rentgeno fluorescencinis spektrometras.

r_s – Spearmano ranginės koreliacijos koeficientas.

RV – ribinė vertė (mg/kg).

SM – sunkieji metalai.

< LOD – metalo koncentracijos vertė, esanti žemiau Niton™ XL2, 700 prietaiso aptikimo ribos (angl. < *Level Of Detection*).

Ivadas

Sunkieji metalai (toliau SM) neturi vieningo apibrėžimo, šio termino reikšmė kinta priklausomai nuo tyrimų konteksto. SM gali būti apibrėžiami pagal jų tankį, molinę masę, metališkąsias chemines savybes ar toksiškumą gyviems organizmams; nepriklausomai nuo klasifikavimui pasirinkto kriterijaus pagrindinis dėmesys yra skiriamas cheminių elementų toksiškumui (Duffus, 2002). Aplinkosauginiame kontekste svarbiausios SM savybės yra jų neigiamas poveikis ekosistemoms, toksiškumas gyviems organizmams ir gebėjimas kauptis gyvūnų ir augalų audiniuose. Apibrėžimas paremtas toksiškumo kriterijumi apima cheminius elementus pagal chemines savybes nepriskiriamus prie metalų – pusmetalius arseną, stibį – ir leidžia netraktuoti geležies, kalcio ar kitų gamtoje plačiai aptinkamų ir netoksiškų cheminių elementų kaip sunkiųjų metalų, kurie remiantis tankio ar molinės masės apibrėžimais galėtų patekti į SM grupę.

SM yra natūraliai aptinkami Žemės plutos paviršiuje mažomis koncentracijomis, tačiau antropogeninė veikla – platus metalų pritaikymas pramonėje, statybose, žemės ūkyje, transporte, energijos gamyboje, su šiomis veiklomis susijęs metalų patekimas į aplinką ir metalo atliekų susidarymas – gali sukcentruoti SM ir užteršti aplinką, sukelti neigiamus poveikius ekosistemoms ir gyviesiems organizmams.

Ežerų ekosistemos yra svarbi SM taršos surinkimo kriauklė nepriklausomai nuo SM taršos kilmės. SM nėra biologiškai skaidomi, tarša yra stabili aplinkoje, tačiau SM gali keisti cheminę formą priklausomai nuo aplinkos sąlygų. SM mobilumą ežeruose lemia vandens ir dugno nuosėdų pH ir oksidacijos-redukcijos potencialas, dugno nuosėdų granulimetrinė ir geocheminė sudėtis, organinių medžiagų kiekis, bioturbacijos ir vandens telkinio srovių intensyvumas (Asmoay ir kt., 2019; Dobrowolski & Skowro, 2001; Li & Şengör, 2020; Miranda ir kt., 2021). SM gali būti mobilizuoti iš dugno nuosėdų dėl kintančių aplinkos sąlygų, ir patekti į mitybinius tinklus per augalus ar kitus su dugno nuosėdomis sąveikaujančius organizmus. Ežerų dugno nuosėdos gali imobilizuoti SM taršą ir ją užkonservuoti, tačiau kintančios aplinkos sąlygos, dėl gamtinių ar antropogeninių priežasčių, gali paversti ežerų dugno nuosėdas iš SM taršos surinkimo kriauklės į SM taršos aplinkoje šaltinį. Dugno nuosėdos kaip potencialus SM taršos šaltinis yra ypač svarbios klimato kaitos sukeltų aplinkos sąlygų pokyčių kontekste.

Remiantis toksiškumo gyviems organizmams klasifikavimo kriterijumi tyrimui parinkti elementai – arsenas (As), kadmis (Cd), chromas (Cr), varis (Cu), švinas (Pb) ir cinkas (Zn). Atsižvelgianti į galimas cheminių elementų tarpusavio sąveikas, lemiančias toksiškų cheminių elementų mobilumą ežeruose ir kaupimąsi vandens telkinių dugno nuosėdose, atrinkti papildomi nagrinėjami cheminiai elementai – geležis (Fe), manganas (Mn) ir siera (S). Fe ir Mn junginiai, tarp jų ir šių metalų sulfidai, yra SM sorbuojančios medžiagos (Bourg & Loch, 1995). Taip pat tyrimui

parinktas vienas litogeninės kilmės cheminis elementas – stroncis (Sr). Litogeninės kilmės elementų šaltiniai yra gamtiniai, nagrinėjamų SM kiekių dugno nuosėdose sąsajos su litogeninių elementų kiekiais gali rodyti gamtinę tiriamų SM kilmę (Koinig ir kt., 2003).

Dalis SM yra būtinieji mikroelementai – tarp jų cinkas, varis ir chromas – dalyvauja biologiniuose procesuose kaip fermentų kofaktoriai ir atlieka kitas svarbias funkcijas gyvuose organizmuose, tačiau dideli jų kiekiai aplinkoje gali būti toksiški (Alloway, 2013b; Tchounwou ir kt., 2012). Arsenas, kadmis ir švinas nėra laikomi biologiniams procesams būtinais mikroelementais ir net mažomis koncentracijomis aplinkoje gali būti toksiški gyviems organizmams (WHO, 1996).

Siekiant įvertinti galimą SM taršą ežerų dugno nuosėdose ir šios taršos keliamą potencialų pavojų ekosistemoms ir žmogui, yra poreikis atlikti ežerų dugno nuosėdų užterštumo SM tyrimus. Šiam tyrimui pasirinkti du skirtingomis aplinkos sąlygomis ir kilme pasižymintys vandens telkiniai – sąlyginai natūralus Avinėlio ežeras ir dirbtinis Kalesninkų tvenkinys. Remiantis SM kiekių dugno nuosėdose rezultatais siekiama palyginti taršos intensyvumą dugno nuosėdose ir nustatomų SM įvairovę pasirinktuose vandens telkiniuose.

Raktiniai žodžiai: sunkieji metalai, ežerai, dugno nuosėdos, tarša, Rentgeno fluorescencinė spektrometrija.

Darbo tikslas: Ištirti ir įvertinti sąlyginai natūralaus (Avinėlio ež.) ir dirbtinio (Kalesninkų tv.) vandens telkinių dugno nuosėdų užterštumą sunkiaisiais metalais.

Uždaviniai:

1. Ištirti ir įvertinti sunkiųjų metalų koncentracijas pagal aplinkosauginius normatyvus.
2. Įvertinti sunkiųjų metalų pasiskirstymo dėsninumus dugno nuosėdose.
3. Palyginti sunkiųjų metalų koncentracijas vandens telkinių dugno nuosėdose.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Ežerai ir sedimentacija

1.1.1. Ežerų klasifikacija

Paviršinio vandens telkiniai apima ežerus, upes, tarpinius ir priekrantės vandenį (LR Aplinkos ministerija, 2024). Šio darbo kontekste svarbiausi iš paviršinio vandens telkinių grupės yra ežerai. Ežerai gali būti skirstomi pagal plotą, gylį, kilmę, hidrologinį režimą (pratakumą ir vandens lygio pokyčių greitį bei intensyvumą), cheminę vandens sudėtį (druskingumą), daromo antropogeninio poveikio intensyvumą, ekosistemų būklę ir rūšinę sudėtį (LR Aplinkos ministerija, 2024; Valiuškevičius, 2022).

Ežerai pagal kilmę skirstomi į gamtinius ir sukurtus antropogeninės veiklos. Remiantis (Valiuškevičius, 2022), antropogeninės kilmės ežerai apima žmogaus veiklos suformuotus tvenkinius, vandens rezervuarus, vandeni užpildytus karjerus, iškastinius ežerus. Gamtinės kilmės ežerai pagal kilmę skirstomi į tektoninius, ledyninius, vulkaninius, patvenktinius (susidaro dėl nuošliaužų, nuogriuvų ar biotinių veiksnių), upinius, lagūninius ir karstinius. Taip pat yra meteoritinės (impaktinės), sufozinės (gruntinio vandens išplovimo), eolinės (vėjo poveikio), organogeninės kilmės ežerų. Dauguma gamtinės kilmės Lietuvos ežerų yra ledyninės kilmės, tačiau ežerus jų raidos eigoje dažnai formuoja ne vienas procesas, daugelio gamtinių ežerų kilmė yra sudėtinių veiksnių rezultatas (Valiuškevičius, 2022).

Pagal hidrologinį režimą ežerai skirstomi nuotakius, nenuotakius ir periodiškai nuotakius – nuotakumo koeficientas apibūdina ežero vandens apykaitos greitį ir yra apskaičiuojamas kaip ežero metinės prietakos santykis su ežero tūriu, išreiškiamas procentais (Valiuškevičius, 2022). Didžiausiu vandens apykaitos greičiu pasižymi nuotakūs ežerai, mažiausiu – nenuotakūs. Nuotakūs ežerai būdingi drėgno klimato teritorijoms, nenuotakūs – sauso. Ežerų vandens lygio pokyčiai gali būti trumpalaikiai – nulemti meteorologinių sąlygų, sezoniniai, daugiamečiai – dėl ilgalaikių klimato pokyčių, bei ilgaamžiai – vykstantys dėl geologinių veiksnių (Valiuškevičius, 2022). Žmogaus veikla gali turėti įtakos ežerų hidrologiniam režimui per paviršinio nuotėkio ir prietakos reguliavimą statant užtvankas, kanalų kasimą ir vandens naudojimą namų ir žemės ūkio veiklai vykdyti (Kilkus, 2005).

Pagal vandens mineralizaciją ežerai skirstomi į gėlus – mineralizacija mažiau nei 1 g/l, druskėtus, nuo 1,1 g/l iki 25 g/l, ir druskingus – mineralizacija daugiau nei 25 g/l, ežerų mineralizaciją lemia klimato sąlygos, vietovės geologinė sandara bei ežero dubenyje vykstantys cheminiai ir biologiniai procesai (Valiuškevičius, 2022). Vandenyje būna ištirpusių biogeninių elementų – S, N ir P junginių, mikroelementų (Si, Fe, Mn, Mg ir kitų metalų), dujų – O₂, CO₂, N₂, H₂S, CH₄; daugumai ežerų būdingas mažėjantis O₂ ir didėjantis CO₂, H₂S ir CH₄ gradientas gilėjimo kryptimi (Kilkus, 2005).

Ežerams yra būdinga terminė stratifikacija – vertikali terminė struktūra. Išskiriami trys stratifikacijos sluoksniai (Valiuškevičius, 2022):

- epilimnionas – paviršinis sluoksnis, jo temperatūrą lemia paros metas, sezoniškumas, būdingas klimatas;
- metalimnionas – vidurinis, temperatūros pokyčio tarp epilimniono ir hipolimniono sluoksnis;
- hipolimnionas – apatinis, didžiąją metų dalį nesimaišantis sluoksnis, būdinga temperatūra – 4 °C.

Tiesioginė terminė stratifikacija – temperatūros mažėjimas gilėjimo kryptimi, yra būdinga giliems vidutinių platumų ežerams vasaros sezonu bei giliems šilto klimato juostų ežerams. Atvirkštinė terminė stratifikacija – temperatūros didėjimas gilėjimo kryptimi, būdinga giliems vidutinių platumų ežerams žiemos sezonu bei giliems šalto klimato juostų ežerams. Pereinamųjų sezonų laikotarpiu epilimniono ir hipolimniono temperatūra susilygina (homotermija) ir vyksta konvekinė (vertikali) vandens sąmaiša (Kilkus, 2005). Pagal homotermijų skaičių per metus ežerai skirstomi į dimiktinius (dvi homotermijos per metus) ir monomiktinius (viena homotermija per metus) ir polimiktinius; Gilūs Lietuvos ežerai, kuriems būdinga terminė stratifikacija, yra dimiktiniai (Valiuškevičius, 2022).

Ežerai, vykstant eutrofikacijai, ekologinės sukcesijos eigoje evoliucionuoja link terminalinės sausumos ekosistemos sukcesijos stadijos. Ežerai gali būti klasifikuojami pagal jų trofinę būklę (eutrofikacijos stadiją) – prieinamų organinių ir biogeninių medžiagų, deguonies kiekį, ekosistemos biomasės produkciją, vandens skaidrumą ir organinių medžiagų kiekį dugno nuosėdose (Kilkus, 2005). Remiantis (Kilkus, 2005) pateikta lentele (lentelė 1.1.1.1), didėjant ežerų eutrofikacijai, ežero

Lentelė 1.1.1.1 Harmoningai evoliucionuojančių ežerų klasifikacija į trofines klases. Lentelė pritaikyta remiantis (Kilkus, 2005).

Trofinė klasė	Vandens skaidrumas, m	Deguonies kiekis hipolimnione, %	Organikos kiekis dugno nuosėdose, %	Fitoplanktono metinė produkcija, g C m ⁻²
Ultraoligotrofinė	> 15	≈ 100	≈ 0	< 10
Oligotrofinė	6 – 15	> 60	10	10 – 30
α mezotrofinė	4 – 7	30 – 60	20	30 – 60
β mezotrofinė	3 – 5	< 30	25	60 – 120
Eutrofinė	1 – 3	< 20	30 – 60	120 – 200
Politrofinė	0,5 – 1	≈ 0	60	200 – 400
Hipertrofinė	0,1 – 0,5	–	≈ 100	neapibrėžta

ekosistamai kintant nuo oligotrofinės link eutrofinės, yra stebimas vandens skaidrumo ir deguonies kiekio mažėjimas, organinių medžiagų kaupimasis dugno nuosėdose ir didėjantis biomasės prieaugis limnosistemoje. Lentelėje 1.1.1.1 neįvardinta ežerų kategorija – distrofiniai ežerai. Tai dažniausiai humuso ir kitų neskaidžių organinių medžiagų gausūs pelkių ežerai, šiems ežerams būdingas mažas ekosistemos produktyvumas, mažos deguonies koncentracijos vandenyje ir rūgšti vandens aplinka (Valiuškevičius, 2022). Dauguma Lietuvos ežerų yra mezotrofiniai ir eutrofiniai (Valiuškevičius, 2022). Ežerų trofinei raidai gali turėti įtakos antropogeninė veikla; dėl žmogaus ūkinės veiklos padidėjęs maisto medžiagų kiekis vandenyje, pakitusi vandens sąmaišos dinamika ar vandens lygis gali pagreitinoti limnosistemos eutrofikaciją (Chislock ir kt., 2013).

Ežerų skirstymas pagal ekologinę būklę apibrėžiamas Lietuvos respublikos Aplinkos ministro įsakyme Nr. D1-256 „Dėl Paviršinių vandens telkinių tipų aprašo, Paviršinių vandens telkinių kokybės elementų etaloninių sąlygų aprašo patvirtinimo“. Ežerų ekologinė būklė įvertinama ir būklės kategorijos priskiriamos atsižvelgiant į ežero biologinius, hidromorfologinius ir fizinius rodiklius. Biologiniai rodikliai apima: fitoplanktono, fitobentos, makrofitų, makrobestuburių taksonominę sudėtį, gausą; žuvų bendrijų taksonominę sudėtį, gausą ir amžiaus struktūrą. Hidromorfologiniai rodikliai yra ežero hidrologinis režimas (vandens lygis ir jo apykaita) bei morfologinės sąlygos (kranto linijos pokyčiai, pakrančių augmenija, priekrantės grunto tipas). Fiziniai rodikliai apibūdina ežerų trofinę būklę (maistines ir organines medžiagas, vandens skaidrumą) ir limnosistemoje esančius specifinius teršalus, tokius kaip sunkieji metalai – Al, As, Cr, Cu, Sn, V ir Zn.

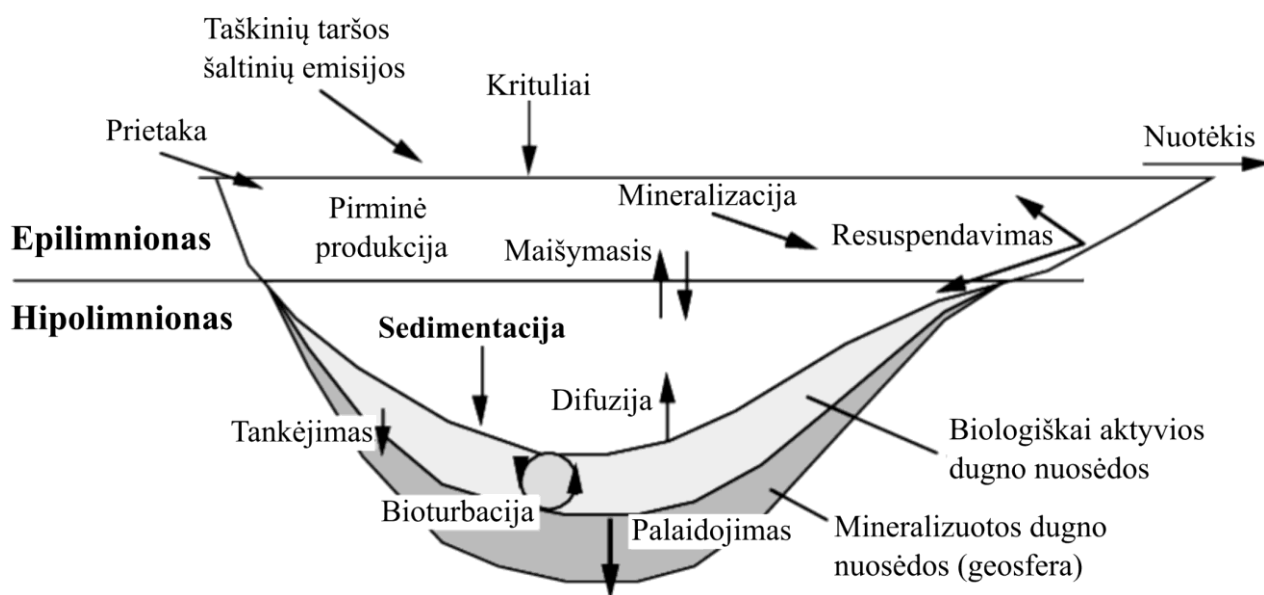
1.1.2. Sedimentacija ežeruose

Sedimentacija, tai ežero vandenyje suspenduotų organinių ir mineralinių dalelių nusėdimo ir kaupimosi ežero dugne procesas, svarbu šio proceso nesupainioti su sedimentacija – durpėdaros procesu, dažniausiai vykstančiu pelkėjančiuose ežeruose (Kilkus, 2005). Remiantis (Kilkus, 2005), sedimentacija vyksta dėl perteklinio medžiagų balanso limnosistemoje – į ežerą priteka daugiau medžiagų nei jų gali būti įtrauka į biologinio metabolizmo procesus. Pagal (Kilkus, 2005), pagrindinės perteklinio medžiagų balanso priežastys yra:

- Ne visos į limnosistemą patenkančios medžiagos yra tirpios ir/ar biologiškai aktyvios;
- Nepilna organinių medžiagų mineralizacija dėl riboto O₂ kiekio vandenyje;
- Ribotas medžiagų pašalinimas per nuotėkį;
- Klimato sąlygos, lemiančios garavimą, ar ribotas limnosistemos pratakumas gali skatinti ežero druskėjimą ir druskų kaupimąsi dugno nuosėdose.

Dugno nuosėdų savybės, sudėtis ir sandara priklauso nuo ežero ir jo maitinamojo baseino geologinių, geomorfologinių, hidrogeologinių, klimato sąlygų, taip pat nuo limnosistemoje vykstančių biologinių procesų intensyvumo – ežero trofinės būklės (Fairbridge ir kt., 2012; Kilkus, 2005).

Medžiagų apykaitos ciklai limnosistemoje iliustruoti 1.1.2.1 pav. pateiktoje schemeje, pritaikytoje remiantis (Fairbridge ir kt., 2012). Pagrindiniai limnosistemos medžiagų prietakos šaltiniai yra įtekančios upės ir šaltiniai, krituliai, aplinkinės augmenijos detritas, taip pat ežero sistemą medžiagomis papildo antropogeninė tarša – trąšos, pesticidai ar kitos pasklidusių bei taškinių šaltinių emisijos (Fairbridge ir kt., 2012). Medžiagos patekusios į ežerą dalyvauja biologiniuose metabolizmo procesuose – pirminėje biomasės produkcijoje, yra mineralizuojamos. Dalis medžiagų iš ežero



1.1.2.1 pav. Medžiagų prietakos, nuotėkio, apykaitos ciklų ir sedimentacijos limnosistemoje schema. Paveikslas išverstas ir pritaikytas remiantis (Fairbridge ir kt., 2012).

pasišalina su nuotėkiu, pašalinamų medžiagų kiekis priklauso nuo ežero pratakumo – mažo pratakumo ežeras bus linkęs kaupti didesnius kiekius medžiagos dugno nuosėdose lyginant su tvenkiniu turinčiu intensyvių nuotėkį per užtvanką. Ežero vandenyje suspenduotų dalelių sedimentacija vyksta dėl gravitacijos poveikio, esant silpnoms srovėms suspenduotos dalelės yra linkusios nusėsti ir kauptis ežero dugne (Kilkus, 2005). Dėl srovių poveikio dugno nuosėdų dalelės gali būti resuspenduotos; dugno nuosėdose gyvenantys ar jomis besimaitinantys organizmai (kirmėlės, moliuskai, vėžiagyviai, varliagyviai, žuvys ir kt.) judėdami gali resuspenduoti daleles ar maišyti paviršinį dugno nuosėdų sluoksnį – bioturbacijos procesas (Fairbridge ir kt., 2012; Kilkus, 2005).

Storėjant dugno nuosėdų sluoksniui, giliau esančios dugno nuosėdos tankėja aukštesnių sluoksnių masei slegiant žemutinius. Kadangi dugno nuosėdų savybės priklauso nuo aplinkos, kurioje jos susidaro, savybių – klimato, temperatūros, vandens fizikocheminių savybių ir kitų faktorių, giliai

esančios nesujauktos dugno nuosėdos, kuriose nebevyksta bioturbacija, yra istorinis ežero aplinkos sąlygų įrašas (Kilkus, 2005). Paleolimnologija yra mokslas tiriantis istorinę ežerų raidą, glaudžiai susijęs su geologija, paleoklimatologija ir paleohidrologija (Kilkus, 2005). Iš dugno nuosėdų geocheminės stratigrafijos galima spręsti apie medžiagų prietakos srautus ir potencialius antropogeninės taršos šaltinius limnosistemoje (Avi ir kt., 2016). Gilūs, seni ir nesujudinti dugno nuosėdų sluoksniai tikėtina bus mažiau paveikti antropogeninių faktorių ir reprezentuos gamtinių sąlygų kaitos istoriją; paviršiniai sluoksniai gali būti paveikti antropogeninės kilmės medžiagų – pesticidų, metalų, trąšų ir kitų medžiagų prietakos – juose galima įvertinti istorinę antropogeninės kilmės taršą ir antropogeninių faktorių įtaką limnosistemos kaitai ir medžiagų srautams (Avi ir kt., 2016; Kilkus, 2005).

1.2. Sunkiųjų metalų apibrėžimas

Sunkieji metalai nėra IUPAC (angl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) apibrėžtas terminas, jo reikšmė, apimtis ir apibrėžimai stipriai kinta atsižvelgiant į vykdomų tyrimų kontekstą ir mokslo sritį (Duffus, 2002). SM gali būti apibrėžiami pagal gryno metalo tankį, molinę masę, metališkąsias chemines savybes ar toksiškumą gyviems organizmams – nepriklausomai nuo kitų pasirinktų kriterijų, pagrindinė savybė, į kurią kreipiamas dėmesys, yra toksiškumas (Duffus, 2002). Atsižvelgiant į aplinkosauginį kontekstą naudojamas (Rogers, 2001) paremtas apibrėžimas – tai bet kokie metalai ar pusmetaliai, įskaitant bet kokias jų chemines formas, kurie yra reikšmingai toksiški žmogui ar aplinkai, galintys kauptis aplinkoje bei gyvūnų ir augalų audiniuose. Remiantis šiuo apibrėžimu atrinkti nagrinėjami elementai: arsenas (As), kadmis (Cd), chromas (Cr), varis (Cu), švinas (Pb) ir cinkas (Zn).

1.3. Gamtiniai ir antropogeniniai sunkiųjų metalų šaltiniai

Sunkieji metalai įprastai aptinkami mažomis koncentracijomis žemės plutoje, į paviršinį dirvožemio sluoksnį gali patekti dėl gamtinių ar antropogeninių priežasčių, iš dirvožemio dėl dulkių pernašos su vėju ar išplovimo SM gali patekti į ežerus ir, priklausomai nuo aplinkos sąlygų ežere, kauptis dugno nuosėdose (Alloway, 2013b). Metalai yra plačiai taikomi įvairiose žmogaus veiklose, dėl kurių metalai, tarp jų ir SM, gali būti sukonzentruojami iki didesnių kiekių, nei įprastai yra aptinkami gamtoje, patekti į aplinką ir ją užteršti (Alengebawy ir kt., 2021).

1.3.1. Gamtiniai sunkiųjų metalų šaltiniai

Pagrindinė gamtinė SM patekimo į dirvožemį ir ežerus ir kaupimosi juose priežastis yra pamatinių dirvodarinių uolienuų dūlėjimas (Alloway, 2013b), ir susidariusio dirvožemio ar ežerų dugno nuosėdų savybės bei aplinkos sąlygos. Reikšmingi gamtinės kilmės SM taršos šaltiniai – vulkaninė veikla (Ilyinskaya ir kt., 2021) ir miškų, krūmynų bei pievų gaisrai (L. J. Kristensen & Taylor, 2012; Lopez ir kt., 2023). Gaisrai skatina SM oksidaciją, sublimaciją į atmosferą, pernašą su

pelenais, nusėdę iš atmosferos metalai gali užteršti gaisravietes ir aplinkines teritorijas (Abraham ir kt., 2017), iš užterštų teritorijų dėl išplovimo SM gali patekti į vandens telkinius. Lentelėje 1.3.1.1 pateikiami galimi litogeniniai SM patekimo į aplinką šaltiniai (Alloway, 2013b). Didžiausiu dūlėjimo greičiu, bet mažiausiomis SM koncentracijomis pasižymi smiltainis ir kalkakmenis, kai yra arti žemės

Lentelė 1.3.1.1 Sunkiųjų metalų vidutiniai kiekiai žemės plutos paviršiuje ir atrinktose uolienose, mg/kg medžiagos. Lentelė išversta ir pritaikyta remiantis (Alloway, 2013b).

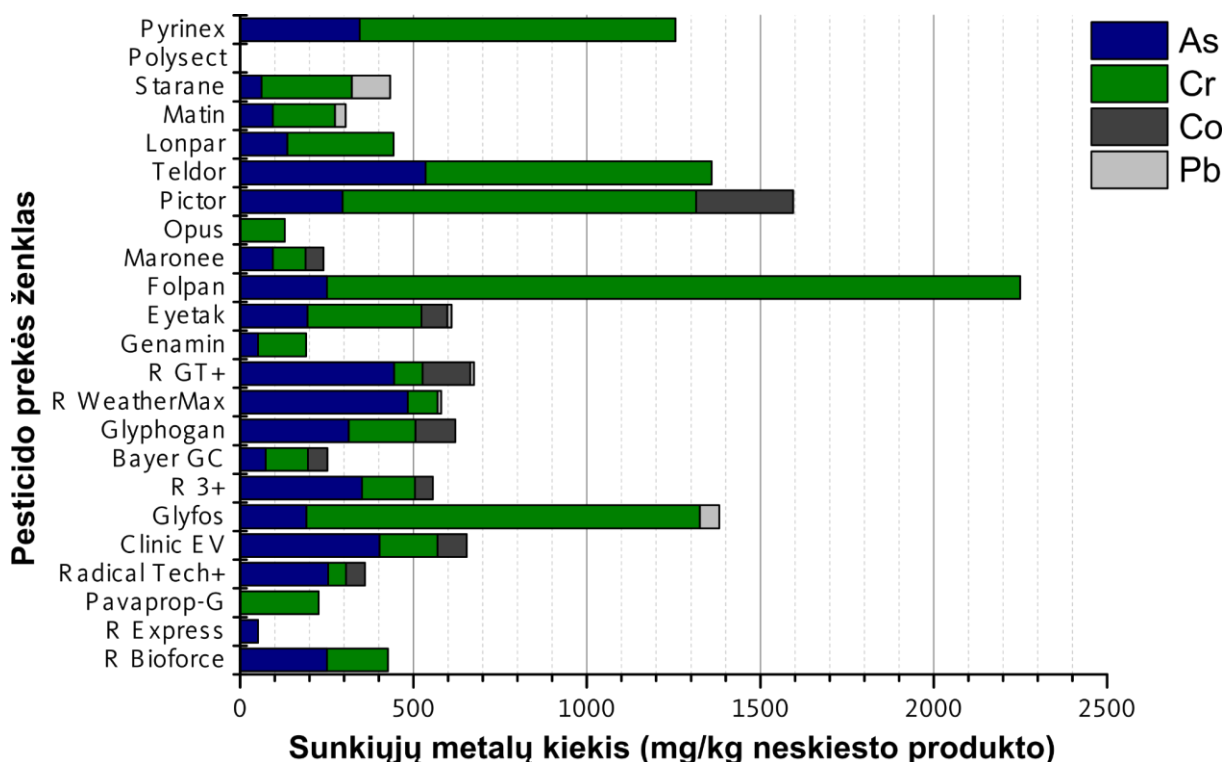
Elementas	Žemės plutos paviršius	Granitas, granodioritas	Gabras, bazaltas	Ultramafinės uolienos	Smiltainis	Skalūnai	Kalkakmenis	Anglis
As	2	3	0,7	0,7	0,5	13	1,5	10
Cd	0,1	0,1	0,2	0,05	< 0,04	0,25	0,1	1
Co	12	4	45	110	0,3	20	0,1	10
Cr	35	10	250	2300	35	100	5	20
Cu	14	12	90	40	2	45	6	20
Pb	17	20	4	0,05	10	22	5	20
Zn	52	50	100	60	20	100	40	50

paviršiaus skalūnai ir anglis gali turėti įtakos foninio SM kiekio padidėjimui; magminės ir metamorfinės uolienos (granitas, granodioritas, gabras, bazaltas, ultramafinės uolienos) yra atsparesnės erozijai lyginant su nuosėdinėmis, tačiau jose aptinkami didesni sunkiųjų metalų kiekiai nei smiltainio ar kalkakmenio nuosėdinėse uolienose (Alloway, 2013b; Hans Wedepohl, 1995). Vertinant SM taršą svarbu atsižvelgti į tiriamos vietovės geologiją ir geografiją bei nagrinėjamų ežerų dugno nuosėdų prigimtį siekiant tiksliau įvertinti gamtinių veiksnių indėlį į gaunamus rezultatus.

1.3.2. Antropogeniniai sunkiųjų metalų šaltiniai

Antropogeniniai sunkiųjų metalų šaltiniai apima žemės ir miškų ūkį, pesticidų ir trąšų naudojimą, pramonės procesus, resursų kasybą ir metalurgiją, iškastinio kuro deginimą ir antropogeninės veiklos metu susidarancias atliekas bei nuotekas (Alengebawy ir kt., 2021). Žmonija turi ilgą SM išgavimo ir naudojimo istoriją – varis, švinas ir cinkas buvo žinomi senovės Egipto, Graikijos ir Romos civilizacijoms (Habashi, 2008). Istoriskai SM buvo naudojami kaip pigmentai, šiais laikais dėl toksiškumo SM naudojimas pigmentuose yra ribojamas, tačiau jie vis dar gali būti aptinkami dailės darbuose, senos statybos pastatų patalpose ar taip pat gali būti naudojami fasadų bei meno skulptūrų dažuose (Völz ir kt., 2006). Tetraetilšvinas $Pb(C_2H_5)_4$ buvo dedamas į benziną nuo XX a. pirmos pusės kaip antidetonatorius (Seyferth, 2003), pastebėjus nepageidaujamą poveikį žmonių sveikatai, benzinas su švino junginiais pradėtas laipsniškai šalinti iš apyvartos 2002 m. Benzinas su tetraetilšvinu galutinai pašalintas iš apyvartos privatiems automobiliams pasauliniu mastu 2021 m. Alžyre sunaudojus paskutines jo atsargas (Domonoske, 2021).

SM tebėra aptinkami pesticiduose (1.3.2.1 pav.), tačiau gamintojų yra deklaruojami kaip „inertiški priedai“, kartu su oksiduotais naftos distiliavimo produktais (Defarge ir kt., 2018). Yra duomenų, rodančių galimą sinerginę sąveiką tarp SM ir pesticidų, bei „inertiškų priedų“, tarp jų ir SM, reikšmingą indėlį į komercinių pesticidų veiksmingumą (Defarge ir kt., 2018; Wallace & Buha Djordjevic, 2020). SM aptinkami kaip priemaišos fosfatinėse trąšose dėl fosfatiniuose mineraluose



1.3.2.1 pav. Sunkiųjų metalų kiekiai (mg/kg neskiesto produkto) skirtingų prekės ženklų pesticiduose. Grafikas sudarytas remiantis (Defarge ir kt., 2018) pateikiamais duomenimis.

aptinkamų gamtinės kilmės priemaišų (Kumar, 2023). Taip pat SM gali pateikti į dirvožemį ir būti iš jo išplauti dirvą tręšiant netinkamai apdorotu galvijų mėšlu bei netinkamai išvalytu nuotekų dumbly arba šį dumblą naudojant dažniau, nei leidžia tręšimą ribojantys įstatymai (Kowalik ir kt., 2022). Agrochemijos naudojimas yra pagrindinis antropogeninis veiksnys lemiantis užterštumo sunkiaisiais metalais padidėjimą agrarinėse vietovėse toliau nuo industrializuotų ir urbanizuotų teritorijų.

Urbanizuotose ir industrializuotose teritorijose stebima didesnė SM tarša nei agrarinėse vietovėse dėl didesnio žmogaus veiklos intensyvumo (Alloway, 2013b). Industrializuotos teritorijos kuriamos ir plečiamos netoli urbanizacijos centrų, todėl SM tarša industrializuotose ir urbanizuotose teritorijose yra susijusi. Taršos padidėjimui antropogenizuotose teritorijose įtakos turi iškastinio kuro deginimas (transportas ir elektros energijos gamyba), resursų kasyba ir jų apdorojimas (metalurgijos pramonė), galvanizuotų antikorozinių metalo dangų naudojimas, metalo ir buitinių atliekų sąvartynai – SM taršos šaltiniai, kurių intensyvumas tiesiogiai siejamas su teritorijų urbanizacija ir intensyvia žmogaus ūkine veikla (Ross ir kt., 2007). Metalurgijos pramonės atliekos, geležies ar spalvotųjų

metalų šlakas, bei atliekų deginimo metu susidarantys pelenai yra svarbūs taršos šaltiniai pramonės teritorijose (Habib ir kt., 2020). Metalų apdirbimo ar perdirbimo metu, juos kaitinant ir lydant, yra galima sublimacija ir nusėdimas iš atmosferos toliau nuo taršos šaltinio (Adnan ir kt., 2022). Po tikslinio metalo išgryninimo ir atskyrimo susidariusiame šlake ar pelenuose yra sukonzentruojamos SM priemaišos, sandėliavimo metu iš šlakų bei pelenų yra galimas SM išplovimas ir patekimas į dirvožemį ir požeminius vandenis (Lottermoser, 2002). Metalų laužo ir automobilių sąvartynuose gali atsirasti taškinė SM tarša; dirvožemis gali būti užteršiamas dėl sandėliuojamų metalų atliekų korozijos ar netinkamai tvarkomų švino-rūgšties akumuliatorių (Blake ir kt., 1987); iš šių šaltinių SM su krituliais gali būti išplaunami į vandens telkinius ir užteršti jų dugno nuosėdas. Vertinant SM taršą pasirinktose teritorijose yra svarbu atsižvelgti į aplinkinių teritorijų žemėnaudą ir geografiškai artimus taškinius SM taršos šaltinius, bei teritorijų žemėnaudos kaitos istoriją, jei tokia informacija yra prieinama.

1.4. Sunkiųjų metalų biologinė reikšmė ir poveikis gyviems organizmams

Dalis sunkiųjų metalų mažais kiekiais yra laikomi mikroelementais, reikalingais gyviesiems organizmams (Rengel, 1999). Iš darbe nagrinėjamų elementų kobaltas (Co), chromas (Cr), varis (Cu) ir cinkas (Zn) yra laikomi būtinais mikroelementais (Alloway, 2013a). Varis ir cinkas gali būti kofaktoriais metalofermentų aktyviuosiuose centruose (Maret, 2010; Umair & Alfidhel, 2019). Kobaltas yra svarbių biologiškai aktyvių metalorganinių medžiagų – kobalamino ir jo darinių struktūrinis komponentas (Osman ir kt., 2021). Esant didelėms koncentracijoms aplinkoje, minėti elementai turi toksišką poveikį gyviems organizmams (Tchounwou ir kt., 2012). Arsenas (As), kadmis (Cd), švinas (Pb) ir gyvsidabris (Hg) nėra laikomi biologiniams procesams būtinais mikroelementais, šie elementai yra stipriai toksiški net ir esant mažoms koncentracijoms aplinkoje (WHO, 1996).

