



**VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
GEOMOKSLŲ INSTITUTAS
GEOLOGIJOS IR MINERALOGIJOS KATEDRA**

Matas Vaitkus
Geologija
Magistro baigiamasis darbas

**Integruotas Plungės miesto nuotekų valymo įrenginių išleistuvo
ir Mažosios Sruojos upelio nuosėdų geocheminis vertinimas**

Darbo vadovas
Doc. Dr. Donatas Kaminskas

Vilnius 2025



**VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
INSTITUTE OF GEOSCIENCES
DEPARTMENT OF GEOLOGY AND MINERALOGY**

Matas Vaitkus

Geology
Master thesis

**Integrated geochemical assessment of sediments from Plungė
municipal sewage outfall and sediments from Mažoji Sruoja stream**

Scientific adviser
Doc. Dr. Donatas Kaminskas

Vilnius 2025

TURINYS

ĮVADAS	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	5
2. TYRIMO OBJEKTAS IR METODIKA	8
2.1 Tyrimo objektas	8
2.1.1 Mažosios Sruojos upelis	8
2.1.2 Tiriamos vietos geologija	8
2.2 Tyrimo metodai	11
2.2.1 Mėginių surinkimas ir paruošimas tyrimams	11
2.2.2 Granulimetrinės sudėties nustatymas	12
2.2.3 Organinės medžiagos kiekio nustatymas	12
2.2.4 Mineraloginės sudėties nustatymas	13
2.2.5 Cheminės sudėties nustatymas atominės absorbcijos spektrometrijos metodu	14
2.2.6 Cheminės sudėties nustatymas rentgeno spindulių fluorescencinės analizės metodu	15
2.2.7 Viršutinio dirvožemio sluoksnio užterštumo vertinimo metodika	16
2.2.8 Dugno nuosėdų užterštumo vertinimo metodika	17
3. REZULTATAI	18
3.1 Viršutinio dirvožemio sluoksnio tyrimų rezultatai	18
3.1.1 Granulimetrinė sudėtis	18
3.1.2 Organinės medžiagos kiekis	19
3.1.3 Mineraloginė sudėtis	19
3.1.4 Cheminės sudėties rezultatai	20
3.2 Nuosėdų tyrimų rezultatai	22
3.2.1 Granulimetrinė sudėtis	22
3.2.2 Organinės medžiagos kiekis	23
3.2.3 Mineraloginė sudėtis	24
3.2.4 Cheminės sudėties rezultatai	25
3.3 Dirvožemio ir nuosėdų užterštumo vertinimas	30
3.3.1 Viršutinio dirvožemio sluoksnio užterštumo vertinimas	30
3.3.2 Nuosėdų užterštumo vertinimas	32
4. REZULTATŲ APTARIMAS	36
IŠVADOS	40
LITERATŪROS SĄRAŠAS	41
SANTRAUKA	43
SUMMARY	43
PRIEDAI	44

IVADAS

Lietuvos upių būklė pastaraisiais metais prastėja. 2014-2019 m. vykdyto valstybinio monitoringo duomenimis, net 63 % tirtų upių neatitinka geros ekologinės būklės kriterijų ir yra priskiriamos prie rizikingų vandens telkinių (Lietuvos Respublikos Seimas, 2022, D1-122/3D-286). Paviršinių vandens telkinių būklę neigiamai veikia tarša pavojingomis medžiagomis, kurios patenka su išleidžiamomis nuotekomis iš miestų, pramonės ir žemės ūkio įmonių. Tiriant upių dugno nuosėdas galima tiksliai įvertinti telkinių būklę, nes dėl nuosėdų sudėtingos mechaninės, mineralinės ir cheminės sudėties, jos yra jautrios jų supančios aplinkos fizinių ir cheminių sąlygų pokyčiams (Radzevičius ir Vareikienė, 2001), be to, upių dugno nuosėdos pasižymi savybe kaupti didelius toksiškų medžiagų kiekius (Kadūnas, 1998). Vieni svarbiausių taršos komponentų upių nuosėdose – sunkieji metalai. Dauguma šių mikroelementų pasižymi visos sumos arba bent keliomis neigiamo poveikio savybėmis. Didelį nerimą kelia tai, kad sunkieji metalai dažnai įvardijami kaip amžinieji teršalai, nes gamtinėje aplinkoje dėl savo cheminių savybių nesuyra, o migruoja iš vienos aplinkos į kitą, taip patekdami ir į maisto grandinę (Kadūnas, 1998). Dideliu mikroelementų sorbciniu imlumu pasižymi nuosėdose esanti organinė medžiaga, smulkiadispersiniai molio mineralai, karbonatai, geležies hidroksidai (Kadūnas ir kt., 1999). Dėl šios priežasties, atliekant ekogeologinius tyrimus ir vertinant nuosėdų užterštumą, būtina atsižvelgti į jų granulimetrinę, mineralinę sudėtį ir organinės medžiagos kiekį.

Darbo aktualumas: ankščiau atlikti tyrimai parodė, kad nors nuotekos valomos efektyviai, jos turi įtakos Mažosios Sruojos vandens kokybei (Genutyte, 2013). Taip pat, bakalauro darbo tyrimo metu nustatyta, kad tam tikros elementų asociacijos gali būti susijusios su technogenine tarša, tuo pačiu prieita prie išvados, kad patikimiems rezultatams gauti būtini platesnės apimties aplinkinio dirvožemio ir nuosėdų cheminės sudėties tyrimai (Vaitkus, 2023). Darbas aktualus yra ir dėl to, kad šioje nuotekų valykloje po nuotekų valymo tokie parametrai, kaip sunkiųjų metalų koncentracijos Mažosios Sruojos upelyje, iki šiol nėra nustatomos.

Pagrindinis magistrinio darbo tikslas: Įvertinti Plungės miesto nuotekų valymo įrenginių išleistuvo ir Mažosios Sruojos upelio dugno nuosėdų ir aplink esančio dirvožemio užterštumą sunkiaisiais metalais.

Darbo uždaviniai:

1. Surinkti nuosėdų mėginius iš Plungės nuotekų valymo įrenginių išleistuvo, Mažosios Sruojos upelio ir paimti aplink esančio dirvožemio mėginius.
2. Nustatyti jų granulimetrinę sudėtį.
3. Nustatyti mėginiuose esančios organinės medžiagos kiekį.
4. Nustatyti mėginiuose mineralinę mėginių sudėtį.
5. Nustatyti cheminę mėginių sudėtį.
6. Pagal gautus tyrimo rezultatus, įvertinti pasirinktos vietovės užterštumą sunkiaisiais metalais.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Metalai ir nemetalai aplinkoje egzistuoja natūraliai (išskyrus radioaktyviuosius izotopus), t.y. iš 90 natūraliai aplinkoje esančių metalų net 53 yra sunkieji metalai, bet ne visi besąlygiškai yra priskiriami toksiniams. Teršalais jie laikomi tada, kai jų koncentracija viršija natūralų kiekį aplinkoje. Į aplinką šie junginiai patenka iš pramonės, energetikos įmonių, kasybos pramonės, žemės ūkio (Blažytė, 2005; Žaltauskaitė, 2008). Tiriant sunkiųjų metalų toksiškumą dažniausiai gamtoje nustatinėjama vario, cinko, kadmio, chromo, nikelio, švino, gyvsidabrio, geležies ir mangano koncentracija (Juknys, 2005).

Į aplinką patenkančių pavojingų cheminių elementų daugiausiai sukaupia dirvožemis ir vandens baseinų dugno nuosėdos. Dirvožemis, viena vertus, yra deponuojanti, kita vertus – tranzitinė terpė. Teršalai, patekę į dirvožemį su dulkėmis, krituliais ar kitu būdu, čia kaupiasi įvairių junginių pavidalu, o iš dirvožemio, kaip tirpalai, patenka į augalus, kur taip pat gali selektyviai kauptis ir patekti į gyvulių ir žmonių organizmus. Iš dirvožemio šie elementai migruoja į gruntinį vandenį, kartais – ir į gilesnius vandeningus horizontus. Paviršiniame vandenyje ir dugno nuosėdose susikaupę pavojingi elementai įsisavinami vandens augalų ir planktono, kuriais minta žuvis (Kadūnas, 1998).

Pagal poveikį žmonių sveikatai ypač išsiskiria Hg, Cd, Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, Co, V, As, Sn ir Sb. Migruodami jie dažnai patenka į maisto grandinę, akumuliuojasi gyvuose organizmuose, taip pat ir žmogaus organizme ir daro daugialypį neigiamą poveikį. Žemiau esančioje lentelėje aprašoma kai kurių mikroelementų kilmė ir poveikis žmogaus organizmui (1 lentelė).

Arsenas (As) upių dugno nuosėdose kaupiasi sorbcine forma kartu su dirvožemio molingomis-aleuritinėmis dalelėmis. Padidėjusios As koncentracijos Lietuvos upių dugno nuosėdose gali būti siejamos su sodininkystėje ir žemės ūkyje plačiai naudojamais herbicidais, insekticidais ir fungicidais, taip pat dėl buitinių vandenų. Natūralios As anomalijos susidaro padidėjus organinių ligandų kiekiui (Kadūnas ir kt., 1999).

Varis (Cu) upių dugno nuosėdose yra gamtinės ir technogeninės kilmės. Aktyviausiai jis kaupiasi technogeninės taršos paveiktose upėse. Dėl pramoninių nutekamųjų vandenų susidarė didžiausios Cu anomalijos koncentracijos. Lokalūs, natūraliai padidėję Cu kiekiai aptinkami aktyvaus oksidacinio-šarminio geocheminio barjero veikimo zonoje (Kadūnas ir kt., 1999).

Manganas (Mn) į upių dugno nuosėdas natūraliai patenka iš rūgščių - užpelkėjusių arba miško dirvožemių su gruntiniais vandenimis. Kita, mažesnė dalis susijusi su pramoninių-buitinių vandenų sklaida (Kadūnas ir kt., 1999).

Molibdenas (Mo) dugno nuosėdose yra gamtinės ir technogeninės kilmės. Kai kurių Lietuvos upių nuosėdose anomalinės jo koncentracijos susidarė dėl gamtinių geocheminių procesų, kaupiantis nuosėdoms, turinčioms daug organinės medžiagos. Technogeninių procesų poveikis ryškiausiai pasireiškia dėl pramoninių nutekamųjų vandenų, kuriuose gausu organinės medžiagos, karbonatinių ir hidrokarbonatinių koloidų bei metalo jonų, sudarančių palankias sąlygas molibdeno kaupimuisi (Kadūnas ir kt., 1999).

Nikelis (Ni) dėl gamtinių procesų įtakos kaupiasi molingose upių dugno nuosėdose. Didžiausia technogeninė įtaką Ni kaupimuisi turi pramoniniai nutekamieji vandenys (Kadūnas, 1999).

Švinas (Pb) labiausiai kaupiasi technogeniškai paveiktose dugno nuosėdose. Jo kaupimuisi didžiausią įtaką turi pramoniniai-buitiniai nutekamieji vandenys ir autotransporto išmetamų aerozolių paveiktų dirvožemių nuoplova (Kadūnas ir kt., 1999).

Cinkas (Zn) upių dugno nuosėdose kaupiasi tiek dėl gamtinės, tiek dėl technogeninės taršos. Dėl gamtinių procesų įtakos jis aktyviausiai kaupiasi molingose, daug organinės medžiagos turinčiose

nuosėdose. Cinko, kaip ir kitų sunkiųjų metalų, pagrindinis technogeninis šaltinis yra pramoniniai-buitiniai nutekamieji vandenys (Kadūnas ir kt, 1999).

1 lentelė. Kai kurių toksinių elementų higieninė charakteristika (Kadūnas, 1998).

Elementas	Poveikis žmonių sveikatai	Organai deponentai
Pb	Sukelia mažakraujystę, hepatitą, encefalopatiją, paralyžių	Kaulai
As	Sukelia kepenų distrofiją, funkcinius smegenų žievės susirgimus, mažakraujystę	Visi organai
Zn	Sukelia anemiją, plaučių, skrandžio, širdies, kasos ir kepenų veiklos sutrikimus	Raumenys, kaulai
Cr	Stiprus alergeną. Sukelia dermatitą ir egzemas. Cr ⁶⁺ - I toksikumo klasės.	Plaučiai, kepenys, raumenys
Ni	Pažeidžia skydliaukės funkcijas, sukelia centrinės nervų sistemos, inkstų, kepenų ligas.	Kepenys, inkstai
Cu	Pažeidžia centrinę nervų sistemą, kepenis, inkstus, sukelia gastritą.	Smegenų žievė, kraujas

Ilgą laiką pasaulyje geocheminiai tyrimai vykdyti ieškant naudingųjų iškasenų išteklių. Lietuvoje geocheminis kartografavimas dėl sandaros ypatumų (giliai slūgstantis kristalinis pamatas, stora kvartero nuosėdų danga) mažai reikšmingas naudingųjų iškasenų telkinių paieškomis, tačiau itin svarbus aplinkosaugai. Pastaraisiais dešimtmečiais susiformavo nauja aplinkosauginių geocheminių tyrimų kryptis, kurių metu kartografuojami įvairūs gamtinės aplinkos komponentai: dirvožemis, įvairių vandens telkinių dugno nuosėdos, paviršinis vanduo, sniegas. Iki tol platesniam mikroelementų spektrui skirta mažiau dėmesio, nors šie elementai ir formuoja gyvenamosios aplinkos geocheminio lauko ypatumus, o jų kiekis kinta ne tik dėl gamtinių priežasčių, bet ir dėl antropogeninės veiklos (Kadūnas, 1999).