1.4.1. Cinkas (Zn)

Cinkas yra dažnas fermentų kofaktorius, kuris yra aptinkamas visose gyvosios gamtos karalystėse; cinko metalofermentai ar su cinku sąveikaujantys baltymai gali sudaryti nuo 4 % iki 6 % prokariotinių mikroorganizmų ir archėjų bei iki 10 % eukariotinių organizmų proteomo (Andreini ir kt., 2006). Cinko metalofermentai, kurių žinoma daugiau nei 300, atlieka plačias funkcijas gyvuosiuose organizmuose – jie gali būti oksidoreduktazės, transferazės, hidrolazės, liazės, izomerazės ar ligazės (McCall ir kt., 2000). Cinkas būtinas gyvų organizmų baltymų sintezės procesuose tretinės baltymų struktūros formavimui, genų raiškos reguliavimui, CO₂ pernašai; žmogaus organizme, reprodukcinei sistemai ir imuninių T-ląstelių brendimui; augaluose Zn svarbus augsinio biosintzei ir žiedadulkių brendimui (Alloway, 2013a). Zn trūkumas dėl jo paplitimo gyvosiose sistemose turi plačias pasekmes ir apima platų simptomų spektrą. Augaluose ir gyvūnuose

gali pasireikšti augimo ir reprodukcinės funkcijos sutrikimais, žmonėse – imuninės sistemos sutrikimais (Alloway, 2013a). Cinko jonų (Zn^{2+}) perteklius žmogaus organizme gali sukelti inkstų, kepenų, kaulų čiulpų pažeidimus, neurologinius ir virškinamojo trakto sutrikimus (Agnew & Slesinger, 2022). Cinko metalo dulkių ar nanodalelių įkvėpimas gali sukelti uždegiminius procesus kvėpavimo takuose ir sukelti jų pažeidimus (Greenberg & Vearrier, 2015). Augaluose cinko perteklius lėtina augimą, trikdo fotosintezės, kvėpavimo procesus ir mineralų įsisavinimą, skatina reaktyvių deguonies formų susidarymą ląstelėse (Kaur & Garg, 2021).

1.4.2. Varis (Cu)

Varis yra būtinas mikroelementas ir dažniausiai gyvose sistemose sutinkamas kaip fermentų kofaktorius; vario metalofermentai – oksidoreduktazės, turinčios vario atomą(-us) aktyviajame centre – aptinkami visose gyvosios gamtos karalystėse, išskyrus anaerobines archėjas (Messerschmidt, 2010). Vario metalofermentai žinduolių organizmuose svarbūs imuninės ir nervų sistemos veiklai, geležies metabolizmui, dalyvauja eritropoezės ir antioksidaciniuose procesuose; augaluose varis svarbus fotosintezės ir kvėpavimo procesuose, angliavandenių ir baltymų metabolizmo biocheminiuose keliuose, ląstelės sienelės ir žiedadulkių formavimosi procesuose (Alloway, 2013a). Vario trūkumas žmogaus organizme gali sukelti kraujodaros ir neurologines sveikatos problemas (Fujikawa & Haruta, 2023), augaluose esant vario trūkumui sulėtėja augimas, lignino sintezė ir sutrinka piestelės formavimasis, augalai negali suformuoti sėklų (Ishka & Vatamaniuk, 2020). Esant laisvo vario (Cu^+ ir Cu^{2+}) pertekliui žmogaus organizme didėja oksidacinis stresas ir gali atsirasti DNR pažeidimų, stebimi virškinamojo trakto, kraujodaros ir neurologiniai sutrikimai (Royer & Sharman, 2023). Augalams vario toksiškumas pasireiškia per žalą šaknų sistemai, maistinių medžiagų (kalio ir fosforo) metabolizmo ir fotosintezės sutrikimus (G. Chen ir kt., 2022).

1.4.3. Kobaltas (Co)

Kobaltas biologiniuose procesuose dažniausiai sutinkamas trivalentės formos (Co^{3+}) kobalamino – vitamino B₁₂ – pavidalu (Yamada, 2013). Žmogaus organizme kobalaminas yra dviejų fermentų kofaktorius – metionino sintazės (E.C. 2.1.1.13) ir metilmalonil-CoA mutazės (E.C. 5.4.99.2) (Sokolovskaya ir kt., 2021); mikroorganizmuose kobalaminas yra ekvivalentų funkcijų fermentų kofaktorius (Rowley & Kendall, 2019). Metionino sintazė vykdo homocisteino metilinimo reakciją, kurios galutiniai produktai – metionino aminorūgštis ir tetrahidrofolio rūgštis yra būtini baltymų ir DNR sintezei (Froese ir kt., 2019). Metilmalonil-CoA mutazė yra mitochondrijose aptinkamas fermentas dalyvaujantis Krebso cikle, šakotų aminorūgščių, riebalų rūgščių ir cholesterolio metabolizme (Sokolovskaya ir kt., 2021). Kobalamino sintezę gali vykdyti tik dalis prokariotinių mikroorganizmų ir archėjų; gyvūnai ir augalai negali sintetinti šio junginio, todėl jis turi būti gaunamas su maistu (Watanabe & Bito, 2018). Kobalamino deficitas žmogaus organizme gali sukelti anemiją, periferinę neuropatiją ir kitus neurologinius sveikatos sutrikimus

(Silverstein ir kt., 2022). Neorganinis kobaltas, metalo ar druskų pavidalu, yra stipriai toksiškas žinduoliams, apsinuodijimo simptomai skiriasi priklausomai nuo cheminės formos ir patekimo kelio, ir gali apimti visas organų sistemas (R. J. Chen & Lee, 2024).

1.4.4. Chromas (Cr)

Chromo poveikis gyviems organizmams priklauso nuo jo oksidacijos laipsnio (DesMarais & Costa, 2019). Cr^{3+} yra biologiškai aktyvus žmogaus organizme, ir prisideda prie gliukozės ir lipidų metabolizmo reguliavimo, tačiau tikslūs poveikio mechanizmai nėra žinomi (Anderson, 1997; Suksomboon ir kt., 2014). Chromatai (Cr^{6+}) yra stiprūs oksidatoriai ir laikomi toksiškais bei kancerogeniškais gyvūnams (IARC, 2012). Cr^{6+} taip pat yra toksiškas augalams ir mikroorganizmams bei gali kauptis augalų audiniuose (Cervantes ir kt., 2001). Elementinis chromas literatūroje nėra laikomas toksišku, nebent yra tiesiogiai įkvepiamos metalo dulkės, kurios gali pažeisti plaučius ir juose kauptis.

1.4.5. Arsenas (As)

Arsenas aplinkoje sutinkamas elementinio arseno (As), arsenito (As^{3+}) ir arsenato (As^{5+}) pavidalu, visos šios formos yra laikomos toksiškomis ir kancerogeniškoms gyvūnams (IARC, 2012). As^{3+} gali sąveikauti su baltymuose esančiomis tiolio funkcinėmis grupėmis sukeldamas baltymų denatūraciją (Gebel, 2000) ir prisideda prie reaktyvių deguonies formų susidarymo ląstelėse (Ahmad ir kt., 2000). Žmonėse ir kituose gyvūnuose dėl sąveikos su gyvybiškai svarbiais baltymais arsenas sukelia platų spektrą galimų simptomų ir toksinių nekancerogeninių poveikių apimančių visas organų sistemas bei galinčių sukelti mirtį (NRC, 2001). Arseno toksiškumas augaluose pasireiškia per sulėtėjusį augimą, sumažėjusį maisto medžiagų įsisavinimą ir mažą derlių, kraštutiniais atvejais sukelia audinių nekrozę ir augalo žūtį (Abbas ir kt., 2018).

1.4.6. Kadmis (Cd)

Kadmis gamtoje gali būti sutinkamas elementinio metalo (Cd) pavidalu, retai sutinkama forma yra Cd^+ , labiausiai paplitusi kadmio forma yra Cd^{2+} – Cd^{2+} yra laikomas kancerogenu (IARC, 2012). Kadmio poveikio gyviems organizmams mechanizmai nėra gerai suprasti ir yra siejami su reaktyviųjų deguonies formų susidarymu ląstelėse, taip atsirandant DNR pažeidimams (Tchounwou ir kt., 2012). Kadmis yra prastai įsisavinamas per virškinamąjį traktą ir pagrindinis jo patekimo kelias į žmogaus organizmą yra per plaučius – įkvepiant metalo ar jo oksido dulkių ar garų; patekęs į organizmą kadmis pažeidžia plaučius, inkstus ir skeleto bei raumenų sistemas (Koons & Rajasurya, 2024). Augaluose dėl kadmio pertekliaus sulėtėja augimas ir vystymasis, sukeliamas oksidacinis stresas ir gaunami mažesni derliai (Haider ir kt., 2021).

1.4.7. Gyvsidabris (Hg)

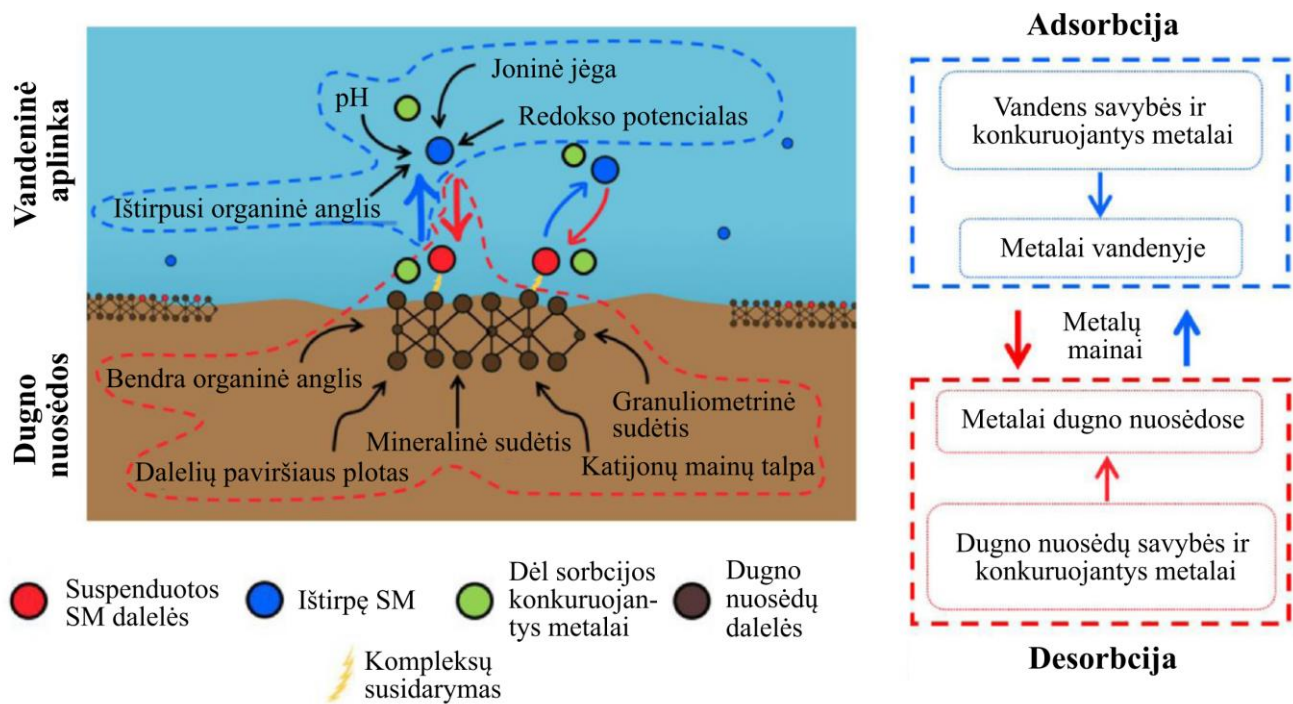
Gyvsidabris gamtoje labai retai sutinkamas gryno metalo pavidalu, dažniau sutinkamos neorganinės gyvsidabrio formos yra Hg^+ ir Hg^{2+} ir organinės – metil- ar etil-gyvsidabris (Rytuba, 2003). Dėl gyvsidabrio ir jo junginių lakumo yra galimas „globalios distiliacijos“ (angl. *global distillation*), dar žinomos kaip „žiogo efektas“ (angl. *grasshopper effect*) pasireiškimas – gyvsidabrio ir jo junginių periodinis išgaravimas kintant temperatūrai paros eigoje, nusėdimas iš atmosferos ir koncentravimasis šalto klimato teritorijose (Kuepper ir kt., 2022). Visos gyvsidabrio formos yra stipriai toksiškos gyviems organizmams. Organinės Hg formos pasižymi didesniu toksiniu poveikiu gyviems organizmams nei neorganinės, dėl didesnio lipofiliškumo lengviau pereina ląstelių membranas ir gali įsiskverbti giliau į organizmo audinius (Bhan & Sarkar, 2005). Gyvūnuose apsinuodijimas gyvsidabriu pažeidžia plaučius, nervų sistemą, inkstus ir virškinamąjį traktą (Posin ir kt., 2024). Augaluose gyvsidabris sukelia su oksidaciniu stresu susijusius atsakus – H_2O_2 ir lipidų peroksidų susidarymą audiniuose (Iškil ir kt., 2022).

1.4.8. Švinas (Pb)

Švinas aplinkoje sutinkamas kaip elementinis švinas ir Pb^{2+} bei Pb^{4+} pavidalu. Švinas ir jo junginiai pasižymi plačiu toksiniu poveikiu žmogaus organizmui ir gali paveikti inkstus, kepenis, nervų, endokrininę ir reprodukcijos sistemas, kraujodaros procesus, prisidėti prie reaktyvių deguonies formų generavimo ląstelėse (Tchounwou ir kt., 2012). Pb^{2+} metaboliniuose procesuose gali pakeisti Zn^{2+} ir Ca^{2+} katijonus, žinduolių organizmuose dėl to yra linkęs kauptis kauliniuose audiniuose (Rădulescu & Lundgren, 2019). Augaluose švino toksinis poveikis pasireiškia per sulėtėjusį augimą ir vystymąsi, švinas slopina fotosintezę, trikdo mineralinių medžiagų ir vandens apykaitą, hormonų pusiausvyrą ir veikia membranų struktūrą ir laidumą (Sharma & Dubey, 2005).

1.5. Sunkiųjų metalų mobilumas limnosistemose

Sunkiųjų metalų mobilumas limnosistemose yra apibrėžtas dviejų pagrindinių procesų – SM išsodinimo iš vandens, netirpių kompleksų sudarymo ir sorbcijos į dugno nuosėdas (imobilizavimo) bei desorbcijos nuo dugno nuosėdų, ištirpimo į vandens aplinką (remobilizavimo); šie procesai vyksta dėl sąveikos tarp ežero vandens ir dugno nuosėdų (Miranda ir kt., 2021). Metalų mobilumą ežeruose lemiantys veiksniai iliustruoti 1.5.1 pav., iliustracija išversta ir pritaikyta remiantis (Miranda ir kt., 2021). Pagrindiniai SM mobilumą lemiantys veiksniai yra aplinkos pH, oksidacijos-redukcijos potencialas, ištirpusios druskos – anijonai (pvz. fosfatai, nitratai, chloridai, sulfidai ir kt.) ir dėl sorbcijos konkuruojantys kitų metalų katijonai, vandenyje ištirpusi ir dugno nuosėdose esanti organinė anglis, dugno nuosėdų mineralinė sudėtis, katijonų mainų talpa, dugno nuosėdų dalelių ir



1.5.1 pav. Metalų mobilumą vandens ekosistemose lemiantys veiksniai. Paveikslas išverstas ir pritaikytas remiantis (Miranda ir kt., 2021).

vandenyje suspenduotos medžiagos paviršiaus plotas (Asmoay ir kt., 2019; Dobrowolski & Skowro, 2001; Li & Şengör, 2020; Miranda ir kt., 2021). SM mobilumą gamtinėse sistemose lemia ne vienas veiksnys, bet kelių atskirų veiksnių sąveika. Pagrindiniais iš minėtų veiksnių yra laikomi vandens rūgštingumas (pH), terpės oksidacijos-redukcijos potencialas ir dugno nuosėdų cheminė sudėtis (Bourg & Loch, 1995; Peng ir kt., 2009).

Metalų mobilumą lemiantys veiksniai ežeruose ir dugno nuosėdose yra ekvivalentūs SM mobilumą dirvožemyje lemiantiems veiksniams. Abiejose sistemose SM mobilumą apibrėžia jų gebėjimas ištirpti ir desorbuoti nuo dalelių (ar tai būtų dirvožemis, ar dugno nuosėdos) į vandeninę aplinką (ežero vandenį ar dirvožemio kapiliarinį vandenį) ir išsiplauti su nuotėkiu ar patekti į gyvus organizmus.

1.5.1. pH

Vandens ir dugno nuosėdų rūgštingumas yra vienas svarbiausių veiksnių lemiančių sunkiųjų metalų mobilumą limnosistemose (Bourg & Loch, 1995). Rūgštingumas apibrėžiamas per ištirpusių vandenilio jonų koncentraciją vandenyje, išreiškiamą pH vienetais (neigiamas vandenilio jonų koncentracijos dešimtainis logaritmas). Ežerų rūgštingumas priklauso nuo:

- su prietaka patenkančių, ežero vandenyje ištirpusių ar suspenduotų medžiagų – dujų, ypač rūgštinių oksidų, druskų; iš atmosferos patenkančių dulkių, organinės medžiagos kiekio, kurios irimo metu į vandenį atpalaiduojami ar sunaudojami H^+ jonai (Bourg & Loch, 1995; Peng ir kt., 2009);

- limnosistemos buferinės talpos – dugno nuosėdų ir vandenyje suspenduotų dalelių prigimties (karbonatų, aliuminio silikato kiekio), ištirpusių anijonų (karbonatų, fosfatų, acetato ir kt.) – limnosistemos buferinė talpa apibrėžia ežero gebėjimą „sugerti“ H^+ jonus nepasikeičiant ežero pH (Bourg & Loch, 1995);
- antropogeninių veiksnių – žemėnaudos pokyčių, vandens telkinių naudojimo ir saugojimo politikos pokyčių, galinčių lemti antropogeninės kilmės taršos prietakos į ežerą pokyčius (Bourg & Loch, 1995).

Limnosistemose didėjant rūgštingumui (mažėjant pH) sunkiųjų metalų tirpumas didėja, vyrauja desorbcijos nuo dugno nuosėdų ir suspenduotų dalelių procesai; rūgščioje aplinkoje skyla metalų oksidai, hidroksidai ir karbonatai (Bourg & Loch, 1995). Rūgštingumui mažėjant (didėjant pH) SM tirpumas mažėja, vyrauja sorbcijos procesai, metalai iškrenta į nuosėdas oksidų, hidroksidų ar karbonatų forma (Bourg & Loch, 1995). Esant stipriai šarminiam vandeniui SM vėl ištirpsta, tačiau tokio šarmingumo sąlygos dažniausiai nėra būdingos gamtinėms sistemoms (Bourg & Loch, 1995), kurios yra svarbios šio darbo kontekste. Dalies metalų mobilizavimo iš dugno nuosėdų pH vertės pateikiamos lentelėje 1.5.1.1, išverstoje ir pritaikytoje remiantis (Peng ir kt., 2009). Remiantis (Peng ir kt., 2009), vandens pH rūgštėjant nuo 7 iki 2, metalai iš vandens telkinio dugno nuosėdų bus mobilizuoti $Zn > Cd > As > Ni > Cu > Pb > Fe$ eilės tvarka.

Lentelė 1.5.1.1 Metalų mobilizavimo iš dugno nuosėdų pH vertės, esant žemesniam pH metalai bus mobilizuoti iš dugno nuosėdų ar vandenyje suspenduotų dalelių į vandenį. Lentelė išversta ir pritaikyta remiantis (Peng ir kt., 2009).

Metalas	Mobilizavimo iš dugno nuosėdų pH vertė
Zn	nuo 6,0 iki 6,5
Cd	6,0
As	nuo 5,5 iki 6,0
Ni	nuo 5,0 iki 6,0
Cu	4,5
Pb	4,0
Fe	2,5

Metalų oksianijonų (arsenatų, arsenitų, chromatų, manganatų ir kt.) mobilumo tendencijos kintant rūgštingumui yra atvirkščios laisvų metalų jonams – didėjant rūgštingumui mažėja mobilumas, mažėjant rūgštingumui didėja mobilumas (Bourg & Loch, 1995). SM tirpumo priklausomybę nuo pH lemia ne tik pats terpės rūgštingumas, bet ir SM cheminė forma.

1.5.2. Oksidacijos-redukcijos potencialas

Oksidacijos-redukcijos potencialas – E_h – dar vadinamas terpės redokso potencialu, įprastai išreiškiamas milivoltais (mV), kiekybiškai apibūdina terpės pajėgumą cheminių reakcijų metu atiduoti ar prisijungti elektronus, oksiduoti ar redukuoti į terpę patenkančias medžiagas (Søndergaard, 2009). Nuo limnosistemos oksidacijos-redukcijos potencialo priklauso joje esančių sunkiųjų metalų cheminės formos bei cheminių elementų, susijusių su SM mobilumo pokyčiais, cheminės formos (Bourg & Loch, 1995). Gamtinėms sistemoms būdingas E_h verčių intervalas yra nuo –300 mV iki 800 mV (DeLaune & Pezeshki, 2001). E_h vertė ≥ 400 mV būdinga oksiduojančiai aerobinei aplinkai, anaerobinei (anoksinei) aplinkai būdingos E_h vertės mažesnės nei 400 mV, kuo E_h vertė mažesnė, tuo stipresnėmis redukcijos savybėmis pasižymi terpė (DeLaune & Pezeshki, 2001). Vandens telkinių redokso potencialo vertei ir jos pokyčiams įtakos turi:

- Oksiduojančių ir redukuojančių medžiagų prietaka į vandens telkinį – su gruntiniu vandeniu, įtekančiomis upėmis, krituliais ir dulkėmis iš atmosferos patenkančios organinės ir neorganinės medžiagos (Bourg & Loch, 1995),
- Vandens telkinio trofinė būklė – oligotrofiniams ir mezotrofiniams ežerams būdingas E_h nuo 400 mV iki 500 mV, eutrofiniams ≈ 250 mV, hipertrofiniams < 100 mV (Søndergaard, 2009),
- Vandens telkinio charakteristikos – gylis, vandens sąmaiša, srovės, bioturbacijos intensyvumas – galinčios lemti deguonies ir kitų medžiagų pasiskirstymą limnosistemoje (Bourg & Loch, 1995),
- Antropogeniniai veiksniai – nitratų, amonio ir kitų jonų prietaka, organinės medžiagos (Bourg & Loch, 1995).

Ežeruose įprastai egzistuoja oksidacijos-redukcijos potencialo gradientas gilėjimo kryptimi, vandens paviršiuje ir epilimnione būdingos oksiduojančios sąlygos, hipolimnione ir dugno nuosėdose – redukuojančios sąlygos; šis gradientas susijęs su ištirpusio deguonies kiekiu vandenyje (Søndergaard, 2009). Nitratai gali veikti kaip alternatyvus elektronų akceptorius limnosistemose esant deguonies trūkumui; vykstant nitratų prietakai į limnosistemą, pvz. dėl trąšų nuotėkio nuo dirbamų laukų ar kitų antropogeninių priežasčių, galimas redokso potencialo vertės padidėjimas ežero hipolimnione ir dugno nuosėdose (Søndergaard, 2009).

Oksiduojančioje arba silpnai redukuojančioje terpėje, esant neutraliam arba silpnai šarminiam pH, metalai yra linkę sudaryti netirpius oksidus, hidroksidus ar karbonatus, vyrauja sorbcijos prie dugno nuosėdų dalelių procesai; tačiau jei terpės pH yra rūgštus, susidarę netirpūs oksidai, hidroksidai ir karbonatai reaguodami su rūgštimis gali ištirpti ir būti mobilizuoti į vandeninę aplinką (Bourg &

Loch, 1995). Redukuojančioje aplinkoje SM gali sudaryti netirpius sulfidus, su sąlyga, kad aplinkoje yra užtektinai sieros, ir aplinkos redokso potencialas yra pakankamai mažas, kad terpėje galėtų vykti sulfatų redukcija į sulfidus; jei aplinkoje nėra sulfidų, redukuojančios aplinkos sąlygos sumažina SM pajėgumą sorbuotis į dugno nuosėdas ir šie gali būti mobilizuoti iš dugno nuosėdų į vandenį (Bourg & Loch, 1995).

Ežeruose dėl potvynių ar bioturbacijos įvykus dugno nuosėdų resuspendavimui įvyksta redokso potencialo pokyčiai iš redukuojančios aplinkos į oksiduojančią, dėl šių pokyčių SM gali būti atpalaiduoti iš dugno nuosėdų į vandenį; taip pat galimi sezoniniai SM koncentracijų vandenyje svyravimai, vykstantys dėl sezoninių redokso potencialo pokyčių, atsirandančių vykstant vandens sąmaišai ežerų homotermijos periodais (Zoumis ir kt., 2001).

1.5.3. Druskingumas

Druskėti ir druskingi ežerai dažniau paplitę sauso ir karšto klimato teritorijose, kuriose vyksta intensyvūs garavimo procesai ir vandenyje yra sukonzentruojamos druskos, daugumos Lietuvos ežerų vanduo yra gėlas, jų mineralizacija < 1 g/l (Valiuškevičius, 2022). Ežerų druskingumas ir antropogeninės kilmės druskų prietaka turi reikšmingos įtakos sunkiųjų metalų prietakai ir jų mobilumui limnosistemose. Remiantis (Schuler & Relyea, 2018), druskų kiekio didėjimas vandenyje gali mobilizuoti SM iš dugno nuosėdų į vandenį dėl:

- katijonų ir anijonų mainų procesų dirvožemyje ar dugno nuosėdose – natrio, kalio, magnio ir kalcio katijonai gali konkuruoti su SM katijonais ir juos pakeisti sorbuodamiesi į dugno nuosėdas, divalenčiai katijonai turi didesnę jonų mainų pajėgumą lyginant su vienvalečiais; SM oksianijonai gali desorbuoti nuo dugno nuosėdų ir būti pakeisti chloridų, sulfatų ar (hidro)karbonatų per ekvivalentų konkurencinės sorbcijos mechanizmą,
- sumažėjusio dugno nuosėdų sorbcinio pajėgumo didėjant tirpalo joninei jėgai,
- tirpių SM chloridų ir sulfatų kompleksų susidarymo.

Kadmis, kobaltas ir varis iš dugno nuosėdų ir dirvožemio yra mobilizuojami lengviau, lyginant su švinu, cinku ar chromu; tačiau druskingumo poveikis SM mobilumui taip pat priklauso nuo dirvožemio ar dugno nuosėdų geocheminės ir granulometrinės sudėties (laidumo vandeniui), organinių medžiagų kiekio, pH bei redokso potencialo (Schuler & Relyea, 2018).

Lietuvos kontekste vienas svarbiausių druskingumą didinančių veiksnių yra antropogeninės kilmės druskų prietaka iš pasklidusių taršos šaltinių – neorganinių trąšų nuotėkio iš dirbamų laukų (Skowron ir kt., 2018) ir druskos naudojimo kelių ir kitos infrastruktūros priežiūrai šaltuoju metų periodu (Schuler & Relyea, 2018). Pagrindinė kelių barstymui naudojamos druskos sudedamoji dalis

yra NaCl (retai naudojamos, tačiau pasitaikančios – acetato druskos), mišiniuose dažnai pasitaiko kalio, kalcio, magnio chloridų priemaišų, sulfatų druskų, į kelių druskos mišinį dedama lipnumą reguliuojančių medžiagų (neorganinių geležies-ciano kompleksinių junginių), druskoje gali būti gamtinės kilmės sunkiųjų metalų junginių priemaišų (Schuler & Relyea, 2018; Tiwari & Rachlin, 2018). Ant kelių ir šalia jų esančiame dirvožemyje kaupiasi SM dėl automobilių kėbulų ir detalių korozijos, automobilių eksploatacijai naudojamų skysčių nuotėkio, deginamo iškastinio kuro; susikaupusi SM tarša gali būti mobilizuota iš dirvožemio dėl kelių barstymui naudojamų druskų per šiame skyriuje anksčiau aprašytus mechanizmus ir su nuotėkiu išsiplauti bei patekti į paviršinio vandens telkinius ar gruntinius vandenį (Schuler & Relyea, 2018; Tiwari & Rachlin, 2018). Su druskingumu susijusi SM tarša ir druskingumo sukelti metalų mobilumo pokyčiai dažnesni urbanizuotose teritorijose esančiuose vandens telkiniuose, arba šalia intensyvaus eismo, dažnai šaltuoju metų laiku druska barstomų užmiesčio kelių esančiuose paviršinio vandens telkiniuose.

1.5.4. Organinės medžiagos kiekis

Organinės medžiagos (toliau OM) dugno nuosėdose yra svarbus sunkiųjų metalų mobilumą lemiantis veiksnys, OM susidaro į limnosistemą patenkant gamtinės kilmės detritui (augalinei medžiagai, žuvusiems gyvūnams, mikroorganizmams, fekalijoms ir kt.) ir antropogeninės kilmės organinėms medžiagoms ar buitinėms bei pramoninėms nuotekoms (Baran ir kt., 2019; Zhang ir kt., 2014). OM gali būti vandens telkinių dugno nuosėdose ar suspenduotos, ištirpusios vandenyje. Tai yra heterogeniška cheminių junginių grupė, pasižyminti skirtingomis savybėmis ir pajėgumu sąveikauti su SM (Baran ir kt., 2019).

Pagrindinės OM esančios medžiagos, sudarančios apie 60 – 90 % organinės dirvožemio ar dugno nuosėdų dalies – humuso rūgštys – sudarytos iš aromatinių, heterociklinių junginių, benzeno, pirolo, piridino žiedų, ir šoninių grandžių, peptidų, lipidų ar sacharidų, šiuos tarpusavyje jungia pavieniai atomai ar jų grupės, eterinės, esterinės, amino jungtys ar angliavandenilių grandinės; humuso rūgštys turi laisvų polinių funkcinių grupių (Viselgienė, 2020). Humuso rūgštys klasifikuojamos pagal jų tirpumą vandenyje į humines rūgštis, šios yra tirpios vandenyje esant neutraliam ir šarminiam pH, ir gerai tirpias vandenyje fulvo rūgštis; dalis OM yra chemiškai inertiška ir netirpi vandenyje, vadinama nehidrolizuojama liekana – huminu (Viselgienė, 2020). Kiti OM komponentai yra taninai, chelatai, organinis fosforas, azotas ir siera, didelė įvairovė kitų organinių medžiagų, dalis jų gali būti skaidomos ir biologiškai prieinamos (Baran ir kt., 2019; Kilkus, 2005; Viselgienė, 2020). OM suirimo greitis priklauso nuo ežere esančio deguonies kiekio ir OM prigimties – deguonis greitina cheminius ir biologinius OM skaidymo procesus, anaerobinės sąlygos OM skaidymą sulėtina; ši tendencija nėra absoliuti ir priklauso nuo OM prigimties – sunkiai skaidomos

medžiagos, kaip ligninas, kompleksiški lipidai ir kt., bus sunkiai skaidomos nepriklausomai nuo aplinkoje esančio deguonies kiekio (E. Kristensen ir kt., 1995).

Pagrindinis sąveikos mechanizmas tarp SM ir dugno nuosėdose esančių ar vandens terpėje suspenduotų OM dalelių yra sorbcija, tačiau OM gali sudaryti netirpius kompleksinius junginius su SM katijonais, chelatus, arba atvirkščiai, sudaryti tirpius vandenyje kompleksus (Baran ir kt., 2019). Didelės molekulinės masės netirpios OM su SM bus linkusios sudaryti netirpius kompleksus, vidutinės ir mažos molekulinės masės vandenyje tirpios OM su SM dažniausiai sudaro tirpius kompleksinius junginius; tirpių OM-SM kompleksų susidarymas gali lemti didesnę SM biologinį prieinamumą limnosistemose (Zhang ir kt., 2014). Vandens druskingumas gali turėti įtakos dugno nuosėdų sorbciniam pajėgumui dėl vandens joninės jėgos pokyčių (Schuler & Relyea, 2018). Dugno nuosėdose esančios organinės medžiagos, kintant aplinkos sąlygoms ežere, gali būti tiek SM surinkimo iš vandens kriauklė, tiek jų taršos vandens terpėje šaltinis.

1.5.5. Dugno nuosėdų granuliometrinė ir geocheminė sudėtis

Dugno nuosėdų granuliometrinę ir geocheminę sudėtį lemia pamatinių dirvodarinių uolienu sudėtis ir dūlėjimo ypatumai bei mineralinių medžiagų prietaka iš ežero baseino ir iš atmosferos patenkančios dulkės (Kilkus, 2005; Zhang ir kt., 2014). Sunkiųjų metalų mobilumas priklauso nuo dugno nuosėdose esančių mineralinės kilmės dalelių granuliometrinės sudėties; remiantis (Zhang ir kt., 2014) dugno nuosėdų dalelių granuliometrinis pasiskirstymas lemia:

- dugno nuosėdų laidumą vandeniui – iš vandeniui pralaidžių dugno nuosėdų (pvz. smėlio, žvyro ar akmenuoto dugno) galimas lengvesnis SM išplovimas į gilesnius sluoksnius ir gruntinį vandenį, lyginant su smulkaus grūdėtumo, vandeniui mažiau laidžiomis ar nelaidžiomis dugno nuosėdomis (moliu, priemoliu ir kt.),
- dalelių paviršiaus plotą – smulkių dalelių paviršiaus plotas per medžiagos tūrio vienetą yra didesnis lyginant su stambiomis dalelėmis,
- atitinkamai dalelių dydis turi įtakos dugno nuosėdų jonų mainų talpai ir pajėgumui sorbuoti tirpias SM formas – jonų mainai ir sorbcija vyksta dugno nuosėdų dalelių paviršiuje ar porose, didesnis paviršiaus plotas lemia didesnę dugno nuosėdų dalelių jonų mainų ir sorbcijos talpą.

Vandens telkiniai turintys molingas dugno nuosėdas yra linkę imobilizuoti SM dėl sorbcijos ir jonų mainų procesų dugno nuosėdose esančiose molio dalelėse; atitinkamai iš vandens telkinių smėlėtu, žvyro ar akmenuotu dugnu tikėtinas patekusių SM išplovimas iš limnosistemos (Zhang ir kt., 2014). Pakitus vandens druskingumui, vandeninės terpės joninei jėgai, atsiradus dėl sorbcijos

konkuruojančių natrio, kalio, kalcio ar magnio katijonų yra galimas SM atpalaidavimas iš dugno nuosėdose esančių molio dalelių į vandenį (Schuler & Relyea, 2018; Tiwari & Rachlin, 2018).

Geležies ir mangano junginiai (oksidai, oksihidroksidai, hidroksidai ir sulfidai) yra didelės sorbcijos talpos SM sorbentai; gali sudaryti plono sluoksnio ir didelio paviršiaus ploto Fe ir Mn junginių dangas ant organinių dalelių ar kitų mineralų; šių metalų junginiai taip pat gali koprecipituoti su SM iš tirpalo, įtraukdami SM į kristalines gardeles (Bourg & Loch, 1995). Oksiduojančioje aplinkoje, esant neutraliam ar šarminiam pH, geležis ir manganas sudaro oksidus, oksihidroksidus ar hidroksidus; aplinkos terpei pasikeitus į nestipriai redukuojančią ar nestipriai oksiduojančią, esant neutraliam ar rūgštiniam pH, šie junginiai ištirpsta ir atpalaiduoja sorbuotus ar kristalinėje gardelėje užfiksuotus SM ir vandeninę aplinką; jei esant tokioms sąlygoms vandens pH tampa šarminis, Fe ir Mn gali iškristi iš tirpalo karbonatų forma, Fe ir Mn karbonatai pasižymi silpnesnėmis SM sorbcijos savybėmis lyginant su atitinkamų metalų oksidais, oksihidroksidais ar hidroksidais (Bourg & Loch, 1995). Esant redukuojančiai aplinkai ir pakankamam sieros kiekiui limnosistemoje Fe ir Mn gali sudaryti sulfidus ir sorbuoti ar įterpti SM katijonus į kristalines gardeles (Bourg & Loch, 1995).

1.6. Sunkiųjų metalų taršos ežeruose valymo metodai

Pagrindinis limnosistemų valymo nuo sunkiųjų metalų tikslas – sumažinti ar panaikinti SM toksinį poveikį gyviesiems organizmams, kurį sukelia biologiškai prieinamos SM formos. SM gali būti pašalinami iš ežero arba užkonservuojami ir stabilizuojami dugno nuosėdose. Ežerų valymo nuo SM metodai gali būti suskirstyti į tris kategorijas: fizinius, cheminius ir biologinius valymo metodus, ežerų valymo metodų skirstymas pateiktas lentelėje 1.6.1, išverstoje ir pritaikytoje remiantis (Giripunje ir kt., 2015) pateikiama schema, lentelė papildyta remiantis (Peng ir kt., 2009). (Giripunje

Lentelė 1.6.1. Ežerų valymo metodų skirstymas. Išversta ir pritaikyta remiantis (Giripunje ir kt., 2015) pateikta schema, papildyta remiantis (Peng ir kt., 2009).

Ežerų valymo metodai		
Fiziniai	Cheminiai	Biologiniai
• Dugno nuosėdų iškasimas • Užterštų dugno nuosėdų palaidojimas po švairiu gruntu • Dugno nuosėdų plovimas • Ultrasonikacija • Elektrocheminė ekstrakcija • Flotacija	• Cheminis SM imobilizavimas ar mobilizavimas • Valymas sorbentais • Jonų mainų filtrai	• Dirbtinių pelkių sukūrimas • Makrofitai • Mikroorganizmai ○ Bakterijos ○ Dumbliai ○ Grybai

ir kt., 2015) dirbtinių pelkių kūrimą priskyrė fiziniams ežerų valymo metodams, tačiau dirbtinė pelkė, nepaisant dirbtinio sukūrimo fakto, yra ekosistema, kurios SM valymo pajėgumas yra apibrėžiamas pelkėje vykstančių biologinių procesų (durpėdaros, būdingų SM dugno nuosėdose užkonservuojančių sąlygų ir kt.); SM valymas naudojant dirbtinai sukurtas pelkes turėtų būti priskiriamas prie biologinių valymo metodų. Taip pat valymo metodai gali būti klasifikuojami į *in situ* – valymą taršos buvimo vietoje, ir *ex situ* – vandens ar dugno nuosėdų surinkimą ir transportavimą į valymo įrenginius (Giripunje ir kt., 2015). Dažnai taikomas dviejų etapų procesas – pirmame etape SM yra imobilizuojami dugno nuosėdose *in situ*, antrajame etape dugno nuosėdos yra pašalinamos ir valomos *ex situ* (Peng ir kt., 2009). Tinkamo valymo metodo pasirinkimas priklauso nuo taršos pobūdžio ir intensyvumo bei valomo vandens telkinio savybių, galinčių lemti SM mobilumą ir pasiskirstymą limnosistemoje – pH, oksidacijos-redukcijos potencialo, dugno nuosėdų sudėties ir savybių, druskingumo. Remediacijos metodai retai kada yra naudojami pavieniui, dažniausiai taikomos skirtingų fizinių, cheminių ir biologinių metodų kombinacijos siekiant išgauti kuo didesnę SM išvalymo efektyvumą (Giripunje ir kt., 2015).

1.6.1. Fiziniai sunkiųjų metalų taršos remediacijos metodai

Fiziniai SM užterštų ežerų valymo metodai gali būti suskirstyti į užterštų dugno nuosėdų pašalinimą ir SM užterštų dugno nuosėdų užkonservavimą jas palaidojant po švairiu gruntu. Kiti fiziniai metodai (plovimas, elektrocheminė ar ultragarsinė ekstrakcija, flotacija) dažniausiai taikomi *ex situ* jau pašalinus iš ežero užterštas dugno nuosėdas (Giripunje ir kt., 2015) – lentelė 1.6.1. Fiziniai metodai dažnai kombinuojami su cheminiais ar biologiniais metodais siekiant padidinti remediacijos efektyvumą. Pagrindiniai fizinių remediacijos metodų trūkumai yra sudėtinga dugno nuosėdų iškasimo, transportavimo ir sandėliavimo logistika; rizika resuspenduoti užterštas dugno nuosėdas vandenyje ir mobilizuoti SM iš dugno nuosėdų į vandenį; ekskavatorių, dumblasiurbių, sunkvežimių ir kitos įrangos eksploatavimo kaina; sudėtingi ir brangūs plovimo, elektrocheminės ekstrakcijos, flotacijos ar ultrasonikacijos įrenginiai (Giripunje ir kt., 2015).

SM užterštų dugno nuosėdų iškasimas arba išsiurbimas iš ežero yra vienas seniausių taršos remediacijai taikomų metodų (Giripunje ir kt., 2015). Iškasimas ar išsiurbimas neišsprendžia pačių dugno nuosėdų užteršimo problemos, o tik ją perkelia iš ežero į kitą vietą, SM užterštos nuosėdos po iškasimo privalo būti saugiai sandėliuojamos arba toliau valomos kitais metodais, siekiant išvengti SM patekimo iš dugno nuosėdų į dirvožemį ar gruntinius vandenis (RoyChowdhury ir kt., 2018). Iškasimas yra praktiškas ir taikomas tik nedideliame plote išplitusiai ir negiliai į dugno nuosėdas įsiskverbusiai taršai, dideliame plote išplitusiai SM taršai pašalinti toks metodas yra labai brangus bei sukelia logistinių komplikacijų toliau valant didelius pašalintų dugno nuosėdų kiekius (RoyChowdhury ir kt., 2018).

Užterštų dugno nuosėdų palaidojimas po švariu gruntu yra pagrįstas fizine, chemine ir biologine taršos izoliacija *in situ*, dažniausiai palaidojimui naudojamas smėlis arba žvyras, siekiant išvengti švaraus ir užteršto grunto sąmaišos gali būti taikoma geotekstilė; taršos palaidojimas pačios taršos nepašalina, tačiau gali sumažinti SM patekimą į vandeninę aplinką ir dėl bioturbacijos vykstantį užterštų dugno nuosėdų resuspendavimą (Peng ir kt., 2009). Palaidojimas yra pigesnė alternatyva nuosėdų iškasimui ar išsiurbimui, metodą gali būti praktiškiau taikyti kai tarša yra paplitusi dideliame plote. Palaidojimui naudojamas gruntas nesumažina SM mobilumo dugno nuosėdose, todėl į palaidojimui naudojamą gruntą gali būti įmaišoma SM sorbuojančių medžiagų – apatito, netirpių fosfatinių uolienu, kalkių ar ceolito, taip padidinant grunto SM sorbcijos talpą (Peng ir kt., 2009).

Dirvožemio plovimas taikomas nuo SM taršos išvalyti iškastas ir iš ežero pašalintas dugno nuosėdas. Dugno nuosėdos plaunamos procesui pritaikytuose reaktoriuose, naudojant vandenį su SM mobilumą padidinančiais priedais – oksiduojančiomis rūgštimis (HNO_3 , H_2SO_4), chelatoriais (EDTA, DTPA ar EDDS), organiniais tirpikliais, alkoholiais ar surfaktantais (pvz. ramnolipidais); SM plovimo metu mobilizuojami iš dugno nuosėdų ir pereina į plovimo tirpalą; plovimo tirpalas atskiriamas nuo dugno nuosėdų ir gali būti toliau koncentruojamas ar valomas sorbentais (Giripunje ir kt., 2015; Peng ir kt., 2009). Plovimo efektyvumas priklauso nuo dugno nuosėdų granulimetrinės sandaros – smėlingos ar žvyro turinčios dugno nuosėdos išplaunamos efektyviau lyginant su molingomis nuosėdomis (Peng ir kt., 2009).

Elektrocheminė ekstrakcija yra metodas pagrįstas elektrolizės principu – jonų judėjimu sukuriant elektromagnetinį lauką tirpale, šis metodas dažniausiai taikomas *ex situ* dėl galimo neigiamo elektros srovės poveikio vandens telkinių faunai; į iškastas dugno nuosėdas įterpiami inertiški elektrodai ir leidžiama silpna nuolatinė elektros srovė, SM katijonai dugno nuosėdose juda link neigiamą krūvį turinčio katodo, SM oksianijonai juda link teigiamą krūvį turinčio anodo, išgaunami elementinės formos SM (Peng ir kt., 2009). Elektrolizės metu kaip šalutiniai produktai susidaro OH^- ir H^+ jonai – tarp elektrodų šie jonai gali sukurti pH gradientą, susidarant rūgščiai terpei prie anodo ir šarminei terpei prie katodo; esant šarminei terpei SM gali pasišalinti iš tirpalo netirpių oksidų, hidroksidų ar oksihidroksidų pavidalu ar sorbuotis į dugno nuosėdas, dėl ko sumažėja elektrocheminės ekstrakcijos efektyvumas (Peng ir kt., 2009). Elektrocheminės ekstrakcijos efektyvumą galima padidinti į užterštas dugno nuosėdas pridedant rūgščių arba surfaktantų, padidinančių SM jonų mobilumą terpėje (Peng ir kt., 2009).

Flotacija yra metodas pagrįstas hidrofobinių suspenduotų metalų junginių dalelių (dažniausiai metalų sulfidų) sąveika su smulkiais dujų burbulais vandenyje, taikomas metalurgijos pramonėje metalų rūdoms atskirti; metalų junginiai sukibę su dujų burbulais iškyla į vandens paviršių, susidaro putos, kurios gali būti atskiriamos nuo tirpalo ir toliau valomos (Peng ir kt., 2009). Flotacija gali būti

pritaikyta užterštų dugno nuosėdų valymui. Flotacijos efektyvumas priklauso nuo vandens oksidacijos-redukcijos potencialo, didėjant oksidacijos-redukcijos potencialui ekstrakcijos efektyvumas mažėja, todėl flotacija yra retai taikomas metodas SM pašalinimui iš vandens telkinių dugno nuosėdų (Peng ir kt., 2009).

Ultrasonikacija pati savaime nėra naudojama SM ekstrakcijai iš dugno nuosėdų, tačiau gali būti naudojama padidinti kitų ekstrakcijos metodų efektyvumą, ultragarsas gali padėti pašalinti prie suspenduotų dalelių sorbuotus SM ir padidinti plovimo efektyvumą (Peng ir kt., 2009). Ultrasonikacija nėra veiksmingas metodas smulkaus grūdėtumo (molingoms) dugno nuosėdoms efektyviau valyti, tačiau yra tinkama smėlio, žvyro ar organinių medžiagų gausioms dugno nuosėdoms (Peng ir kt., 2009).

1.6.2. Cheminiai sunkiųjų metalų taršos remediacijos metodai

Cheminės remediacijos priemonės gali būti naudojamos jas kombinuojant su fiziniais ekstrakcijos metodais, siekiant imobilizuoti sunkiuosius metalus dugno nuosėdose *in situ* prieš dugno nuosėdų pašalinimą mechaninėmis priemonėmis, ar *ex situ* mobilizuoti SM iš dugno nuosėdų, siekiant padidinti plovimo, elektrocheminės ekstrakcijos ar flotacijos efektyvumą (Giripunje ir kt., 2015; Peng ir kt., 2009).

SM imobilizavimui gali būti naudojami mineralinės prigimties sorbentai, koagulantai ar chelatoriai. *In situ* imobilizavimui naudojami mineralinės kilmės sorbentai – mažo toksiškumo, turi mažesnę riziką ekosistemoms, lyginant su sintetiniais chelatoriais ar koaguliantais; *ex situ* išsodinimui iš plovimo tirpalų naudojami chelatoriai ir koagulantai, galintys turėti neigiamą poveikį aplinkai, tokios medžiagos prieš išleidžiant nuotekas turėtų būti pašalinamos iš plovimo tirpalo (Giripunje ir kt., 2015; Peng ir kt., 2009). Cheminio išsodinimo metodai naudojant chelatorius ar koaguliantus gali būti naudojami SM išsodinimui pramonės objektų nuotekų valymo įrenginiuose siekiant išvengti SM taršos patekimo į gamtinę aplinką (Giripunje ir kt., 2015).

Tiesioginiam vandens valymui gali būti naudojami sorbento (pvz. aktyvintosios anglies) pripildyti ar jonų mainų filtrai, tokie metodai gali pašalinti SM tiesiai iš vandens, tačiau neišsprendžia SM taršos ir mobilumo dugno nuosėdose keliamų problemų (Giripunje ir kt., 2015; Kurniawan ir kt., 2014). Jonų mainų filtruose dažnai naudojami didelę jonų mainų talpą turintys molio mineralai (Kurniawan ir kt., 2014). Jonų mainų filtrų trūkumai – nėra atrankūs SM ir pašalina iš vandens visų metalų katijonus, nėra tinkami valyti didelėmis SM koncentracijomis užterštam ir daug ištirpusių organinių medžiagų turinčiam vandeniui, tačiau jonų mainų filtrai gali būti tinkami pašalinti likutinėms mažoms SM koncentracijoms iš grunto plovimo tirpalų, prieš nuotekų išleidimą į aplinką (Kurniawan ir kt., 2014).

1.6.3. Biologiniai sunkiųjų metalų taršos remediacijos metodai

Biologiniai SM užterštos aplinkos valymo metodai – dar vadinami bioremediacija – apima bet kokių gyvų organizmų panaudojimą SM pašalinimui iš aplinkos (RoyChowdhury ir kt., 2018). Bioremediacijai įprastai yra naudojami organizmai (dažniausiai augalai) galintys kaupti didelius SM kiekius auginamoje biomasėje arba imobilizuoti dugno nuosėdose esančius teršalus (Adams ir kt., 2000). Pelkių ekosistemos taip pat gali būti sukuriamos užterštose teritorijose bioremediacijos tikslais; pelkės yra tinkama SM taršos surinkimo kriauklė dėl SM imobilizavimui ypač tinkamo žemo terpės pH, redukuojančių anoksinių aplinkos sąlygų ir didelio organinių medžiagų kiekio dugno nuosėdose (Giripunje ir kt., 2015). Sukurtose dirbtinėse pelkėse gali apsigyventi retų ar nykstančių rūšių organizmai.

Mikroorganizmų ir grybų poveikis augalų gebėjimui absorbuoti SM iš substrato nėra vienareikšmiškas – grybai ir mikroorganizmai gali į dirvožemį išskirti chelatuojančias organines medžiagas, taip sumažindami SM biologinį prieinamumą ir patekimą į tikslinius augalus (Raklami ir kt., 2021); ežerų mikrobiomo organizmai patys gali kaupti SM savo biomasėje, taip sumažindami SM kiekius aplinkoje ir SM patekimą į augalų audinius (Pande ir kt., 2022); mikroorganizmai ir grybai gali išskirti į aplinką organines medžiagas keičiančias aplinkos pH ir oksidacijos-redukcijos potencialą, aplinkos pH ir redokso potencialas turi įtakos SM biologiniam prieinamumui (du Bray, 1995).

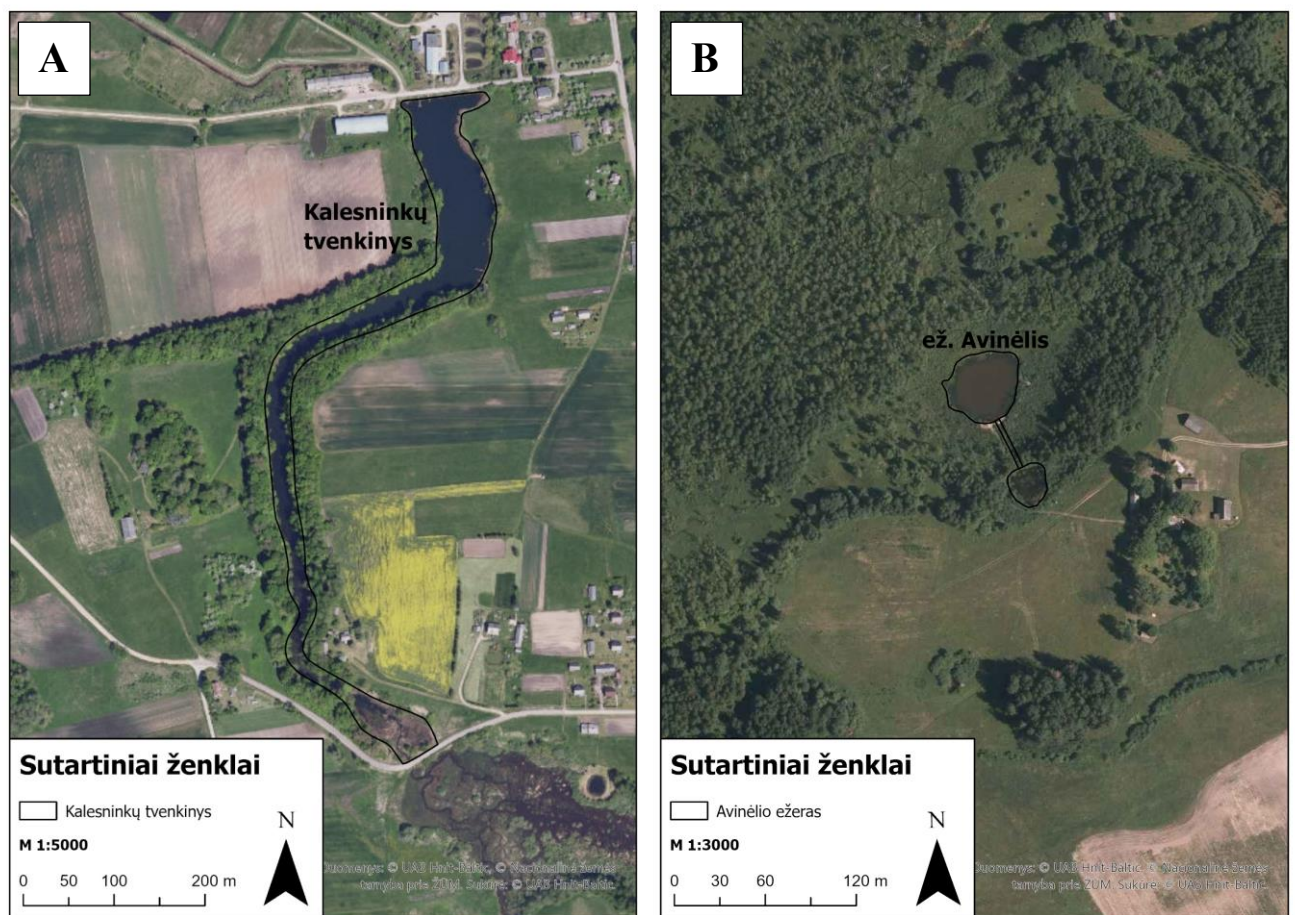
Bioremediacija yra labiau atrankus teršalams, mažiau substrato struktūrą ir sudėtį keičiantis, pigesnis ir techniškai paprastesnis metodas lyginant su fizikiniais ir cheminiais valymo metodais, tačiau gali užtrukti ilgą laiką ir sukurti didelį užterštos biomasės kiekį (du Bray, 1995). Dideli kiekiai SM užterštos biomasės gali sukelti logistinių sunkumų tolesnio apdorojimo procesuose. Taikant bioremediaciją svarbu atsižvelgti į ežero užterštumo lygį – jis turėtų neviršyti pasirinktų organizmų tolerancijos SM taršai ribų, taip pat SM taršos pobūdį, ežero vandens ir dugno nuosėdų mikrobiomo struktūrą ir dugno nuosėdų savybes bei sudėtį – molio-smėlio ir organinių medžiagų kiekius, pH ir redokso potencialą.

2. Tyrimų medžiaga ir metodai

2.1. Tyrimo objektas

Tyrimui parinkti du skirtingi vandens telkiniai – dirbtinis Kalesninkų tvenkinys ir sąlyginai natūralus Avinėlio ežeras – 2.1.1 pav. pateikiamos nagrinėjamų vandens telkinių ortofotografinės nuotraukos, nuotraukose matomos vandens telkinius supančios teritorijos.

Kalesninkų tvenkinys – susidaręs užtvenkus Dovinės upę – yra pietų Lietuvoje, Alytaus rajone, Simno seniūnijoje, Kalesninkų kaime (2.1.1 pav.; A dalis). Tvenkinys yra žuvininkystės ūkio tvenkinių ir baseinų komplekso dalis, naudojamas vandens tiekimui į žuvivaisos tvenkinius, žuvų inkubatorių. Kalesninkų tvenkinį supa žemės ūkio paskirties žemė bei nedidelės gyvenvietės – Kalesninkai, Spernia, Gražuliai – intensyvios antropogeninės veiklos plotai. Tvenkinyje yra nuolatinis vandens pratekėjimas, srovė iš pietų – įtekant Dovinės upei, į šiaurę – vandeniui nutekant į žuvininkystės ūkio vandens telkinius ir inkubatorių. Kalesninkų tvenkinio pakrantės stačios, apaugusios žoliniais augalais, krūmais ir medžiais, neužpelkėjusios. Pietinėje Kalesninkų tvenkinio dalyje gausu makrofitų ir miško detrito.



2.1.1 pav. Tyrimui pasirinkti vandens telkiniai. A – Kalesninkų tvenkinys, B – Avinėlio ežeras. Žemėlapiai sudaryti naudojant ArcGIS pro programą (v 3.4.0).

Avinėlio ežeras yra rytų Lietuvoje, Molėtų rajone, Alantos seniūnijoje. Avinėlio ežerą supa miškai ir pelkės, šalia ežero – rytų-pietryčių kryptimi – yra vienkiemis-sodyba. Avinėlio ežerą supa pelkės ir miškai, nedideli plotai žemės ūkio paskirties žemės, į pietryčius nuo ežero yra Peklos pelkė – mažiau žmogaus veiklos paveikti plotai lyginant su Kalesninkų tvenkinį šiuo metu supančiomis teritorijomis. Avinėlio ežeras turi labai platų – 20 m – apypelkį, pakrančių reljefas lygus. Ežero pratakumas mažas lyginant su Kalesninkų tvenkiniu, jį papildo iš šiaurės per pelkę atitekantis vanduo, nuotėkis – pietryčių kryptimi į priešgaisrinį tvenkinį (2.1.1 pav.; B dalis).

Remiantis Lietuvos Respublikos Aplinkos apsaugos agentūros pateikiama informacija, abu nagrinėjami vandens telkiniai priskiriami Nemuno upės baseino rajonui – Kalesninkų tvenkinys priklauso Nemuno mažųjų intakų (su Nemunu) pabaseiniui, Avinėlio ežeras priklauso Šventosios pabaseiniui. Remiantis Lietuvos Respublikos georeferencinio pagrindo kadastro duomenimis Kalesninkų tvenkinio plotas yra 3,33 ha, kranto linijos ilgis 2024 m; Avinėlio ežeras yra mažesnis nei Kalesninkų tvenkinys, jo plotas yra tik 0,18 ha, kranto linijos ilgis 160 m.

2.2. Įrenginiai ir prietaisai

Tyrimo metu naudoti įrenginiai ir prietaisai:

- 1) Rentgeno fluorescencijos spektrometras Niton™ XL2 700;
- 2) Džiovinimo krosnys:
 - a. MMM group Ecocell;
 - b. Memmert UN 55;
- 3) Rutulinis malūnas SPEX sampleprep® 8000M mixer/mill®;
- 4) Analitinės svarstyklės RADWAG® WLC 0,6/A1/C/2 (min = 0,5 g; max = 600 g; T = -600 g; e = 0,1 g; d = 0,01 g);
- 5) Stiklinės petri lėkštelės;
- 6) Plastikinės kapsulės mėginio tyrimui RFS metodu;
- 7) Rentgeno spinduliams laidi plastikinė plėvelė MYLAR® X-Ray Film TF-160-255 (storis 6 μm; skersmuo 6,35 cm, polietileno tereftalatas);
- 8) Kapsulės užpildas;
- 9) Metalinė lenkta mentelė;
- 10) Grūstuvės piestelė;
- 11) Liniuotė;

12) GPS/GLONASS imtuvas Lowrance Point-1;

13) Cilindrinis gruntotraukis.

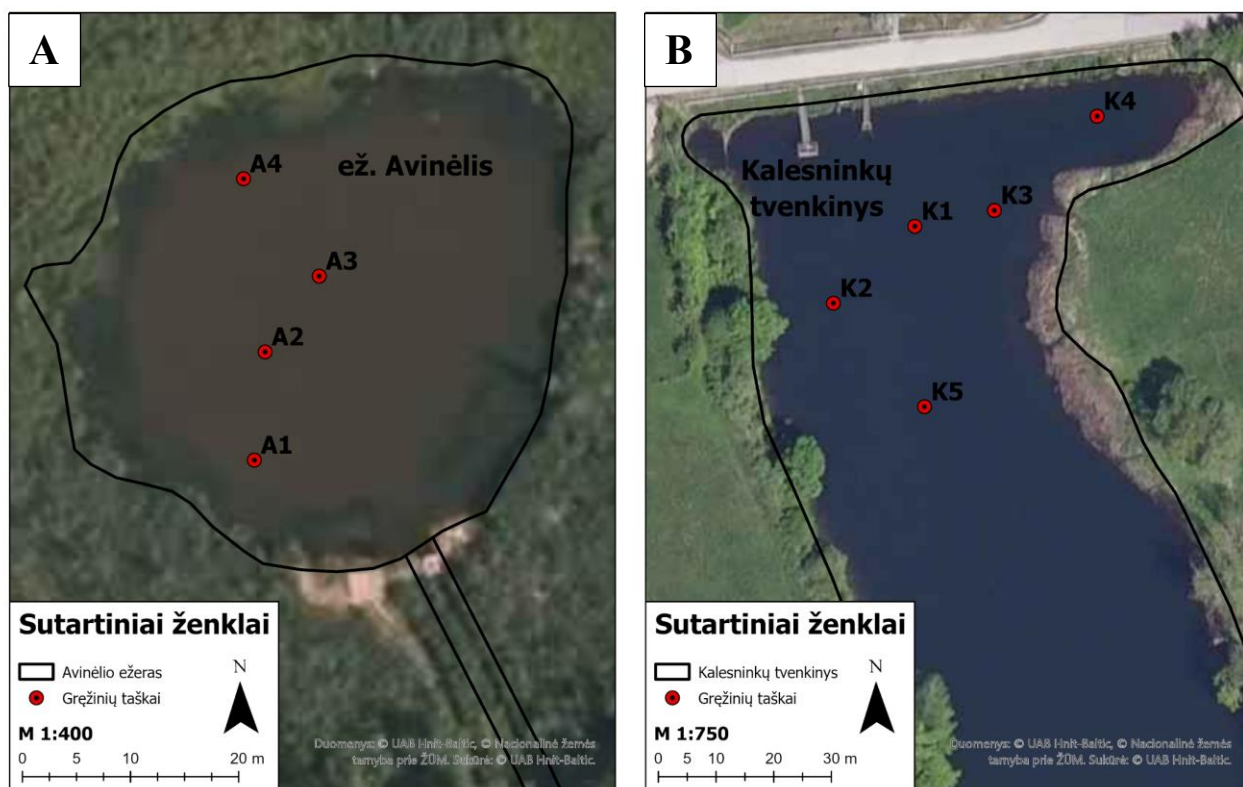
2.3. Dugno nuosėdų mėginių rinkimas, transportavimas ir saugojimas

Dugno nuosėdų kernai iš Avinėlio ežero ir Kalesninkų tvenkinio surinkti naudojant cilindrinį gruntotraukį; kernų kodai, LKS koordinatės ir gyliai pateikti lentelėje 2.3.1. Kernas A1 iš Avinėlio ežero surinktas 2023 m. žiemą, kernai A2-A4 ir kernai iš Kalesninkų tvenkinio K1-K5 surinkti 2025 m. žiemą – žiemos sezonas kernų rinkimui reikalingas dėl ant vandens telkinių susiformuojančio ledo. Kernas A1 dalintas 1 m ilgio atkarpomis, atkarpos sudėtos į atskirą polivinilchlorido tarą, mėginiai apvynioti plėvele siekiant apsaugoti mėginius nuo kryžminės taršos ir išdžiūvimo. A1 kernas transportuotas į Gyvybės mokslų centro laboratoriją, laikomas kambario temperatūroje iki džiovinimo krosnyje. Kernai A2-A4 ir K1-K5 dalinti į 5 cm ilgio atkarpas surinkimo vietoje ir sudėti į plastikinius maišelius; mėginiai maišeliuose transportuoti į Gyvybės mokslų centro laboratoriją, laikomi kambario temperatūroje iki džiovinimo krosnyje.

Lentelė 2.3.1. Avinėlio ežero ir Kalesninkų tvenkinio kernų koordinatės (ilguma ir platuma, LKS) ir kernų gyliai nuo dugno paviršiaus.

Vandens telkinio pavadinimas	Kerno kodas	Ilguma (LKS koordinatės)	Platuma (LKS koordinatės)	Kerno gylis, cm
Avinėlio ežeras	A1	583827	6136895	200
	A2	583830	6136905	200
	A3	583835	6136909	803
	A4	583838	6136920	50
Kalesninkų tvenkinys	K1	477850	6025049	70
	K2	477835	6025036	40
	K3	477863	6025052	35
	K4	477881	6025068	30
	K5	477851	6025018	50

Kernas A1 surinktas iš Avinėlio ežero pietinės dalies, nuotėkio į priešgaisrinį tvenkinį pusėje, kernai A2 ir A3 surinkti iš Avinėlio ežero centrinės dalies, kernas A4 – tikėtinos vandens prietakos į ežerą pusėje – 2.3.1 pav. Kalesninkų tvenkinio kernai surinkti šiaurinėje tvenkinio dalyje. Kernai K1



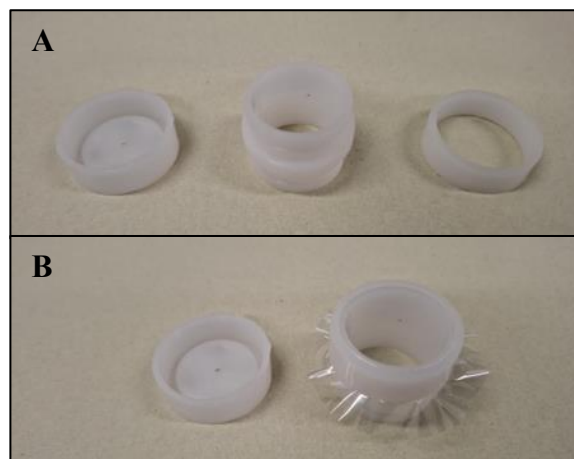
2.3.1 pav. Avinėlio ežero (A dalis) ir Kalesninkų tvenkinio (B dalis) kernų surinkimo taškai (raudoni). Žemėlapiai sudarytas naudojant ArcGIS pro (v 3.4.0) programą.

ir K5 surinkti iš tvenkinio giliausios šiaurinės-centrinės dalies; kernas K2 šalia vakarinės pakrantės; K3 šalia rytinės pakrantės; K4 surinktas įlankoje rytinėje tvenkinio pusėje – 2.3.1 pav.

2.4. Dugno nuosėdų mėginių paruošimas sunkiųjų metalų koncentracijų nustatymui

Surinkti dugno nuosėdų kernai į atskirus mėginius dalijami 5 cm ilgio atkarpomis (A1 kernas dalintas Gyvybės mokslų centro laboratorijoje, A2-A4 ir K1-K5 – kernų surinkimo vietose), pradedant nuo vandens telkinio dugno paviršiaus ir einant gilyn – iš 1 m ilgio kerno gaunama 20 dugno nuosėdų mėginių. Kiekviena kerno atkarpa perkeliama į atskirą stiklinę petri lėkštelę džiovinimui. Mėginiai džiovinti krosnyse, 105 °C temperatūroje, iki pastovios masės. Po džiovinimo mėginiai homogenizuoti naudojant rutulinį malūną iki smulkios pudros; įprastas mėginių malimo laikas – 3 min, labai kietiems mėginiams sumalti – iki 30 min.

Plastikinės matavimo kapsulės surenkamos prie pagrindinio kapsulės korpuso žiedu prispaudžiant Rentgeno spinduliams laidžią plėvelę taip, kad ant plėvelės nesusidarytų raukšlių (2.4.1 pav. A ir B); kapsulę apvertus ir padėjus plėvele žemyn, ant švaraus ir neabrazyvaus paviršiaus, į ją perkeliama nuo 3 g iki 5 g išdžiovinto ir homogenizuoto mėginio; kapsulės užpildas tvirtai įspaudžiamas naudojant grūstuvės piestelę taip, kad mėginys būtų prispaustas prie Rentgeno spinduliams laidžios plėvelės, nejudėtų ir susidarytų kuo mažiau oro plyšių, tačiau plėvelė neištrūktų ar neplyštų; uždedamas kapsulės dangtelis. Paruošti mėginiai kapsulėse su užpildu tiriami naudojant Rentgeno fluorescencijos spektrometrą Niton™ XL2 700.

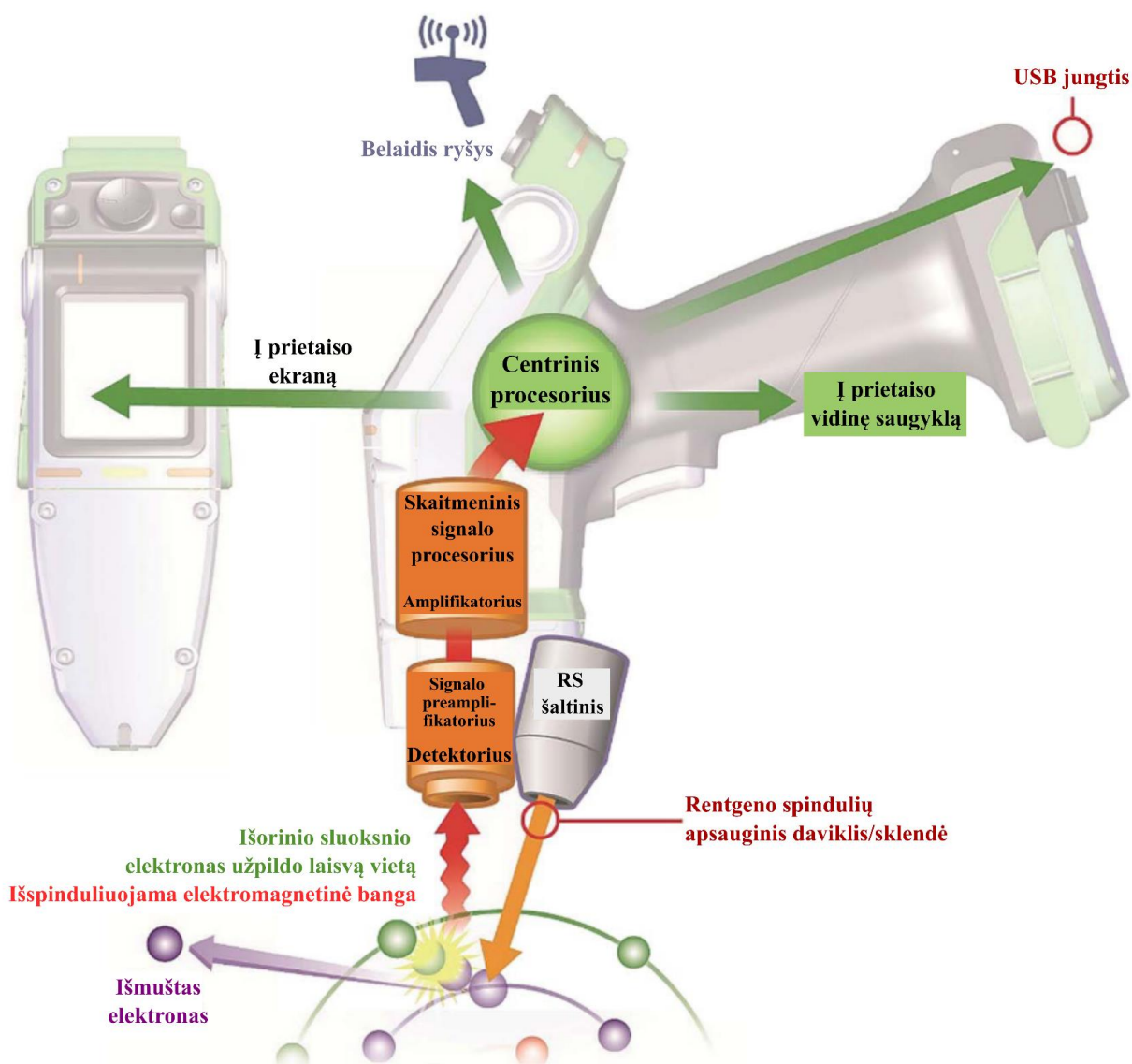


2.4.1 pav. Matavimo kapsulės dalys ir surinkimas. A – kapsulės dalys iš kairės į dešinę: dangtelis, pagrindinis korpusas, žiedas. B – kapsulė su uždėta Rentgeno spinduliams laidžia plėvele.

2.5. Rentgeno fluorescencinės spektrometrijos metodas

Rentgeno fluorescencinė spektrometrija (toliau RFS) yra nedestruktyvus medžiagų elementinės sudėties analizės metodas, pagrįstas tiriamo kietos fazės mėginio paviršiaus fluorescencijos sužadinimu naudojant Rentgeno spindulius (toliau RS) ir išspinduliuojamos fluorescencijos registravimu. Atsižvelgiant į fluorescenciją sužadinusių RS intensyvumą ir išspinduliuojamos fluorescencijos intensyvumą bei tinkamai sukalibravus prietaisą naudojant žinomų koncentracijų mėginius, galima įvertinti nežinomų tiriamų mėginių elementinę sudėtį (Analytical Methods Committee AMCTB, 2019). RFS prietaisų kalibravimui įprastai naudojamos žinomos sudėties sertifikuotos etaloninės medžiagos, tačiau gali būti naudojami žinomos elementinės sudėties laboratorijoje paruošti mišiniai. Nešiojami RFS prietaisai gali būti sukalibruoti gamintojo.