Iki šiol didžiausias ir svarbiausias Lietuvoje vykęs geocheminis kartografavimas buvo vykdomas 1994 – 1997 metais. Jo metu siekta nustatyti mikroelementų foninius kiekius, t.y gauti svarbiausią rodiklį, leidžiantį įvertinti gyvenamosios aplinkos geocheminio lauko gamtinės kaitos dėsningumus ir jo technogeninius pokyčius. Visos Lietuvos teritorijoje buvo vykdomi mikroelementų nustatymo kiekiai dirvožemiuose, upių dugno nuosėdose ir sniego dulkėse. Tyrimo metu buvo surinkti 2170 dirvožemio mėginių, 580 upių dumblo mėginių ir 112 sniego mėginių. Tyrimo metu buvo panaudoti ir ankstesniais metais surinktų mėginių tyrimo duomenys. Knygoje „Lietuvos geocheminis atlasas“, išleistoje 1999 metais pateikti šio ilgo tyrimo rezultatai, kurio metu sudaryti 162 žemėlapiai, rodantys įvairių mikroelementų pasiskirstymą visoje Lietuvos teritorijoje. Galima teigti, kad būtent šis tyrimas tapo pagrindu kitiems geocheminiams aplinkosaugos tyrimams.

Štai 2009 metais (Jaskelevičius, Lynikienė, 2009) vertino Lapių sąvartyno filtrato įtaką aplinkos paviršiui ir požeminiui vandeniui. Rezultatai parodė, kad pagrindiniai sąvartyno filtrato pagrindiniai teršiantieji elementai yra Cu, Ni, Zn, Pb, Mn ir Cr. Po metų (Vasarevičius ir kt., 2010) tyrinėjo sunkiųjų metalų kiekius lietaus nuotekų išleistuvuose. Tyrimo metu nustatyta, kad sunkiųjų metalų koncentracijos gatvių sąšlavose viršija leistinas higienos normas nuo 1,1 iki 11 kartų. Tai verčia sunerinti, kadangi lietaus nuotekos nėra valomos ir tiesiogiai patenka į upes. 2011 metais buvo tiriama sunkiųjų metalų kiekiai Vilniaus ikimokyklinio ugdymo įstaigų žaidimų aikštelėse (Kumpienė ir kt., 2011). Iš 49 analizuotų teritorijų 21 buvo nustatytas vidutiniškai pavojingas arba pavojingas užterštumo laipsnis. Pagrindiniai teršiantys elementai buvo Ag, Cu, Mo, Pb, Sn ir Zn, kurių kilmė būdinga miesto pramonei ir eismui. Tais pačiais metais pasirodė straipsnis apie

Klaipėdos uosto pusiau uždarų įlankų dugno nuosėdų užterštumo vertinimą (Galkus ir kt., 2011). Tyrimo metu nustatyta, kad Klaipėdos uosto įlankose dugno nuosėdos nėra užterštos sunkiaisiais metalais ir tik nedideliuose arealuose yra užterštumo nikeliu, cinku ir variu. Taip pat 2011 metais atliktas ir Didžiulio ežero, esančio šalia greitkelio Vilnius – Kaunas, sunkiųjų metalų ir radionuklidų pasiskirstymo ežero dumblyje tyrimas (Butkus, Šalčiūnienė, 2011). Nors nustatytos labai kaičios sunkiųjų metalų koncentracijos, jos ežero dumblyje neviršijo didžiausių leidžiamųjų koncentracijų (DLK) dirvožemyje, nors kai kuriuose mėginiuose kai kurių elementų kiekiai buvo artimi DLK. Tai tik keletas iš daugybės pavyzdžių, rodančių geocheminių tyrimų progresą aplinkosauginėje srityje.

Pagal viešai prieinamus duomenis, anksčiau šiame tyrimo plote buvo atlikti du moksliniai tyrimai, kuriuose vertinta išvalytų nuotekų įtaka tiek Mažosios Sruojos vandens kokybei, tiek upelio dugno nuosėdoms. 2013 metų Vaivos Genutytės magistrantūros studijų baigiamajame darbe nagrinėjama Plungės miesto nutekamųjų vandenų įtaka Mažosios Sruojos vandens kokybei (Genutytė, 2013). Tyrimo metu nustatyti tokie parametrai kaip bendras fosforas, bendras azotas, amonio azotas, chloridai, skendinčios medžiagos, biocheminis deguonies suvartojimas. Nuotekų mėginiai analizei buvo imami prieš ir po valymo, taip pat paviršinio vandens mėginiai Mažosios Sruojos upelyje 100 m. aukščiau ir 500 m. žemiau išleistuvo. Tyrimo rezultatai parodė, kad nors nuotekos išvalomos iki Lietuvoje galiojančių normatyvų, jos turi įtakos Mažosios Sruojos vandens kokybei: „Beveik visais atvejais 100 m. aukščiau išleistuvo aptinkamos mažesnės koncentracijos, nei 500 m. žemiau išleistuvo, kur nuotekos visiškai sumaišomos su Mažosios Sruojos vandeniu“ (Genutytė, 2013). Šis išsamus tyrimas paskatino į tai pažvelgti ir iš ekogeologinės perspektyvos, įvertinant nuosėdų cheminę sudėtį.

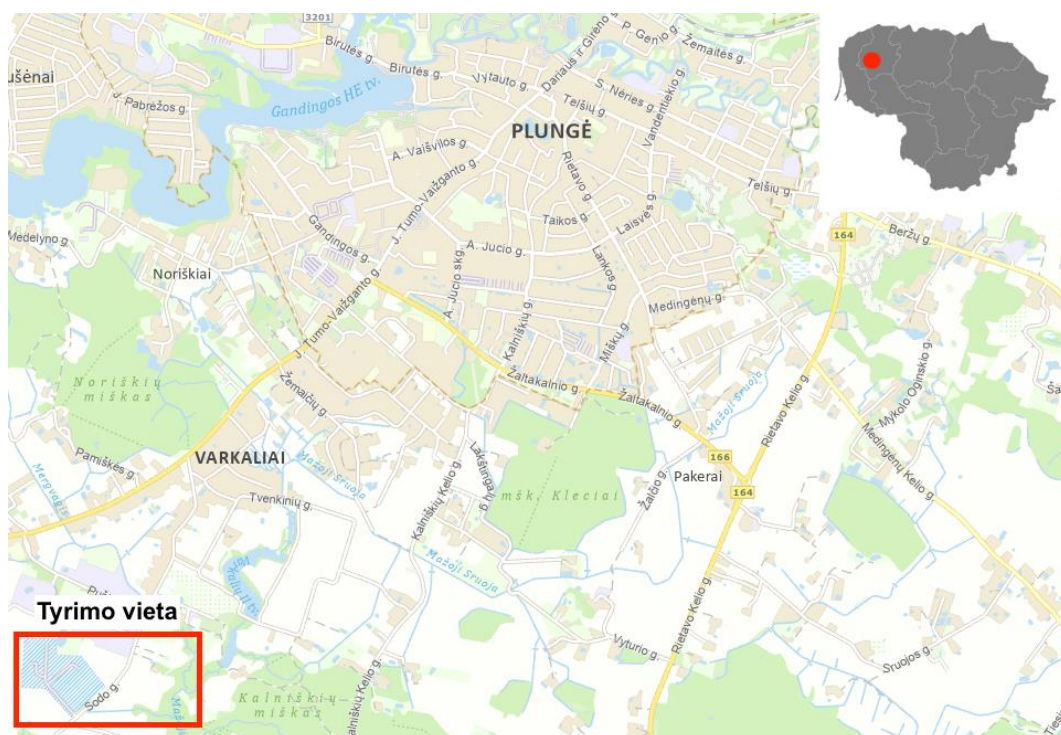
2023 metais savo bakalauro baigiamajame darbe nagrinėjau nuotekų išleistuvo ir Mažosios Sruojos upelio dugno nuosėdų geocheminius ypatumus (Vaitkus, 2023). Tyrimo metu buvo surinkta 21 dugno nuosėdų mėginys iš nuotekų išleistuvo, taip pat Mažosios Sruojos upelyje aukščiau ir žemiau išleistuvo. Tyrimo metu nustatyta, kad maži organinės medžiagos kiekiai ir nedidelis kiekis smulkiausios frakcijos ($< 0,002$ mm) nuosėdų mėginiuose gali būti siejamas su stipria vandens srove. Nors tyrimų metu sunkiųjų metalų koncentracijos nebuvo nustatytos ir užterštumas nebuvo vertinamas, nustatyti tiesioginiai ryšiai tarp Fe – V ir Mg – S indikavo apie tai, kad tyrimo vietovėje galimai pasireiškia žmogaus ūkinės veiklos poveikis aplinkai. Atsižvelgiant į tai, nuspręsta, kad būtina tęsti tyrimus siekiant gauti išsamesnius ir patikimesnius duomenis.

2. TYRIMO OBJEKTAS IR METODIKA

2.1 Tyrimo objektas

2.1.1 Mažosios Sruojos upelis

Tiriamasis objektas yra vakarinėje Lietuvos dalyje, Plungės rajono centre, šalia Plungės miesto esančiame Varkalių kaime (1 pav.). Mažosios Sruojos upelio ilgis Lietuvos Respublikos upių, ežerų ir tvenkinių kadaistre – 8,8 km, o baseino plotas – 15,2 km². Upelis turi du intakus: Sraujelę ir Mergvagį. Prie Mažosios Sruojos įsikūrę Varkalių ir Pakerų kaimai. Šis upelis yra dešinysis Minijos intakas, o tai svarbu, nes upelis įteka į Minijos ichtiologinį draustinį – svarbią neršiančių žuvų vietą.



1 pav. Tyrimo vietos situacinis žemėlapis. Nuotrauka iš interneto (geoportal.lt).

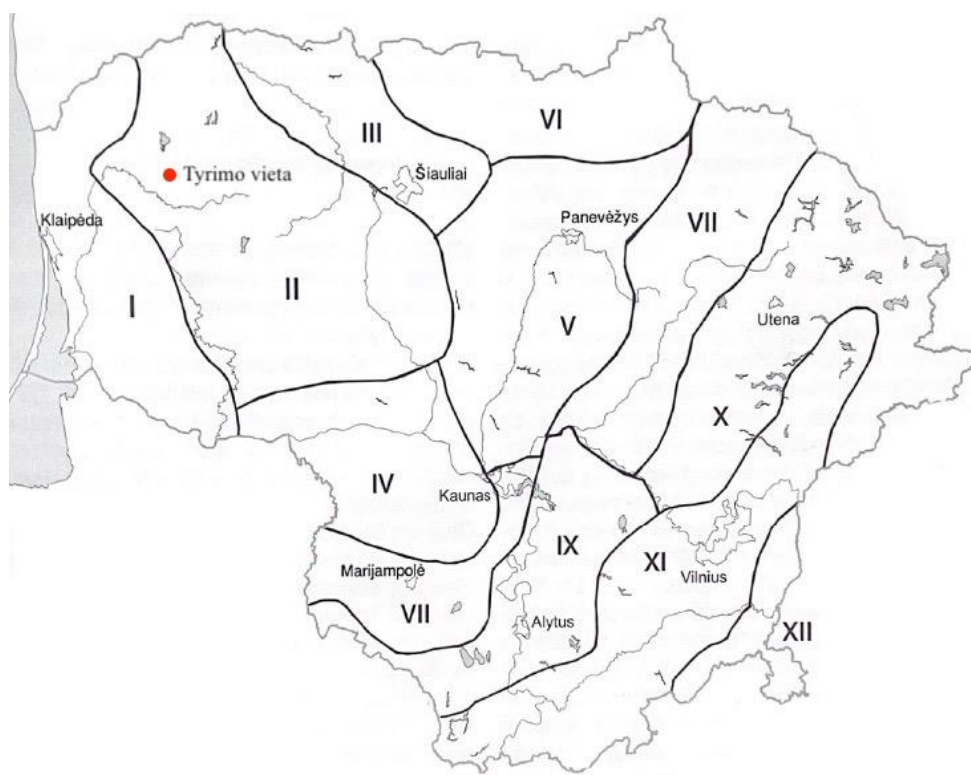
2.1.2 Tiriamos vietos geologija

Geologinę sąrangą apsprendžia kristalinis pamatas, pagrindinės nuosėdinės uolienos ir ledynų paliktos nuogulos – kvartero storymė. Plungės rajono savivaldybėje nuosėdinės uolienos kaupėsi per visus geologinius laikotarpius, todėl jų geologinis pjūvis beveik visur ištisinis.

Kvartero nuogulos buvo suklostytos per paskutinį pusės milijonų metų laikotarpį, kai rajono teritoriją dengė Dainavos, Žemaitijos ir Nemuno ledynai. Kvartero nuogulų storymė susideda iš penkių moreninių sluoksnių ir juos skiriančių smulkiagrūdžių sluoksniuotų nuosėdų. Du moreninius sluoksnius paliko ankstyviausias ir vidurinysis ledynai ir tris sluoksnius – paskutiniojo ledynmečio ledynai. Ypač daug medžiagos čia priklostė du paskutiniai ledynai (Žemaitijos, Nemuno). Šiuo laikotarpiu klimatas buvo šaltas ir sausas, vyravo mišri arktinės stepės ir tundros augalija. Nemuno ledynmetis siejamas su Lietuvos paviršiaus reljefu, nes jo metu suformuotos aukštumos, žemumos ir lygumos. Ledynas dengė didžiąją dalį Lietuvos teritorijos, išskyrus Medininkų aukštumą ir Eišiškių

plynaukštę (Gaigalas, VLE). Jų palikti moreniniai priemoliai, smėlis, žvirgždas ir gargždas šiandien dengia teritorijos paviršių bei sudaro Plungės rajono reljefo pamatą, iš šių nuogulų susidarė dirvožemiai. Informacija paimta iš visuotinės lietuvių enciklopedijos. Nuoroda pateikta literatūros sąraše.

Lietuvos dirvožemiai formavosi skirtingo amžiaus ir įvairios genetinės kilmės dirvodarinėse uolienose – glacialinėse, fluvioglacialinėse, limnoglacialinėse, aliuvinėse, eolinėse, organogeninėse kvartero nuogulose (Kadūnas, 1999). Atsižvelgiant į įvairius skirtingų dirvožemių derinius, šalies teritorijoje išskirtos trys dirvožemių sritys, kurias sudaro 12 dirvožemių rajonų (Lietuvos TSR, 1981) (2 pav.).



2 pav. Lietuvos dirvožemių rajonai (Lietuvos TSR..., 1981). Lygumų: I – Pajūrio, III – Ventos vidurupio, IV – Nemuno žemupio, V – Nevėžio, VI – Mūšos-Nemunėlio, VII – Sūduvos, XI – Pietryčių. Aukštumų: II – Žemaičių, IX – Pietų Lietuvos, X – Rytų Lietuvos, XII – Ašmenos, VIII – Šventosios plynaukštės.

Vakarų Lietuvos sritys dirvožemiai susidarė mažai karbonatingose ir giliai išplautose dirvodarinėse uolienose, čia vyrauja jauriniai ir jauriniai-glėjiniai dirvožemiai. Tiriamasis objektas priklauso Žemaičių aukštumos dirvožemio rajonui. Lentelėje pateikiami kai kurių mikroelementų medianiniai kiekiai, būdingi šiam dirvožemio rajonui (2 lentelė).

2 lentelė. Mikroelementų medianinis kiekis Žemaičių aukštumos dirvožemio rajone, mg/kg (Kadūnas ir kt., 1999).

As	Ba	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	V	Zn
2,9	385	10,6	407	0,69	15,5	15,9	81,1	41,8	32

Geomorfologiniu požiūriu vieta priskiriama mikrorajonui, kuris yra vėlyvojo Nemuno ledynmečio, Baltijos stadijos, Žemaičių – Kuršo srities, Vidurio Žemaičių aukštumos rajono, Plungės kalvotos moreninės aukštumos pašlaitėje. Kvartero geologinis žemėlapis tiriamoje teritorijoje rodo teritorijos paviršių sudarančių nuogulų litologinę sudėtį, kilmę ir amžių (3 pav.). Spalva žemėlapyje nurodyta nuogulų kilmė, o spalvos tamsumas - nuogulų amžius (kuo spalva tamsesnė, tuo nuogulos senesnės). Nemuno apledėjimo, Baltijos stadijoje, ledo tirpsmo srautai šioje vietovėje suklostė glacialines (moreninį priemolį, priesmėlį), fliuvioglacialines nuogulas – daugiausiai įvairių smėlį. Vėliau, holoceno metu, susiklostė aliuvis (smulkus smėlis) ir, kai kurioms vietoms užpelkėjus, susiklostė durpės. Šio tyrimo metu durpių nebuvo rasta.



3 pav. Tiriamosios vietovės kvartero geologinis žemėlapis. Nuotrauka iš interneto (lgt.lt).

Lietuvos geologijos tarnybos sudarytame Lietuvos kvartero žemėlapyje pateikiama (3 pav.), kad tiriamajame plote sutinkami:

1. b IV . pelkių nuogulos (durpės). 3 paveiksle pažymėta „1“.
2. g III bl – Amžius: Nemunas (ledynas), stadija - Baltija. Glacialinės nuogulos (pagrindinė morena). Moreninis priemolis, priesmėlis. 3 paveiksle pažymėta „2“.
3. ft III bl – Amžius: Nemunas (ledynas), stadija – Baltija, kraštiniai fliuvioglacialiniai dariniai (įvairūs smėliai). Trečiame paveiksle pažymėta „3“.
4. a IV – Amžius: Holocenas, aliuvis (smulkutis smėlis). 3 paveiksle pažymėta „4“.

2.2 Tyrimo metodai

2.2.1 Mėginių surinkimas ir paruošimas tyrimams

2023 metų spalio mėnesį iš viso surinkti 5 dirvožemio ir 19 dugno nuosėdų mėginiai. Mėginių surinkimo vietos pažymėtos koordinacių žiniaraštyje 1 priede. Dugno nuosėdų mėginiai surinkti iš keturių skirtingų intervalų (4 pav.):

- 1) Nuotekoms tekant betoniniu išleistuvu (6-13 mėginys);
- 2) Nuotekoms tekant natūralaus grunto vaga link Mažosios Sruojos upelio (14-18 mėginys);
- 3) Mažosios Sruojos upelyje (19-21 mėginys);
- 4) Mažosios Sruojos upelyje po santakos su išvalytomis nuotekomis (22-24 mėginys).

Imant dirvožemio mėginius naudotas plastikinis kastuvėlis, o dugno nuosėdas – nailoninis semtuvas. Nailonas pasižymi atsparumu cheminėms medžiagoms, be to yra pagamintas iš organinės medžiagos, todėl puikiai tinka tokios rūšies tyrimams.



4 pav. Mėginių rinkimo schema. Nuotrauka iš interneto (earth.google.com).

Didžioji dalis mėginių yra sudėtiniai, t.y. toks mėginys imtas kas 10-15 metrų atstumu, o jį sudaro 3-4 ėminiai. Likusi mėginių dalis surinkta taškiniu būdu, siekiant ištirti konkrečią vietą, kuri galimai išsiskyrė skirtinga mėginių sudėtimi. Visi mėginiai surinkti į užspaudžiamus plastikinius maišelius, kiekvieno mėginio svoris buvo apie 1 kg. Surinkus mėginius, jie džiovinti sausoje, nedulkėtoje aplinkoje. Mėginiams išdžiūvus, jų paruošimas laboratoriniams tyrimams testas vadovaujantis Europos geocheminiame atlase pateikta metodika (De Vos ir Tarvainen, 2006). Dugno nuosėdų mėginiai prasijoti per $< 0,15$ mm plastikinį sieta, o dalis prasijoto mėginio paliekama ateičiai, kita dalis kruopščiai susmulkinama ir prasijojama per $< 0,063$ mm plastikinį sieta. Dirvožemio

mėginiai ruošiami tokiu pačiu būdu, tačiau naudojamas ne $< 0,15$ mm, o < 2 mm plastikinis sietas. Šis mėginių paruošimas taikytas prieš atliekant cheminę analizę. Prieš nustatant granulimetrinę sudėtį ir organinės medžiagos kiekį, mėginiai prasijoti pro 2 mm sieta. Prieš atliekant mineraloginę analizę, mėginiai sijojami pro < 2 mm ir $< 0,063$ mm sieta.

2.2.2 Granulimetrinės sudėties nustatymas

Granulimetrinė sudėtis nustatyta Gamtos tyrimų centre naudojant lazerinį dalelių dydžio nustatymo difrakcinį aparatą „Analysette 22 MicroTec plus“ (5 pav.). Tyrimą atlikti padėjo Gamtos tyrimų centro darbuotoja dr. Laura Gedminienė.



5 pav. Lazerinis dalelių dydžio nustatymo difrakcinis aparatas Fritsch Analysette 22 MicroTec plus.

Tyrimas pradedamas kiekvieną mėginį suberiant į nedidelius indelius ir užpilant juos nedideliu kiekiu distiliuoto vandens. Juos palaikome apie 5 minutes, vis pamaišydami, siekdami, kad sukibusios smulkiausios dalelės atsiskirtų viena nuo kitos. Paruošus mėginius, pradedama jų analizė.

Tipinis visas matavimo procesas aprašytas keliais etapais:

1. Į programinę įrangą įrašomi reikalingi duomenys (matavimo pavadinimas ir papildoma informacija).
2. Įjungiamas siurblys, juo matuojamas fonas.
3. Į sistemą dedama mėginio medžiagos.
4. Matuojamas išsklaidytos šviesos intensyvumas.
5. Po matavimo gauti rezultatai apdorojami MS Excel skaičiuokle.

2.2.3 Organinės medžiagos kiekio nustatymas

Dirvožemio ir dugno nuosėdų mėginių organinės medžiagos kiekio nustatymas atliktas Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakultete (6 pav.). Tyrimą atlikti padėjo dr. Ieva Lekstutytė.



6 pav. Mėginių paruošimas organinės medžiagos kiekio nustatymui.

Tyrimui naudota 5 g mėginio, susmulkinto agatiniu grūstuvu. Susmulkinus sveriamė ir užsirašome tyrimui naudoto tiglio (ugniai atsparaus indo) svorį. Po to, suberiamė mėginį ir užsirašome bendrą tiglio ir mėginio svorį. Tai pakartojame su kiekvienu mėginiu. Pasiruošus visus mėginius, dedame juos į deginimo krosnį „SNOL“ ir kaitiname juos 4 valandas 440 °C temperatūroje. Po atlikto deginimo, mėginiai išimami iš krosnies ir pakartotinai pasveriami. Užsirašius mėginių svorį po deginimo, organinės medžiagos kiekis apskaičiuojamas pagal formulę (1):

$$m = m_1 - m_2 \quad (1)$$

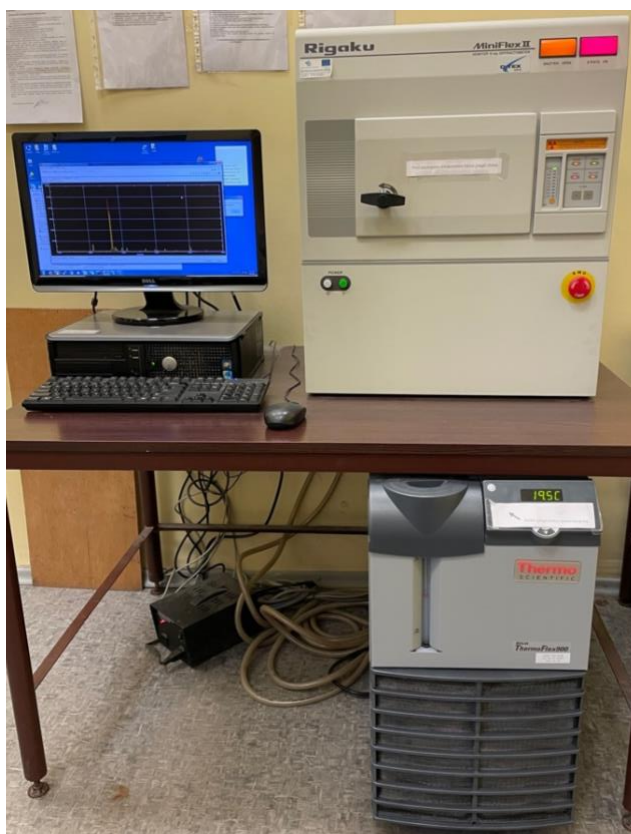
Kur:

- m – organinės dalies masė gramais;
- m_1 – mėginio masė prieš deginimą gramais;
- m_2 – mėginio masė po deginimo gramais.

2.2.4 Mineraloginės sudėties nustatymas

Mineraloginė mėginių sudėtis analizuota Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakultete. Nustatyta visų (24) mėginių mineralinė sudėtis, tiriant skirtingų frakcijų dydžius (< 2 mm ir < 63 μm).

Mėginių paruošimas pradedamas sijojant mėginius pro du skirtingo dydžio sietus. Prasijojus reikiamą kiekį analizei, mėginiai susmulkinami naudojant agatinę grūstuvę. Vėliau mėginys tvirtinimas prie specialaus padėklo ir patalpinimas į rentgeno spindulių difraktometrą (7 pav.).



7 pav. Rentgeno spindulių difraktometras Rigaku Miniflex II.

Mėginiai analizuojami naudojant rentgeno spindulių difraktometrą „Rigaku Miniflex II“ (Bragg-Brentano θ - 2θ geometriją), naudojant Cu K α spinduliuotę ($\lambda = 1,542$). Mėginiai matuojami vienodu režimu – 5° per minutę, žingsnis $0,01^\circ$, 2θ – nuo 5° iki 65° . Gauti rezultatai apdorojami naudojant licenzijuotą „Match!“ programinę įrangą.

2.2.5 Cheminės sudėties nustatymas atominės absorbcijos spektrometrijos metodu

Atominės absorbcijos spektroskopijos metodu mėginiai ištirti Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakultete. Tyrimą atlikti padėjo Vilniaus universiteto profesorius Stasys Tautkus. Cheminių elementų koncentracijos buvo nustatomos liepsnos atominės absorbcijos spektrometru Hitachi 170-50 (Japonija) su tuščiavidurėmis katodinėmis lempomis (8 pav.). Iš viso nustatyti 8 cheminių elementų kiekiai (mg/kg) mėginiuose: magnio (Mg), kalcio (Ca), vario (Cu), švino (Pb), cinko (Zn), stroncio (Sr), nikelio (Ni), kadmio (Cd). Visiems eksperimentams naudotas distiliuotas vanduo ir analitinės kokybės reagentai.



8 pav. Liepsnos atominės absorbcijos spektrometras Hitachi 170-50.

Pirmiausia, kiekvienas mėginys (apie 2 g) ištirpinamas kaitinant 10 ml koncentruotos druskos (HCl) ir azoto (HNO_3) rūgštyje (santykis 3:1). Ištirpinus, papildomai įpilama 10 ml koncentruotos HCl, o mišinio tūris nugarinimas iki minimalaus lygio, bei nufiltruojama ir skiedžiama distiliuotu vandeniu iki 100 ml. Paruošus mėginius, pradedama jų analizė. Matuojama gautų tirpalų metalų atominė absorbcija ir naudojant kalibracinę kreivę apskaičiuojami jų kiekiai dugno nuosėdose ir dirvožemyje. Analizės tikslumui įvertinti dalis bandinių toje pačioje laboratorijoje ir tuo pačiu metodu yra analizuojama du kartus.