Nešiojami RFS prietaisai (2.5.1 pav.) leidžia identifikuoti ir kiekybiškai įvertinti tiriamas medžiagas sudarančius elementus nuo sieros (S) iki urano (U), nuo ypač mažų koncentracijų, kelių mg/kg tiriamo mėginio, iki didelių procentinių koncentracijų – tikslios mažiausios aptinkamos koncentracijos ir galimi nustatyti elementai priklauso nuo pasirinkto prietaiso specifikacijų ir interferuojančių medžiagų kiekių tiriamuose mišiniuose (Thermo Scientific, 2015; López-Núñez, 2022). Tipinio nešiojamo RFS prietaiso scheminis vaizdas pateikiamas 2.5.1 pav. – RFS prietaisą sudaro RS šaltinis, fluorescencijos detektorius su signalo preamplifikatoriumi, signalo amplifikatorius, skaitmeninis signalo procesorius ir centrinis procesorius su išvestimis į vidinę prietaiso atmintį, ekraną, USB jungtį ar belaidį siųstuvą (Analytical Methods Committee AMCTB,



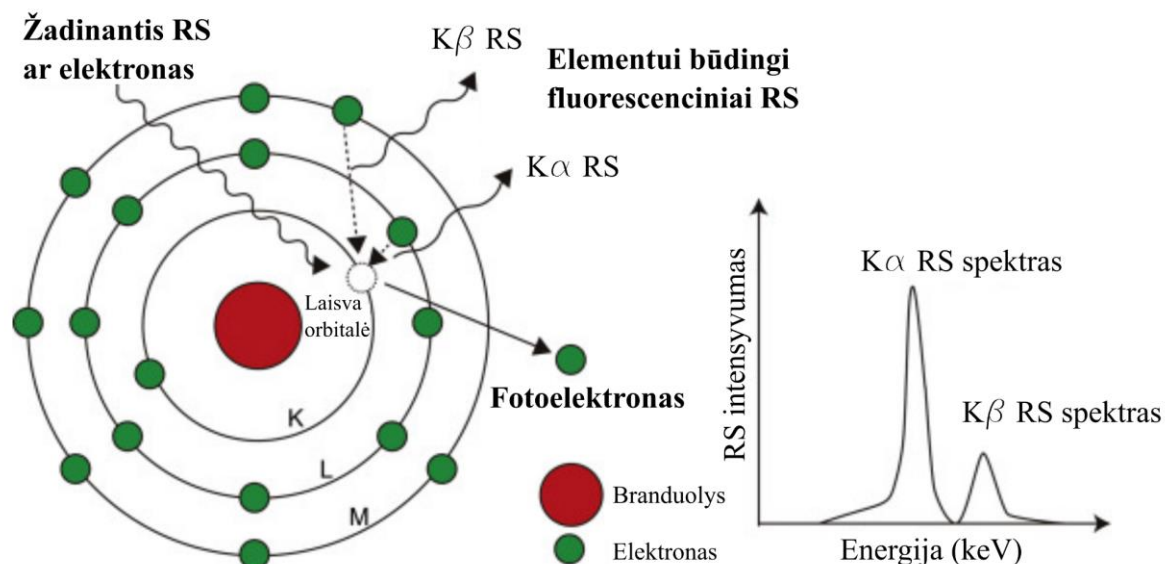
2.5.1 pav. Nešiojamo Rentgeno fluorescencijos spektrometrijos (RFS) prietaiso schema, RS – Rentgeno spinduliai. Paveikslas išverstas ir pritaikytas remiantis (Analytical Methods Committee AMCTB, 2019).

2019). RS šaltiniu RFS prietaisuose gali būti radioaktyvūs elementų izotopai arba Rentgeno vamzdžiai (International Atomic Energy Agency, 2025).

Rentgeno vamzdis yra aukštos įtampos (nuo 20 kV iki 100 kV) vakuuminis diodas, dažniausiai stiklinis iš vidaus metalu dengtas vakuuminis vamzdis, turintis kaitinamąjį volframo katodą (elektronų šaltinį) ir RS generuojantį besisukantį metalinį diską – anodą, bei aušinimo sistemą dėl sugeneruojamo didelio šilumos kiekio (Tsuji, 2018). Anodai Rentgeno vamzdžiuose gaminami iš vario, kuris dengiamas rodžio (Rh), molibdeno (Mo), chromo (Cr), sidabro (Ag), aukso (Au), volframo (W), skandžio (Sc), kobalto (Co) ar gadolinio (Gd) danga, anodo metalinė danga parenkama pagal specifinių tyrimų keliamus reikalavimus (Tsuji, 2018). Rentgeno vamzdžiai yra mažiau pavojingi lyginant su radioaktyvių elementų izotopų naudojimu dėl galimybės kontroliuoti RS šaltinio skleidžiamus spindulius – radioaktyvūs elementai generuoja nuolatinį RS srautą ir juos naudojančiuose RFS prietaisuose yra būtinos apsauginės sklendės RS šaltiniui uždengti; Rentgeno vamzdžiai generuoja RS srautą tik tada, kai veikia Rentgeno vamzdis – nutrūkus elektros tiekimui į katodą, elektronų srautas iš kaitinamojo katodo į anodą sustoja ir nutrūksta RS srautas iš anodo (International Atomic Energy Agency, 2025). Taip pat po Rentgeno vamzdžio naudojimo nestebima likutinė radiacija bei naudojimo metu nesusidaro radioaktyvios atliekos, kurių šalinimas ir sandėliavimas sukuria logistinių ir aplinkosauginių problemų (International Atomic Energy Agency, 2025). Nepriklausomai nuo pasirinkto RS šaltinio, sugeneruojamas RS srautas naudojamas fluorescencijos žaditimui tiriamo mėginio paviršiuje.

Rentgeno fluorescencija yra procesas, kurio metu dėl į atomą pataikiusių ir sugertų žadinančių RS ar aukštos energijos elektronų iš vidinio atomo elektronų sluoksnio yra išspinduliuojamas fotoelektronas ir atomas pereina į sužadintą būseną, į fotoelektrono išspinduliavimo metu atsiradusią laisvą vidinio elektronų sluoksnio orbitalę gali peršokti aukštesniuose elektronų sluoksniuose esantys elektronai. Aukštesnių elektronų sluoksnių elektronams peršokus į laisvą vidinio elektronų sluoksnio orbitalę atomas pereina į relaksuotą būseną, relaksacijos metu yra išspinduliuojami fluorescenciniai RS (Schramm, 2016; Uo ir kt., 2015). Rentgeno fluorescencijos proceso scheminis vaizdas pateikiamas 2.5.2 pav., paveikslas pritaikytas remiantis (Uo ir kt., 2015). Išspinduliuotų RS energija ir intensyvumas priklauso nuo energijos lygių skirtumų tarp skirtingų atomo elektronų sluoksnių, kadangi energijos lygių skirtumai yra unikalūs atskiriems elementams, išspinduliuojamų fluorescencinių RS spindulių energija ir intensyvumas taip pat yra unikalūs atskiriems elementams, tad elementų išspinduliuojami fluorescenciniai RS gali būti panaudoti kaip „pirštų atspaudai“ identifikuojant juos išspinduliuosį elementą (Schramm, 2016).

Dėl didelio lankstumo, pajėgumo nustatyti didelį cheminių elementų kiekį, lengvų nešiojamų prietaisų ir paprasto naudojimo RFS prietaisai yra plačiai naudojami aplinkos tyrimuose, pramonėje



2.5.2 pav. Kairėje – Rentgeno fluorescencijos proceso schema; K, L ir M – atomo elektronų sluoksniai (atitinkamai nuo arčiausiai branduolio esančio iki tolimiausio); RS – Rentgeno spindulys(-iai). Dešinėje – scheminis gaunamo RS fluorescencijos spektro vaizdas. Schema išversta ir pritaikyta remiantis (Uo ir kt., 2015).

produkcijos kokybės kontrolei, vartotojams skirtos produkcijos kokybės kontrolei (maisto produktų ar žaislų vaikams), kasybos pramonėje ir perdirbant metalo laužą, archeologinių tyrimų ir meno kūrinių restauracijos metu bei gali būti taikomi teismo medicinos ekspertizės metu (Thermo Scientific, 2021).

RFS spektrometrijos metodas turi trūkumų, kurie gali lemti dalies gaunamų rezultatų nepatikimumą. Remiantis (Laperche & Lemièrè, 2021; López-Núñez, 2022; Schramm, 2016), šie trūkumai apima:

- jautrumą mėginio paruošimui:
 - homogeniškumui – RS įsiskverbia negiliai į mėginį ir fluorescencija yra sužadinama paviršiniame mėginio sluoksnyje, matuojant nehomogenišką mėginį gali būti gaunami nereprezentatyvūs rezultatai;
 - drėgmės kiekiui – vanduo mėginyje jį praskiedžia ir gali sugerti RS, tai sumažina gaunamo RS fluorescencijos signalo į detektorius intensyvumą, gali būti gaunami į mažesnių koncentracijų pusę iškreipti rezultatai;
 - mėginio tankiui – nešiojami RFS prietaisai gamintojų būna sukalibruoti matuoti sausus, į pudrą sumaltus mėginius, matuojant į tabletes presuotus mėginius gali būti gaunami į didesnių koncentracijų pusę iškreipti rezultatai,

- jautrumą mėginio matricos efektams – dirvožemyje ar vandens telkinių dugno nuosėdose gali būti organinės ar mineralinės prigimties medžiagų, galinčių sugerti žadinančius RS ar išspinduliuotus fluorescencinius RS, skleisti antrinę fluorescenciją, iškreipti į detektorių gaunamą signalą,
- plėvelių poveikį – mėginio paruošimo metu naudojamų apsauginių plėvelių storis, medžiagos ir jų priemonės gali turėti įtakos gaunamų rezultatų tikslumui, dažniausiai mažos atominės masės elementų koncentracijų vertėms; apsauginės plėvelės sugeria dalį žadinančių ir fluorescencinių RS, prietaisai gali būti sukalibruoti atsižvelgiant į plėvelės poveikį gaunamiems rezultatams, tokiu atveju, analizuojant mėginius be apsauginės plėvelės gali būti gaunami į didesnių koncentracijų pusę iškreipti rezultatai,
- elementų fluorescencinių RS spektrų smailių persidengimas – interferencija; persidengiant elementų X1-X2 poros RS spektrams, RFS spektrometro programinė įranga gali būti pajėgi kompensuoti interferencijos poveikį gaunamiems rezultatams, tačiau jei elementų X1 ir X2 kiekių santykis yra didesnis nei 10, matematinė korekcija nebus pajėgi tinkamai įvertinti elemento X2 koncentracijos, dėl didelio kiekio elemento X1. Tokios cheminių elementų poros yra: Fe-Co, Fe-Mn, Cr-Mn, V-Cr, Ca-Sc, Pb-As, Ti-Ba, Ca-Sb, K-Sn – esant didelei pirmojo elemento koncentracijai, antrojo elemento koncentracija yra gali būti sistemingai pervertinama, pilnai užgožiama ir neįvertinama arba įvertinama su labai didelėmis paklaidomis.
- elementų spektrų tarpusavio užgožimas – esant didelėms įprastai pėdsakinių elementų koncentracijoms didėja ne tik fluorescencinių RS intensyvumas – spektro smailės aukštis, bet ir fotonų energijos išsibarstymas – spektro smailės plotis (2.5.2 pav., dešinėje). Dėl šio reiškinio gali padidėti bendra viso į prietaiso detektorių gaunamo signalo bazinė linija, ir gali būti „uždengtos“ mažesnės amplitudės smailės, dėl ko gali būti gaunami į mažesnių koncentracijų pusę iškreipti kitų elementų rezultatai ar padidėti aptikimo riba (angl. *LOD – limit of detection*).
- Toksiškų ar pavojingų aplinkoje SM pagal atskirų šalių higienos normas nustatytos ribinės vertės (toliau RV) gali būti labai žemos; RFS prietaiso atitinkamų elementų nustatymo riba gali būti aukštesnė nei nustatytos RV, o gaunamos koncentracijos gali turėti dideles paklaidas, mažinančias gaunamų rezultatų patikimumą. RFS metodas nėra tinkamas tiksliam kiekybiniam labai mažų koncentracijų įvertinimui.

RFS metodas yra tinkamas įvertinti Fe, Pb, Zn, Mn, Ca ir K koncentracijas, vertinant Cr, Ni ir As koncentracijų rezultatus yra labai svarbu atsižvelgti į galimas interferuojančias medžiagas ir kitus

aukščiau pateikiamus metodo apribojimus; RFS yra netinkamas metodas vertinti Cd, Hg ir kitų pagal higienos normas mažas ribines vertes dirvožemyje turinčių elementų dėl aukštos jų aptikimo ribos (López-Núñez, 2022). Vertinant RFS metodu gaunamus rezultatus yra būtina atsižvelgti į metodo apribojimus, siekiant išvengti galimo klaidingų išvadų padarymo remiantis gautais nepatikimais matavimų rezultatais.

2.6. Sunkiųjų metalų kiekio dugno nuosėdose nustatymas

Sunkieji metalai dugno nuosėdose nustatomi rentgeno fluorescencinės (toliau RF) spektrometrijos metodu naudojant Niton™ XL2 700 prietaisą. Prietaisas papildomai nekalibruotas, naudotas gamintojo kalibravimas su matricos efektų kompensacija dirvožemio mėginių tyrimui, kalibravimo tikslumas patikrintas naudojant sertifikuotą SM užterštą dugno nuosėdų etaloną – „BCR-277R ESTUARINE SEDIMENT (trace elements)“. Vieno mėginio matavimo trukmė – 300 s. Niton™ XL2, 700 prietaiso Rentgeno vamzdyje naudojamas sidabro anodas (Thermo Scientific, 2015). Tyrimo metu dugno nuosėdų mėginiuose nustatomos 28 cheminių elementų koncentracijos: arseno (As), kadmio (Cd), vario (Cu), cinko (Zn), bario (Ba), stibio (Sb), alavo (Sn), sidabro (Ag), paladžio (Pd), cirkonio (Zr), stroncio (Sr), rubidžio (Rb), švino (Pb), seleno (Se), gyvsidabrio (Hg), aukso (Au), volframo (W), nikelio (Ni), kobalto (Co), geležies (Fe), mangano (Mn), chromo (Cr), vanadžio (V), titano (Ti), skandžio (Sc), kalcio (Ca), kalio (K) ir sieros (S).

2.7. Statistinė duomenų analizė

Aprašomosios statistikos: elementų koncentracijų kernuose ir jų atkarpose vidurkiai, medianos, didžiausios ir mažiausios koncentracijų reikšmės apskaičiuotos naudojant MS Excel ir PAST 5.2.1 programą. Cheminių elementų koncentracijų tarpusavio priklausomybei nustatyti taikyta Spearmano rangų koreliacija, skirtumų tarp elementų kiekių kernų atkarpose ir tarp skirtingų kernų reikšmingumui įvertinti naudotas Mann-Whitney testas – naudojama PAST 5.2.1 programa. Statistiniai koreliacijos ir imties centro padėties palyginimo testai pasirinkti remiantis nagrinėjamų imčių charakteristikomis – atitikimu normaliajam skirstiniui, išskirčių buvimu ir tikėtinu ryšio tarp kintamųjų netiesiškumu.

Duomenų lentelių sudarymui, pertvarkymui ir atliktos statistinės analizės rezultatų rūšiavimui ir tolesnei analizei naudota MS Excel programa. Matavimų paklaidos iš anksto paskaičiuotos bei pateiktos Niton™ XL2, 700 prietaiso algoritmų ir yra lygios dviem matavimo standartiniams nuokrypiams ($\pm 2\sigma$). Cheminių elementų koncentracijų kitimo per kerno gylį grafikai sudaryti naudojant Origin 8.1 programą.

2.8. Duomenų vertinimas pagal aplinkosauginius normatyvus

Gauti cheminių elementų koncentracijų rezultatai lyginami su foninėmis cheminių elementų koncentracijomis remiantis (Kadūnas, Radzevičius, 2003) pateiktomis vertėmis, esant mišrios sudėties dugno nuosėdoms – lentelė 2.8.1.

Lentelė 2.8.1. Metalų foniniai kiekiai Lietuvos ežerų dugno nuosėdose, lentelė iš (Kadūnas, Radzevičius, 2003). Kn% – kaitinimo nuostolis, Md – medianinis kiekis, mg/kg, V% – variacijos koeficientas.

Nuosėdos		Kn%	Ag	B	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	Y	Yb	La	Li
Terigeninės	Md	13,8	0,091	31,1	376	4,9	28,6	10,5	7,0	15,4	1,5	24,1	13,0
	V%	54,2	54,1	54,4	39,1	68,4	68,8	49,7	59,6	44,9	48,7	44,5	56,3
Mišrios	Md	31,8	0,086	31,8	310	4,9	26,5	10,4	4,9	13,6	1,3	21,8	11,3
	V%	30,7	66,3	50,8	38,7	74,6	71,8	44,5	65,1	52,4	53,7	41,1	53,7
Karbonatinės	Md	20,9	0,073	27,1	373	4,2	22,5	8,2	3,1	11,8	1,19	23,2	7,7
	V%	44,2	55,7	61,1	35,2	55,4	70,0	53,6	64,8	47,7	48,5	29,7	67,6
Visos mineralinės	Md	23,1	0,080	27,5	324	4,1	23,0	9,8	4,1	12,8	1,2	23,0	11,4
	V%	55,4	69,7	53,9	41,6	74,8	75,4	50,4	71,8	51,6	53,4	40,5	55,5
Biogeninės	Md	63,5	0,048	16,8	136	1,7	8,9	6,0	1,4	7,1	0,7	10,2	5,3
	V%	16,4	348	45,0	45,2	163	151	40,2	83,8	69,0	62,5	56,3	64,9
		Mn	Mo	Nb	Ni	Pb	Sc	Sn	Sr	Ti	V	Zn	Zr
Terigeninės	Md	539	0,98	9,7	11,8	16,0	5,4	2,18	89,0	1582	23,5	53,7	134
	V%	145	92,9	47,9	73,1	56,6	63,3	65,8	73,8	65,9	71,8	63,7	102
Mišrios	Md	636	1,09	6,8	15,3	20,6	6,0	2,8	98,1	1416	31,0	61,7	97,9
	V%	140	44,7	48,9	59,9	54,9	47,7	59,2	64,0	66,1	66,2	63,8	80,1
Karbonatinės	Md	790	1,01	5,7	11,8	15,4	6,29	1,92	247	1068	21,2	40,6	77,2
	V%	106	40,9	47,9	64,8	54,3	48,8	42,8	63,2	77,5	83,4	63,0	76,5
Visos mineralinės	Md	700	0,99	7,5	11,3	17,1	5,2	2,3	92,9	1244	24,4	50,2	106
	V%	155	66,4	51,3	70,1	60,0	56,1	60,0	81,9	68,4	73,0	68,7	95,4
Biogeninės	Md	457	1,16	3,3	6,4	14,7	2,6	1,48	44,2	690	16,4	46,2	73,3
	V%	126	75,7	50,3	87,7	44,6	57,7	67,3	54,9	62,1	65,7	84,3	68,1

Taip pat rezultatai palyginti su Lietuvos higienos normoje HN 60:2015 „Pavojingųjų cheminių medžiagų ribinės vertės dirvožemyje“ pateiktomis ribinių verčių (toliau RV) koncentracijomis pateiktomis lentelėje 2.8.2 (Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministerija, 2016).

Lentelė 2.8.2. Cheminių medžiagų ribinės vertės (RV) pagal Lietuvos higienos normą HN 60:2015 „Pavojingųjų cheminių medžiagų ribinės vertės dirvožemyje“

Medžiagos pavadinimas	RV, mg/kg sausosios medžiagos
Alavas (Sn)	20
Arsenas (As)	20
Baris (Ba)	700
Berilis (Be)	10
Boras (B)	50
Chromas (Cr)	80
Cinkas (Zn)	300
Gyvsidabris (Hg)	0,5
Kadmis (Cd)	1,5
Kobaltas (Co)	40
Manganas (Mn)	1500
Molibdenas (Mo)	5
Nikelis (Ni)	75
Selenas (Se)	1,5
Sidabras (Ag)	0,5
Stibis (Sb)	10
Švinas (Pb)	80
Uranas (U)	20
Vanadis (V)	150
Varis (Cu)	75

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Sunkiųjų metalų koncentracijos vandens telkinių dugno nuosėdose

Tyrimo metu ištirta 250 atskirų dugno nuosėdų mėginių iš Avinėlio ežero – 160 mėginių iš A1 kerno, po 40 mėginių iš kernų A2 ir A3, ir 10 mėginių iš kerno A4. Iš Kalesninkų tvenkinio iš viso ištirti 45 mėginiai – 14 mėginių iš kerno K1, 8 iš kerno K2, 7 iš kerno K3, 6 iš kerno K4 ir 10 iš kerno K5. Iš viso tyrimo metu SM koncentracijos išmatuotos 295 mėginiuose iš 9 atskirų kernų.

Tiriant dugno nuosėdų mėginius fiksuotos visų 28 prietaiso Niton™ XL2 700 galimų išmatuoti cheminių elementų koncentracijos, tačiau ne visi jie atrinkti tolesnei analizei. Parenkant elementus tolesnei analizei atsižvelgiama į nagrinėjamų vandens telkinių dugno nuosėdų prigimtį ir aplinkos sąlygas, galimas cheminių elementų tarpusavio sąveikas, RFS metodo apribojimus, taip pat atmesti elementai, kurie aptikti mažiau nei 90 % tirtų mėginių. Remiantis minėtais kriterijais galutinei analizei atrinkti cheminiai elementai iš Avinėlio ežero – As, Fe, Mn, S ir Sr; Kalesninkų tvenkinyje nagrinėjami elementai – As, Zn, Sr, Fe, Mn ir K.

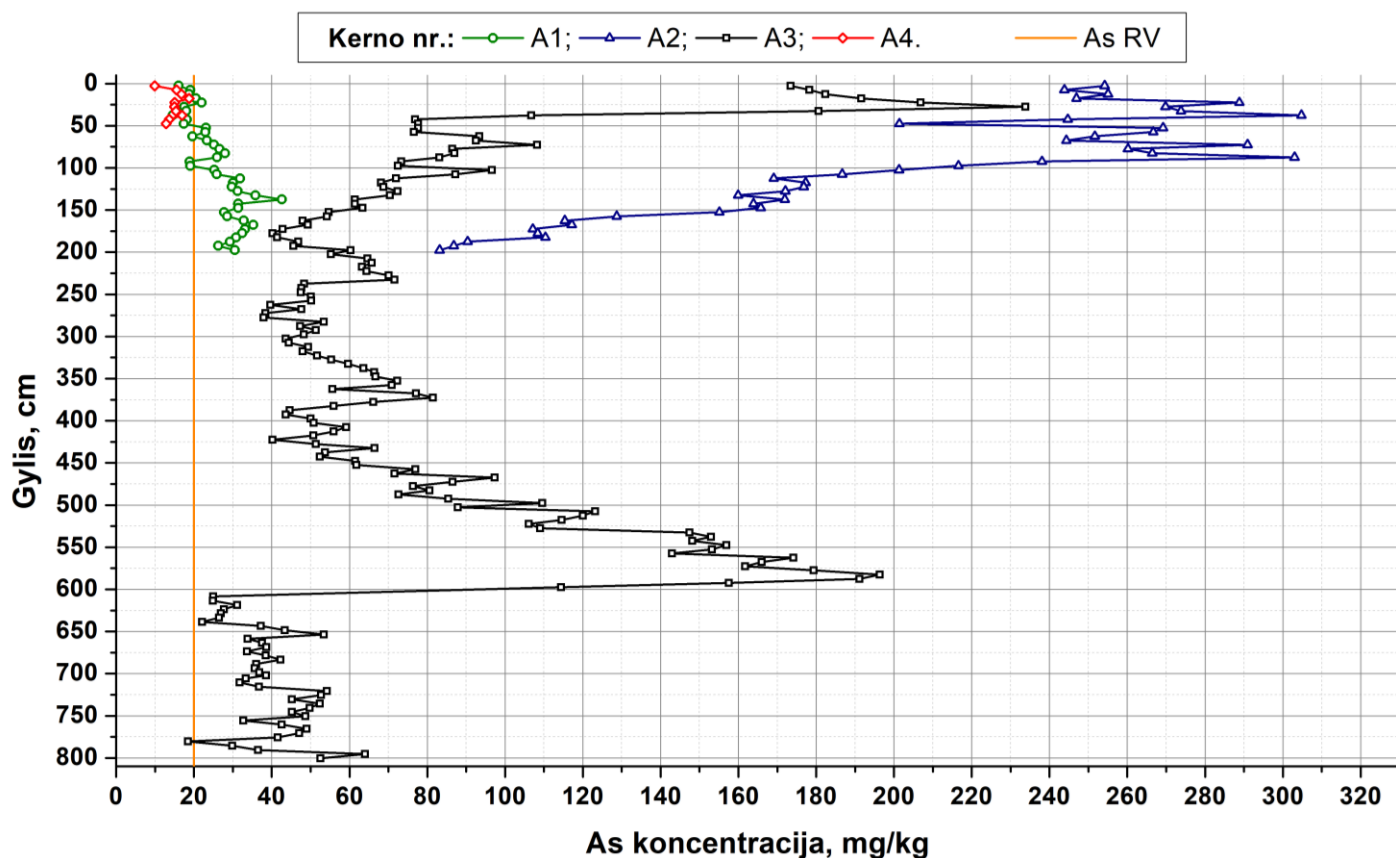
As ir Zn – SM atrinkti nagrinėjimui dėl galimo toksiškumo ir šių elementų kiekio aplinkoje teisinio reguliavimo; Fe, Mn ir S atrinkti dėl šių elementų vaidmens lemiant SM mobilumą ir galimą kaupimąsi vandens telkinių dugno nuosėdose (Bourg & Loch, 1995); Sr – litogeninės kilmės elementas, nagrinėjamų SM teigiamos koreliacijos sąsajos su Sr kiekiais dugno nuosėdose gali rodyti gamtinės kilmės SM prietaką į vandens telkinius (Koinig ir kt., 2003); K – pagal pasirinktą SM apibrėžimą nėra laikomas sunkiuoju metalu, tačiau yra didelio mobilumo cheminis elementas, galintis rodyti vandens telkiniui daromą antropogeninį poveikį (pvz. trąšų nuotėkį iš žemės ūkio teritorijų).

3.1.1. Avinėlio ežeras: tyrimo rezultatai

Iš visų nustatomų elementų Sb, Ag, Pd, Pb, W, ir Cr neaptikti didesne koncentracija nei Niton™ XL2 700 prietaiso aptikimo riba nė viename iš 250 ištirtų Avinėlio ežero dugno nuosėdų mėginių. Ni, Au, V, Cu, Cd, Sn, Se, Zr, Ti, Ba, Zn ir Rb aptikti mažiau nei 90 % tirtų mėginių.

Arseno nustatyta visuose tirtuose Avinėlio ežero mėginiuose. Gautos koncentracijos pateikiamos grafike 3.1.1.1 pav. 29 iš 40 A1 kerno mėginių, visuose A2 kerno mėginiuose ir 159 iš 160 A3 kerno mėginių As koncentracijos viršija 20 mg/kg RV pagal LT HN 60:2015 (lentelė 2.8.2), nė viena iš nustatytų kerno A4 As koncentracijų neviršija As RV pagal LT HN 60:2015.

A1 kernas surinktas Avinėlio ežero pietinėje pusėje (2.3.1 pav.), tikėtino vandens nuotėkio kryptimi. A1 kerno mėginiuose nustatytos As koncentracijos yra mažesnės nei A2 ir A3 kernų atitinkamuose gyliuose nustatytos As koncentracijos (3.1.1.1 pav.). A1 kerno atkarpoje nuo dugno nuosėdų paviršiaus iki 140 cm gylio nustatytos As koncentracijos turi didėjimo tendenciją; koncentracijos atitinkamai kito nuo 16,0 mg/kg dugno nuosėdų paviršiuje, iki didžiausios A1 kerne



3.1.1.1 pav. As koncentracija Avinėlio ežero A1-A4 kernuose. Žalia, mėlyna, juoda ir raudona kreivės atitinkamai A1, A2, A3 ir A4 kernų As koncentracijų vertės, oranžinė vertikali linija – 20 mg/kg As ribinė vertė pagal Lietuvos higienos normą HN 60:2015.

nustatytos As koncentracijos – 42,6 mg/kg. Didžiausia A1 kerne nustatyta As koncentracija RV pagal LT HN 60:2015 viršija 2,1 karto (lentelė 2.8.2). Mažiausia nustatyta A1 kerno As koncentracija – nuo 35 cm iki 40 cm kerno atkarpoje, 14,5 mg/kg. Visi A1 kerno atkarpos nuo 100 cm iki 200 cm mėginiai viršija As RV pagal LT HN 60:2015, vidutinė atkarpos As koncentracija – $(31,1 \pm 3,8)$ mg/kg.

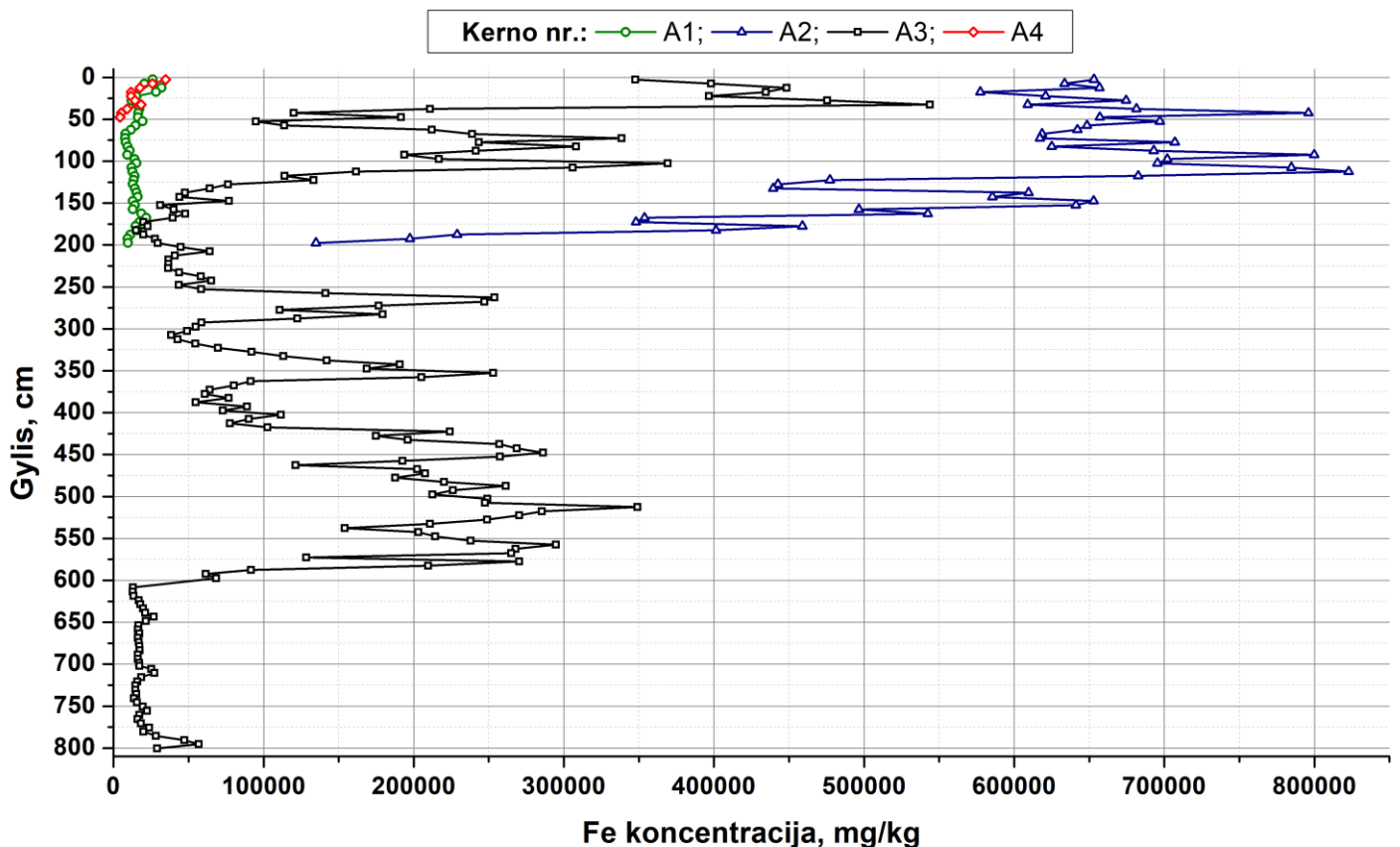
A2 kernas surinktas iš Avinėlio ežero centrinės dalies, piečiau nuo taip pat centrinėje dalyje surinkto A3 kerno (2.3.1 pav.). A2 kerno mėginiuose nustatytos didžiausios As koncentracijos iš visų tirtų Avinėlio ežero mėginių. A2 kerno atkarpoje nuo 0 cm iki 90 cm As koncentracijos neturi aiškos kitimo tendencijos (3.1.1.1 pav.). Vidutinė šios atkarpos As koncentracijų vertė – $(263,1 \pm 24,0)$ mg/kg. Mažiausia nuo 0 cm iki 90 cm A2 kerno gylyje nustatyta koncentracija, nuo 45 cm iki 50 cm atkarpoje – 201,4 mg/kg – As RV pagal LT HN 60:2015 viršija 10 kartų (lentelė 2.8.2); didžiausia nustatyta koncentracija, ne tik pačiame A2 kerne, bet visame Avinėlio ežere, nuo 35 cm iki 40 cm atkarpoje – 304,8 mg/kg – As RV pagal LT HN 60:2015 viršija 15,2 karto (lentelė 2.8.2). A2 kerne nuo 90 cm gylio iki 200 cm gylio As koncentracijos turi mažėjimo tendenciją, nuo 303,0 mg/kg 90 cm gylyje, iki mažiausios A2 kerne nustatytos As koncentracijos – 83,2 mg/kg 200 cm gylyje; mažiausia nustatyta A2 kerno As koncentracija RV pagal LT HN 60:2015 viršija 4,2 karto (lentelė 2.8.2).

A3 kerne nuo 0 cm iki 30 cm gylio atkarpoje As koncentracija tolygiai didėjo nuo 173,4 mg/kg dugno nuosėdų paviršiuje, iki didžiausios nustatytos A3 kerno As koncentracijos 30 cm gylyje – 233,8 mg/kg. As koncentracija šiame sluoksnyje nuo 8,7 iki 11,7 kartų viršija As RV pagal LT HN 60:2015 (lentelė 2.8.2). Nuo 30 cm iki 45 cm gylio As koncentracija turi mažėjimo tendenciją, As koncentracija atkarpoje mažėjo nuo 180,6 mg/kg iki 76,9 mg/kg. A3 kerno atkarpoje nuo 40 cm iki 455 cm didelių As koncentracijos pokyčių nenustatyta (3.1.1.1 pav.) Vidutinė As koncentracija šioje A3 kerno atkarpoje – $(60,8 \pm 15,0)$ mg/kg. A3 kerno atkarpoje nuo 450 cm iki 585 cm As koncentracija didėjo nuo 61,8 mg/kg iki 196,3 mg/kg. Nuo 585 cm iki 611 cm gylio As koncentracija tolygiai sumažėjo iki 25,0 mg/kg – ties 6 m gylio riba yra perėjimas iš gausių organikos, durpingų dugno nuosėdų į mineralinį pagrindą. Giliausioje, nuo 606 cm iki 803 cm A3 kerno atkarpoje, As koncentracijos neviršija 65 mg/kg, vidutinė atkarpos As koncentracija – $(38,8 \pm 10,0)$ mg/kg; mažiausia nustatyta As koncentracija visame A3 kerne – nuo 778 cm iki 783 cm atkarpoje, 18,5 mg/kg.

A4 kernas surinktas iš šiaurinės Avinėlio ežero dalies, tikėtinai vandens prietakos į ežerą pusėje (2.3.1 pav.). Nė viena iš A4 kerne nustatytų As koncentracijų verčių neviršija 20 mg/kg RV pagal LT HN 60:2015 (lentelė 2.8.2). As koncentracijos neturi aiškios kitimo tendencijos per kerno gyli (3.1.1.1 pav.). Mažiausia nustatyta As koncentracija, ne tik A4 kerne, bet tarp visų Avinėlio ežero mėginių – nuo 0 cm iki 5 cm atkarpoje, 10,0 mg/kg; didžiausia nustatyta As koncentracija – nuo 15 cm iki 20 cm atkarpoje 18,8 mg/kg; vidutinė A4 kerno mėginių As koncentracija – $(15,0 \pm 2,3)$ mg/kg.

Geležies aptikta visuose tirtuose Avinėlio ežero mėginiuose. Gautos Fe koncentracijos pateikiamos grafike (3.1.1.2 pav.). Remiantis As ir Fe koncentracijų grafikais (3.1.1.1 pav. ir 3.1.1.2 pav.), Fe koncentracijų kitimo tendencijos tirtuose kernetuose yra panašios į As kitimo tendencijas nuo 0 cm iki 200 cm kėnų atkarpose; santykiniai Fe ir As koncentracijų skirtumai tarp kėnų taip pat yra panašūs. Didžiausios Fe ir As koncentracijos nustatytos Avinėlio ežero centrinės dalies kernetuose A2 ir A3, mažiausios – A1 ir A4 kėnų mėginiuose.

A1 ir A4 kėnai surinkti atitinkamai pietinėje (tikėtinai nuotėkio) ir šiaurinėje (tikėtinai prietakos) Avinėlio ežero dalyse – 2.3.1 pav. Vidutinės Fe koncentracijos paviršiniuose A1 ir A4 kėnų sluoksniuose (nuo 0 cm iki 50 cm gylyje), atitinkamai yra $(20\,038 \pm 6272)$ mg/kg ir $(15\,360 \pm 8884)$ mg/kg. Gilesniame A1 kėno sluoksnyje – nuo 50 cm iki 200 cm atkarpoje nustatyta vidutinė Fe koncentracija $(13\,300 \pm 3403)$ mg/kg. Fe koncentracijos A1 kėno nuo 0 cm iki 50 cm atkarpoje turi mažėjimo tendenciją gilėjimo kryptimi; nuo 50 cm iki 200 cm atkarpoje nėra aiškios Fe koncentracijos kitimo tendencijos. A4 kėno Fe koncentracijos turi mažėjimo tendenciją gilėjimo kryptimi.



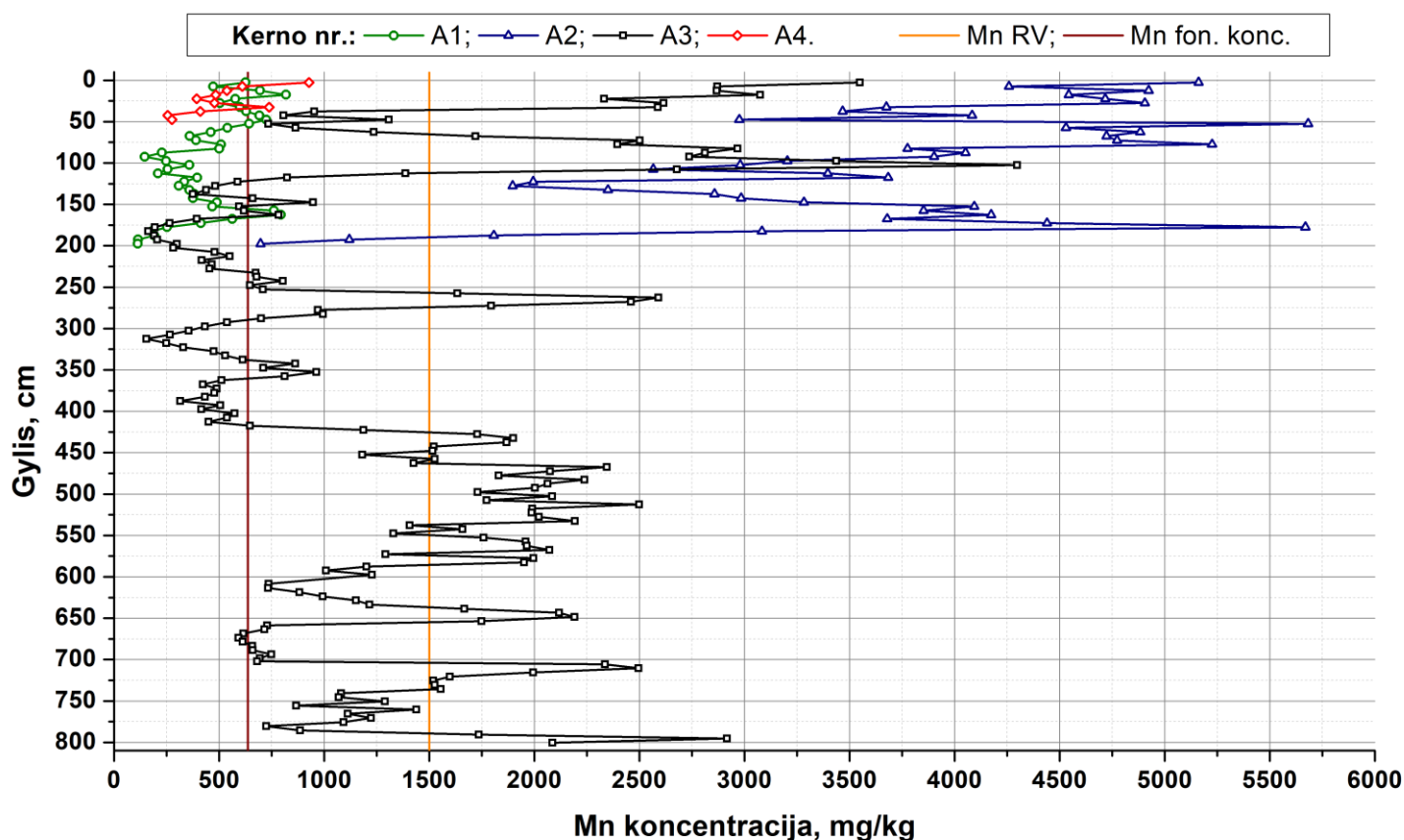
3.1.1.2 pav. Fe koncentracija Avinėlio ežero A1-A4 kernuose. Žalia, mėlyna, juoda ir raudona kreivės atitinkamai A1, A2, A3 ir A4 kernų Fe koncentracijų vertės.

A2 kerno mėginiuose nustatytos didesnės Fe koncentracijų vertės lyginant su A1, A2 ir A3 kernų atitinkamuose gyliuose nustatytomis Fe koncentracijomis. Remiantis grafiku (3.1.1.2 pav.) Fe koncentracijos nuo 0 cm iki 50 cm kerno atkarpoje turi didėjimo tendenciją – vidutinė nustatyta Fe koncentracija ($655\,983 \pm 55\,437$) mg/kg; mažiausia nustatyta Fe koncentracija nuo 15 cm iki 20 cm gylio atkarpoje – 577 404 mg/kg, didžiausia nustatyta koncentracija nuo 40 cm iki 45 cm atkarpoje – 796 022 mg/kg. A2 kerno nuo 50 cm iki 200 cm atkarpoje Fe koncentracijos turi mažėjimo tendenciją. Vidutinė Fe koncentracija nuo 50 cm iki 200 cm atkarpoje ($558\,211 \pm 174\,780$) mg/kg; mažiausia nustatyta Fe koncentracija A2 kerne yra giliausioje (nuo 195 cm iki 200 cm) atkarpoje – 134 864 mg/kg, didžiausia – nuo 110 cm iki 115 cm kerno atkarpoje 822 779 mg/kg.

A3 kerno mėginiuose nustatytos mažesnės Fe koncentracijos atitinkamose kernų atkarpose lyginant su A2 kerno mėginiais. A3 kerno Fe kitimo tendencijos nuo 0 cm iki 200 cm gylio atkarpoje yra panašios į A2 kerno Fe koncentracijų kitimo tendencijas – 3.1.1.2 pav. Rezultatų kitimo per kerno gylį tendencijų panašumas tarp A2 ir A3 kernų yra tikėtinas, nes A3 ir A2 kernai yra surinkti iš centrinės Avinėlio ežero dalies (2.3.1 pav.). Vidutinė Fe koncentracija nuo 0 cm iki 50 cm A3 kerno atkarpoje – ($356\,705 \pm 130\,994$) mg/kg; mažiausia nustatyta Fe koncentracija – nuo 40 cm iki 45 cm atkarpoje, 120 039 mg/kg; didžiausia – nuo 30 cm iki 35 cm atkarpoje, 543 916 mg/kg. A3 kerno nuo

50 cm iki 200 cm atkarpoje nustatyta vidutinė Fe koncentracija ($129\,546 \pm 107\,739$) mg/kg; mažiausia nustatyta Fe koncentracija – nuo 180 cm iki 185 cm atkarpoje, 15 086 mg/kg; didžiausia – nuo 100 cm iki 105 cm atkarpoje, 369 153 mg/kg. A3 kerno nuo 200 cm iki 600 cm atkarpoje yra netolydaus Fe koncentracijos didėjimo tendencija. Vidutinė nustatyta Fe koncentracija nuo 200 cm iki 600 cm atkarpoje – ($151\,056 \pm 86\,092$) mg/kg; mažiausia nustatyta Fe koncentracija – nuo 225 cm iki 230 cm atkarpoje, 36 300 mg/kg; didžiausia – nuo 510 cm iki 515 cm atkarpoje, 348 949 mg/kg. Nuo 575 cm iki 611 cm gylio A3 kerno atkarpoje stebimas staigus Fe koncentracijos sumažėjimas. Fe koncentracijos nuo 606 cm iki 803 cm gylio A3 kerno atkarpoje yra panašios į A1 ir A4 kernų Fe koncentracijas, vidutinė atkarpos Fe koncentracija – ($20\,164 \pm 8442$) mg/kg; mažiausia nustatyta Fe koncentracija – nuo 611 cm iki 616 cm atkarpoje, 12 762 mg/kg; didžiausia nustatyta Fe koncentracija – nuo 793 cm iki 798 cm atkarpoje, 56 753 mg/kg.

Mangano aptikta visuose tirtuose Avinėlio ežero mėginiuose. Gautos Mn koncentracijos pateikiamos grafike (3.1.1.3 pav.). Remiantis elementų koncentracijų grafikais, santykiniai Mn ir Fe koncentracijų skirtumai tarp kernų atitinkamuose gyliuose yra panašūs – didžiausios Mn ir Fe koncentracijos nustatytos Avinėlio ežero centrinės dalies kernuose A2 ir A3, mažiausios – A1 ir A4 kernų mėginiuose.



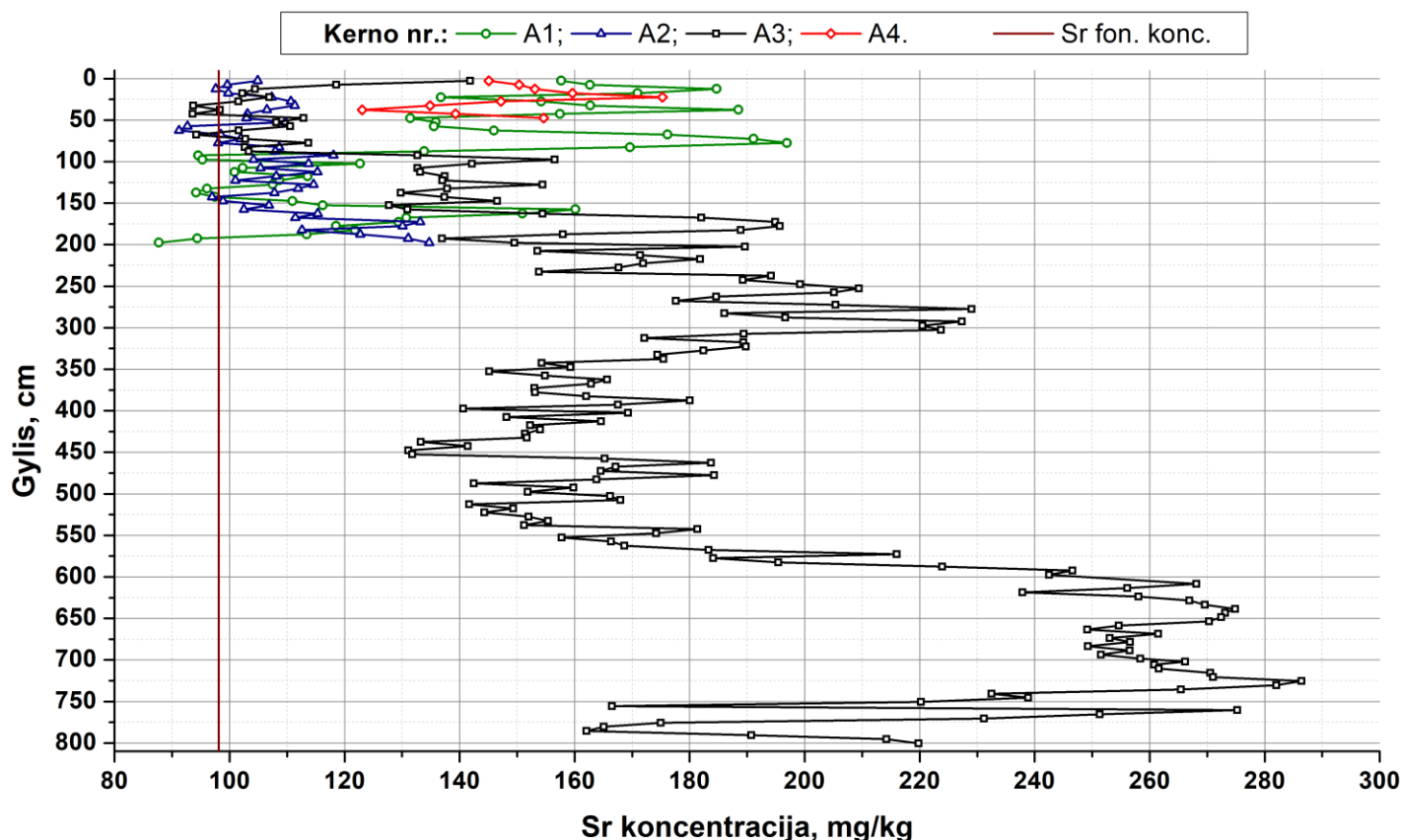
3.1.1.3 pav. Mn koncentracija Avinėlio ežero A1-A4 kernuose. Žalia, mėlyna, juoda ir raudona kreivės atitinkamai A1, A2, A3 ir A4 kernų Mn koncentracijų vertės, oranžinė vertikali linija – 1500 mg/kg Mn ribinė vertė pagal Lietuvos higienos normą HN 60:2015, ruda vertikali linija – 636 mg/kg foninė Mn koncentracija mišrioje dugno nuosėdose remiantis (Kadūnas, Radzevičius, 2003).

A1 ir A4 kernuose (atitinkamai surinkti nuotėkio ir prietakos pusėje – 2.3.1 pav.) nustatytos Mn koncentracijos nuo 0 cm iki 50 cm atkarpose apytiksliai atitiko 636 mg/kg foninę Mn koncentraciją mišriose dugno nuosėdose (3.1.1.3 pav., lentelė 2.8.1). Vidutinė A1 kerno Mn koncentracija nuo 0 cm iki 50 cm atkarpoje – (633 ± 99) mg/kg, vidutinė A4 kerno Mn koncentracija nuo 0 cm iki 50 cm atkarpoje – (511 ± 196) mg/kg. A1 kerno nuo 50 cm iki 200 cm atkarpos vidutinė Mn koncentracija – (378 ± 172) mg/kg – mažesnė nei mišriose dugno nuosėdose tikėtina foninė Mn koncentracija (lentelė 2.8.1). Nė viena iš nustatytų A1 ir A4 kernų Mn koncentracijų neviršija 1500 mg/kg Mn RV pagal LT HN 60:2015 (lentelė 2.8.2). A1 ir A4 kernuose nustatytos Mn koncentracijos turi mažėjimo tendenciją gilėjimo kryptimi – 3.1.1.3 pav.

Visos A2 kerno Mn koncentracijos, išskyrus nuo 190 cm iki 200 cm atkarpoje nustatytas Mn koncentracijas, viršija 1500 mg/kg Mn RV pagal HN 60:2015 (3.1.1.3 pav., lentelė 2.8.2). A2 kerno Mn koncentracijų vertės nuo 0 cm iki 175 cm atkarpoje yra netolygiai išsibarsčiusios, dažni dideli koncentracijų verčių pokyčiai. Vidutinė nuo 0 cm iki 175 cm A2 kerno atkarpoje nustatyta Mn koncentracija – (3877 ± 925) mg/kg; mažiausia nustatyta Mn koncentracija – nuo 125 cm iki 130 cm atkarpoje, 1896 mg/kg; didžiausia – nuo 50 cm iki 55 cm atkarpoje, 5682 mg/kg. Nuo 175 cm iki 200 cm gylio A2 kerne stebimas staigus Mn koncentracijos dugno nuosėdose sumažėjimas, atitinkamai nuo 5669 mg/kg – 3,8 karto viršijamos Mn RV pagal HN 60:2015 (lentelė 2.8.2), iki 697 mg/kg – koncentracijos artimos tikėtinai foninei Mn koncentracijai (lentelė 2.8.1).

A3 kerno Mn koncentracijų kitimo dėsningumai nuo 0 cm iki 200 cm gylyje yra panašūs į A2 kerno (3.1.1.3 pav.). A3 kerno nuo 0 cm iki 35 cm atkarpoje nustatytos Mn koncentracijos viršija 1500 mg/kg Mn RV pagal HN 60:2015 nuo 1,6 iki 2,4 karto (lentelė 2.8.2). Nuo 35 cm iki 50 cm gylio stebimas Mn koncentracijų sumažėjimas iki artimos foninei koncentracijos – 806 mg/kg (3.1.1.3 pav.). A3 kerno nuo 50 cm iki 420 cm atkarpos Mn koncentracijos svyravo aplink tikėtiną foninę Mn koncentraciją – 636 mg/kg (lentelė 2.8.1; 3.1.1.3 pav.), atkarpoje pastebėti du Mn koncentracijų padidėjimai. Pirmasis – 100 cm gylyje iki 4297 mg/kg; antrasis – 260 cm gylyje iki 2590 mg/kg. A3 kerno nuo 420 cm iki 600 cm gylyje stebimas Mn koncentracijų padidėjimas – vidutinė atkarpos Mn koncentracija (1764 ± 365) mg/kg. Nuo 420 cm iki 600 cm gylyje stebimi Mn koncentracijos pokyčiai yra panašūs į Fe koncentracijos pokyčius atitinkamame A3 kerno gylyje – 3.1.1.2 pav. ir 3.1.1.3 pav. Nuo 606 cm iki 803 cm A3 kerno atkarpoje Mn koncentracijos yra netolygiai išsibarsčiusios, dažni dideli koncentracijų verčių pokyčiai, vertės kinta nuo apytiksliai atitinkančių tikėtiną Mn fonines koncentracijas – 636 mg/kg (lentelė 2.8.1) – iki 3000 mg/kg.

Stroncis yra litogeninės kilmės elementas, atsirandantis dėl uolienų ir dirvožemio erozijos ir į ežerą patenkantis su gamtine prietaka. Sr nustatyta visuose tirtuose Avinėlio ežero mėginiuose. Gautos Sr koncentracijų vertės pateikiamos grafike 3.1.1.4 pav.



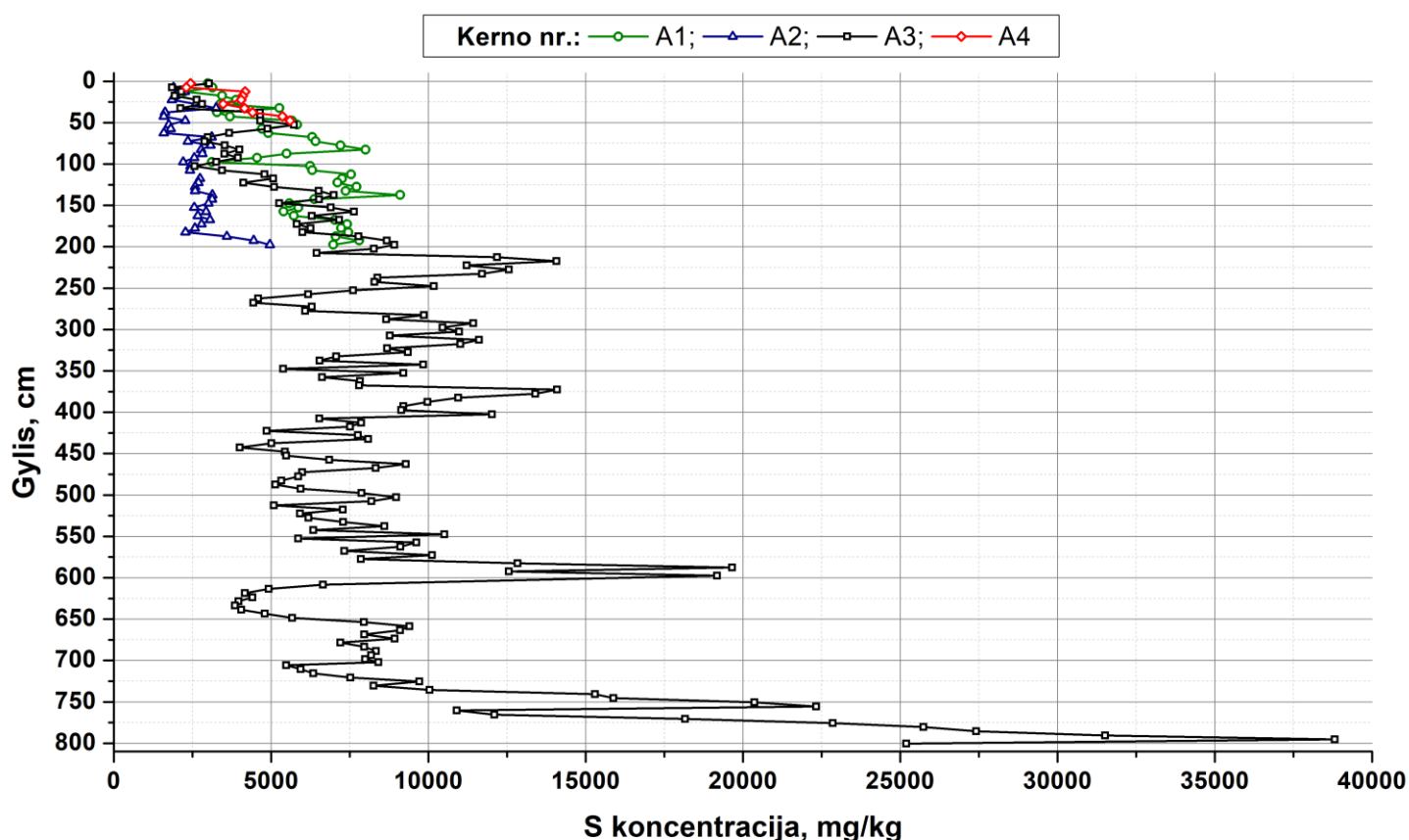
3.1.1.4 pav. Sr koncentracija Avinėlio ežero A1-A4 kernuose. Žalia, mėlyna, juoda ir raudona kreivės atitinkamai A1, A2, A3 ir A4 kernų Sr koncentracijų vertės, ruda vertikali linija – 98,1 mg/kg foninė Sr koncentracija mišrioje dugno nuosėdose remiantis (Kadūnas, Radzevičius, 2003).

Remiantis koncentracijų grafiku, A1 ir A4 kernų (atitinkamai surinktų nuotėkio ir prietakos pusėje – 2.3.1 pav.) nuo 0 cm iki 50 cm atkarpose Sr koncentracijų kitimo dėsningumai yra panašūs (3.1.1.4 pav.). Vidutinė A1 kerno Sr koncentracija nuo 0 cm iki 50 cm atkarpoje yra (161 ± 17) mg/kg, vidutinė A4 kerno Sr koncentracija atitinkamoje atkarpoje – (148 ± 14) mg/kg. A1 kerno nuo 0 cm iki 90 cm atkarpoje nustatytos Sr koncentracijos ir visos A4 kerno koncentracijos yra didesnės nei tikėtinos 98,1 mg/kg foninės Sr koncentracijos mišrioje dugno nuosėdose (lentelė 2.8.1). A1 kerno nuo 90 cm iki 200 cm atkarpoje Sr koncentracijos apytiksliai atitinka tikėtiną foninę Sr koncentraciją mišrioje dugno nuosėdose (lentelė 2.8.1), ties 155 cm A1 kerno gyliu stebimas Sr koncentracijos padidėjimas iki 160 mg/kg – 3.1.1.4 pav.

A2 kerno mėginiuose nustatytos Sr koncentracijos turi netolydus didėjimo tendenciją didėjant kerno gyliui (3.1.1.4 pav.). Vidutinė nustatyta Sr koncentracija nuo 0 cm iki 150 cm atkarpoje – (105 ± 7) mg/kg – yra nedaug didesnė nei tikėtina 98,1 mg/kg foninė Sr koncentracija mišrioje dugno nuosėdose (lentelė 2.8.1). A2 kerno nuo 150 cm iki 200 cm atkarpoje Sr koncentracijos didėja nuo 107 mg/kg nuo 150 cm iki 155 cm atkarpoje, iki 135 mg/kg nuo 195 cm iki 200 cm atkarpoje.

A3 kerno paviršiaus mėginiuose (nuo 0 cm iki 10 cm gylyje) Sr koncentracijos yra didesnės nei tikėtina 98,1 mg/kg foninė Sr koncentracija mišrioje dugno nuosėdose (lentelė 2.8.1); nustatytos Sr koncentracijos nuo 119 mg/kg iki 142 mg/kg. A3 kerno nuo 10 cm iki 90 cm atkarpos Sr koncentracijos apytiksliai atitinka tikėtiną 98,1 mg/kg foninę Sr koncentraciją mišrioje dugno nuosėdose (3.1.1.4 pav., lentelė 2.8.1). A3 kerno nuo 90 cm iki 300 cm atkarpoje stebima Sr koncentracijos didėjimo tendencija didėjant kerno gyliui – nuo apytiksliai atitinkančios 98,1 mg/kg foninę Sr koncentraciją 90 cm gylyje, iki 230 mg/kg 300 cm gylyje. A3 kerno atkarpoje nuo 300 cm iki 350 cm Sr koncentracija sumažėja iki 160 mg/kg. Nuo 350 cm iki 550 cm gylio intervale Sr koncentracija neturi aiškios kitimo tendencijos (3.1.1.4 pav.), Sr koncentracijų vertės kinta nuo 131 mg/kg iki 184 mg/kg. A3 kerno nuo 550 cm iki 600 cm atkarpoje yra perėjimas nuo gausių organikos durpingų dugno nuosėdų į mineralinį pagrindą; stebima Sr koncentracijos didėjimo tendencija didėjant kerno gyliui nuo 166 mg/kg 550 cm gylyje iki 268 mg/kg 600 cm gylyje (3.1.1.4 pav.). Nuo 606 cm iki 803 cm gylyje vidutinės Sr koncentracijos (246 ± 33) mg/kg, nuo 750 cm iki 803 cm atkarpoje yra Sr koncentracijos sumažėjimų iki 165 mg/kg – 3.1.1.4 pav.

Sieros aptikta 248 iš 250 tirtų Avinėlio ežero mėginių. Gautos S koncentracijos pateikiamos grafike 3.1.1.5 pav. Remiantis 3.1.1.5 pav. grafiku visi Avinėlio ežero kernai turi S koncentracijos



3.1.1.5 pav. S koncentracija Avinėlio ežero A1-A4 kernuose. Žalia, mėlyna, juoda ir raudona kreivės atitinkamai A1, A2, A3 ir A4 kernų koncentracijų vertės.

didėjimo tendenciją didėjant kerno gyliui nuo 0 cm iki 200 cm; A2 kerno S koncentracijos didėjimo tendencija yra mažiau matoma lyginant su kitais tirtais Avinėlio ežero kernais.

A1 kerno nuo 0 cm iki 50 cm atkarpoje ir A4 kerne nustatytų S koncentracijų vidurkiai atitinkamai yra (3696 ± 980) mg/kg ir (4008 ± 1013) mg/kg. A1 kerno S koncentracijos nuo 0 cm iki 50 cm atkarpoje didėja nuo 2990 mg/kg iki 5659 mg/kg; A4 atitinkamos atkarpos S koncentracijos pokytis yra nuo 2438 mg/kg iki 5604 mg/kg. A1 ir A4 kernuose nustatytos S koncentracijos ir nustatytų koncentracijų kitimo tendencijos yra panašios – 3.1.1.5 pav. Vidutinė A1 kerno S koncentracija nuo 50 cm iki 200 cm atkarpoje yra (6500 ± 1214) mg/kg.

A2 kerno S koncentracijos kitimo tendencijos yra panašios į A2 kerno Sr koncentracijos kitimo tendencijas – 3.1.1.4 pav. ir 3.1.1.5 pav. S koncentracija A2 kerno atkarpose nuo 0 cm iki 5 cm ir nuo 110 cm iki 115 cm nepasiekė naudojamo RFS prietaiso aptikimo ribos ($< LOD$). Vidutinė nustatyta visų A2 kerno mėginių S koncentracija (2627 ± 697) mg/kg; mažiausia nustatyta S koncentracija – nuo 40 cm iki 45 cm atkarpoje, 1584 mg/kg; didžiausia – nuo 195 cm iki 200 cm atkarpoje, 4958 mg/kg.

A3 kerno S koncentracijos nuo 0 cm iki 200 cm atkarpoje turi didėjimo tendenciją – nuo 3021 mg/kg iki 8912 mg/kg. A3 kerno nuo 200 cm iki 550 cm gylio atkarpoje S koncentracijos ne turi aiškos kitimo tendencijos; vidutinė kerno gylio intervalo S koncentracija – (8223 ± 2439) mg/kg; mažiausia nustatyta S koncentracija – nuo 440 cm iki 445 cm kerno atkarpoje, 4003 mg/kg; didžiausia – nuo 370 cm iki 375 cm kerno atkarpoje, 14 087 mg/kg (3.1.1.5 pav.). Ties gausių organinių medžiagų, durpingų dugno nuosėdų perėjimu į mineralinį pagrindą (nuo 575 cm iki 600 cm atkarpoje) stebimas S koncentracijos padidėjimas nuo 7850 mg/kg iki 19 174 mg/kg (3.1.1.5 pav.). Po perėjimo į mineralinį pagrindą S koncentracija sumažėja iki 3846 mg/kg ties 630 cm A3 kerno gyliu; nuo 630 cm gylio S koncentracijos turi netolydžią didėjimo tendenciją (3.1.1.5 pav.), didžiausia nustatyta A3 kerno S koncentracija – nuo 793 cm iki 798 cm atkarpoje, 38 810 mg/kg.

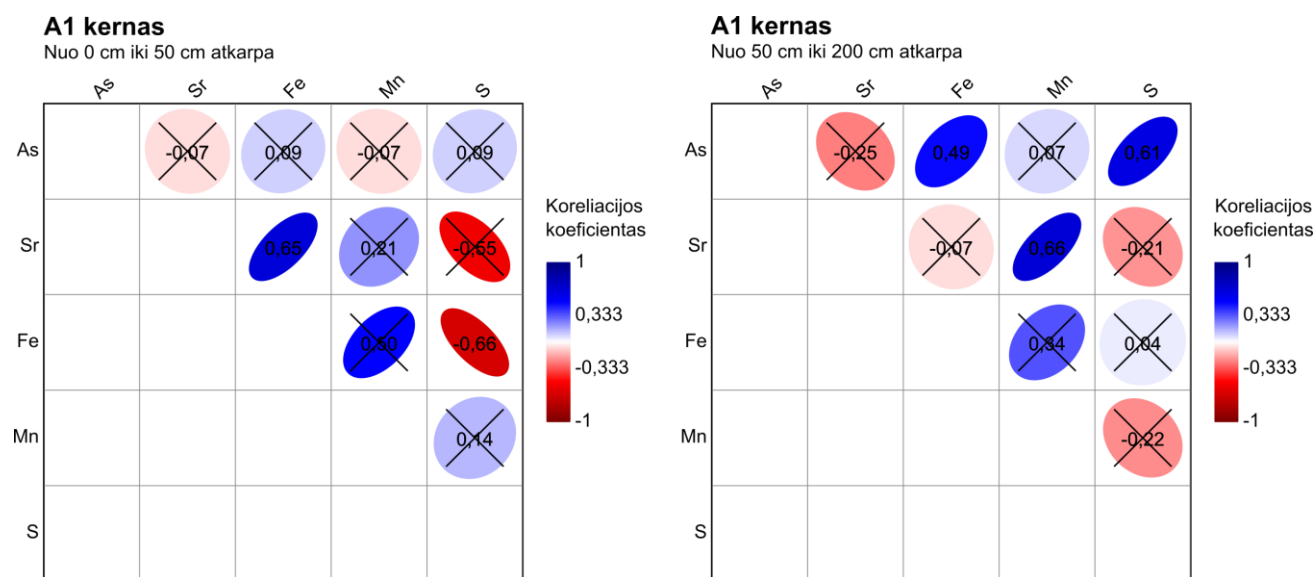
3.1.2. Avinėlio ežeras: statistinis kernų palyginimas ir elementų koreliacijos

Siekiant įvertinti Avinėlio ežero dugno nuosėdose nustatytų cheminių elementų koncentracijų sąsajas atlikta kernų atkarpų koreliacinė analizė taikant Spearmano ranginį koreliacijos koeficientą. Sudarytos kernuose nustatytų cheminių elementų koreliacijos matricos atskiroms kernų atkarpoms – A1, A2 ir A3 kernų nuo 0 cm iki 50 cm atkarpoms bei A4 kernui; A1, A2 ir A3 kernų nuo 50 cm iki 200 cm atkarpoms; A1 kerno nuo 200 cm iki 450 cm, nuo 450 cm iki 600 cm ir nuo 606 cm iki 803 cm atkarpoms. Statistiškai nereikšmingos koreliacijos ($p > 0,05$) tarp nustatytų elementų koncentracijų nebus detalios aprašomos, tačiau bus pateikiamos koreliacijų matricose. Spearmano ranginio koreliacijos koeficiento, toliau koreliacijos koeficiento arba r_s , reikšmės interpretuojamos remiantis (Schober ir kt., 2018) pateikiamais verčių intervalais (lentelė 3.1.2.1).

Lentelė 3.1.2.1 Spearmano ranginio koreliacijos koeficiento vertės interpretavimas (Schober ir kt., 2018).

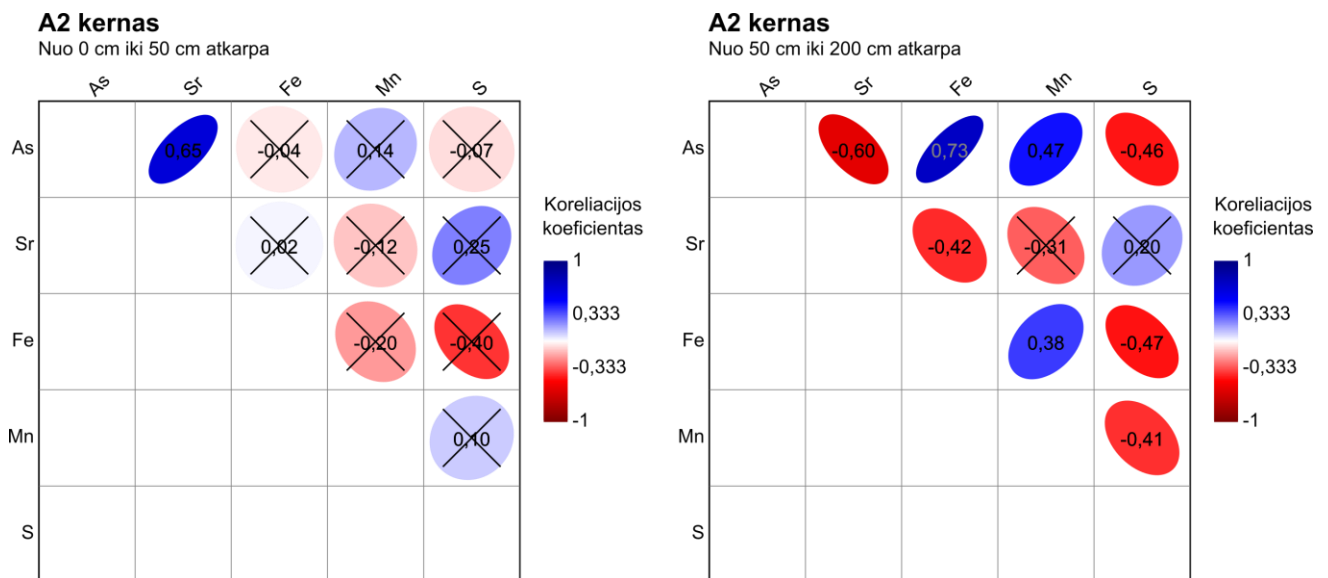
Spearmano koreliacijos koeficiento vertė	Koreliacijos stiprumas
$0,0 < r_s < 0,1$	nereikšminga koreliacija
$0,1 \leq r_s < 0,4$	silpna koreliacija
$0,4 \leq r_s < 0,7$	vidutinė koreliacija
$0,7 \leq r_s < 0,9$	stipri koreliacija
$0,9 \leq r_s < 1,0$	labai stipri koreliacija

A1 kerno nuo 0 cm iki 50 cm ir nuo 50 cm iki 200 cm atkarpų cheminių elementų koncentracijos koreliacijos matricos pateikiamos 3.1.2.1 pav. Nuo 0 cm iki 50 cm A1 kerno gylio atkarpoje Fe kiekiai vidutiniškai teigiamai koreliuoja su nustatytais Sr koncentracijomis ($r_s = 0,65$) bei vidutiniškai neigiamai koreliuoja su S koncentracijomis ($r_s = -0,66$). Didesniame gylyje – nuo 50 cm iki 200 cm A1 kerno atkarpoje – As koncentracija vidutiniškai teigiamai koreliuoja su nustatytais Fe ir S koncentracijomis – r_s atitinkamai 0,49 ir 0,61; Mn koncentracijos vidutiniškai teigiamai koreliuoja su Sr koncentracijomis ($r_s = 0,66$).