2.2.6 Cheminės sudėties nustatymas rentgeno spindulių fluorescencinės analizės metodu

Rentgeno spindulių fluorescencijos analizės metodu, su „SPECTRO XEPOS“ aparatu, nustatytos 20 cheminių elementų kiekiai (mg/kg) mėginiuose: magnio (Mg), aliuminio (Al), sieros (S), kalio (K), kalcio (Ca), vanadžio (V), chromo (Cr), mangano (Mn), geležies (Fe), nikelio (Ni), vario (Cu), cinko (Zn), arseno (As), seleno (Se), stroncio (Sr), molibdeno (Mo), kadmio (Cd), bario (Ba), gyvsidabrio (Hg), švino (Pb).

Ruošiant mėginį analizei, apie 10 g susmulkinama rutuliniu malūnu „Fritsch Pulverisette 6“. Malimo procesas trunka 45 minutes. Tada gauti milteliai sumaišomi su „Cereox Licowax C“ vaško milteliais santykiu 3,12 g mėginio ir 0,70 g rišiklio. Mišinys kruopščiai maišomas grūstuvėliu, kol gaunamas homogeniškas mišinys. Iš gauto mišinio pasveriamas 1,91 g, kuris naudojamas kapsulės paruošimui. Kapsulei gaminti naudojamas laboratorinis presas „MP250M“ (9 pav.). Mėginys 10 sekundžių slegiamas 15 tonų jėga ir suformuojamos 20 mm skersmens tabletės. Pagaminus tabletes, jos įdedamos į rentgeno fluorescencinės analizės prietaisą (10 pav.). Kiekvienas mėginys analizuojamas 12 minučių.



9 pav. Laboratorinis presas MP250M.



10 pav. Rentgeno spindulių fluorescencijos spektrometras SPECTRO XEPOS.

2.2.7 Viršutinio dirvožemio sluoksnio užterštumo vertinimo metodika

Nustačius cheminių elementų koncentracijas dirvožemio mėginiuose, vadovaujantis Lietuvos respublikos sveikatos apsaugos ministro patvirtintomis higienos normomis (HN 60:2015) įvertinimas dirvožemio mėginių užterštumas. Pavojingų cheminių medžiagų patikslintos ribinės vertės apskaičiuojamos pagal formulę (2), kurioje atsižvelgiama į šių medžiagų ribines vertes, dirvožemyje esančios organinės medžiagos kiekį, taip pat molio dydžio dalelių (mažesnių kaip 0,002 mm) kiekį

bei koeficientus, kurių vertės priklauso nuo sunkiųjų metalų. Ribinės vertės ir koeficientai nurodyti higienos normose (HN 60:2015).

$$RVp = RV \times \frac{A+(B \times M (\%))+ (C \times OM (\%))}{A+(B+10)+(C+3)} \quad (2)$$

Kur:

- RV - kai kurių pavojingųjų cheminių medžiagų ribinės vertės;
- OM (%) – dirvožemio organinės medžiagos kiekis (%). Jei nustatytas kiekis viršija 10 % arba yra mažesnis nei 3 %, į formulę įrašoma atitinkamai 10 % arba 3 %;
- M (%) – tiriamo dirvožemio molio dalelių (mažesnių nei 0,002 mm) kiekis (%). Jei nustatytas kiekis viršija 50 % arba yra mažesnis nei 10 %, į formulę įrašoma atitinkamai 50 % arba 10 %;
- A, B, C – koeficientai, kurių vertės priklauso nuo sunkiųjų metalų;

2.2.8 Dugno nuosėdų užterštumo vertinimo metodika

Vandens telkinių dugno nuosėdų užterštumo vertinimo procesas yra sudėtingesnis dėl neapibrėžto reglamento. Skirtingai nei dirvožemio mėginiams, upių dugno nuosėdoms specialios higienos normos nėra nustatytos. Nors praktikoje gauti duomenys dažnai lyginami su vertinimo kriterijais, tokiais kaip D1-230 „Cheminėmis medžiagomis užterštų teritorijų tvarkymo aplinkos apsaugos reikalavimai“ ar jau anksčiau minėtomis (HN 60:2015) „Pavojingų cheminių medžiagų didžiausios leidžiamos koncentracijos dirvožemyje“, šie reglamentai yra skirti dirvožemio, o ne dugno nuosėdų vertinimui, todėl toks duomenų lyginimas gali būti netikslus ar net klaidingas. Siekiant objektyviau nustatyti, ar pasirinktos upės dugno nuosėdose vyksta tarša, gautas koncentracijas rekomenduojama lyginti su foninėmis (natūraliomis) reikšmėmis.

Nagrinėjant gamtinės aplinkos geocheminės sudėties technogeninius pokyčius, svarbu turėti rodiklį, kurį taikant juos galima kiekybiškai įvertinti (Kadūnas, 1998). Tokiu rodikliu yra cheminio elemento foninis kiekis. Foninius elementų kiekius paviršiniuose gamtiniuose kiekius paviršiniuose gamtiniuose objektuose suformuoja natūralūs procesai (Kadūnas, 1998). Upių nuosėdose natūralių geocheminių procesų metu susikaupusių elementų kiekis turėtų būti artimas regioninėms reikšmėms.

Šio tyrimo metu gautų cheminių nuosėdų tyrimų rezultatų (RSF metodu) palyginimui, foninėmis reikšmėmis pasirinktos Minijos upės dugno nuosėdos. Lentelėje pateikti kai kurių mikroelementų medianiniai kiekiai Minijos upės dugno nuosėdose (5 lentelė).

5 lentelė. Mikroelementų medianinis kiekis Minijos upės dugno nuosėdose, mg/kg (Kadūnas ir kt., 1999).

Cu	Pb	Zn	Ni	V	Cr	As	Ba	Mn	Mo
9,1	15	51,4	13,3	32,2	35,8	2,5	362	1094	0,9

Šis palyginimas leido tiksliau įvertinti pasirinktos vietos dugno nuosėdų užterštumą, kadangi Mažosios Sruojos upelis po santakos su nuotekomis, mažiau nei už 2 km įteka į Minijos upę. Norint

palyginti fonines ir gautas reikšmes, apskaičiuotas koncentracijos koeficientas (K_f) pagal žemiau pateiktą formulę (3):

$$K_k = C / F \quad (3)$$

Kur:

- C - cheminio elemento koncentracija tirtame mėginyje;
- F - foninė cheminio elemento koncentracija;

Nors bendros užterštumo lygio vertinimo pagal koncentracijos koeficientus klasifikacijos nėra, tačiau atliekant geocheminius tyrimus laikoma, kad $K_k > 2$ rodo technogeninio užterštumo buvimą, $K_k > 10$ didelį užterštumą, $K_k > 100$ – ypač didelį užterštumą (Kadūnas, 1998).

3. REZULTATAI

Šiame skyriuje pateikiami tirtos vietovės viršutinio dirvožemio sluoksnio ir dugno nuosėdų granulimetrinės sudėties, organinės medžiagos kiekio, mineraloginės ir cheminės sudėties tyrimų rezultatai. Statistiniams parametrų (vidurkiui, medianai, standartiniam nuokrypiui, variacijos koeficientui) skaičiuoti naudota Past4 programinė įranga. Upių dugno nuosėdų monoelementiniai žemėlapiai sukurti naudojant QGIS programinę įrangą. Žemėlapiuose tyrimų rezultatai buvo suskirstyti į intervalus taikant Dženkso (angl. *Jenks*) natūralių intervalų metodą.

3.1 Viršutinio dirvožemio sluoksnio tyrimų rezultatai

3.1.1 Granulimetrinė sudėtis

Dirvožemio granulimetrinės sudėties rezultatai pateikti 6 lentelėje. Visi granulimetrinės sudėties tyrimo rezultatai pateikti 2 priede.

6 lentelė. Dirvožemio granulimetrinės sudėties statistiniai įverčiai (procentai).

	Stambus smėlis (0,2 - 2,0 mm)	Smulkus smėlis (0,02 - 0,2 mm)	Aleuritas (0,002 – 0,02 mm)	Molio dydžio dalelių kiekis (< 0,002 mm)
Maksimalus	46,39 (2)	65,63 (5)	21,57 (5)	3,79 (5)
Minimalus	9,02 (5)	44,50 (2)	7,72 (2)	1,39 (2)
Vidurkis	31,20	54,18	12,36	2,26
Mediana	32,68	52,01	10,70	2,08
Standartinis nuokrypis	13,97	7,95	5,50	0,95
Variacijos koeficientas, %	44,78	14,66	44,52	42,18

Atsižvelgiant į gautus granulimetrijos analizės rezultatus, pagrindiniai komponentai, sudarantys tirtus dirvožemio mėginius yra smulkus (vidutiniškai 54 %) ir stambus (vidutiniškai 31 %) smėlis. Aleurito frakcija sudaro šiek tiek daugiau nei 12 %. Smulkiausiosios frakcijos (< 0,002 mm) mėginiuose yra kiek daugiau nei 2 % (6 lentelė).

Stambaus smėlio kiekis mėginiuose kinta nuo 9,02 % iki 46,39 %. Smulkaus smėlio kiekis kinta mažiau – mažiausia reikšmė siekia 44,50 %, o didžiausia nustatyta reikšmė – 65,63 %. Tuo tarpu aleurito kiekiai mėginiuose varijuoja tarp 7,72 % ir 21,57 %. Didžiausias molio dalelių kiekis mėginyje siekia 3,79 %, o mažiausias – 1,39 % (6 lentelė).

Didžiausias stambaus smėlio kiekis (46,39 %) nustatytas antrame (2) mėginyje. Šiame mėginyje taip pat nustatytas mažiausias smulkaus smėlio (44,50 %), aleurito (7,72 %) ir molio dydžio dalelių (1,39 %) frakcijų kiekis. 5 mėginyje nustatytas didžiausias smulkaus smėlio (65,63 %), aleurito (21,57 %), molio (3,79 %) frakcijų kiekis ir mažiausias (9,02 %) stambaus smėlio frakcijos kiekis (6 lentelė).

3.1.2 Organinės medžiagos kiekis

Procentiniai organinės medžiagos kiekiai pateikti 7 lentelėje. Visi organinės medžiagos kiekio nustatymo rezultatai pateikti 3 priede.

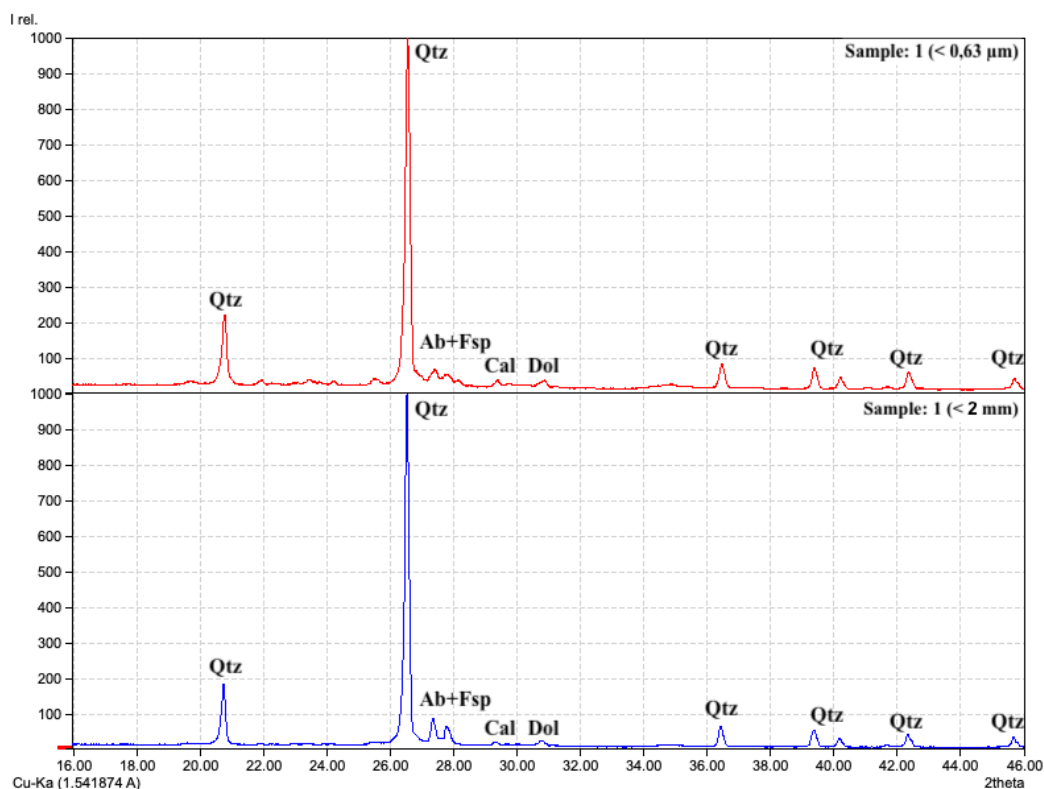
7 lentelė. Organinės medžiagos kiekio dirvožemyje statistiniai įverčiai (procentai).

	Organinės medžiagos kiekis, %
Maksimalus	10,21 (2)
Minimalus	4,06 (5)
Vidurkis	6,62
Mediana	6,01
Standartinis nuokrypis	2,55
Variacijos koeficientas, %	38,57

Organinės medžiagos kiekiai dirvožemio mėginiuose kinta nuo 4,06 % ir 10,21 %. Nustatyta vidutinė ir medianinė reikšmės reikšmingai neišsiskiria – atitinkamai 6,62 % ir 6,01 % (7 lentelė). Didžiausias organinės medžiagos kiekis (10,21 %) nustatytas 2 mėginyje. Mažiausia reikšmė (4,06 %) nustatyta 5 mėginyje (7 lentelė).