3.1.2.1 pav. Avinėlio ežero A1 kerno nuo 0 cm iki 50 cm (kairėje) ir nuo 50 cm iki 200 cm (dešinėje) atkarpų cheminių elementų koncentracijų koreliacijos matricos. Pateikiami Spearmano ranginės koreliacijos koeficientai (r_s), statistškai nereikšmingos ($p > 0,05$) koreliacijos matricose išbrauktos.

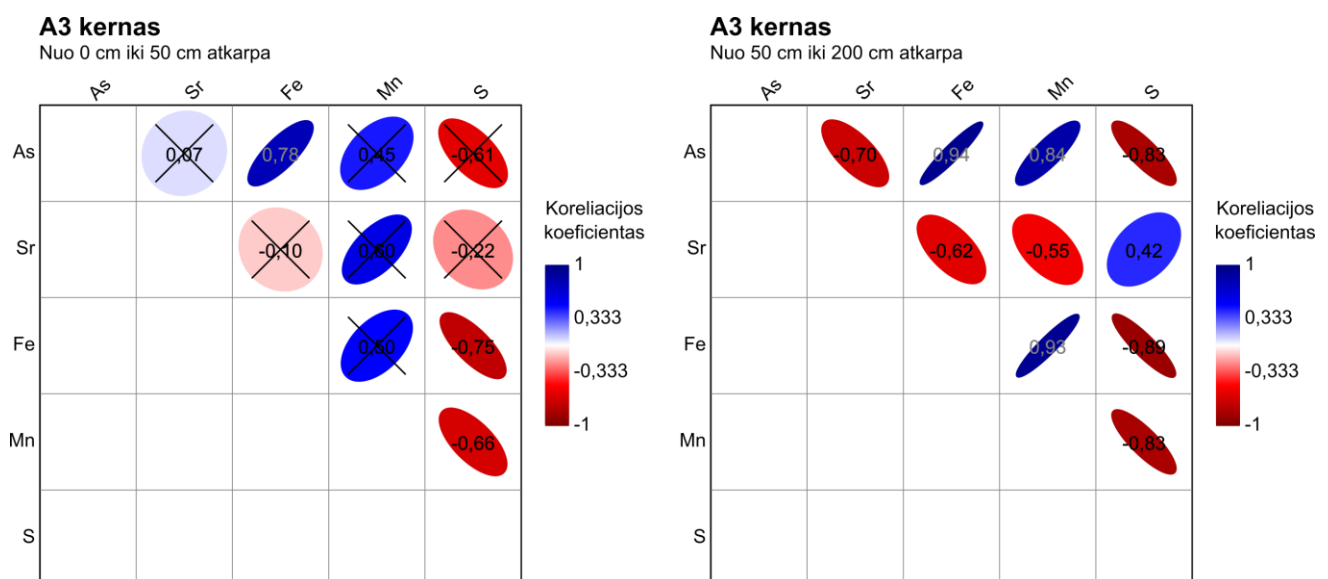
A2 kerno nuo 0 cm iki 50 cm ir nuo 50 cm iki 200 cm atkarpų cheminių elementų koncentracijų koreliacijos matricos pateikiamos 3.1.2.2 pav. Paviršiniame nuo 0 cm iki 50 cm A2 kerno sluoksnyje As koncentracijos vidutiniškai teigiamai ($r_s = 0,65$) koreliuoja su Sr koncentracijomis. Nuo 50 cm iki 200 cm A2 kerno atkarpoje As vidutiniškai neigiamai koreliuoja su Sr ir S koncentracijomis, r_s atitinkamai $-0,60$ ir $-0,46$, bei stipriai teigiamai ir vidutiniškai teigiamai su Fe ir Mn koncentracijomis, r_s atitinkamai $0,73$ ir $0,47$. Sr koncentracijos nuo 50 cm iki 200 cm atkarpoje vidutiniškai neigiamai koreliuoja su Fe koncentracijomis ($r_s = -0,42$); Fe silpnai teigiamai koreliuoja



3.1.2.2 pav. Avinėlio ežero A2 kerno nuo 0 cm iki 50 cm (kairėje) ir nuo 50 cm iki 200 cm (dešinėje) atkarpų cheminių elementų koncentracijų koreliacijos matricos. Pateikiami Spearmano ranginės koreliacijos koeficientai (r_s), statistškai nereikšmingos ($p > 0,05$) koreliacijos matricose išbrauktos.

su Mn koncentracijomis ($r_s = 0,38$); S vidutiniškai neigiamai koreliuoja su Fe ir Mn koncentracijomis, r_s atitinkamai $-0,47$ ir $-0,41$.

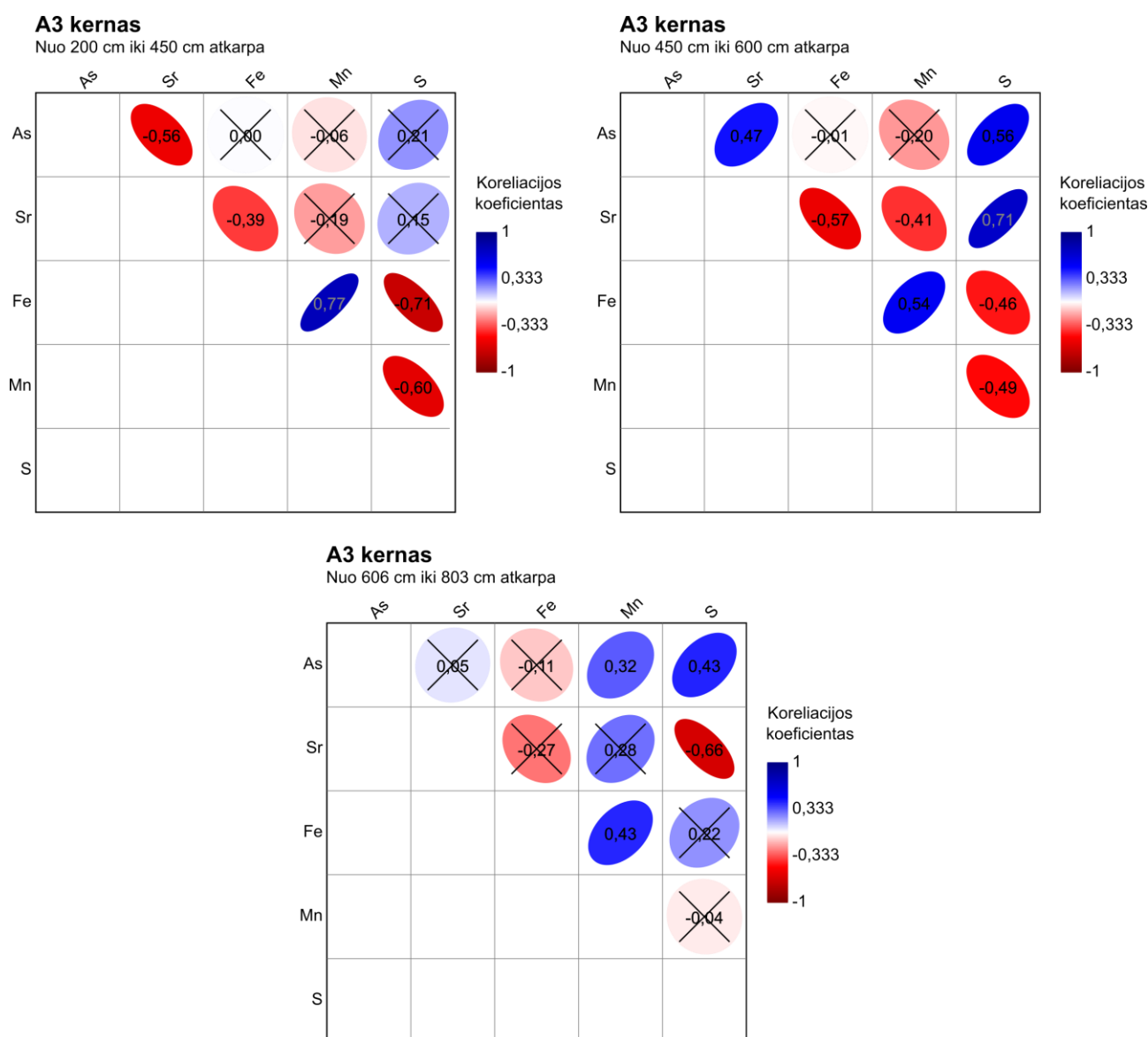
A3 kerno nuo 0 cm iki 50 cm ir nuo 50 cm iki 200 cm atkarpų cheminių elementų koncentracijų koreliacijos matricos pateikiamos 3.1.2.3 pav. A3 kerno nuo 0 cm iki 50 cm atkarpoje As koncentracijos stipriai teigiamai koreliuoja su Fe koncentracijomis ($r_s = 0,78$); S koncentracijos stipriai neigiamai ir vidutiniškai neigiamai koreliuoja su Fe ir Mn koncentracijomis, r_s atitinkamai $-0,75$ ir $-0,66$. A3 kerno nuo 50 cm iki 200 cm atkarpoje As koncentracijos labai stipriai teigiamai ir stipriai teigiamai koreliuoja su Fe ir Mn koncentracijomis, r_s atitinkamai $0,94$ ir $0,84$, bei stipriai neigiamai koreliuoja su Sr ir S koncentracijomis, r_s atitinkamai $-0,70$ ir $-0,83$. Sr koncentracijos



3.1.2.3 pav. Avinėlio ežero A3 kerno nuo 0 cm iki 50 cm (kairėje) ir nuo 50 cm iki 200 cm (dešinėje) atkarpų cheminių elementų koncentracijų koreliacijos matricos. Pateikiami Spearmano ranginės koreliacijos koeficientai (r_s), statistškai nereikšmingos ($p > 0,05$) koreliacijos matricose išbrauktos.

vidutiniškai teigiamai koreliuoja su Mn koncentracijomis ($r_s = 0,42$) ir vidutiniškai neigiamai koreliuoja su Fe ir Mn koncentracijomis, r_s atitinkamai $-0,62$ ir $-0,55$. Fe koncentracijos labai stipriai teigiamai koreliuoja su Mn koncentracijomis ($r_s = 0,93$). S koncentracijos stipriai neigiamai koreliuoja su Fe ir Mn koncentracijomis, r_s atitinkamai $-0,89$ ir $-0,83$.

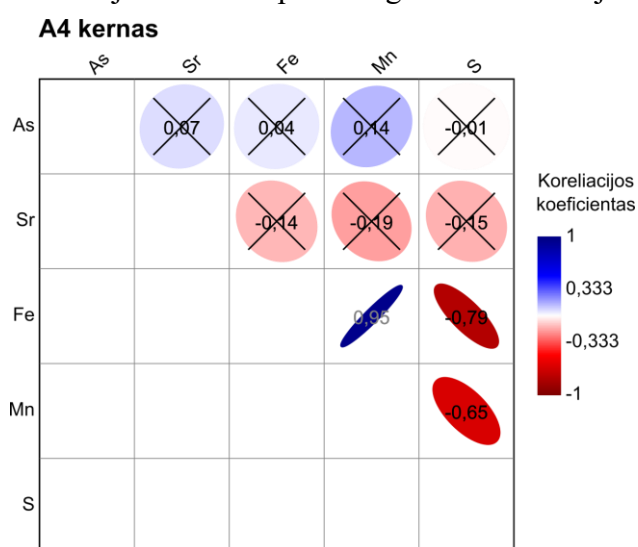
Giliausių A3 kerno sluoksnių – nuo 200 cm iki 450 cm, nuo 450 cm iki 600 cm ir nuo 606 cm iki 803 cm atkarpų koreliacijos matricos pateikiamos 3.1.2.4 pav. A3 kerno nuo 200 cm iki 450 cm atkarpoje As koncentracijos vidutiniškai neigiamai koreliuoja su Sr koncentracijomis ($r_s = -0,56$); Fe koncentracijos stipriai teigiamai koreliuoja su Mn koncentracijomis ($r_s = 0,77$) ir silpnai neigiamai koreliuoja su Sr koncentracija ($r_s = -0,39$). S stipriai neigiamai ir vidutiniškai neigiamai koreliuoja su Fe ir Mn koncentracijomis, r_s atitinkamai $-0,71$ ir $-0,60$. A3 kerno nuo 450 cm iki 600 cm atkarpoje As koncentracijos vidutiniškai teigiamai koreliuoja su Sr ir S koncentracijomis,



3.1.2.4 pav. Avinėlio ežero A3 kerno nuo 200 cm iki 450 cm (viršuje kairėje), nuo 450 cm iki 600 cm (viršuje dešinėje) ir nuo 606 cm iki 803 cm (apačioje centre) atkarpų cheminių elementų koncentracijų koreliacijos matricos. Pateikiami Spearmano ranginės koreliacijos koeficientai (r_s), statistškai nereikšmingos ($p > 0,05$) koreliacijos matricose išbrauktos.

r_s atitinkamai 0,47 ir 0,56. Sr koncentracijos vidutiniškai neigiamai koreliuoja su Fe ir Mn koncentracijomis, r_s atitinkamai $-0,57$ ir $-0,41$, bei stipriai teigiamai koreliuoja su S koncentracijomis ($r_s = 0,71$). Fe koncentracijos vidutiniškai teigiamai koreliuoja su Mn koncentracijomis ($r_s = 0,54$); S koncentracijos vidutiniškai neigiamai koreliuoja su Fe ir Mn koncentracijomis, r_s atitinkamai $-0,46$ ir $-0,49$. A3 kerno giliausiame sluoksnyje – nuo 606 cm iki 803 cm atkarpoje, As koncentracijos vidutiniškai stipriai koreliuoja su Mn ir S koncentracijomis, r_s atitinkamai 0,32 ir 0,43; S koncentracijos vidutiniškai neigiamai koreliuoja su Sr koncentracijomis ($r_s = -0,66$); Fe koncentracijos vidutiniškai teigiamai koreliuoja su Mn koncentracijomis ($r_s = -0,66$).

A4 kerno cheminių elementų koncentracijų koreliacijos matrica pateikiama 3.1.2.5 pav. A4 kerne nustatytos Fe koncentracijos labai stipriai teigiamai koreliuoja su Mn koncentracijomis

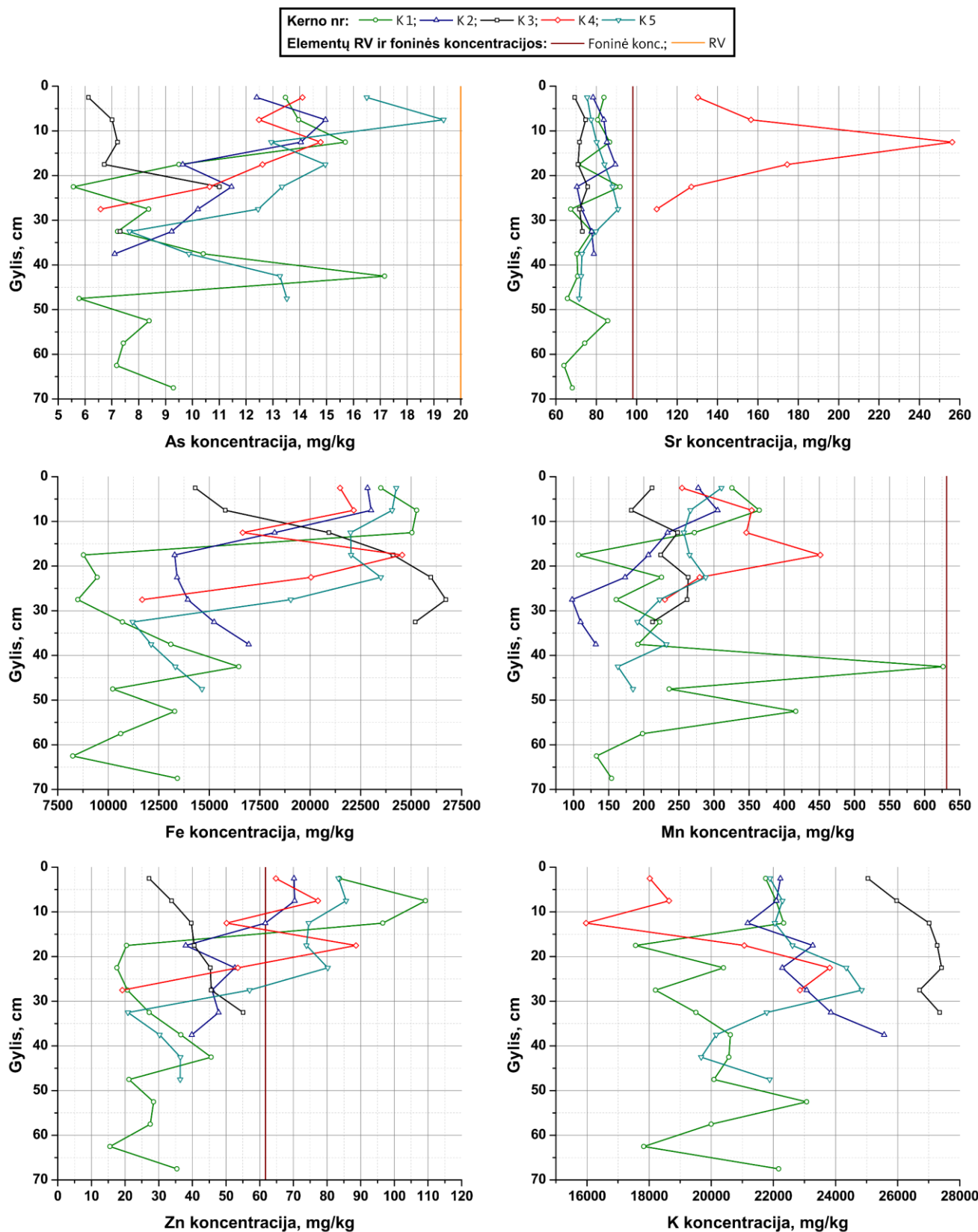


3.1.2.5 pav. Avinėlio ežero A4 kerno cheminių elementų koncentracijų koreliacijos matrica. Pateikiami Spearmano ranginės koreliacijos koeficientai (r_s), statistiškai nereikšmingos ($p > 0,05$) koreliacijos matricoje išbrauktos.

($r_s = 0,95$). S koncentracijos stipriai neigiamai ir vidutiniškai neigiamai koreliuoja su Fe ir S koncentracijomis, r_s atitinkamai $-0,79$ ir $-0,65$.

3.1.3. Kalesninkų tvenkinys: tyrimo rezultatai

Kalesninkų tvenkinyje nustatytų SM koncentracijos pateikiamos 3.1.3.1 pav. Iš tyrimui atrinktų cheminių elementų turinčių nustatytas RV pagal Lietuvos higienos normą HN 60:2015 – As, Mn ir



3.1.3.1 pav. As, Sr, Fe, Mn, Zn ir K koncentracijų grafikai. Žalia, mėlyna, juoda, raudona ir šviesiai mėlyna kreivės – atitinkamai K1, K2, K3, K4 ir K5 kernuose nustatytos elementų koncentracijos. Oranžinė ir ruda vertikalios linijos – atitinkamai cheminių elementų RV pagal HN 60:2015 ir foninės koncentracijos remiantis (Kadūnas, Radzevičius, 2003).

Zn nė viename iš tirtų Kalesninkų tvenkinio mėginių neviršija nustatytų atitinkamai 20 mg/kg, 1500 mg/kg ir 300 mg/kg ribinių verčių (lentelė 2.8.2).

Arseno nustatyta 44 iš 45 Kalesninkų tvenkinio mėginių. Didžiausios As koncentracijos nustatytos K5 kerne (3.1.3.1 pav.), vidutinė nustatyta K5 kerno koncentracija – $(13,4 \pm 3,1)$ mg/kg; mažiausia K5 kerno As koncentracija – nuo 30 cm iki 35 cm gylio atkarpoje 7,7 mg/kg, didžiausia – nuo 5 cm iki 10 cm atkarpoje 19,4 mg/kg. K4 ir K2 kernuose nustatytos As koncentracijos turi mažėjimo tendenciją gilėjimo kryptimi (3.1.3.1 pav.); kernų koncentracijų vidurkiai atitinkamai $(11,9 \pm 2,7)$ mg/kg ir $(11,1 \pm 2,4)$ mg/kg. Mažiausios K4 ir K2 kernų As koncentracijos nustatytos atitinkamai nuo 25 cm iki 30 cm ir nuo 35 cm iki 40 cm atkarpose – 6,6 mg/kg ir 7,1 mg/kg; didžiausios – atitinkamai nuo 10 cm iki 15 cm ir nuo 5 cm iki 10 cm atkarpose – 14,8 mg/kg ir 15,0 mg/kg. K3 kerno mėginiuose nustatytos vidutiniškai mažiausios As koncentracijos – $(7,6 \pm 1,6)$ mg/kg (3.1.3.1 pav.); mažiausia nustatyta K3 kerno koncentracija – kerno paviršiniame sluoksnyje, nuo 0 cm iki 5 cm atkarpoje – 6,1 mg/kg; didžiausia – nuo 20 cm iki 25 cm atkarpoje – 11,0 mg/kg. K3 kerno nuo 25 cm iki 30 cm atkarpoje As koncentracija nesiekė naudojamo RFS prietaiso aptikimo ribos ($< LOD$). K1 kerno nuo 0 cm iki 15 cm atkarpoje yra As koncentracijos didėjimo tendencija – As koncentracija kinta nuo 13,5 mg/kg iki 15,7 mg/kg. K1 kerno nuo 15 cm iki 25 cm atkarpoje As koncentracija sumažėja iki 5,6 mg/kg; dauguma As koncentracijų nuo 25 cm iki 70 cm gylio intervale yra < 10 mg/kg, išskyrus As koncentracijos padidėjimą iki 17,2 mg/kg 40 cm kerno gylyje.

Stroncio nustatyta visuose tirtuose Kalesninkų tvenkinio mėginiuose. Kernų K1, K2, K3 ir K5 Sr koncentracijos yra panašios ir neturi aiškių kitimo tendencijų (3.1.3.1 pav.). Kernuose K1, K2, K3 ir K5 nustatytų Sr koncentracijų vidurkiai atitinkamai yra (76 ± 8) mg/kg, (80 ± 6) mg/kg, (72 ± 2) mg/kg ir (79 ± 6) mg/kg; atitinkamų kernų nustatytos koncentracijos ir gauti vidurkiai yra mažesni nei tikėtina 98,1 mg/kg foninė Sr koncentracija mišrioje dugno nuosėdose (lentelė 2.8.1). K4 kerno mėginiuose nustatytos Sr koncentracijos turi didėjimo tendenciją kerno gilėjimo kryptimi nuo paviršiaus iki 15 cm gylio, koncentracijos atkarpoje kito nuo 130 mg/kg iki 256 mg/kg. Nuo 15 cm iki 30 cm K4 kerno atkarpoje Sr koncentracija turi mažėjimo tendenciją, 30 cm gylyje nustatyta 110 mg/kg Sr koncentracija. K4 kerno mėginiuose nustatytos Sr koncentracijos yra didesnės nei tikėtina 98,1 mg/kg foninė Sr koncentracija mišrioje dugno nuosėdose (lentelė 2.8.1).

Geležies nustatyta visuose tirtuose Kalesninkų tvenkinio mėginiuose. K1 kerno vidutinė Fe koncentracija paviršiniame (nuo 0 cm iki 15 cm) sluoksnyje yra didesnė lyginant su vidutine nuo 15 cm iki 70 cm sluoksnio koncentracija (3.1.3.1 pav.) – atkarpų vidurkiai atitinkamai $(24\,605 \pm 787)$ mg/kg ir $(11\,165 \pm 2471)$ mg/kg. K2 kerno Fe koncentracijų kitimo tendencijos yra panašios į K1 kerno – 3.1.3.1 pav. K2 kerno nuo 0 cm iki 10 cm atkarpoje nustatyta vidutinė Fe

koncentracija – $(22\,932 \pm 90)$ mg/kg; nuo 10 cm iki 40 cm K2 kerno atkarpoje yra Fe koncentracijos didėjimo tendencija gilėjimo kryptimi, tačiau vidutinė Fe koncentracija – $(15\,182 \pm 1859)$ mg/kg – yra mažesnė lyginant su paviršiniu kerno sluoksniu. K3 kerno Fe koncentracijos tolydžiai didėja gilėjimo kryptimi nuo 0 cm iki 30 cm atkarpoje (3.1.3.1 pav.), Fe koncentracijos kinta nuo $14\,314$ mg/kg iki $26\,722$ mg/kg atitinkamai nuo kerno paviršiaus iki 30 cm gylio; nuo 30 cm iki 35 cm K3 kerno atkarpoje yra nedidelis Fe koncentracijos sumažėjimas iki $25\,205$ mg/kg. K4 kerne nustatytos Fe koncentracijų vertės neturi matomos kitimo tendencijos ir yra išsibarsčiusios nuo $11\,682$ mg/kg iki $24\,555$ mg/kg intervale – 3.1.3.1 pav. K5 kerno Fe koncentracijų kitimo tendencijos yra panašios į K1 ir K2 kernų – paviršiniame sluoksnyje, nuo 0 cm iki 25 cm atkarpoje, nustatyta vidutiniškai didesnė Fe koncentracija lyginant su gilesniu – nuo 25 cm iki 50 cm sluoksniu; atitinkamų atkarpų koncentracijų vidurkiai $(23\,169 \pm 976)$ mg/kg ir $(14\,068 \pm 2738)$ mg/kg.

Mangano nustatyta visuose tirtuose Kalesninkų tvenkinio mėginiuose. Vidutinės kernų K1, K2, K3, K4 ir K5 Mn koncentracijos atitinkamai (260 ± 133) mg/kg, (192 ± 72) mg/kg, (229 ± 28) mg/kg, (319 ± 74) mg/kg ir (238 ± 45) mg/kg. Apskaičiuotos vidutinės tirtų kernų koncentracijos yra mažesnės nei tikėtina 636 mg/kg Mn foninė koncentracija mišrioje dugno nuosėdose (lentelė 2.8.1). K1, K2, K4 ir K5 kernų Mn koncentracijų kitimo tendencijos yra panašios į atitinkamų kernų Fe koncentracijos kitimo tendencijas – 3.1.3.1 pav. K1 kerno nuo 40 cm iki 45 cm ir nuo 50 cm iki 55 cm atkarpose yra Mn koncentracijos padidėjimų iki atitinkamai 626 mg/kg (koncentracijos artimos tikėtina foninei Mn koncentracijai) ir 417 mg/kg.

Cinko nustatyta visuose tirtuose Kalesninkų tvenkinio mėginiuose. Zn koncentracijų kitimo tendencijos atitinkamuose kernuose ir gylio atkarpose yra panašios į Fe ir Mn koncentracijų kitimo tendencijas – 3.1.3.1 pav. Vidutinės nustatytos Zn koncentracijos K1, K2, K3, K4 ir K5 kernuose atitinkamai yra $(41,8 \pm 30,0)$ mg/kg, $(53,3 \pm 12,0)$ mg/kg, $(41,0 \pm 8,3)$ mg/kg, $(58,9 \pm 22,1)$ mg/kg ir $(57,9 \pm 23,5)$ mg/kg. K1, K2, K4 ir K5 kernų paviršinių sluoksnių Zn koncentracijos atitiko arba viršija tikėtiną $61,7$ mg/kg Zn foninę koncentraciją mišrioje dugno nuosėdose, gilesnių kernų sluoksnių Zn koncentracijos mažesnės nei tikėtina foninė Zn koncentracija mišrioje dugno nuosėdose (3.1.3.1 pav., lentelė 2.8.1). Visos K3 kerno Zn koncentracijų vertės yra mažesnės nei tikėtina foninė Zn koncentracija, tačiau nustatytos Zn koncentracijos turi didėjimo tendenciją kerno gilėjimo kryptimi (3.1.3.1 pav.) ir artėjo prie tikėtinės foninės Zn koncentracijos.

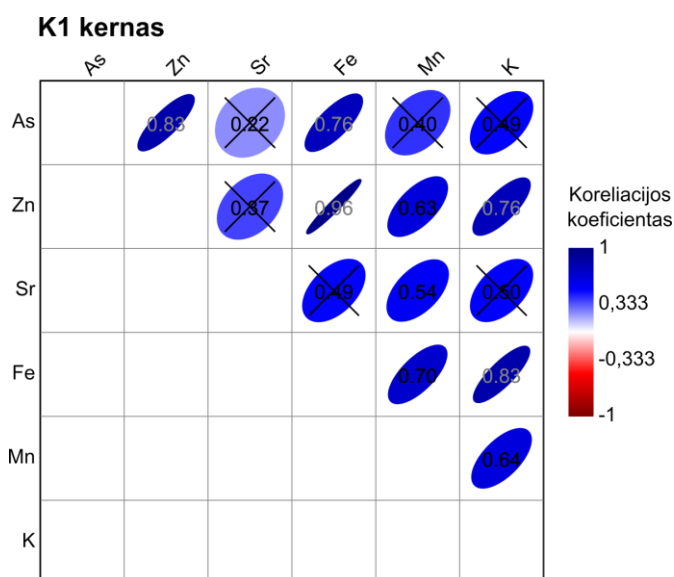
Kalio nustatyta visuose tirtuose Kalesninkų tvenkinio mėginiuose. Vidutinės nustatytos K koncentracijos K1, K2, K3, K4 ir K5 kernuose atitinkamai yra $(20\,442 \pm 1674)$ mg/kg, $(22\,944 \pm 1255)$ mg/kg, $(26\,682 \pm 815)$ mg/kg, $(20\,060 \pm 2763)$ mg/kg ir $(22\,155 \pm 1506)$ mg/kg. K2, K3 ir K4 kernų K koncentracijos turi didėjimo tendenciją kerno gylio didėjimo kryptimi; K3 kerno mėginiuose nustatytos didžiausios K koncentracijos iš visų tirtų Kalesninkų tvenkinio mėginių

– 3.1.3.1 pav. K1, K3 ir K5 kernų K koncentracijų kitimo dėsningumai yra panašūs į Fe ir Zn koncentracijų kitimo dėsningumus atitinkamuose kernuose.

3.1.4. Kalesninkų tvenkinys: statistinis kernų palyginimas ir elementų koreliacijos

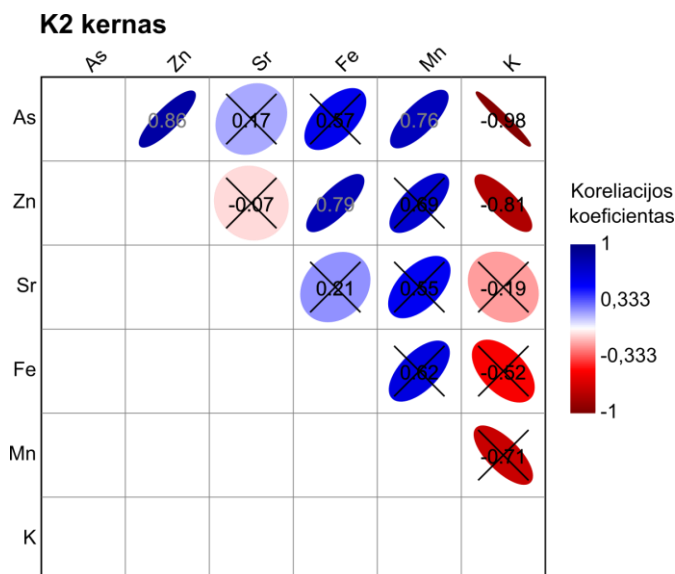
Siekiant įvertinti Kalesninkų tvenkinio dugno nuosėdose nustatytų cheminių elementų koncentracijų sąsajas atlikta koreliacinė analizė taikant Spearmano ranginį koreliacijos koeficientą. Kalesninkų tvenkinio kernai yra trumpesni nei Avinėlio ežere surinkti kernai, elementų koreliacinei analizei Kalesninkų tvenkinio kernai nedalinti į atkarpas, cheminių elementų koncentracijos koreliuotos per visą kernų gylį. Sudarytos kernuose nustatytų cheminių elementų koreliacijos matricos. Statistiškai nereikšmingos koreliacijos ($p > 0,05$) tarp cheminių elementų koncentracijų nebus detalai aprašomos, tačiau bus pateikiamos koreliacijų matricose. Koreliacijos koeficiento reikšmės interpretuojamos remiantis lentele 3.1.2.1.

Kalesninkų tvenkinio K1 kerno cheminių elementų koreliacijos pateikiamos 3.1.4.1 pav. K1 kerne nustatytos As koncentracijos stipriai teigiamai koreliuoja su Zn ir Fe koncentracijomis, r_s atitinkamai 0,83 ir 0,76. Zn koncentracijos labai stipriai teigiamai koreliuoja su Fe koncentracijomis ($r_s = 0,96$), stipriai teigiamai ir vidutiniškai teigiamai koreliuoja su K ir Mn koncentracijomis, r_s atitinkamai 0,76 ir 0,63. Mn koncentracijos stipriai teigiamai ir vidutiniškai teigiamai koreliuoja su Fe ir Sr koncentracijomis, r_s atitinkamai 0,70 ir 0,54. K koncentracijos stipriai teigiamai ir vidutiniškai teigiamai koreliuoja su Fe ir Mn koncentracijomis, r_s atitinkamai 0,83 ir 0,64.



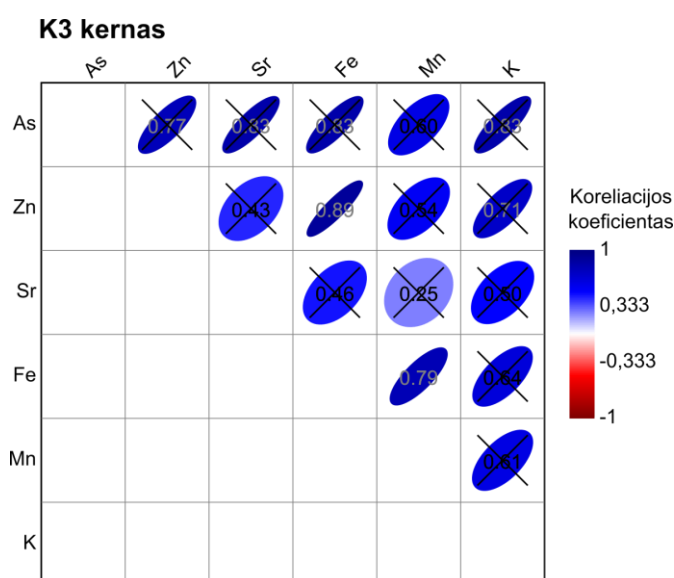
3.1.4.1 pav. Kalesninkų tvenkinio K1 kerno cheminių elementų koncentracijų koreliacijos matrica. Pateikiami Spearmano ranginės koreliacijos koeficientai (r_s), statistiškai nereikšmingos ($p > 0,05$) koreliacijos matricoje išbrauktos.

Kalesninkų tvenkinio K2 kerno cheminių elementų koreliacijos pateikiamos 3.1.4.2 pav. K2 kerne nustatytos As koncentracijos stipriai teigiamai koreliuoja su Zn ir Mn koncentracijomis, r_s atitinkamai 0,86 ir 0,76, bei labai stipriai neigiamai koreliuoja su K koncentracijomis ($r_s = -0,98$). Zn stipriai teigiamai koreliuoja su Fe koncentracijomis ($r_s = 0,79$) ir stipriai neigiamai koreliuoja su K koncentracijomis ($r_s = -0,81$).