3.1.3 Mineraloginė sudėtis

Bendroji kokybinė dirvožemio mėginių mineraloginė sudėtis buvo nustatyta taikant rentgeno difrakcijos (RD) analizę. Pagrindinės identifikuotos mineralinės fazės: kvarcas, albitas, feldšpatai, kalcitas ir dolomitas (11 pav.). Skirtingose frakcijose pagrindinių mineralinių fazių sudėtis nesiskyrė. Karbonatai – kalcitas ir dolomitas – nustatyti 2-ajame, 4-ajame ir 5-ajame dirvožemio mėginiuose.



11 pav. Dirvožemio mėginio (Nr. 1) mineraloginė difraktograma.

3.1.4 Cheminės sudėties rezultatai

Cheminė mėginių sudėtis nustatyta dviem skirtingais analitiniais metodais. Tyrimo metodai ir cheminių elementų nustatymo eiga aprašyta skyriuje „Tyrimų medžiaga ir metodika“ skyriuje.

Cheminės sudėties rezultatai, naudojant *atominės absorbcijos spektrometrijos (AAS) metodą*, pateikti 8 lentelėje. Iš viso nustatyti 7 elementų (Cu, Pb, Zn, Sr, Mg, Ca, Ni) kiekiai. Tyrimo metu analizuotas ir kadmio kiekis, tačiau elemento koncentracija buvo per maža, kad būtų galima ją nustatyti, todėl rezultatuose pateiktas nebus.

8 lentelė. Dirvožemio cheminės sudėties, nustatytos AAS metodu, statistiniai įverčiai (mg/kg).

	Minimalus	Maksimalus	Vidurkis	Mediana	Standartinis nuokrypis	Variacijos koeficientas, %
Cu	6,78 (5)	11,58 (4)	8,27	7,75	1,96	23,77
Pb	4,61 (5)	27,80 (2)	19,45	22,70	9,12	46,89
Zn	37,41 (5)	68,66 (3)	49,68	47,68	11,59	23,33
Sr	2,94 (2)	13,10 (1)	6,18	4,73	4,14	66,94
Mg	2221 (5)	3151 (3)	2850,40	2956,00	374,20	13,13
Ca	1182 (4)	9012 (1)	3193,20	1672,00	3289,47	103,01
Ni	19,64 (5)	36,02 (3)	27,28	26,72	5,84	21,41

Didžiausi kiekiai (mg/kg) nustatyti Ca (9012), Mg (3151) ir Zn (68,66). Mažiausios reikšmės (mg/kg) nustatytos Cu (6,78), Pb (4,61) ir Sr (2,94). Didžiausi nustatyti kiekiai atitinka ir didžiausius

vidurkių: vidutiniškai dirvožemio mėginiuose (mg/kg) daugiausia Ca (3193,20) ir Mg (2850,40) (8 lentelė.).

Analizuojant atskirus mėginius, Pirmame mėginyje nustatyti didžiausi (mg/kg) stroncio (13,10) ir kalcio (9012) kiekiai. Antrame mėginyje, nustatyti didžiausia (mg/kg) švino (27,80) ir mažiausia stroncio (2,94) koncentracija (8 lentelė.). Trečiame mėginyje nustatyta didžiausia trijų elementų koncentracija (mg/kg): Zn – 68,66; Mg – 3151; Ni – 36,02. Ketvirtame mėginyje nustatyta didžiausia (mg/kg) vario (11,58) ir mažiausia kalcio (1182) koncentracija. Penkių elementų mažiausi (mg/kg) kiekiai (Cu – 6,78; Pb – 4,61; Zn – 37,41; Mg – 2221; Ni – 19,64) nustatyti 5 mėginyje (8 lentelė.).

Rentgeno spindulių fluorescencijos (RSF) metodu dirvožemio mėginiuose iš viso nustatyti 20-ties elementų (Mg, Al, S, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Cd, Ba, Hg, Pb) kiekiai (9 lentelė). Penkių cheminių elementų (Se, Mo, Cd, Hg, Cd) kiekiai mėginiuose buvo per maži, kad juos būtų galima užfiksuoti, todėl rezultatuose pateikiami nebus.

9 lentelė. Dirvožemio cheminės sudėties, nustatytos RSF metodu, statistiniai įverčiai (mg/kg).

	Minimalus	Maksimalus	Vidurkis	Mediana	Standartinis nuokrypis	Variacijos koeficientas, %
Mg	3662,42 (1)	5350,28 (3)	4379,10	3999,22	709,25	16,20
Al	40658,98 (1)	58212,36 (3)	49357,55	47840,33	7154,52	14,50
S	207,16 (5)	617,83 (2)	397,09	429,27	156,02	39,29
K	18717,35 (2)	25067,91 (5)	21205,54	21319,07	2601,22	12,27
Ca	5429,74 (5)	24034,92 (1)	10775,94	8957,54	7643,16	70,93
V	25,38 (1)	71,30 (3)	46,26	51,07	19,31	41,74
Cr	26,48 (1)	47,89 (5)	35,29	31,85	8,69	24,63
Mn	336,36 (4)	471,02 (5)	387,67	369,12	52,50	13,54
Fe	21792,26 (1)	35854,77 (3)	27354,42	25295,98	5319,33	19,45
Ni	18,31 (1)	50,43 (3)	28,48	24,42	12,62	44,30
Cu	11,37 (1)	16,58 (4)	13,53	12,31	2,20	16,24
Zn	40,35 (5)	104,92 (3)	56,42	45,9	27,35	48,48
As	3,82 (1)	5,16 (3)	4,43	4,39	0,57	12,89
Sr	94,34 (4)	109,92 (1)	103,22	104,01	5,90	5,72
Ba	319,80 (1)	413,70 (5)	371,61	372,69	33,84	9,11
Pb	17,39 (1)	24,02 (3)	20,66	20,73	3,04	14,69

Didžiausios reikšmės (mg/kg) nustatytos Al (58212,36), Fe (35854,77), K (25067,91) ir Ca (24034,92). Mažiausi kiekiai (mg/kg) nustatyti Ni (18,31), Pb (17,39), Cu (11,37) ir As (3,82). Vidutiniškai (mg/kg) mėginiuose daugiausia Al (49357,55), Fe (27354,42), K (21205,54) (9 lentelė).

Pirmame dirvožemio mėginyje nustatyti didžiausi (mg/kg) Ca (24034,92) ir Sr (109,92) kiekiai ir mažiausi dešimties elementų – Mg (3662,42), Al (40658,98), V (25,38), Cr (26,48), Fe (21792,26), Ni (18,31), Cu (11,37), As (3,82), Ba (319,80), Pb (17,39) kiekiai. Antrame dirvožemio mėginyje nustatyta (mg/kg) didžiausia S (617,83) ir mažiausia K (18717,35) koncentracija. Trečiame dirvožemio mėginyje nustatytos didžiausios 8 elementų – Mg (5350,28), Al (58212,36) V (71,3), Fe (35854,77), Ni (50,43), Zn (104,92), As (5,16), Pb (24,02) koncentracijos. Ketvirtame mėginyje užfiksuotas didžiausias (mg/kg) Cu (16,58) kiekis ir taip pat mažiausi Mn (336,36) ir Sr (94,34) kiekiai. Penktame mėginyje nustatytos didžiausios (mg/kg) keturių elementų – K (25067,91), Cr (47,89), Mn (471,02), Ba (413,7) koncentracijos ir mažiausi trijų elementų – S (207,16), Ca (5429,74), Zn (40,35) kiekiai (9 lentelė).

3.2 Nuosėdų tyrimų rezultatai

3.2.1 Granulimetrinė sudėtis

Nuosėdų granulimetrinės sudėties rezultatai pateikti 10 lentelėje. Visi granulimetrinės sudėties tyrimo rezultatai pateikti 2 priede.

10 lentelė. Nuosėdų granulimetrinės sudėties statistiniai įverčiai (procentai).

	Stambus smėlis (0,2 - 2,0 mm)	Smulkus smėlis (0,02 - 0,2 mm)	Aleuritas (0,002 - 0,02 mm)	Molis (< 0,002 mm)
Maksimalus	73,36 (6)	65,81 (15)	9,25 (18)	1,99 (18)
Minimalus	31,87 (15)	24,94 (6)	0,82 (21)	0,34 (10)
Vidurkis	57,61	39,41	2,34	0,64
Mediana	55,95	40,38	1,66	0,52
Standartinis nuokrypis	13,07	11,85	1,95	0,39
Variacijos koeficientas, %	22,68	30,07	83,35	60,41

Pagal gautus rezultatus, tirti nuosėdų mėginiai sudaryti iš dviejų vyraujančių frakcijų. Stambus smėlis vidutiniškai (procentiškai) sudaro daugiau nei pusę granulimetrinės sudėties (vidurkis – 57,61 %), o smulkus smėlis – 39,41 %. Aleurito frakcija vidutiniškai sudaro 2,34 %, o smulkiausioji (molio frakcija) apima kiek daugiau nei 0,60 % mėginiuose (10 lentelė). Atskiras molio dydžio dalelių pasiskirstymas pavaizduotas 12 paveiksle.



12 pav. Molio dydžio dalelių (< 0,002 mm) pasiskirstymas mėginiuose.

Stambaus smėlio kiekis mėginiuose kinta nuo 31,87 % iki 73,36 % mėginiuose. Tuo tarpu smulkaus smėlio frakcija mėginiuose varijuoja tarp 24,94 % ir 65,81 %. Aleurito frakcijos kiekis mėginiuose kinta tarp 0,82 % ir 9,25 %, o molio frakcijos – nuo 0,34% iki 1,99 %. Tirtų frakcijų vidurkiai ir medianos neišsiskiria – tai atspindi tolygų duomenų pasiskirstymą (10 lentelė).

Didžiausias stambaus smėlio kiekis (73,36 %) nustatytas šeštame mėginyje (10 lentelė). Šiame mėginyje taip pat nustatytas mažiausias (24,94 %) smulkaus smėlio kiekis. Tuo tarpu mažiausias (31,87 %) stambaus smėlio kiekis, ir didžiausias (65,81 %) smulkaus smėlio kiekis užfiksuotas penkioliktame mėginyje. Didžiausi (%) aleurito ir molio frakcijos kiekiai (atitinkamai 9,25 ir 1,99) nustatyti aštuonioliktame mėginyje. Mažiausias (%) aleurito kiekis (0,82) nustatytas dvidešimt pirmajame mėginyje, o mažiausias molio kiekis (0,34) – dešimtam mėginyje (10 lentelė).

3.2.2 Organinės medžiagos kiekis

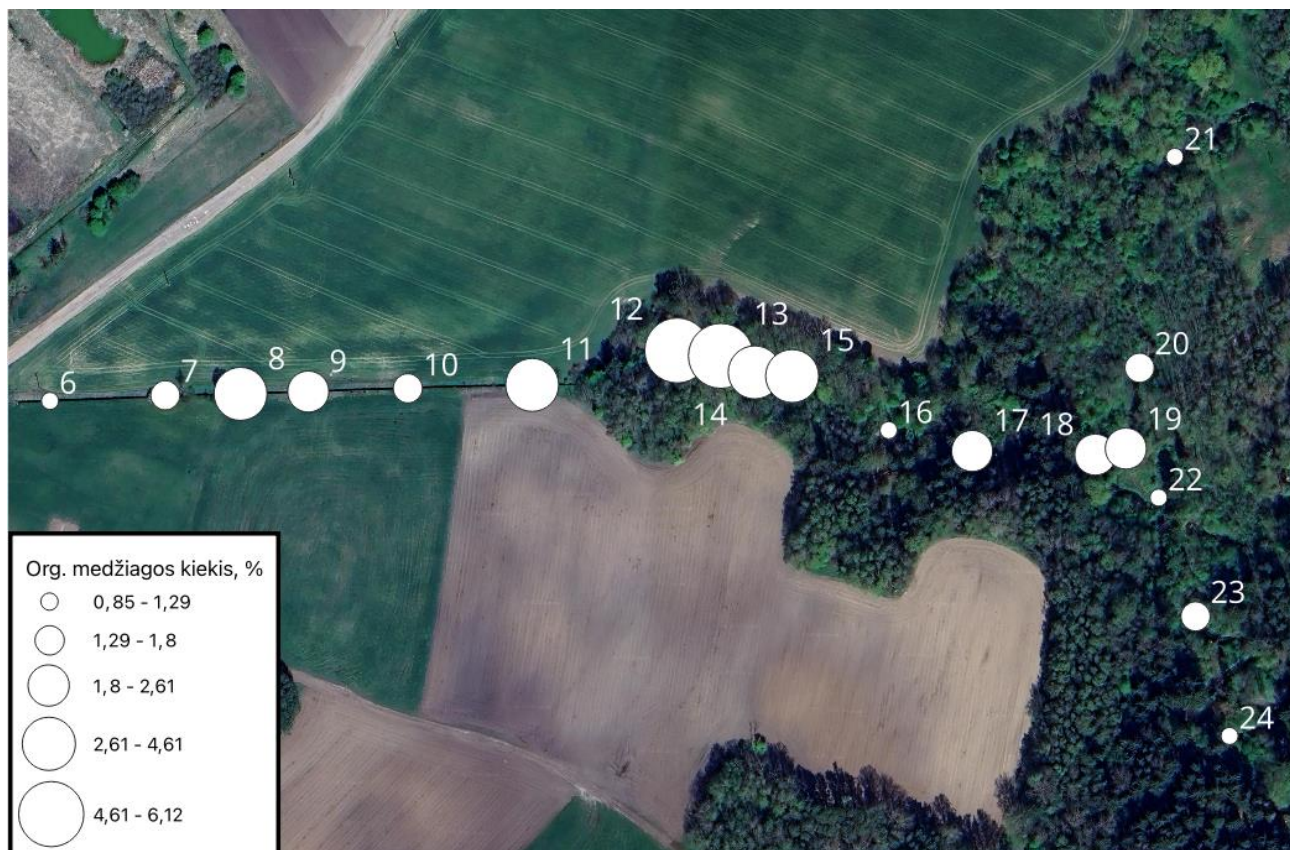
Organinės medžiagos kiekio rezultatai pateikti 11 lentelėje.