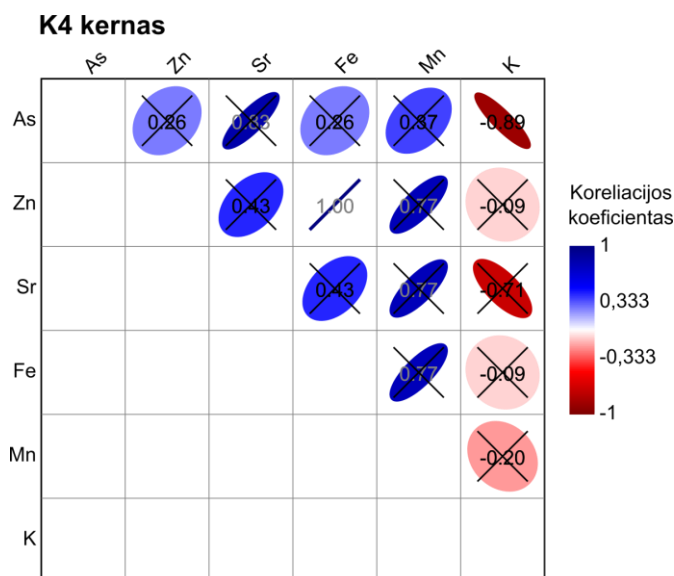
3.1.4.2 pav. Kalesninkų tvenkinio K2 kerno cheminių elementų koncentracijų koreliacijos matrica. Pateikiami Spearmano ranginės koreliacijos koeficientai (r_s), statistškai nereikšmingos ($p > 0,05$) koreliacijos matricoje išbrauktos.

Kalesninkų tvenkinio K3 kerno cheminių elementų koreliacijos pateikiamos 3.1.4.3 pav. K3 kerno mėginiuose nustatytos Fe koncentracijos stipriai teigiamai koreliuoja su Zn ir Mn koncentracijomis, r_s vertės atitinkamai 0,89 ir 0,79.



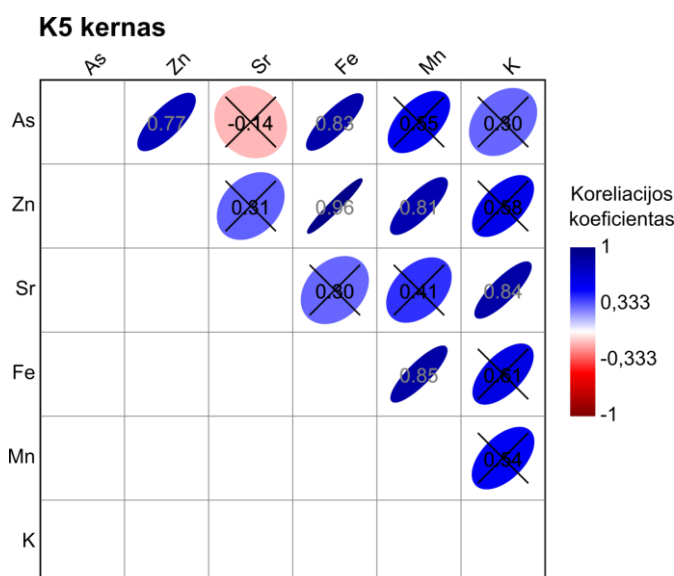
3.1.4.3 pav. Kalesninkų tvenkinio K3 kerno cheminių elementų koncentracijų koreliacijos matrica. Pateikiami Spearmano ranginės koreliacijos koeficientai (r_s), statistškai nereikšmingos ($p > 0,05$) koreliacijos matricoje išbrauktos.

Kalesninkų tvenkinio K4 kerno cheminių elementų koreliacijos pateikiamos 3.1.4.4 pav. K4 kerno mėginiuose nustatytos As koncentracijos stipriai neigiamai koreliuoja su K koncentracijomis ($r_s = -0,81$). Fe koncentracijos labai stipriai teigiamai koreliuoja su Zn koncentracijomis ($r_s = 1,00$).



3.1.4.4 pav. Kalesninkų tvenkinio K4 kerno cheminių elementų koncentracijų koreliacijos matrica. Pateikiami Spearmano ranginės koreliacijos koeficientai (r_s), statistiškai nereikšmingos ($p > 0,05$) koreliacijos matricoje išbrauktos.

Kalesninkų tvenkinio K5 kerno cheminių elementų koreliacijos pateikiamos 3.1.4.5 pav. K5 kerno mėginiuose nustatytos As koncentracijos stipriai teigiamai koreliuoja su Zn ir Fe koncentracijomis, r_s vertės atitinkamai 0,77 ir 0,83. Zn koncentracijos labai stipriai teigiamai koreliuoja su Fe koncentracijomis ($r_s = 0,96$) ir stipriai teigiamai koreliuoja su Mn koncentracijomis ($r_s = 0,81$). K koncentracijos stipriai teigiamai koreliuoja su Sr koncentracijomis ($r_s = 0,84$). Fe koncentracijos stipriai teigiamai koreliuoja su Mn koncentracijomis ($r_s = 0,85$).



3.1.4.5 pav. Kalesninkų tvenkinio K5 kerno cheminių elementų koncentracijų koreliacijos matrica. Pateikiami Spearmano ranginės koreliacijos koeficientai (r_s), statistiškai nereikšmingos ($p > 0,05$) koreliacijos matricoje išbrauktos.

3.2. Rezultatų aptarimas.

Tyrimo metu analizuotas dviejų skirtingos prigimties ir aplinkos sąlygų vandens telkinių dugno nuosėdų užterštumas sunkiaisiais metalais. Iš sąlyginai natūralaus gamtinės kilmės Avinėlio ežero surinkti 4 kernai, iš kurių gauta 250 atskirų dugno nuosėdų mėginių; iš antropogeninės kilmės Kalesninkų tvenkinio surinkti 5 kernai, iš kurių gauti 45 atskiri dugno nuosėdų mėginiai. Metalų koncentracijos mėginiuose nustatytos taikant RFS metodą. Mėginių tyrimo rezultatai rodo didesnę SM įvairovę Kalesninkų tvenkinio dugno nuosėdose lyginant su Avinėlio ežero dugno nuosėdomis. Kalesninkų tvenkinyje nustatyti As ir Zn; mažiau nei 90 % tirtų mėginių nustatyti Cr, Cu ir V; pavieniuose mėginiuose nustatyta Pb ir Ni. Avinėlio ežere nustatyti dideli kiekiai As; mažiau nei 90 % tirtų mėginių nustatyta Zn; pavieniuose mėginiuose nustatyti Cu ir V. Avinėlio ežere nustatytas ribines vertes viršijantis užterštumas As; Kalesninkų tvenkinyje, nepaisant didesnės SM įvairovės lyginant su Avinėlio ežeru, SM taršos nenustatyta – nė vienas iš tirtų cheminių elementų neviršija pagal higienos normas nustatytų ribinių verčių. Detaliai tolesnei analizei parinkti As, Fe, Mn, S ir Sr iš Avinėlio ežero mėginių ir As, Zn, Sr, Fe, Mn ir K iš Kalesninkų tvenkinio mėginių.

Atrenkant cheminius elementus tolesnei analizei atsižvelgta į RFS metodo apribojimus, atmesti elementai aptikti mažiau nei 90 % tirtų mėginių kiekviename nagrinėtame vandens telkinyje. Sunkieji metalai, As ir Zn, tolesnei analizei pasirinkti dėl galimo toksiškumo ir potencialių antropogeninių prietakos šaltinių į nagrinėjamus vandens telkinius (Alloway, 2013b), taip pat dėl šių cheminių elementų kiekio aplinkoje teisinio reguliavimo higienos normose. Fe, Mn ir S analizei parinkti dėl šių elementų vaidmens lemiant SM mobilumą limnosistemose – Fe ir Mn oksidai, oksihidroksidai, hidroksidai ar sulfidai yra SM sorbuojančios medžiagos vandens telkinių dugno nuosėdose, tačiau kintant ežerų aplinkos sąlygoms, dėl gamtinių ar antropogeninių priežasčių, Fe ir Mn oksidai, oksihidroksidai, hidroksidai ar sulfidai gali ištirpti ir atpalaiduoti kristalinėse struktūrose imobilizuotus ar ant mineralų paviršiaus sorbuotus SM atgal į vandeninę terpę (Bourg & Loch, 1995). Sr pasirinktas dėl tikėtinos litogeninės, gamtinės kilmės – Sr į vandens telkinių dugno nuosėdas įprastai patenka dėl gamtinės kilmės uolienų erozijos – todėl kitų analizei atrinktų cheminių elementų koncentracijų teigiama Spearmano koreliacija su Sr koncentracijomis gali rodyti potencialią nagrinėjamų elementų gamtinės kilmės prietaką į limnosistemą kartu su Sr (Koinig ir kt., 2003). K pagal pasirinktą SM apibrėžimą (toksiškumo kriterijų) nėra laikomas sunkiuoju metalu, tačiau yra didelio mobilumo cheminis elementas, galintis rodyti vandens telkiniui daromą antropogeninį poveikį per prietaką iš dirbamų laukų ar nuotekų valyklų (Skowron ir kt., 2018).

Avinėlio ežeras ir Kalesninkų tvenkinys yra ne tik savo kilme bei amžiumi, bet ir aplinkos sąlygomis skirtingi vandens telkiniai. Avinėlio ežeras yra distrofinis, labai stipriai pelkėjantis ežeras, turintis 6 m storio dugno nuosėdų sluoksnį centrinėje ežero dalyje. Dugno nuosėdose yra daug

organinių medžiagų, durpių ir nesuirusio augalinės kilmės detrito, bei gamtinių dujų sancaupų. Avinėlio ežerą maitina aplinkinės pelkės ir kritulių vanduo, ežeras turi nuotėkį pietų kryptimi į priešgaisrinį tvenkinį; priešgaisrinis tvenkinys nuotėkio neturi, tikėtina, kad vandens praradimą lemia vandens garavimo procesai, nuotėkis iš Avinėlio ežero yra lėtas. Remiantis Avinėlio ežero charakteristikomis ir supančia aplinka yra tikėtina, kad Avinėlio ežero aplinka yra stipriai redukuojanti ir rūgšti. Kalesninkų tvenkinio pagrindinis tvenkinio vandens prietakos šaltinis yra iš pietų atitekanti Dovinės upė, intensyvus nuotėkis vyksta šiaurės kryptimi į žuvininkystės ūkį. Kalesninkų tvenkinio dugno nuosėdų sluoksnis šiaurinėje tvenkinio dalyje yra netolydus dėl srovių ir yra tikėtina (atsižvelgiant dugno nuosėdų storį gautuose kermuose), kad neviršija 1 m gylis; plono dugno nuosėdų sluoksnio priežastis šiaurinėje Kalesninkų tvenkinio pusėje vykstantis intensyvus nuotėkis į vandens išleistuvus bei, lyginant su Avinėlio ežeru, nedidelis amžius. Dugno nuosėdose gausu žvirgždingo molio. Remiantis Kalesninkų tvenkinio charakteristikomis yra tikėtina gausi deguonies, oksiduojanti bei neutralaus pH aplinka.

3.2.1. Vandens telkinių užterštumo sunkiaisiais metalais palyginimas

Avinėlio ežere surinkti A1, A2 ir A3 kermi yra gilesni lyginant su Avinėlio ežero A4 kermu ir visais iš Kalesninkų tvenkinio surinktais kermiais. A1 ir A2 kermų gylis – 2 m; A3 kermo gylis – 8 m. A4 kermas yra 50 cm gylis; Kalesninkų tvenkinyje surinkti kermi yra tarp 30 cm ir 70 cm gylis, kermų gylį Kalesninkų tvenkinyje apribojo kietas, molingas mineralinis pagrindas. Cheminių elementų koncentracijų dugno nuosėdose palyginimui tarp vandens telkinių bus lyginamos A1-A3 kermų paviršinės (iki 50 cm gylis) atkarpos ir A4 kermas su pilno ilgio Kalesninkų tvenkinio kermiais.

Vidutinės nustatytos Arseno koncentracijos Kalesninkų tvenkinio K1, K2, K3, K4 ir K5 kermuose atitinkamai yra $(10,0 \pm 3,5)$ mg/kg, $(11,1 \pm 2,4)$ mg/kg, $(7,6 \pm 1,6)$ mg/kg, $(11,9 \pm 2,7)$ mg/kg ir $(13,4 \pm 3,1)$ mg/kg; Mann-Whitney testu nustatyti statistiškai reikšmingi As koncentracijų skirtumai tarp K2-K3, K1-K5 ir K3-K5 kermų, p vertės atitinkamai 0,02387, 0,04981 ir 0,002856. Kalesninkų tvenkinyje nustatytos As koncentracijos neviršija 20 mg/kg As ribinės vertės pagal LT HN 60:2015. Vidutinės As koncentracijos Avinėlio ežero A1-A3 kermų nuo 0 cm iki 50 cm atkarpose ir A4 kerne atitinkamai yra $(18,2 \pm 2,0)$ mg/kg, $(258,3 \pm 26,9)$ mg/kg, $(160,8 \pm 51,6)$ mg/kg ir $(15,0 \pm 2,3)$ mg/kg; tarp visų Avinėlio ežero kermų Mann-Whitney testu nustatyti statistiškai reikšmingi As koncentracijų skirtumai, $p < 0,05$. Visuose Avinėlio ežero kermuose nustatytos vidutinės As koncentracijos yra didesnės nei Kalesninkų tvenkinio kermuose nustatytos vidutinės As koncentracijos. Avinėlio ežero centrinėje dalyje surinktuose kermuose A2 ir A3 (2.3.1 pav.), paviršiniuose nuo 0 cm iki 50 cm sluoksniuose As koncentracijos viršija RV nuo 3,8 karto iki 15 kartų. Visos A2 kermo nuo 0 cm iki 50 cm atkarpoje nustatytos As koncentracijos yra didesnės nei 200 mg/kg. Centrinėje Avinėlio ežero dalyje nustatytos didelės As koncentracijos, ir

ekvivalenčiai didelių As koncentracijų verčių nenustatymas prietakos ir nuotėkio pusėse surinktuose kernuose rodo, kad As į Avinėlio ežerą nepatenka su prietaka iš pelkės ar dėl difuzijos iš priešgaisrinio tvenkinio, As tarša yra taškinė, lokalizuota centrinėje ežero dalyje.

Vidutinės geležies koncentracijos Kalesninkų tvenkinio K1, K2, K3, K4 ir K5 kernuose atitinkamai yra 1,4 %, 1,7 %, 2,2 %, 1,9 % ir 1,9 % sausos dugno nuosėdų masės; Mann-Whitney testu nustatyti statistiškai reikšmingi Fe koncentracijų skirtumai tarp K1 ir K3 kernų ($p = 0,01006$), tarp kitų Kalesninkų tvenkinio kernų porų statistiškai reikšmingų Fe koncentracijų skirtumų nenustatyta, $p > 0,05$. Vidutinės Fe koncentracijos Avinėlio ežero A1-A3 kernų nuo 0 cm iki 50 cm atkarpose ir A4 kerne atitinkamai yra 2,0 %, 65,6 %, 35,7 % ir 1,5 % sausos dugno nuosėdų masės; Mann-Whitney testu nustatyti statistiškai reikšmingi ($p < 0,05$) Fe koncentracijų skirtumai tarp visų kernų porų, išskyrus tarp A1 ir A4 kernų ($p = 0,1405$). Avinėlio ežero A1 nuo 0 cm iki 50 cm kerno atkarpoje ir A4 kerne nustatytos Fe koncentracijos yra panašios į Kalesninkų tvenkinio kernų mėginiuose nustatytas Fe koncentracijas. Avinėlio ežero A2 ir A3 centrinės dalies kernuose (2.3.1 pav.) nustatytos labai didelės Fe koncentracijos, nustatytos vidutinės Fe koncentracijos nuo 16 iki 47 kartų didesnės lyginant su Avinėlio ežero A1 ir A4 kernų vidutinėmis Fe koncentracijomis ir su visais tirtais mėginiais iš Kalesninkų tvenkinio.

Vidutinės mangano koncentracijos Kalesninkų tvenkinio K1, K2, K3, K4 ir K5 kernuose atitinkamai yra (260 ± 133) mg/kg, (192 ± 72) mg/kg, (229 ± 28) mg/kg, (319 ± 74) mg/kg ir (238 ± 45) mg/kg; Mann-Whitney testu nustatyti statistiškai reikšmingi Mn koncentracijų skirtumai tarp K2-K4 ir K3-K4 kernų porų, p vertės atitinkamai 0,02387 ir 0,02681. Vidutinės Mn koncentracijos Avinėlio ežero A1-A3 kernų nuo 0 cm iki 50 cm atkarpose ir A4 kerne atitinkamai yra (633 ± 99) mg/kg, (4271 ± 679) mg/kg, (2296 ± 896) mg/kg ir (511 ± 196) mg/kg; Mann-Whitney testu nustatyti statistiškai reikšmingi ($p < 0,05$) Mn koncentracijų skirtumai tarp visų Avinėlio ežero kernų porų, išskyrus tarp A1 ir A4 kernų ($p = 0,08897$). Kalesninkų tvenkinio mėginiuose nustatytos Mn koncentracijos neviršija nustatytos 1500 mg/kg RV pagal Lietuvos higienos normą HN 60:2015, ir vidutiniškai yra mažesnės nei Avinėlio ežero mėginiuose nustatytos Mn koncentracijos. A1 ir A4 Avinėlio ežero kernų nuo 0 cm iki 50 cm sluoksnių mėginiuose Mn koncentracijos vidutiniškai yra nuo 1,6 iki 3,3 kartų didesnės nei Kalesninkų tvenkinio kernuose; A1 ir A4 kernų mėginiuose nustatytos Mn koncentracijos neviršija 1500 mg/kg RV pagal Lietuvos higienos normą HN 60:2015. A2 ir A3 kernų nuo 0 cm iki 50 cm sluoksniuose nustatytos Mn koncentracijos vidutiniškai yra nuo 7,2 iki 22 kartų didesnės nei Kalesninkų tvenkinio kernų mėginiuose. Visuose A2 kerno nuo 0 cm iki 50 cm atkarpos mėginiuose ir 7 iš 10 ištirtų A3 kerno nuo 0 cm iki 50 cm atkarpos mėginių Mn koncentracijos viršija 1500 mg/kg RV pagal Lietuvos higienos normą HN 60:2015. RV viršijančios

Mn koncentracijos nustatytos Avinėlio ežero centrinės dalies kernuose (2.3.1 pav.), šiuose kernuose taip pat nustatytos didelės As ir Fe koncentracijos.

Vidutinės stroncio koncentracijos Kalesninkų tvenkinio K1, K2, K3, K4 ir K5 kernuose atitinkamai yra (76 ± 9) mg/kg, (80 ± 6) mg/kg, (73 ± 2) mg/kg, (159 ± 52) mg/kg ir (79 ± 7) mg/kg; Mann-Whitney testu nustatyti statistiškai reikšmingi ($p < 0,05$) Sr koncentracijų skirtumai tarp K2-K3, K3-K5 kernų porų bei tarp K4 bei visų kitų tirtų Kalesninkų tvenkinio kernų. Vidutinės Sr koncentracijos Avinėlio ežero A1-A3 kernų nuo 0 cm iki 50 cm atkarpose ir A4 kerne atitinkamai yra (161 ± 18) mg/kg, (104 ± 5) mg/kg, (107 ± 14) mg/kg ir (148 ± 14) mg/kg. Mann-Whitney testu nustatyti statistiškai nereikšmingi Sr koncentracijų skirtumai tik tarp A1-A4 ir A2-A3 kernų porų, p vertės atitinkamai 0,08897 ir 0,9698 – statistiškai reikšmingų skirtumų nenustatyta tarp Avinėlio ežero centre surinktos kernų poros, ir tarp ežero pakraščiuose surinktos kernų poros (2.3.1 pav.). Kalesninkų tvenkinio K1, K2, K3 ir K5 kernų vidutinės Sr koncentracijos yra mažesnės nei K4 kerno, ir mažesnės nei Avinėlio ežero kernų mėginiuose nustatytos vidutinės Sr koncentracijos. Kalesninkų tvenkinio K4 kerno vidutinės Sr koncentracijos yra panašios į Avinėlio ežero A1 ir A4 kernuose nustatytas Sr koncentracijas. Kalesninkų tvenkinio K4 kerno mėginiai yra ypač gausūs molio mineralų (vizualiai lyginant su kitais Kalesninkų tvenkinyje surinktais kerais) didesnės nustatytos Sr koncentracijos gali būti susijusios su didesniu molio ir kitų litogeninės kilmės mineralinių medžiagų kiekiu K4 kerne lyginant su K1-K3 ir K5 kerais (Koinig ir kt., 2003; Lerouge ir kt., 2010). Tarp Avinėlio ežero kernų pastebėta priešinga tendencija nei stebima su vidutinėmis As, Fe ir Mn koncentracijomis; centrinėje ežero dalyje surinkti kernai A2 ir A3 vidutiniškai turi 30 % mažesnes Sr koncentracijas nuo 0 cm iki 50 cm sluoksnyje lyginant su Avinėlio ežero pakraščiuose surinktuose A1 ir A4 kernuose nustatytomis vidutinėmis koncentracijomis.

Kalesninkų tvenkinio dugno nuosėdų mėginiuose sieros nustatyta 73,3 % (33 iš 45) tirtų mėginių, todėl Kalesninkų tvenkinio S kiekiai detalai neaptariami pateikiant tyrimo rezultatus. Avinėlio ežero – 99,2 % (248 iš 250) mėginių. Kalesninkų tvenkinyje S koncentracijos (kernuose kur jos yra didesnės nei aptikimo riba) turi mažėjimo tendenciją gilėjimo kryptimi link molio gausių sluoksnių; didžiausios S koncentracijos nustatytos gausioje organinių medžiagų (dumblo) paviršinėje nuosėdų dalyje, didesni S kiekiai paviršiniame, gausiame organinių medžiagų dugno nuosėdų sluoksnyje lyginant su molio gausiomis nuosėdomis gali būti susiję su biogeninės kilmės S šaltiniais – detritu (Casagrande ir kt., 1980). Avinėlio ežero dugno nuosėdose gausu durpių ir augalinio detrito – organinių medžiagų. Avinėlio ežere nustatytos S koncentracijos yra didesnės nei Kalesninkų tvenkinyje surinktuose mėginiuose, tikėtina, dėl didesnio organinių (biogeninių) medžiagų kiekio dugno nuosėdose (Casagrande ir kt., 1980). Giluminiuose ($> 5,5$ m gylio) Avinėlio ežero dugno

nuosėdų sluoksniuose stebimas S koncentracijų padidėjimas, tikėtina, vyksta dėl gamtinės kilmės procesų – piritizacijos, sulfidų mineralų susidarymo.

Avinėlio ežero dugno nuosėdų mėginiuose kalio nustatyta 75,2 % (188 iš 250) tirtų mėginių, todėl Avinėlio ežero K kiekiai detalai neaptariami pateikiant tyrimo rezultatus. Kalesninkų tvenkinyje K aptikta visuose tirtuose mėginiuose. Avinėlio ežero centrinės dalies kernuose, mėginiuose (kuriuose K koncentracijos yra didesnės nei aptikimo riba) aiškių koncentracijų kitimo tendencijų per kerno gylį nenustatyta. Tikėtinios prietakos ir nuotėkio pusės kernuose (atitinkamai A4 ir A1), surinktuose ežero pakraščiuose, stebima K koncentracijų mažėjimo tendencija didėjant kerno gyliui; didžiausios K koncentracijos nustatytos kernų paviršiniuose sluoksniuose (A1 kerno – 15 170 mg/kg; A4 kerno – 10 716 mg/kg). Kalesninkų tvenkinio mėginiuose nustatytos K koncentracijos kito nuo 15 969 mg/kg iki 27 417 mg/kg. Mažiausia Kalesninkų tvenkinio mėginiuose nustatyta K koncentracija yra didesnė nei Avinėlio ežero kernų paviršiuje nustatytos didžiausios K koncentracijos. K yra mobilus ir lengvai su vandeniu išsiplaukantis elementas; K koncentracijų skirtumai tarp vandens telkinių gali būti susiję su skirtingo intensyvumo antropogenine apkrova – KNO₃ trąšų nuotėkiu nuo laukų ar nuotekų patekimu vandens telkinius per įtekančias upes – bei skirtinga Avinėlio ežero ir Kalesninkų tvenkinio dugno nuosėdų prigimtimi, galinčia lemti K mobilumo skirtumus tarp nagrinėjamų vandens telkinių (Skowron ir kt., 2018).

Avinėlio ežero dugno nuosėdų mėginiuose cinko nustatyta 67,6 % (169 iš 250) tirtų mėginių, todėl Avinėlio ežero Zn kiekiai detalai neaptarti pateikiant tyrimo rezultatus. Kalesninkų tvenkinyje Zn aptikta visuose tirtuose mėginiuose. Abiejuose nagrinėtuose vandens telkiniuose Zn koncentracijos neviršija 300 mg/kg RV pagal Lietuvos higienos normą HN 60:2015. Avinėlio ežere Zn koncentracijos neviršija 100 mg/kg; vidutinė visų tirtų Avinėlio ežero mėginių Zn koncentracija – $(32,5 \pm 20,8)$ mg/kg. Kalesninkų tvenkinio K1, K2, K3, K4 ir K5 kernų vidutinės koncentracijos atitinkamai yra $(41,8 \pm 31,1)$ mg/kg, $(53,3 \pm 12,8)$ mg/kg, $(41,0 \pm 9,0)$ mg/kg, $(58,9 \pm 24,2)$ mg/kg ir $(57,9 \pm 24,8)$ mg/kg; Mann-Whitney testu nustatyti statistiškai nereikšmingi Zn koncentracijų skirtumai tarp K1 ir K2 kernų, $p = 0,04407$. Vidutinės Kalesninkų tvenkinio kernuose nustatytos Zn koncentracijos yra didesnės nei Avinėlio ežere nustatyta vidutinė Zn koncentracija; Zn koncentracijų skirtumai tarp vandens telkinių gali būti susiję su antropogeninės apkrovos intensyvumo skirtumais.

3.2.2. Vandens telkinių sunkiųjų metalų koreliacinės analizės aptarimas

Siekiant įvertinti tirtų cheminių elementų koncentracijų sąsajas skirtinguose kernų gyliuose ir prognozuoti potencialią SM kilmę dugno nuosėdose, atlikta tirtų elementų koncentracijų koreliacijos analizė taikant Spearmano koreliacijos koeficientą. Koreliacijos analizė Kalesninkų tvenkinio kernų mėginių rezultatams atlikta nedalinant kernų duomenų į gylio atkarpas dėl mažo kernų ilgio. Avinėlio ežero kernų koncentracijų duomenys koreliacijos analizės tikslu dalinti į trumpesnes atkarpas – A1 ir

A2 karnai dalinti į dvi atkarpas, paviršinio sluoksnio – nuo 0 cm iki 50 cm, ir gilaus sluoksnio – nuo 50 cm iki 200 cm ilgio. A3 karnas dalintas į atkarpas atitinkančias A1 ir A2 kernų atkarpų ilgius; dėl didelio gylio A3 karnas papildomai suskirstytas į atkarpas nuo 200 cm iki 450 cm, nuo 450 cm iki 600 cm ir nuo 606 cm iki 803 cm, atsižvelgiant į As koncentracijų kitimo tendencijas per kerno gylį. A4 kerno gylis yra 50 cm, šis karnas papildomai nedalijamas į atkarpas atliekant cheminių elementų koncentracijų koreliacijos analizę.

Avinėlio ežero A1 kerno (surinkto nuotėkio į priešgaisrinį tvenkinį pusėje) paviršiniame nuo 0 cm iki 50 cm sluoksnyje Sr vidutiniškai teigiamai koreliuoja su Fe ($r_s = 0,65$), ir Fe koncentracijos vidutiniškai neigiamai koreliuoja su S koncentracijomis ($r_s = -0,66$) – 3.1.2.1 pav. Giliame sluoksnyje – nuo 50 cm iki 200 cm gylyje – reikšmingos Sr ir Fe koreliacijos nebepastebima, Sr koncentracijos vidutiniškai teigiamai koreliuoja su Mn koncentracijomis ($r_s = 0,66$); As ir S koncentracijos vidutiniškai teigiamai koreliuoja su Fe koncentracijomis, r_s atitinkamai 0,49 ir 0,61 – 3.1.2.1 pav. Giliame A1 kerno sluoksnyje stebima teigiama As ir Fe koncentracijų koreliacija sutampa su As koncentracijos padidėjimu giliame A1 kerno sluoksnyje. Paviršiniame A1 kerno sluoksnyje teigiama Fe ir Sr koreliacija gali rodyti gamtinės kilmės Fe prietaką į Avinėlio ežerą kartu su Sr; giluminiuose kerno sluoksniuose nustatyta teigiama koreliacija tarp Fe ir As gali rodyti As sorbciją iš vandeninės terpės į Fe junginius dugno nuosėdose.

Avinėlio ežero A2 kerno (surinkto centrinėje ežero dalyje) mėginiuose tyrimo metu nustatytos didžiausios As ir Fe koncentracijos – 3.1.1.1 pav. ir 3.1.1.2 pav. A2 kerno paviršiniame nuo 0 cm iki 50 cm sluoksnyje Sr vidutiniškai teigiamai koreliuoja su As ($r_s = 0,65$). Tarp kitų elementų A2 kerno nuo 0 cm iki 50 cm sluoksnyje statistškai reikšmingų koreliacijų nenustatyta (3.1.2.2 pav.). A2 kerno giliame (nuo 50 cm iki 200 cm) sluoksnyje As koncentracijos vidutiniškai stipriai neigiamai koreliuoja su Sr koncentracijomis ($r_s = -0,60$), Fe koncentracijos taip pat vidutiniškai stipriai neigiamai koreliuoja su Sr koncentracijomis ($r_s = -0,42$). Tarp As ir Fe koncentracijų yra stipri teigiama koreliacija – $r_s = 0,73$; tarp As ir Mn bei tarp Fe ir Mn koncentracijų yra vidutiniškai stipri teigiama koreliacija – r_s atitinkamai 0,47 ir 0,38. As, Fe ir Mn koncentracijos A2 kerno giliame sluoksnyje vidutiniškai neigiamai koreliuoja su S koncentracijomis – r_s atitinkamai $-0,46$, $-0,47$ ir $-0,41$ (3.1.2.2 pav.). Stipriai teigiama koreliacija tarp As ir Fe koncentracijų bei vidutiniškai stipriai neigiama As ir Fe koncentracijų koreliacija su Sr koncentracijomis giliame kerno A2 sluoksnyje gali rodyti potencialią antropogeninę As ir Fe kilmę Avinėlio ežero A2 kerno nuo 50 cm iki 200 cm sluoksnio dugno nuosėdų mėginiuose ir As sorbciją į Fe junginius; neigiama As, Fe ir Mn koncentracijų koreliacija su S rodo, kad As koncentracijos A2 kerno giluminiuose sluoksniuose tikėtina nėra susijusios su As sorbcija į Fe ir Mn sulfidus.

Avinėlio ežero A3 kerno (surinkto centrinėje ežero dalyje – 2.3.1 pav.) paviršiniame nuo 0 cm iki 50 cm sluoksnyje As koncentracijos stipriai teigiamai koreliuoja su Fe koncentracijomis ($r_s = 0,78$); Fe ir Mn koncentracijos stipriai neigiamai ir vidutiniškai stipriai neigiamai koreliuoja su S koncentracijomis – r_s atitinkamai $-0,75$ ir $-0,66$ (3.1.2.3 pav.). Gilesniame (nuo 50 cm iki 200 cm) A3 kerno sluoksnyje cheminių elementų koreliacijos tendencijos yra panašios į A2 kerno atitinkamo gylio elementų koncentracijų koreliacijų. A3 kerno nuo 50 cm iki 200 cm sluoksnyje As, Fe ir Mn koncentracijos vidutiniškai neigiamai koreliuoja su Sr koncentracijomis – r_s atitinkamai $-0,70$, $-0,62$ ir $-0,55$ – bei stipriai neigiamai koreliuoja su S koncentracijomis – r_s atitinkamai $-0,83$, $-0,89$ ir $-0,83$. Sr koncentracijos vidutiniškai stipriai teigiamai koreliuoja su S koncentracijomis ($r_s = 0,42$). Tarp As ir Fe, As ir Mn bei Fe ir Mn koncentracijų A3 kerno nuo 50 cm iki 200 cm atkarpoje nustatyta labai stipriai teigiama ir stipriai teigiama koreliacija – r_s atitinkamai $0,94$, $0,84$ ir $0,93$ (3.1.2.3 pav.). A3 kerno nuo 50 cm iki 200 cm atkarpoje nustatyta vidutinio stiprumo teigiama koreliacija tarp Sr ir S koncentracijų rodo potencialią gamtinės, mineralinės kilmės S prietaką į Avinėlio ežerą. Vidutinio stiprumo neigiamos koreliacijos tarp Sr bei As, Fe ir Mn koncentracijų, taip pat stipriai ir labai stipriai teigiamos koreliacijos tarp As, Fe ir Mn, rodo potencialią antropogeninės kilmės As, Fe ir Mn prietaką Avinėlio ežero A3 kerno nuo 50 cm iki 200 cm gylio dugno nuosėdų mėginiuose. Tokia As, Fe ir Mn elementų prietaka nuo 50 cm iki 200 cm sluoksnyje yra įmanoma dėl metano dujų sankaupų atpalaidavimo iš dugno nuosėdų sukeltos gilios durpių sąmaišos gamtiniais ar antropogeniniams veiksniams sujudinus paviršinį nestabilų dugno nuosėdų sluoksnį. A3 kerno nuo 200 cm iki 450 cm gylio atkarpoje statistiškai reikšmingų koreliacijų tarp As ir Fe bei As ir Mn koncentracijų nebenustatoma, lyginant su nuo 50 cm iki 200 cm gylio A3 kerno atkarpa, tačiau tarp Fe ir Mn koncentracijų išliko stipri teigiama koreliacija ($r_s = 0,77$). Nuo 200 cm iki 450 cm gylyje taip pat išliko vidutiniškai stipriai neigiama ir silpnai neigiama koreliacija tarp As ir Sr bei Fe ir Sr koncentracijų – r_s atitinkamai $-0,56$ ir $-0,39$. Tarp Fe ir S bei Mn ir S koncentracijų nuo 200 cm iki 450 cm gylyje taip pat išlieka stipriai neigiama ir vidutiniškai neigiama koreliacija – r_s atitinkamai $-0,71$ ir $-0,60$ (3.1.2.4 pav.). Neigiamos As ir Fe koncentracijų koreliacijos su S bei statistiškai reikšmingos koreliacijos nebuvimas tarp As ir Fe bei As ir Mn koncentracijų rodo, kad nustatomi As kiekiai A3 kerno nuo 200 cm iki 450 cm dugno nuosėdų gylyje nėra susiję su As sorbcija į Fe ir Mn sulfidus. A3 kerno nuo 450 cm iki 600 cm gylio atkarpoje stebimas As, Sr ir S koncentracijų padidėjimas ties durpingų dugno nuosėdų perėjimo į mineralinį pagrindą riba (atitinkamai 3.1.1.1 pav., 4.1.1.4 pav. ir 3.1.1.5 pav.). Šioje A3 kerno atkarpoje nustatyta vidutiniškai stipri teigiama koreliacija tarp As ir Sr bei As ir S – r_s atitinkamai $0,47$ ir $0,56$ – tarp S ir Sr nustatyta stipri teigiama koreliacija ($r_s = 0,71$) – 3.1.2.4 pav. A3 kerno nuo 450 cm iki 600 cm sluoksnyje nustatomos teigiamos koreliacijos tarp As, S ir Sr koncentracijų rodo galimus gamtinės kilmės procesus, lemiančius didelio As kiekio susikaupimą giluminiuose A3 kerno sluoksniuose – arseno sulfidų

susidarymą durpių mineralizacijos metu, ties Avinėlio ežero dugno nuosėdų perėjimo į ežero mineralinį pagrindą riba 6 m gylyje. A3 kerno nuo 606 cm iki 803 cm gylio atkarpa yra surinkta iš Avinėlio ežero mineralinio pagrindo, šioje atkarpoje stebimas As ir Fe koncentracijų sumažėjimas bei S ir Sr koncentracijų padidėjimas lyginant su mažesnių gylių A3 kerno sluoksnių atitinkamų elementų koncentracijomis (atitinkamai 3.1.1.1 pav. ir 3.1.1.2 pav. bei 3.1.1.4 pav. ir 3.1.1.5 pav.). Giliausiam sluoksnyje nustatytos vidutinio stiprumo teigiamos koreliacijos tarp Fe ir Mn bei tarp As ir S koncentracijų – r_s atitinkamai 0,43 ir 0,43. Silpna teigiama koreliacija tarp As ir Mn ($r_s = 0,32$) ir vidutiniškai stipriai neigiama koreliacija tarp Sr ir S ($r_s = -0,66$) – 3.1.2.4 pav. Teigiama As ir S koreliacija šiame sluoksnyje tikėtina rodo gamtinės kilmės arseno sulfidų susidarymo procesus bei As junginių sorbciją į Mn turinčius mineralus.

A4 kernas surinktas tikėtinos vandens prietakos iš pelkės į Avinėlio ežerą pusėje (2.3.1 pav.). Šio kerno mėginiuose nustatyta labai stipriai teigiama koreliacija tarp Fe ir Mn koncentracijų ($r_s = 0,95$) ir stipriai neigiama bei vidutiniškai neigiama koreliacija tarp Fe ir S bei Mn ir S koncentracijų – r_s atitinkamai $-0,79$ ir $-0,65$. Tarp As ir kitų cheminių elementų bei Sr ir kitų cheminių elementų koncentracijų statistiškai reikšmingų koreliacijų nenustatyta – 3.1.2.5 pav. Neigiamos koreliacijos tarp Fe ir S bei Mn ir S rodo, kad Fe ir Mn junginiai A4 kerne tikėtina nėra šių metalų sulfidai.