11 lentelė. Organinės medžiagos kiekio nuosėdose statistiniai įverčiai (procentai).

	Organinės medžiagos kiekis, %
Maksimalus	6,12 (12)
Minimalus	0,85 (21)
Vidurkis	2,47
Mediana	2,06

Standartinis nuokrypis	1,53
Variacijos koeficientas, %	61,86

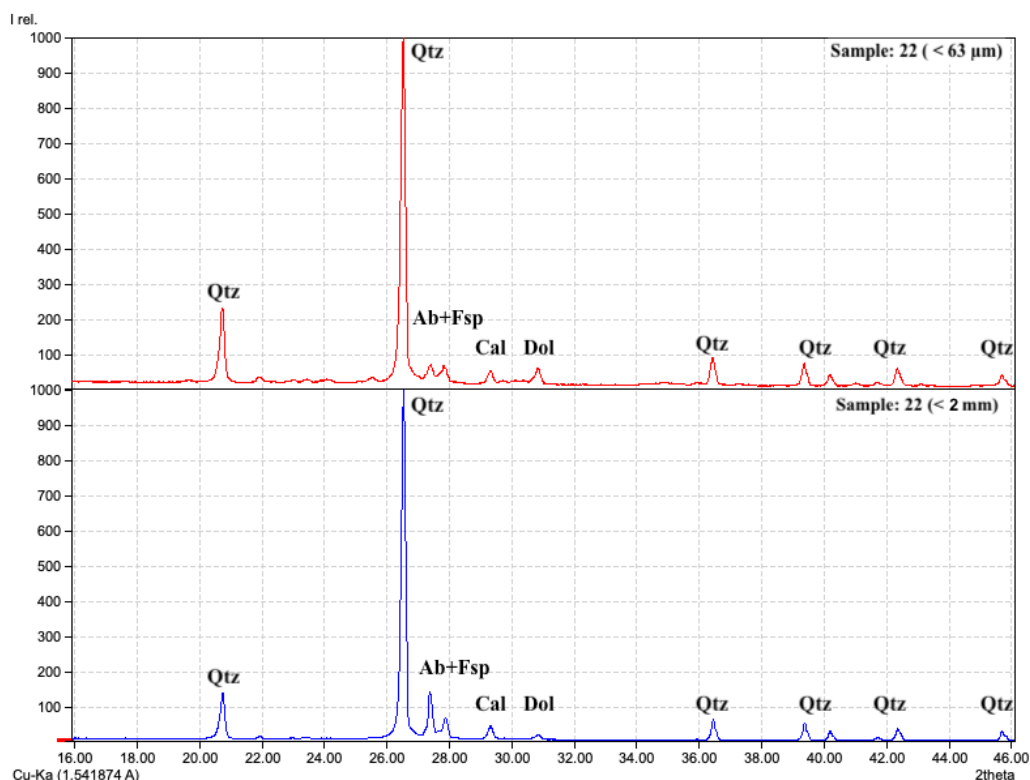
Organinės medžiagos kiekis nuosėdų mėginiuose (%) kinta tarp 0,85 ir 6,12. Nustatyta vidutinė ir medianinė reikšmės reikšmingai neišsiskiria – atitinkamai 2,47 % ir 2,06 %. Didžiausias organinės medžiagos kiekis (6,12 %) nustatytas 12 mėginyje, mažiausias organinės medžiagos kiekis (0,85 %) – 21 mėginyje (11 lentelė). Organinės medžiagos kiekio pasiskirstymas atskiruose mėginiuose pavaizduotas 13 paveiksle.



13 pav. Organinės medžiagos kiekio pasiskirstymas mėginiuose.

3.2.3 Mineraloginė sudėtis

Kaip ir dirvožemio mėginių atveju, nuosėdų mineraloginė sudėtis nustatyta taikant rentgeno spindulių difrakcijos (RSD) analizę. Tyrimo metu identifikuotos sekančios mineralinės fazės (mineralai) – nuosėdos sudarytos iš kvarco, feldšpatų, albito, kalcito ir dolomito (14 pav.). Karbonatai – kalcitas ir dolomitas – nenustatyti tik 9-ajame nuosėdų mėginyje.



14 pav. Nuosėdų mėginio (Nr. 22) mineraloginė difraktograma.

3.2.4 Cheminės sudėties rezultatai

Nuosėdų, kaip ir dirvožemio mėginių, cheminė sudėtis nustatyta tais pačiais dviem, aukščiau paminėtais tyrimo metodais. Lentelėje pateikti cheminės sudėties rezultatai, gauti naudojant *atominės absorbcijos spektroskopijos (AAS) metodą* (12 lentelė).

12 lentelė. Nuosėdų cheminės sudėties, nustatytos AAS metodu, statistiniai įverčiai (mg/kg).

	Minimalus	Maksimalus	Vidurkis	Mediana	Standartinis nuokrypis	Variacijos koeficientas, %
Cu	2,30 (21)	11,58 (15)	6,59	6,70	2,70	40,95
Pb	3,30 (24)	13,14 (10)	7,88	8,49	2,66	33,75
Zn	26,80 (21)	116,90 (15)	68,52	70,90	22,46	32,78
Sr	3,40 (6)	30,31 (19)	12,87	13,60	7,13	55,36
Mg	819 (13)	4472 (22)	2691,16	2750	915,55	34,02
Ca	944 (13)	77697 (10)	11955,37	8696	16373,17	136,95
Ni	4,80 (21)	23,52 (8)	13,21	12,40	5,73	43,37

Devyniolikoje nuosėdų mėginių buvo nustatyti septynių (Cu, Pb, Zn, Sr, Mg, Ca, Ni) cheminių elementų kiekiai. Didžiausi (mg/kg) nustatyti kiekiai Ca (77697), Mg (4472) ir Zn (116,90) (15 pav.).



15 pav. Zn pasiskirstymas dugno nuosėdų mėginiuose.

Mažiausios reikšmės (mg/kg) nustatytos Sr (3,40), Pb (3,30) ir Cu (2,30). Vidutiniškai mėginiuose (mg/kg) daugiausia Ca (11955,37), Mg (2691,16), Zn (68,52), mažiausiai – Pb (7,88) (16 pav.) ir Cu (6,59) (12 lentelė).



16 pav. Pb pasiskirstymas dugno nuosėdų mėginiuose.

Nuosėdų mėginiuose iš betoninio išleistuvo nustatytos didžiausios šių elementų koncentracijos (mg/kg): Ni (23,52) – aštuntame mėginyje, Pb (13,14) ir Ca (77697) – dešimtame mėginyje. Šiai atkarpai taip pat priklausančiame šeštame mėginyje nustatyta mažiausia (mg/kg) Sr (3,40) koncentracija, o tryliktame mėginyje – mažiausi Mg (819) ir Ca (944) kiekiai (12 lentelė).

Nuosėdų mėginiuose, kai išvalytos nuotekos, pasibaigus betoniniam išleistuvui teka laisvo grunto vaga, nustatytos šių elementų (mg/kg) didžiausios koncentracijos: Cu (11,58) ir Zn (116,90) – penkioliktame mėginyje, devynioliktame mėginyje nustatytas didžiausias (mg/kg) Sr (30,31) kiekis (12 lentelė).

Mažosios Sruojos upelio nuosėdose didžiausias Sr (mg/kg) kiekis (30,31) nustatytas devynioliktame. Tai pačiai atkarpai priklausančiame dvidešimt pirmame mėginyje nustatyti mažiausi (mg/kg) Cu (2,30) (17 pav.), Zn (26,80), Ni (4,80) kiekiai (12 lentelė).

Mažosios Sruojos upelio nuosėdose (po santakos su nuotekomis), dvidešimt antrame mėginyje nustatyta didžiausia (mg/kg) Mg (4472) koncentracija, o mažiausias Pb kiekis (3,30) – dvidešimt ketvirtame mėginyje (12 lentelė).



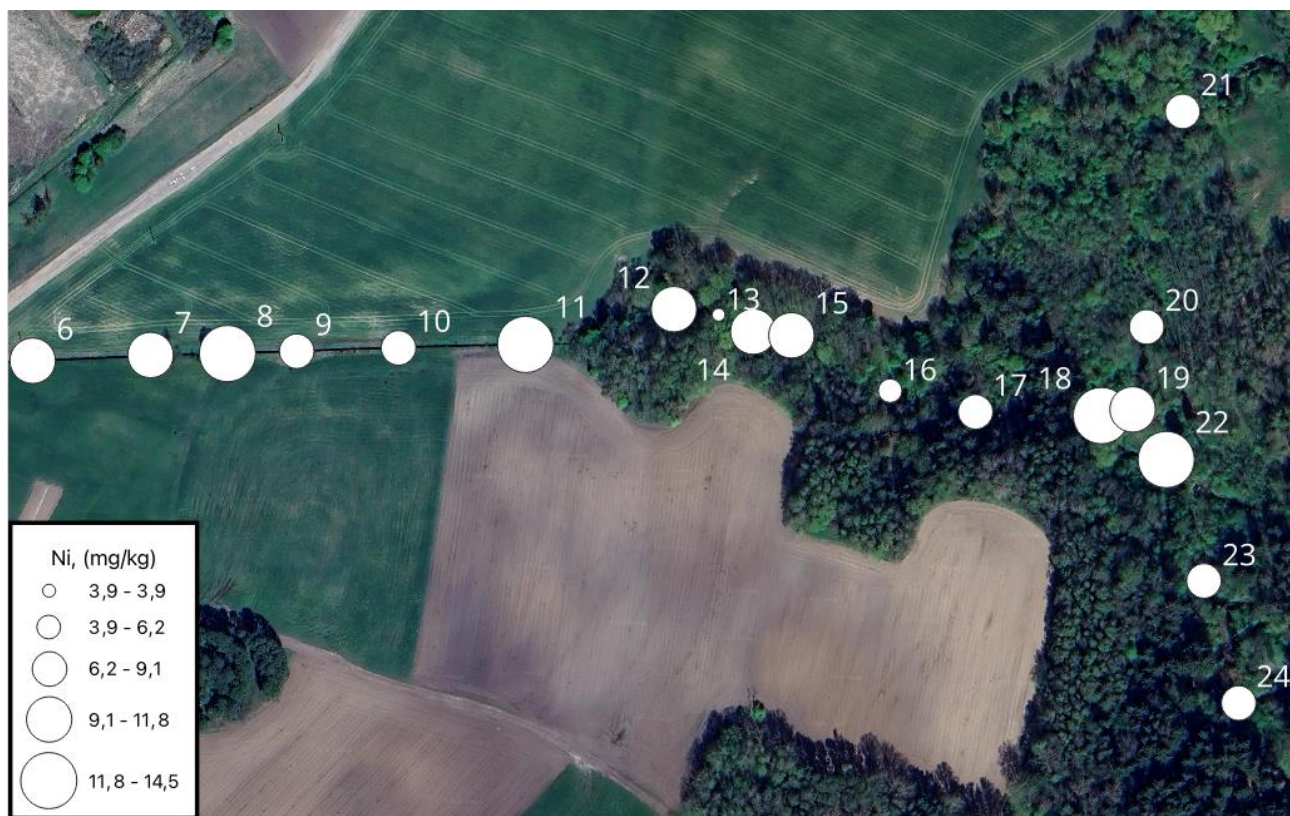
17 pav. Cu pasiskirstymas dugno nuosėdų mėginiuose.

Rentgeno spindulių fluorescencijos (RSF) metodu 19-koje nuosėdų mėginių buvo nustatyti septyniolikos (Mg, Al, S, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Ba, Pb) cheminių elementų koncentracijos (13 lentelė).

13 lentelė. Nuosėdų cheminės sudėties, nustatytos RSF metodu, statistiniai įverčiai (mg/kg).

	Minimalus	Maksimalus	Vidurkis	Mediana	Standartinis nuokrypis	Variacijos koeficientas, %
Mg	1557,86 (13)	5256,33 (18)	3280,98	3216,32	968,14	29,51
Al	17900,76 (10)	30870,50 (22)	24307,86	23905,62	3656,62	15,04
S	324,70 (23)	2457,35 (12)	1012,66	780,04	587,85	58,05
K	12934,44 (10)	20574,03 (17)	17897,00	18126,05	2266,26	12,66
Ca	5306,82 (9)	28135,22 (20)	16354,31	13668,15	7557,12	46,21
V	8,97 (13)	16,50 (8)	12,43	11,96	2,17	17,43
Cr	6,04 (13)	85,16 (6)	25,88	20,84	18,82	72,73
Mn	127,69 (13)	963,54 (8)	479,17	472,11	191,86	40,04
Fe	6033,10 (13)	16460,50 (22)	11741,49	11319,16	2605,93	22,19
Ni	3,93 (13)	14,47 (8)	9,96	9,84	2,78	27,89
Cu	5,29 (21)	17,63 (11)	9,91	9,75	3,67	37,03
Zn	25,89 (21)	121,63 (15)	67,24	58,79	27,50	40,90
As	0,76 (13)	3,44 (20)	1,67	1,46	0,65	38,99
Sr	72,25 (13)	108,55 (18)	92,68	91,77	9,44	10,18
Mo	0,04 (19)	5,17 (8)	2,12	2,02	1,17	54,97
Ba	236,09 (8)	360,67 (12)	323,14	325,18	26,04	8,06
Pb	7,66 (16)	22,49 (10)	10,64	9,95	3,16	29,67

Didžiausios (mg/kg) nustatytos reikšmės Al (30870,50), Ca (28135,22), K (20574,03) ir Fe (16460,50). Mažiausios (mg/kg) nustatytos reikšmės Ni (3,93) (18 pav.), ir Mo (0,04).