Kalesninkų tvenkinio K1-K5 kernuose nustatytų cheminių elementų koncentracijų koreliacijos matricos pateikiamos atitinkamai nuo 3.1.4.1 pav. iki 3.1.4.5 pav. Kalesninkų tvenkinio K1, K3 ir K5 kernuose nustatytos stipriai teigiamos koreliacijos tarp Fe ir Mn koncentracijų, r_s atitinkamai 0,70, 0,79 ir 0,85. Visuose tirtuose Kalesninkų tvenkinio kernuose nustatyta stipriai arba labai stipriai teigiama koreliacija tarp Fe ir Zn koncentracijų – K1-K5 kernų r_s atitinkamai 0,96, 0,79, 0,89, 1,00 ir 0,96; K1 ir K5 kernuose taip pat nustatyta vidutinio stiprumo ir stipri teigiama koreliacija tarp Zn ir Mn koncentracijų – r_s atitinkamai 0,63 ir 0,81. Nustatomos Fe ir Zn bei Mn ir Zn koreliacijos minėtuose kernuose yra tikėtinos oksiduojančioje aplinkoje vykstant Zn sorbcijai į geležies bei mangano oksidų, hidroksidų ir oksihidroksidų daleles esančias tvenkinio dugno nuosėdose (Bourg & Loch, 1995). K1 ir K5 kernuose nustatyta stipriai teigiama koreliacija tarp Fe ir As koncentracijų – r_s atitinkamai 0,76 ir 0,83; K1, K2 ir K5 kernuose stipriai teigiama koreliacija tarp As ir Zn koncentracijų – r_s atitinkamai 0,83, 0,86 ir 0,77; K2 kerne taip pat nustatyta stipriai teigiama koreliacija tarp As ir Mn koncentracijų ($r_s = 0,76$). As koreliacijos su Zn, Fe ir Mn atitinkamuose kernuose rodo galimą As prietaką į Kalesninkų tvenkinį kartu su Zn ir sorbciją į Fe ir Mn mineralus dugno nuosėdose (Bourg & Loch, 1995). Kalesninkų tvenkinio K2 ir K4 kernuose (surinkti atitinkamai netoli kairiojo ir dešiniojo krantų – 2.3.1 pav.) K koncentracijos labai stipriai neigiamai ir stipriai neigiamai koreliuoja su As koncentracijomis – r_s atitinkamai $-0,98$ ir $-0,89$; K2 kerne taip

pat nustatyta stipri neigiama koreliacija tarp K ir Zn koncentracijų ($r_s = -0,81$). K1 kerne nustatyta stipriai teigiama ir vidutiniškai teigiama koreliacija tarp K ir Zn, Fe bei Mn – r_s atitinkamai 0,76, 0,83 ir 0,64; K5 kerne nustatyta stipriai teigiama koreliacija tarp K ir Sr koncentracijų ($r_s = 0,84$). K koncentracijų koreliacijų skirtumai tarp kernų rodo galimus skirtingus K prietakos šaltinius į Kalesninkų tvenkinį.

Išvados

1. Kalesninkų tvenkinio dugno nuosėdose nustatytos As, Zn ir Cr koncentracijos neviršija RV. Avinėlio ežero centrinėje dalyje paviršinių (iki 50 cm gylio) dugno nuosėdų mėginiuose nustatytos vidutinės As koncentracijos ($209,6 \pm 63,8$) mg/kg, nuo 4 iki 15 kartų viršija RV. Avinėlio ežero prietakos pusėje surinktame kerne SM koncentracijos neviršija RV; nuotėkio pusėje surinktuose mėginiuose, paviršinių dugno nuosėdų sluoksnyje, nustatytos As koncentracijos, nuo 20,5 mg/kg iki 22,0 mg/kg, nežymiai viršija RV. Zn koncentracijos neviršija RV; Cr koncentracijos – žemiau aptikimo ribos.
2. Kalesninkų tvenkinio paviršinių (iki 20 cm gylio) dugno nuosėdų sluoksnyje nustatytos As ir Zn koncentracijos yra atitinkamai 1,3 ir 1,7 kartų didesnės nei gilesniuose (> 20 cm gylio) sluoksniuose. Cr koncentracijų skirtumų tarp paviršinių ir gilių dugno nuosėdų sluoksnių nenustatyta.
3. Avinėlio ežero paviršiniame (iki 50 cm gylio) sluoksnyje nustatyta As koncentracija nuo 77,7 mg/kg iki 233,8 mg/kg, ir giluminiame (nuo 50 cm iki 600 cm gylio) sluoksnyje nuo 38,0 mg/kg iki 196,3 mg/kg. Paviršinio sluoksnio mėginiuose statistiškai reikšmingos koreliacijos tarp As ir Sr bei As ir S nenustatyta, tikėtina, kad dugno nuosėdų paviršiuje nustatyta taškinė As tarša yra nesusijusi su gamtine prietaka. Giluminiuose sluoksniuose nustatyta teigiama koreliacija tarp As ir Sr koncentracijų ($r_s = 0,47$) bei As ir S koncentracijų ($r_s = 0,56$) rodo galimą gamtinės kilmės As prietaką ir kaupimąsi dėl piritizacijos procesų.
4. Vidutinės Avinėlio ežero paviršinėse (iki 50 cm gylio) dugno nuosėdose nustatytos As koncentracijos yra 19 kartų didesnės nei Kalesninkų tvenkinio dugno nuosėdose; Kalesninkų tvenkinio dugno nuosėdose nustatytos Zn koncentracijos yra 1,4 karto didesnės nei Avinėlio ežero dugno nuosėdose. Avinėlio ežero dugno nuosėdose Cr koncentracijos yra žemiau aptikimo ribos; Kalesninkų tvenkinyje vidutiniškai Cr nustatyta ($31,2 \pm 14,3$) mg/kg.

Padėka ir autoriaus asmeninis indėlis

Tyrimo idėja, planas, tikslas, uždaviniai ir darbo tema „Sąlyginai natūralaus ir dirbtinio vandens telkinio dugno nuosėdų užterštumo sunkiaisiais metalais tyrimai“ suformuluoti kartu su darbo vadovu doc. dr. Vaidotu Valskiu. Tyrimo medžiaga, dugno nuosėdų mėginiai surinkti dviejų ekspedicijų metu; prie mėginių rinkimo ekspedicijų metu prisidėjo Alanas Unglininkas, Miglė Krasauskaitė, Agnija Fedukovičiūtė ir Anastasija Vasiuta. Surinkti mėginiai iš Avinėlio ežero išanalizuoti savarankiškai, prie mėginių paruošimo prisidedant Karolinai Czerniawskai; mėginiai iš Kalesninkų tvenkinio paruošti ir išanalizuoti kartu su Alanu Unglininku. Duomenų analizė ir rezultatų interpretacija, statistinė analizė ir grafikų sudarymas atlikti savarankiškai, išvados suformuluotos kartu su darbo vadovu.

Padėka skiriama darbo vadovui doc. dr. Vaidotui Valskiui už galimybę atlikti įdomų ir vertingą mokslinį darbą, nuoširdų palaikymą, pagalbą, konsultavimą ir vertingas įžvalgas darbo rašymo metu. Padėka taip pat skiriama studijų kolegoms Alanui Unglininkui, Miglei Krasauskaitei, Agnijai Fedukovičiūtei, Karolinai Czerniawskai ir Anastasijai Vasiutai už pagalbą renkant tyrimų metu analizuotą medžiagą, prisidedant prie atliekamų tyrimų ir už vertingas mokslines ir nemokslines diskusijas bei įžvalgas.

VILNIAUS UNIVERSITETAS
GYVYBĖS MOKSLŲ CENTRAS

Tomas Šimkūnas

Magistro baigiamasis darbas

Sąlyginai natūralaus ir dirbtinio vandens telkinio dugno nuosėdų užterštumo sunkiaisiais metalais tyrimai

SANTRAUKA

Vandens telkinių dugno nuosėdos yra svarbi iš aplinkos patenkančių teršalų surinkimo terpė. Kintant vandens telkinių aplinkos sąlygoms – pH, oksidacijos redukcijos potencialui, druskingumui ir kt. teršalai gali būti atpalaiduoti iš paviršinių dugno nuosėdų sluoksnių į vandeninę aplinką. Sunkieji metalai (toliau SM) yra didelės svarbos dugno nuosėdose aptinkami teršalai dėl jų stabilumo aplinkoje, toksiškumo gyviems organizmams ir bioakumuliacijos. Siekiant įvertinti galimą SM taršą vandens telkiniuose ir tokios taršos keliamą riziką aplinkai ir žmogui yra poreikis atlikti dugno nuosėdų užterštumo SM tyrimus.

Šio darbo tikslas yra ištirti ir įvertinti sąlyginai natūralaus Avinėlio ež. ir dirbtinio Kalesninkų tv. dugno nuosėdų užterštumą sunkiaisiais metalais. Iš Avinėlio ežero surinkti 4 kernai – 250 dugno nuosėdų mėginių; iš Kalesninkų tvenkinio surinkti 5 kernai – 45 dugno nuosėdų mėginiai. SM dugno nuosėdų mėginiuose nustatomi taikant Rentgeno fluorescencijos spektrometrijos metodą, Niton™ XL2, 700 prietaisu.

Kalesninkų tvenkinio dugno nuosėdose nustatytos SM koncentracijos neviršija higienos normose nustatytų ribinių verčių; Avinėlio ežero centrinėje dalyje nustatytas dugno nuosėdų užterštumas As, paviršiniuose sluoksniuose As koncentracijos viršija 20 mg/kg As ribinę vertę nuo 4 iki 15 kartų. Tyrimo rezultatai rodo didesnę SM įvairovę Kalesninkų tvenkinio dugno nuosėdose lyginant su Avinėlio ežero dugno nuosėdomis. Vidutinės Avinėlio ežero paviršinėse (iki 50 cm gylio) dugno nuosėdose nustatytos As koncentracijos yra 19 kartų didesnės nei Kalesninkų tvenkinio dugno nuosėdose; Kalesninkų tvenkinio dugno nuosėdose nustatytos Zn koncentracijos yra 1,4 karto didesnės nei Avinėlio ežero dugno nuosėdose. Avinėlio ežero dugno nuosėdose Cr koncentracijos yra žemiau aptikimo ribos; Kalesninkų tvenkinyje vidutiniškai Cr nustatyta $(31,2 \pm 14,3)$ mg/kg.

Avinėlio ežere nustatytas labai didelis užterštumas As centrinėje ežero dalyje. Avinėlio ežero vandens prietakos ir nuotėkio dalyse surinktuose dugno nuosėdų mėginiuose ribines vertes viršijančių As koncentracijų nenustatyta. Gauti duomenys rodo galimai antropogeninės kilmės As taršos šaltinį centrinėje Avinėlio ežero dalyje.

Tomas Šimkūnas

Master's thesis

**Research on Contamination of Relatively Natural and Artificial Water Bodies Bottom
Sediments by Heavy Metals**

SUMMARY

Bottom sediments of water bodies are an important sink for pollutants from the environment. As environmental conditions in water bodies change – pH, oxidation-reduction potential, salinity, etc., pollutants can be released from the surface layers of sediments into the aquatic environment. Heavy metals (referred to as HMs) found in bottom sediments are pollutants of great importance due to their stability in the environment, toxicity to living organisms and bioaccumulation. In order to assess the potential HM pollution in water bodies and the risk posed by such pollution to the environment and humans there is a need to conduct studies of bottom sediment contamination by HMs.

The aim of this work is to assess and evaluate the contamination of relatively natural Lake Avinėlis and artificial Kalesninkai reservoir bottom sediments by heavy metals. 4 cores (250 samples) were collected from Lake Avinėlis; 5 cores (45 samples) were collected from Kalesninkai reservoir. HMs in bottom sediment samples were determined using the X-ray fluorescence spectrometry method, Niton™ XL2, 700 device.

The concentrations of HMs detected in the sediments of Kalesninkai reservoir did not exceed the limit values established in the hygiene standards of Lithuania. Contamination by As was detected in the central part of Lake Avinėlis, As concentrations in the surface layers of the bottom sediments exceeded the limit value of 20 mg/kg by 4 to 15 times. The results of the study show a greater diversity of HMs in the bottom sediments of Kalesninkai reservoir compared to the bottom sediments of Lake Avinėlis. The average As concentrations determined in the surface sediments of Lake Avinėlis (up to 50 cm depth) are 19 times higher than in the bottom sediments of Kalesninkai Pond; the Zn concentrations determined in the bottom sediments of Kalesninkai Pond are 1.4 times higher than in the bottom sediments of Lake Avinėlis. Cr concentrations in the bottom sediments of Lake Avinėlis are below the detection limit; average Cr concentration in Kalesninkai Pond is (31.2 ± 14.3) mg/kg.

As contamination was detected in the central part of lake Avinėlis. No As concentrations exceeding the limit values were detected in samples collected on the inflow and outflow parts of the lake. Obtained data indicates a point source of As pollution in the central part of lake Avinėlis that is not related to the natural water inflow into the lake, and likely is an anthropogenic source of As contamination.

Literatūros sąrašas

Abbas, G., Murtaza, B., Bibi, I., Shahid, M., Niazi, N. K., Khan, M. I., Amjad, M., Hussain, M., & Natasha. (2018). Arsenic Uptake, Toxicity, Detoxification, and Speciation in Plants: Physiological, Biochemical, and Molecular Aspects. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/ijerph15010059>

Abraham, J., Dowling, K., & Florentine, S. (2017). The Unquantified Risk of Post-Fire Metal Concentration in Soil: A Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(5), 175. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3338-0>

Adams, N., Carroll, D., Madalinski, K., Rock, S., Wilson, T., & Pivetz, B. (2000). *Introduction to Phytoremediation*.

Adnan, M., Xiao, B., Xiao, P., Zhao, P., Li, R., & Bibi, S. (2022). Research Progress on Heavy Metals Pollution in the Soil of Smelting Sites in China. *Toxics*, 10(5), 231. <https://doi.org/10.3390/toxics10050231>

Agnew, U. M., & Slesinger, T. L. (2022). Zinc Toxicity. *StatPearls [Internet]*. StatPearls Publishing. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK554548/>

Ahmad, S., Kitchin, K. T., & Cullen, W. R. (2000). Arsenic Species That Cause Release of Iron from Ferritin and Generation of Activated Oxygen. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 382(2), 195–202. <https://doi.org/10.1006/abbi.2000.2023>

Alengebawy, A., Abdelkhalek, S. T., Qureshi, S. R., & Wang, M.-Q. (2021). Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants: Ecological Risks and Human Health Implications. *Toxics*, 9(3), 42. <https://doi.org/10.3390/toxics9030042>

Alloway, B. J. (2013a). Heavy Metals and Metalloids as Micronutrients for Plants and Animals. B. J. Alloway (Sud.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (p. 195–209). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_7

Alloway, B. J. (2013b). Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. B. J. Alloway (Sud.), *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability* (p. 11–50). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_2

Analytical Methods Committee AMCTB. (2019). Hand-held X-ray fluorescence spectrometry. *Analytical Methods*, 11(18), 2498–2501. <https://doi.org/10.1039/C9AY90060H>

Anderson, R. A. (1997). Chromium as an Essential Nutrient for Humans. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 26(1), S35–S41. <https://doi.org/10.1006/rtp.1997.1136>

Andreini, C., Banci, L., Bertini, I., & Rosato, A. (2006). Zinc through the Three Domains of Life. *Journal of Proteome Research*, 5(11), 3173–3178. <https://doi.org/10.1021/pr0603699>

Asmoay, A. S. A., Salman, S. A., El-Gohary, A. M., & Sabet, H. S. (2019). Evaluation of heavy metal mobility in contaminated soils between Abu Qurqas and Dyer Mawas Area, El Minya Governorate, Upper Egypt. *Bulletin of the National Research Centre*, 43(1), Article 1. <https://doi.org/10.1186/s42269-019-0133-7>

Avi, E., Koff, T., Marzecová, A., Mikomägi, A., & Vandel, E. (2016). Assessment of the effect of anthropogenic pollution on the ecology of small shallow lakes using the palaeolimnological approach. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 65(4), 221. <https://doi.org/10.3176/earth.2016.19>

Baran, A., Mierzwa-Hersztek, M., Gondek, K., Tarnawski, M., Szara, M., Gorczyca, O., & Koniarz, T. (2019). The influence of the quantity and quality of sediment organic matter on the potential mobility and toxicity of trace elements in bottom sediment. *Environmental Geochemistry and Health*, 41(6), 2893–2910. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00359-7>

Bhan, A., & Sarkar, N. N. (2005). Mercury in the Environment: Effect on Health and Reproduction. *Reviews on Environmental Health*, 20(1), 39–56. <https://doi.org/10.1515/REVEH.2005.20.1.39>

Blake, P., Chamberlain, C. S., Chambers, D., Clarke, B., & Mendham, J. (1987). Heavy metal contamination near scrap metal yards and car breakers yards. *Science of The Total Environment*, 59, 9–18. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(87\)90426-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(87)90426-8)

Bourg, A. C. M., & Loch, J. P. G. (1995). Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH and Redox Conditions. W. Salomons & W. M. Stigliani (Sud.), *Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses* (p. 87–102). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79418-6_4

Casagrande, D. J., Gronli, K., & Sutton, N. (1980). The distribution of sulfur and organic matter in various fractions of peat: Origins of sulfur in coal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(1), 25–32. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90174-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90174-X)

Cervantes, C., Campos-García, J., Devars, S., Gutiérrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzmán, J. C., & Moreno-Sánchez, R. (2001). Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews*, 25(3), 335–347. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2001.tb00581.x>

Chen, G., Li, J., Han, H., Du, R., & Wang, X. (2022). Physiological and Molecular Mechanisms of Plant Responses to Copper Stress. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(21). <https://doi.org/10.3390/ijms232112950>

Chen, R. J., & Lee, V. R. (2024). Cobalt Toxicity. *StatPearls*. StatPearls Publishing. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK587403/>

Chislock, M. F., Doster, E., Zitomer, R. A., & Wilson, A. E. (2013). *Eutrophication: Causes, Consequences, and Controls in Aquatic Ecosystems*. Nature. Nature Education. <https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/eutrophication-causes-consequences-and-controls-in-aquatic-102364466/#>

Defarge, N., Spiroux de Vendômois, J., & Séralini, G. E. (2018). Toxicity of formulants and heavy metals in glyphosate-based herbicides and other pesticides. *Toxicology Reports*, 5, 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.12.025>

DeLaune, R. d., & Pezeshki, S. r. (2001). Plant Functions in Wetland and Aquatic Systems: Influence of Intensity and Capacity of Soil Reduction. *The Scientific World Journal*, 1(2), 975384. <https://doi.org/10.1100/tsw.2001.257>

DesMarais, T. L., & Costa, M. (2019). Mechanisms of Chromium-Induced Toxicity. *Current opinion in toxicology*, 14, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2019.05.003>

Dobrowolski, R., & Skowro, M. (2001). *Distribution and Environmental Mobility of Selected Trace Metals in the Zemborzyce Reservoir*.

Domonoske, C. (2021, rugpjūčio 30). The World Has Finally Stopped Using Leaded Gasoline. Algeria Used The Last Stockpile. *NPR*. <https://www.npr.org/2021/08/30/1031429212/the-world-has-finally-stopped-using-leaded-gasoline-algeria-used-the-last-stockp>

du Bray, E. A. (1995). *Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposit models* (Open-File Report) [Open-File Report]. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. <https://pubs.usgs.gov/of/1995/0831/report.pdf#page=13>

Duffus, J. H. (2002). „Heavy metals“ a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 793–807. <https://doi.org/10.1351/pac200274050793>

Fairbridge, R. W., Jönsson, L., Håkanson, L., White, W. R., Mikos, M., Herschy, R. W., García-Rodríguez, F., Bengtsson, L., MacIntyre, S., Huttula, T., Blindow, I., Hargeby, A., Weyer, K., Lemmin, U., Elçi, Ş., & Larson, M. (2012). Sedimentation Processes in Lakes. *Encyclopedia of Lakes and Reservoirs* (p. 701–710). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4410-6_3

Froese, D. S., Fowler, B., & Baumgartner, M. R. (2019). Vitamin B12 , folate, and the methionine remethylation cycle-biochemistry, pathways, and regulation. *Journal of Inherited Metabolic Disease*, 42(4), 673–685. <https://doi.org/10.1002/jimd.12009>

Fujikawa, H., & Haruta, J. (2023). Copper Deficiency: An Overlooked Diagnosis. *Cureus*, 15(11). <https://doi.org/10.7759/cureus.49139>

Gebel, T. (2000). Confounding variables in the environmental toxicology of arsenic. *Toxicology*, 144(1), 155–162. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(99\)00202-4](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(99)00202-4)

Giripunje, M. D., Fulke, A. B., & Meshram, P. U. (2015). Remediation Techniques for Heavy-Metals Contamination in Lakes: A Mini-Review. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 43(9), 1350–1354. <https://doi.org/10.1002/clen.201400419>

Greenberg, M. I., & Vearrier, D. (2015). Metal fume fever and polymer fume fever. *Clinical Toxicology*, 53(4), 195–203. <https://doi.org/10.3109/15563650.2015.1013548>

Habashi, F. (2008). The Seven Metals of Antiquity. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 117(3), 190–191. <https://doi.org/10.1179/174328508X361200>

Habib, A., Bhatti, H. N., & Iqbal, M. (2020). Metallurgical Processing Strategies for Metals Recovery from Industrial Slags. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 234(2), 201–231. <https://doi.org/10.1515/zpch-2019-0001>

Haider, F. U., Liquin, C., Coulter, J. A., Cheema, S. A., Wu, J., Zhang, R., Wenjun, M., & Farooq, M. (2021). Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 211, 111887. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111887>

Hans Wedepohl, K. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217–1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)

Yamada, K. (2013). Cobalt: Its Role in Health and Disease. A. Sigel, H. Sigel, & R. K. O. Sigel (Sud.), *Interrelations between Essential Metal Ions and Human Diseases* (p. 295–320). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7500-8_9

IARC. (2012). *Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts*. <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Arsenic-Metals-Fibres-And-Dusts-2012>

Ilyinskaya, E., Mason, E., Wieser, P. E., Holland, L., Liu, E. J., Mather, T. A., Edmonds, M., Whitty, R. C. W., Elias, T., Nadeau, P. A., Schneider, D., McQuaid, J. B., Allen, S. E., Harvey, J., Oppenheimer, C., Kern, C., & Damby, D. (2021). Rapid metal pollutant deposition from the volcanic

plume of Kīlauea, Hawai'i. *Communications Earth & Environment*, 2(1), 1–15.
<https://doi.org/10.1038/s43247-021-00146-2>

International Atomic Energy Agency. (2025). *E-Beam and X-ray*. Nucleus - Database of Industrial Irradiation Facilities. <https://nucleus.iaea.org/sites/diif>

Ishka, M. R., & Vatamaniuk, O. K. (2020). Copper deficiency alters shoot architecture and reduces fertility of both gynoecium and androecium in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Direct*, 4(11).
<https://doi.org/10.1002/pld3.288>

İşkil, R., Surgun-Acar, Y., Çatav, Ş. S., Zemheri-Navruz, F., & Erden, Y. (2022). Mercury toxicity affects oxidative metabolism and induces stress responsive mechanisms in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Physiology and Molecular Biology of Plants*, 28(4), 911–920.
<https://doi.org/10.1007/s12298-022-01171-x>

Kadūnas V., Radzevičius A., 2003, Lietuvos paviršiaus nuogulų mikroelementų foninių kiekių ir jų asociacijų kaitos lyginamoji charakteristika. *Litosfera*, 7, p. 80-87.

Kaur, H., & Garg, N. (2021). Zinc toxicity in plants: A review. *Planta*, 253(6), 129.
<https://doi.org/10.1007/s00425-021-03642-z>

Kilkus, K. (2005). *Ežerotyra*. Vilniaus universiteto leidykla.

Koinig, K. A., Shotyk, W., Lotter, A. F., Ohlendorf, C., & Sturm, M. (2003). 9000 years of geochemical evolution of lithogenic major and trace elements in the sediment of an alpine lake – the role of climate, vegetation, and land-use history. *Journal of Paleolimnology*, 30(3), 307–320.
<https://doi.org/10.1023/A:1026080712312>

Koons, A. L., & Rajasurya, V. (2024). Cadmium Toxicity. *StatPearls*. StatPearls Publishing.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK536966/>

Kowalik, R., Gawdzik, J., Bąk-Patyna, P., Ramiączek, P., & Jurišević, N. (2022). Risk Analysis of Heavy Metals Migration from Sewage Sludge of Wastewater Treatment Plants. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(18), 11829.
<https://doi.org/10.3390/ijerph191811829>

Kristensen, E., Ahmed, S. I., & Devol, A. H. (1995). Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediment: Which is fastest? *Limnology and Oceanography*, 40(8), 1430–1437. <https://doi.org/10.4319/lo.1995.40.8.1430>

Kristensen, L. J., & Taylor, M. P. (2012). Fields and Forests in Flames: Lead and Mercury Emissions from Wildfire Pyrogenic Activity. *Environmental Health Perspectives*, 120(2), a56–a57.
<https://doi.org/10.1289/ehp.1104672>

Kuepper, N. D., Böhm, L., Braun, C., Bustamante, P., Düring, R.-A., Libertelli, M. M., & Quillfeldt, P. (2022). Persistent organic pollutants and mercury in a colony of Antarctic seabirds: Higher concentrations in 1998, 2001, and 2003 compared to 2014 to 2016. *Polar Biology*, 45(7), 1229–1245. <https://doi.org/10.1007/s00300-022-03065-w>

Kumar, U. (2023). *Heavy Metal Content In Chemical Fertilizers and its Implications on Agroecosystems and Human Health*.

Kurniawan, A., Ismadji, S., Soetaredjo, F. E., & Ayucitra, A. (2014). *Natural Clays/Clay Minerals and Modified Forms for Heavy Metals Removal*. <https://doi.org/10.1039/9781782620174-00213>

Laperche, V., & Lemièrre, B. (2021). Possible Pitfalls in the Analysis of Minerals and Loose Materials by Portable XRF, and How to Overcome Them. *Minerals*, 11(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/min11010033>

Lerouge, C., Gaucher, E. C., Tournassat, C., Negrel, P., Crouzet, C., Guerrot, C., Gautier, A., Michel, P., Vinsot, A., & Buschaert, S. (2010). Strontium distribution and origins in a natural clayey formation (Callovian-Oxfordian, Paris Basin, France): A new sequential extraction procedure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(10), 2926–2942. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.02.013>

Li, J., & Şengör, S. S. (2020). Biogeochemical cycling of heavy metals in lake sediments: Impact of multispecies diffusion and electrostatic effects. *Computational Geosciences*, 24(4), 1463–1482. <https://doi.org/10.1007/s10596-019-09915-7>

Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministerija. (2016). *Lietuvos higienos norma HN 60:2016 „Pavojingų cheminių medžiagų didžiausios leidžiamos koncentracijos dirvožemyje“*. <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.228693/asr>

Lopez, A. M., Pacheco, J. L., & Fendorf, S. (2023). Metal toxin threat in wildland fires determined by geology and fire severity. *Nature Communications*, 14(1), 8007. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-43101-9>

López-Núñez, R. (2022). Portable X-ray Fluorescence Analysis of Organic Amendments: A Review. *Applied Sciences*, 12(14), Article 14. <https://doi.org/10.3390/app12146944>

Lottermoser, B. G. (2002). Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, north Queensland, Australia. *Mineralogical Magazine*, 66(4), 475–490. <https://doi.org/10.1180/0026461026640043>

LR Aplinkos ministerija. (2024, kovo 16). *D1-256 Dėl Paviršinių vandens telkinių tipų aprašo, Paviršinių vandens telkinių kokybės elementų etalonų sąlygų aprašo patvirtinimo*. <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.256896/asr>

Maret, W. (2010). Metalloproteomics, metalloproteomes, and the annotation of metalloproteins. *Metallomics*, 2(2), 117–125. <https://doi.org/10.1039/b915804a>

McCall, K. A., Huang, C., & Fierke, C. A. (2000). Function and Mechanism of Zinc Metalloenzymes. *The Journal of Nutrition*, 130(5), 1437S-1446S. <https://doi.org/10.1093/jn/130.5.1437S>

Messerschmidt, A. (2010). 8.14—Copper Metalloenzymes. H.-W. (Ben) Liu & L. Mander (Sud.), *Comprehensive Natural Products II* (p. 489–545). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-008045382-8.00180-5>

Miranda, L. S., Wijesiri, B., Ayoko, G. A., Egodawatta, P., & Goonetilleke, A. (2021). Water-sediment interactions and mobility of heavy metals in aquatic environments. *Water Research*, 202, 117386. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117386>

NRC. (2001). *Arsenic in Drinking Water: 2001 Update*. National Academies Press (US). <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK223678/>

Osman, D., Cooke, A., Young, T. R., Deery, E., Robinson, N. J., & Warren, M. J. (2021). The requirement for cobalt in vitamin B12: A paradigm for protein metalation. *Biochimica et Biophysica Acta. Molecular Cell Research*, 1868(1), 118896. <https://doi.org/10.1016/j.bbamcr.2020.118896>

Pande, V., Pandey, S. C., Sati, D., Bhatt, P., & Samant, M. (2022). Microbial Interventions in Bioremediation of Heavy Metal Contaminants in Agroecosystem. *Frontiers in Microbiology*, 13. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.824084>

Peng, J., Song, Y., Yuan, P., Cui, X., & Qiu, G. (2009). The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2), 633–640. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.061>

Posin, S. L., Kong, E. L., & Sharma, S. (2024). Mercury Toxicity. *StatPearls*. StatPearls Publishing. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK499935/>

Rădulescu, A., & Lundgren, S. (2019). A pharmacokinetic model of lead absorption and calcium competitive dynamics. *Scientific Reports*, 9(1), 14225. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50654-7>

Raklami, A., El Gharmali, A., Ait Rahou, Y., Oufdou, K., & Meddich, A. (2021). Compost and mycorrhizae application as a technique to alleviate Cd and Zn stress in *Medicago sativa*. *International Journal of Phytoremediation*, 23(2), 190–201. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1803206>

Rengel, Z. (1999). Heavy Metals as Essential Nutrients. M. N. V. Prasad & J. Hagemeyer (Sud.), *Heavy Metal Stress in Plants: From Molecules to Ecosystems* (p. 231–251). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-662-07745-0_11

Rytuba, J. J. (2003). Mercury from mineral deposits and potential environmental impact. *Environmental Geology*, 43(3), 326–338. <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0629-5>

Rogers, R. (2001). Longman Dictionary of Environmental Science. *Environmental Practice*, 3(3), 194–195. <https://doi.org/10.1017/S1466046600002593>

RoyChowdhury, A., Datta, R., & Sarkar, D. (2018). Chapter 3.10—Heavy Metal Pollution and Remediation. B. Török & T. Dransfield (Sud.), *Green Chemistry* (p. 359–373). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00015-7>

Royer, A., & Sharman, T. (2023). Copper Toxicity. *StatPearls [Internet]*. StatPearls Publishing. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK557456/>

Ross, S. M., Wood, M. D., Copplestone, D., Warriner, M., & Crook, P. (2007). *UK soil and herbage pollutant survey (UKSHS)*. GOV.UK. <https://www.gov.uk/government/publications/uk-soil-and-herbage-pollutant-survey>

Rowley, C. A., & Kendall, M. M. (2019). To B12 or not to B12: Five questions on the role of cobalamin in host-microbial interactions. *PLoS Pathogens*, 15(1), e1007479. <https://doi.org/10.1371/journal.ppat.1007479>

Schober, P., Boer, C., & Schwarte, L. A. (2018). Correlation Coefficients: Appropriate Use and Interpretation. *Anesthesia & Analgesia*, 126(5), 1763. <https://doi.org/10.1213/ANE.0000000000002864>

Schramm, R. (2016). Use of X-ray Fluorescence Analysis for the Determination of Rare Earth Elements. *Physical Sciences Reviews*, 1(9). <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0061>

Schuler, M. S., & Relyea, R. A. (2018). A Review of the Combined Threats of Road Salts and Heavy Metals to Freshwater Systems. *BioScience*, 68(5), 327–335. <https://doi.org/10.1093/biosci/biy018>

Seyferth, D. (2003). The Rise and Fall of Tetraethyllead. 2. *Organometallics*, 22(25), 5154–5178. <https://doi.org/10.1021/om030621b>

Sharma, P., & Dubey, R. S. (2005). Lead toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17, 35–52. <https://doi.org/10.1590/S1677-04202005000100004>

Silverstein, W. K., Cheung, M. C., & Lin, Y. (2022). Vitamin B12 deficiency. *CMAJ: Canadian Medical Association Journal*, 194(24), E843. <https://doi.org/10.1503/cmaj.220306>

Skowron, P., Skowrońska, M., Bronowicka-Mielniczuk, U., Filipek, T., Igras, J., Kowalczyk-Juśko, A., & Krzepiło, A. (2018). Anthropogenic sources of potassium in surface water: The case study of the Bystrzyca river catchment, Poland. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 265, 454–460. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2018.07.006>

Sokolovskaya, O. M., Plessl, T., Bailey, H., Mackinnon, S., Baumgartner, M. R., Yue, W. W., Froese, D. S., & Taga, M. E. (2021). Naturally occurring cobalamin (B12) analogs can function as cofactors for human methylmalonyl-CoA mutase. *Biochimie*, 183, 35. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2020.06.014>

Søndergaard, M. (2009). Redox Potential. G. E. Likens (Sud.), *Encyclopedia of Inland Waters* (p. 852–859). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-012370626-3.00115-0>

Suksomboon, N., Poolsup, N., & Yuwanakorn, A. (2014). Systematic review and meta-analysis of the efficacy and safety of chromium supplementation in diabetes. *Journal of Clinical Pharmacy and Therapeutics*, 39(3), 292–306. <https://doi.org/10.1111/jcpt.12147>

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy Metal Toxicity and the Environment. A. Luch (Sud.), *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology: Volume 3: Environmental Toxicology* (p. 133–164). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6

Thermo Scientific. (2015). *NitonTM XL2 XRF Analyzer*. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/XL2>

Thermo Scientific. (2021). *XRF Technology in the Field/XRF Technology for non-scientists*.

Tiwari, A., & Rachlin, J. W. (2018). A Review of Road Salt Ecological Impacts. *Northeastern Naturalist*, 25(1), 123–142. <https://doi.org/10.1656/045.025.0110>

Tsuji, K. (2018). X-Ray Fluorescence and Emission: Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* (p. B9780124095472144774). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14477-4>

Umair, M., & Alfadhel, M. (2019). Genetic Disorders Associated with Metal Metabolism. *Cells*, 8, 1598. <https://doi.org/10.3390/cells8121598>

Uo, M., Wada, T., & Sugiyama, T. (2015). Applications of X-ray fluorescence analysis (XRF) to dental and medical specimens. *Japanese Dental Science Review*, 51(1), 2–9. <https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2014.07.001>

Valiuškevičius, G. (2022, sausio 28). *Ežeras*. Visuotinė Lietuvių Enciklopedija. <https://www.vle.lt/straipsnis/ezeras/>

Viselgienė, G. (2020, birželio 1). *Humuso rūgštys*. Visuotinė Lietuvių Enciklopedija. <https://www.vle.lt/straipsnis/humuso-rugstys/>

Völz, H. G., Kischkewitz, J., Woditsch, P., Westerhaus, A., Griebler, W.-D., De Liedekerke, M., Buxbaum, G., Printzen, H., Mansmann, M., Råde, D., Trenczek, G., Wilhelm, V., Schwarz, S., Wienand, H., Adel, J., Adrian, G., Brandt, K., Cork, W. B., Winkeler, H., ... Gaedcke, H. (2006). Pigments, Inorganic. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/14356007.a20_243.pub2

Wallace, D. R., & Buha Djordjevic, A. (2020). Heavy metal and pesticide exposure: A mixture of potential toxicity and carcinogenicity. *Current Opinion in Toxicology*, 19, 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2020.01.001>

Watanabe, F., & Bito, T. (2018). Vitamin B12 sources and microbial interaction. *Experimental Biology and Medicine*, 243(2), 148–158. <https://doi.org/10.1177/1535370217746612>

WHO. (1996). *Trace elements in human nutrition and health*. <https://www.who.int/publications/i/item/9241561734>

Zhang, C., Yu, Z., Zeng, G., Jiang, M., Yang, Z., Cui, F., Zhu, M., Shen, L., & Hu, L. (2014). Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International*, 73, 270–281. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.010>

Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L., & Calmano, W. (2001). Contaminants in sediments: Remobilisation and demobilisation. *Science of The Total Environment*, 266(1), 195–202. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00740-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00740-3)