18 pav. Ni pasiskirstymas dugno nuosėdų mėginiuose.

Vidutiniškai mėginiuose (mg/kg) daugiausia Al (24307,86), K (17898) ir Ca (16354,31), mažiausiai – Mo (2,12) ir As (1,67) (19 pav.).



19 pav. As pasiskirstymas dugno nuosėdų mėginiuose.

Nuosėdų mėginiuose iš betoninio išleistuvo didžiausios koncentracijos nustatytos (mg/kg): Cr (85,16) - pirmame mėginyje, V (16,50), Mn (963,64), Ni (14,47), Mo (5,17) - aštuntame mėginyje, Pb (22,49) – dešimtam mėginyje, Cu (17,63) – vienuoliktame mėginyje, S (2457,35) ir Ba (360,67) – dvyliktame mėginyje. Šioje atkarpoje taip pat nustatyti mažiausi (mg/kg) šių elementų kiekiai: Ba (236,09) – aštuntame mėginyje, Ca (5306,82) – devintame mėginyje, Al (17900,76), K (12934,44) – dešimtam mėginyje. Tryliktame mėginyje nustatytos (mg/kg) mažiausios 8 elementų cheminės koncentracijos: Mg (1557,86), V (8,97), Cr (6,04), Mn (127,69), Fe (6033,10), Ni (3,93), As (0,76), Sr (72,25) (13 lentelė).

Nuosėdų mėginiuose, kai išvalytos nuotekos, pasibaigus betoniniam išleistuvui teka laisvo grunto vaga, nustatytos šių elementų (mg/kg) didžiausios koncentracijos: Zn (121,63) – penkioliktame mėginyje, K (20574,03) – septynioliktame mėginyje, Mg (5256,33) ir Sr (108,55) – aštuonioliktame mėginyje. Šiai atkarpai priklausančiame šešioliktame mėginyje nustatyta mažiausia Pb koncentracija – 7,66 mg/kg (13 lentelė).

Mažosios Sruojos upelio nuosėdose (prieš santaką su nuotekomis), dvidešimtam mėginyje nustatyti didžiausi Ca (28135,22 mg/kg) ir As (3,44 mg/kg) kiekiai. Šioje atkarpoje taip nustatytos mažiausios (mg/kg) šių elementų koncentracijos: Mo (0,04) – devynioliktame mėginyje, Cu (5,29) ir Zn (25,89) – dvidešimt pirmame mėginyje (13 lentelė).

Mažosios Sruojos upelio nuosėdose (po santakos su nuotekomis), dvidešimt antrame mėginyje nustatytos didžiausios Al (30870,50 mg/kg) ir Fe (16460,50 mg/kg) elementų koncentracijos. Tuo tarpu dvidešimt trečiame mėginyje nustatytas mažiausias (324,70 mg/kg) S kiekis (13 lentelė).

3.3 Dirvožemio ir nuosėdų užterštumo vertinimas

3.3.1 Viršutinio dirvožemio sluoksnio užterštumo vertinimas

Apskaičiavus patikslintas cheminių elementų ribines vertes (14 lentelė), nustatyta, kad nė vienas iš tirtų dirvožemio mėginių neviršija ribinių verčių.

14 lentelė. Cheminių elementų patikslintos ribinės vertės.

Mėginio Numeris	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	V	As	Ba	Mo
1	61	80	387	1500	65	86	137	14	1166	5
2	69	86	422	1500	65	86	137	16	1166	5
3	67	84	410	1500	65	86	137	15	1166	5
4	63	81	396	1500	65	86	137	15	1166	5
5	60	79	383	1500	65	86	137	14	1166	5

Patikslinta Cu ribinė vertė skirtinguose dirvožemio mėginiuose kinta tarp 60 ir 69 (mg/kg) (14 lentelė). Atsižvelgiant į 9 lentelės duomenis, didžiausia Cu nustatyta vertė siekė 16,58 mg/kg.

Didžiausia nustatyta Pb koncentracija dirvožemio mėginyje – 27,80 mg/kg (8 lentelė). Patikslintos ribinės vertės kinta (mg/kg) nuo 79 iki 86 (14 lentelė).

Patikslinta *Zn* ribinė vertė skirtinguose dirvožemio mėginiuose kinta intervale tarp 387 mg/kg ir 422 mg/kg (14 lentelė). Pagal 9 lentelės duomenis, didžiausia nustatyta cinko koncentracija yra 104,92 mg/kg.

Didžiausia nustatyta *Mn* koncentracija dirvožemio mėginyje – 471,02 mg/kg (9 lentelė), kai šio elemento ribinė vertė 1500 mg/kg (14 lentelė.).

Didžiausia nustatyta *Ni* koncentracija mėginiuose - 50,43 mg/kg (9 lentelė). Patikslinta *Ni* ribinė vertė visiems tirtiems dirvožemio mėginiais vienoda – 65 mg/kg (14 lentelė).

Patikslinta *Cr* ribinė vertė dirvožemio mėginiais vienoda – 86 mg/kg (14 lentelė). Pagal rezultatus, pateiktus 9 lentelėje, didžiausia nustatyta *Cr* koncentracija dirvožemio mėginiuose - 47,89 mg/kg.

Patikslinta *V* ribinė vertė dirvožemio mėginiais vienoda – 137 mg/kg (14 lentelė). Didžiausia nustatyta *V* kiekio reikšmė – 71,30 mg/kg (9 lentelė).

Didžiausia nustatyta *As* koncentracija viename iš dirvožemių mėginyje – 5,16 mg/kg (9 lentelė), tuo tarpu patikslintos ribinės vertės kinta tarp 14 mg/kg iki 16 mg/kg (14 lentelė).

Patikslinta *Ba* ribinė vertė tirtiems dirvožemio mėginiais vienoda – 1166 mg/kg (9 lentelė). Didžiausia nustatyta *Ba* kiekio reikšmė – 413,70 mg/kg (9 lentelė).

Ribinė *Mo* reikšmė – 5 mg/kg (14 lentelė). Šio tyrimo metu nei viename dirvožemio mėginyje nenustatyta didesnė nei 0,1 mg/kg koncentracija.

3.3.2 Nuosėdų užterštumo vertinimas

Apskaičiavus koncentracijos koeficientą nustatyta, kad kai kurių cheminių elementų koncentracijos tyrimo objekte viršija fonines reikšmes (15 lentelė). Labiausiai išsiskiriantys elementai – Cu, Zn, Mo. Kai kuriuose mėginiuose taip pat nustatyti padidėję Cr ir Pb kiekiai.

15 lentelė. Koncentracijos koeficientai (K_f) upės nuosėdose.

Atkarpa	Mėginio numeris	Cu	Pb	Zn	Ni	V	Cr	As	Ba	Mn	Mo
Nuotekoms tekant betoniniu išleistuvu	6	1,5	0,8	1,6	0,9	0,4	2,4	0,6	0,9	0,5	4
	7	1,3	0,8	1,5	0,9	0,3	1,7	0,6	0,9	0,4	1,7
	8	1,5	0,7	2	1,1	0,5	0,7	0,5	0,7	0,9	5,7
	9	0,7	0,7	0,7	0,6	0,4	1,1	0,5	0,8	0,3	3,1
	10	1,5	1,5	2,1	0,7	0,3	0,4	0,5	1	0,5	2,2
	11	1,9	0,7	2	1	0,4	0,6	0,5	0,9	0,6	3
	12	1,3	0,8	1,6	0,9	0,5	0,7	0,9	1	0,7	1,8
	13	0,6	0,5	0,8	0,3	0,3	0,2	0,3	0,9	0,1	1,6
Nuotekoms tekant laisvo grunto eiga	14	1,1	0,7	1,4	0,8	0,3	0,4	0,6	0,9	0,2	2,5
	15	1,7	0,7	2,4	0,8	0,3	0,8	0,5	0,9	0,4	1,7
	16	0,6	0,5	0,9	0,5	0,4	0,3	0,4	0,9	0,3	1,7
	17	0,8	0,6	1	0,6	0,5	0,5	0,5	0,9	0,4	*
	18	1,1	0,7	1,5	1	0,5	0,9	0,8	1	0,4	2,5
Mažosios Sruojos upelyje prieš santaką su nuotekomis	19	0,8	0,7	1	0,7	0,3	0,5	1,1	0,9	0,5	*
	20	0,8	0,7	0,9	0,6	0,4	0,3	1,4	0,9	0,5	1,6
	21	0,6	0,5	0,5	0,6	0,3	0,4	0,7	0,8	0,4	2,2
Mažosios Sruojos upelyje po santakos su nuotekomis	22	1,2	0,7	1,1	1	0,5	0,6	1	0,9	0,4	3,3
	23	0,8	0,6	0,9	0,7	0,4	0,8	0,6	0,9	0,3	2,6
	24	0,9	0,6	0,9	0,6	0,4	0,6	0,6	0,9	0,3	3,4

Žalia spalva - $K_f < 1,5$; geltona spalva – K_f nuo 1,5 iki 2; raudona spalva - $K_f > 2$. Žvaigždutėmis (*) pažymėtos Mo reikšmės yra žemiau prietaiso aptikimo ribos.

Pagal apskaičiuotus koncentracijos koeficientus, daugiau nei pusėje mėginių (Nr. 6-8, 10-12, 14, 15, 18, 22) pastebimas Cu koncentracijos dugno nuosėdose padidėjimas (20 pav.), lyginant su foninėmis medianinėmis reikšmėmis. Labiausiai išsiskirianti atkarpa – nuosėdose, iš betoninio nuotekų išleistuvo. Mažosios Sruojos upelyje prieš santaką foninės reikšmės neviršytos, o po santakos – nežymiai viename mėginyje (Nr. 22) (15 lentelė).



20 pav. Cu pasiskirstymas dugno nuosėdų mėginiuose.

Padidėjusios Pb reikšmės nustatytos tik viename mėginyje (Nr. 10), nuosėdose, iš betoninio nuotekų išleistuvo. Šiame mėginyje Pb koncentracija yra pusantro karto didesnė už fonines reikšmes (15 lentelė).

Zn, kaip ir Cu, padidėjusios reikšmės nustatytos 10-yje iš 19-os mėginių (Nr. 6-8, 10-12, 14, 15, 18, 22) (21 pav.). Keturiuose mėginiuose (Nr. 8, 10, 11, 15) koncentracijos koeficientas buvo lygus arba didesnis nei 2. Labiausiai išsiskirianti atkarpa – nuosėdų ruože iš betoninio nuotekų išleistuvo. Mažosios Sruojos upelyje prieš santaką foninės reikšmės neviršytos, o po santakos – nežymiai viename mėginyje (Nr. 22) (15 lentelė).



21 pav. Zn pasiskirstymas dugno nuosėdų mėginiuose.

Lyginant su foninėmis reikšmėmis, nežymus Ni koncentracijos padidėjimas nustatytas tik viename mėginyje (Nr. 8), nuosėdų ruože iš betoninio išleistuvo. Visuose kituose mėginiuose Ni reikšmės buvo lygios arba mažesnės už fonines reikšmes (15 lentelė).

Chromo kiekis padidėjęs trijuose dugno nuosėdų mėginiuose (Nr. 6, 7, 9). Visi jie iš betoninio nuotekų išleistuvo. Viename iš šių mėginių (Nr. 6) koncentracijos koeficientas buvo didesnis nei 2. Kituose mėginiuose, lyginant su foninėmis reikšmėmis, pastebimas kiekių sumažėjimas (15 lentelė).

Nežymiai padidėjusios As koncentracijos nustatytos dviuose Mažosios Sruojos upelio nuosėdų mėginiuose prieš santaką su nuotekomis (Nr. 19, 20). Kituose mėginiuose arseno kiekiai mažesni už fonines reikšmes (15 lentelė).

Molibdeno kiekiai – labiausiai skiriasi, lyginant su kitais nustatytais cheminiais elementais (22 pav.). Jo kiekio padidėjimas nenustatytas tik dviejuose mėginiuose (Nr. 17, 19), tad visos atkarpos išsiskiria pastebimu Mo kiekio padidėjimu (15 lentelė).



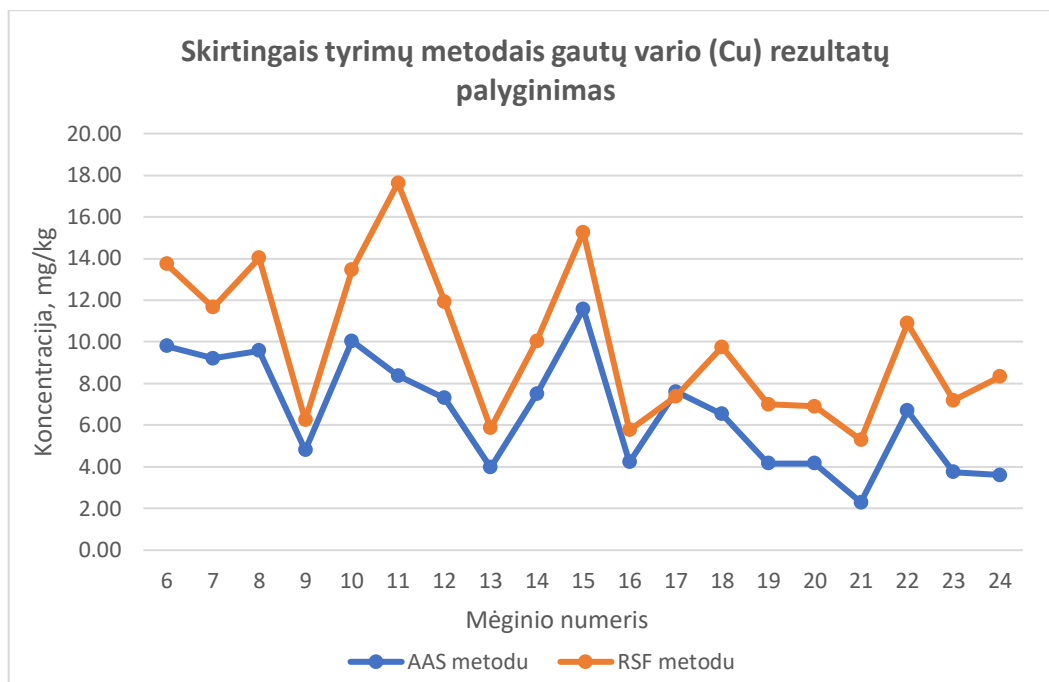
22 pav. Mo pasiskirstymas dugno nuosėdų mėginiuose.

Vanadžio, bario ir mangano kiekiai nei viename mėginyje nebuvo didesni už fonines reikšmes. Pagal koncentracijos koeficientus, V ir Mn koncentracijos dugno nuosėdose yra sumažėjusios, Ba koncentracijos mėginiuose yra artimos foninėms reikšmėms (15 lentelė).

Tyrimų metodikoje nurodyta, kad jei koncentracijos koeficientas (K_k) yra didesnis už 2, tai rodo apie technogeninio užterštumo buvimą. Šio tyrimo metu aštuoniuose nuosėdų mėginiuose Mo koncentracijos koeficientas didesnis nei 2 (Nr. 6, 8–11, 14, 18, 21–24). Tuo tarpu trijuose Zn mėginiuose (Nr. 8, 10, 11) koncentracijos koeficientas yra lygus arba daugiau už 2, o Cr – viename mėginyje (Nr. 6) (15 lentelė).

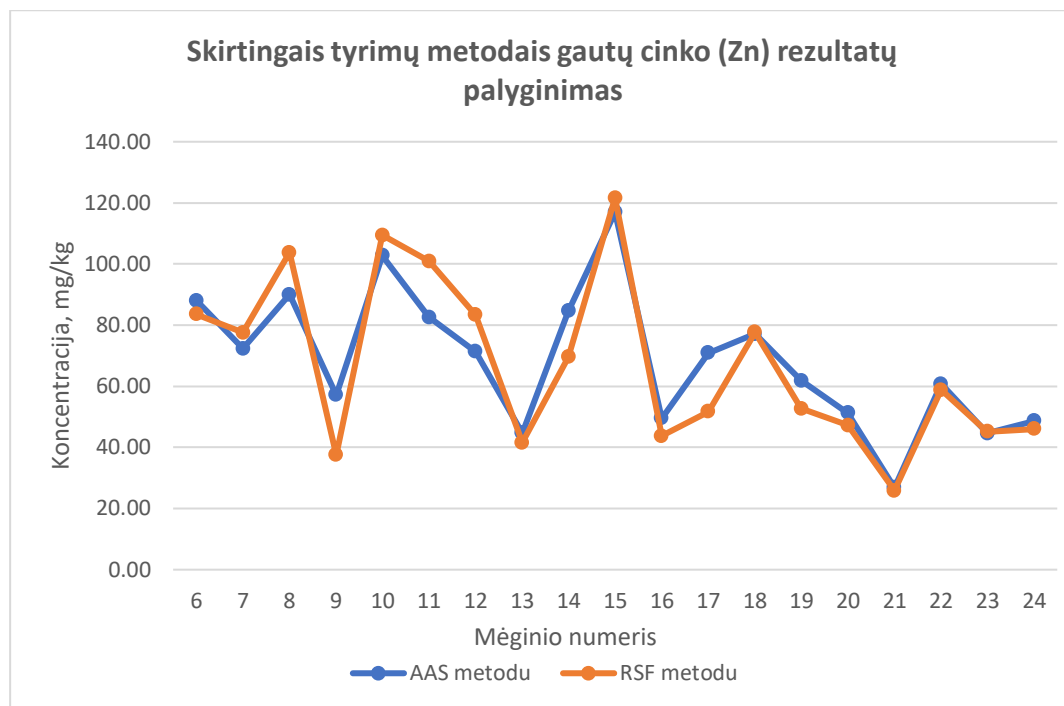
4. REZULTATŲ APTARIMAS

Kaip ir minėta ankstesniuose skyriuose, šio tyrimo metu cheminė mėginių sudėtis nustatyta dviem skirtingais metodais – atominės absorbcijos spektroskopijos (AAS) ir rentgeno spindulių fluorescencijos (RSF) metodais. Tai daryta siekiant padidinti rezultatų patikimumą ir palyginti skirtingais analitiniais tyrimų metodais nustatytus mikroelementų kiekius. Vario ir cinko kiekių, gautų skirtingais analitiniais metodais, rezultatų palyginimas pateiktas 23 ir 24 paveiksluose.



23 pav. Vario kiekis nustatytas skirtingais tyrimų metodais, palyginimas.

Lyginant Cu ir Zn rezultatus, gautus skirtingai analitiniais metodais, pastebima aiški tendencija – elementų koncentracijos mėginiuose nelabai skiriasi, o kaitos tendencijos tarp dviejų skirtingų metodų labai panašios (23 ir 24 pav.). Tokie rezultatų ir tendencijų panašumai suteikė tyrimui daugiau patikimumo.



24 pav. Cinko kiekis nustatytas skirtingais tyrimų metodais, palyginimas.

Vis dėlto, analizuojant AAS ir RSF metodais gautus rezultatus, pastebėta, kad didesni elementų kiekiai nustatomi RSF metodu. Pagrindinė galima to priežastis – skirtingas mėginių paruošimo ir nustatymo procesas. Kaip nurodyta tyrimų metodikoje, ruošiantis AAS analizei, mėginiai yra tirpinami rūgštyse ir vėliau analizuojama tik ta mėginio dalis, kuri yra tirpi minėtose rūgštyse. Tuo tarpu RSF metodu, mėginiai nėra tirpinami. Jie yra tik susmulkinami, todėl analizuojama visa medžiaga. Dėl šios priežasties, galime daryti prielaidą, kad AAS analizuoją judriąją (tirpstančią) medžiagos kiekį, o RSF – bendrą cheminio elemento kiekį mėginyje. 16 lentelėje pateikti nuosėdų mėginių RSF ir AAS analizės skirtumai, atsižvelgiant į judriosios dalies medianą.

16 lentelė. Nuosėdų mėginių RSF ir AAS analizės skirtumai.

Elementas	Cu	Pb	Zn	Sr	Mg	Ca	Ni
Judriosios dalies mediana, %	69	85	121	15	86	64	126

Pagal 16 lentelės duomenis matyti, kad didžiausiu judrumu išsiskiria Mg (86 %), Pb (85 %), Cu (69 %), Ca (64 %). Karbonatai pasižymi dideliu tirpumu rūgštyse, o Mg ir Ca yra pagrindiniai karbonatus sudarantys cheminiai elementai, todėl jų didelė judrioji dalis gali būti susijusi su minėtais mineralais. Mažiausiu judrumu mėginiuose išsiskyrė Sr – 15 %. Mažas stroncio kiekis gali indikuoti apie tai, kad Sr šiuo atveju labiau kaupiasi feldšpatuose, o ne karbonatuose. Didelė vario ir švino judrioji dalis galimai atspindi šių elementų technogeninę prigimtį. Šie elementai efektyviai absorbuojami organinės medžiagos ir adsorbuojami molio mineralų. Stebima, kad Ni ir Zn judrioji dalis mėginiuose viršija 100 % (16 lentelė). Tai rodo galimas analitines paklaidas.

Technogeninė tarša daro reikšmingą poveikį upės nuosėdų mikroelementinei sudėčiai, todėl gali užgožti natūralios įvairovės ypatumus. Šis integruotas Mažosios Sruojos upelio ir Plungės miestų nuotekų valymo įrenginių išleistuvo tyrimas leido išsamiau įvertinti sunkiųjų metalų pasiskirstymą tiriamoje vietovėje. Tyrimo metu, remiantis koncentracijos koeficientais, nustatyta, kad nuotekų ruože iki Mažosios Sruojos upelio kai kuriuose nuosėdų mėginiuose nustatyti padidėję Zn, Cr ir Mo kiekiai, tuo tarpu pačiame upelyje nustatyta tik Mo tarša (15 lentelė). Verta pabrėžti, kad padidėję Mo kiekiai nustatyti ir Mažosios Sruojos upelyje prieš santaką su išvalytomis nuotekomis. Dėl šios priežasties, padidėjusius šio elemento kiekius nereikėtų tiesiogiai sieti su tiriamuoju nuotekų išleistuvu.

Biogeninės-technogeninės asociacijos elementai Ag–Cu–Pb–Sn–Zn bei iš dalies Cr–Ni–P dažniausiai yra susiję su organine medžiaga (Kadūnas ir kt, 1999). Dėl šios priežasties buvo nuspręsta išanalizuoti galimus organinės medžiagos ir molio frakcijos ryšius su bendraisiais ir tirpiaisiais Cu, Pb, Zn bei Ni kiekiais, apskaičiuojant koreliacijos koeficientus (17 lentelė). Į analizę buvo įtrauktas ir Mo, kadangi jo koncentracijos koeficientai viršijo 2.

17 lentelė. Spirmeno koreliacijos koeficientų matrica.

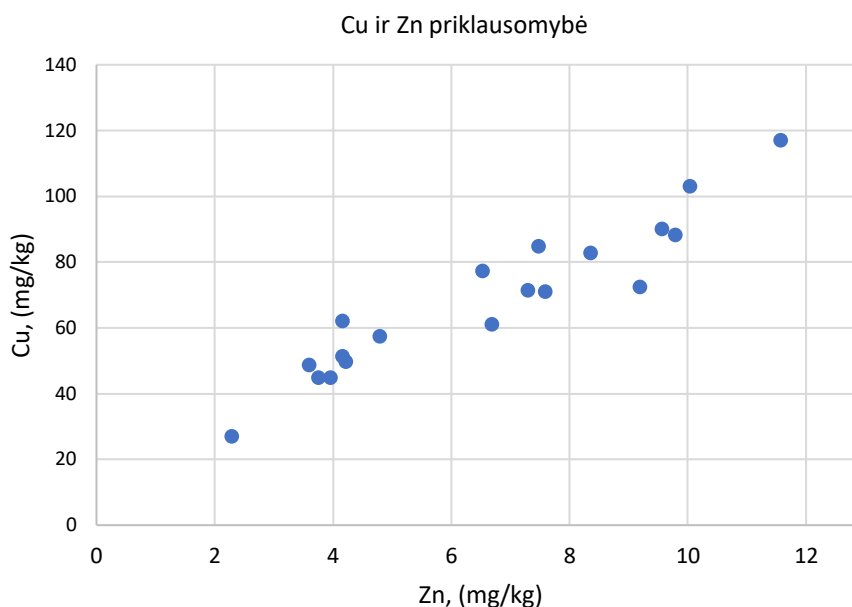
	Organinė medžiaga	Molio frakcija (< 0,002 mm)	Cu*	Pb*	Zn*	Ni*	Ni	Cu	Zn	Mo
Organinė medžiaga										
Molio frakcija (< 0,002 mm)	-0,13									
Cu*	0,35	-0,18								
Pb*	0,22	-0,37	0,75							
Zn*	0,42	-0,18	0,94	0,71						
Ni*	0,09	0,01	0,41	0,34	0,53					
Ni	0,25	0,01	0,53	0,41	0,60	0,28				
Cu	0,34	-0,21	0,83	0,62	0,85	0,38	0,76			
Zn	0,36	-0,23	0,87	0,66	0,93	0,56	0,69	0,94		
Mo	-0,21	0,05	0,13	0,21	0,18	-0,03	0,54	0,40	0,20	
Pb	0,21	-0,32	0,66	0,79	0,68	0,25	0,66	0,71	0,70	0,40

Žvaigždutėmis (*) pažymėti cheminiai elementai, kurių kiekiai nustatyti atominės absorbcijos spektrometrija, o nepažymėti - RSF.

Apskaičiuoti koreliacijos koeficientai neparodė reikšmingo ryšio tarp organinės medžiagos, molio frakcijos ir tiek mobiliosios (tirpiosios), tiek bendrosios minėtų metalų koncentracijos (17 lentelė). Tokie rezultatai gali būti siejami su per mažais šių komponentų (organinės medžiagos ir molio dydžio dalelių) kiekiais nuosėdose. Esant didesniems šių komponentų kiekiais ir ryškesniems

tarpusavio skirtumams, tikėtina, kad priklausomybės būtų pastebimesnės. Vis dėlto, nenustatyti ryšiai gali indikuoti ir apie tai, kad metalų kaupimasis šiuo atveju gali būti nulemtas ne natūralių, o antropogeninių veiksnių.

Tuo tarpu dauguma nagrinėtų metalų pasižymi reikšmingais tarpusavio ryšiais. Stipriausios priklausomybės nustatytos tarp Zn ir Cu (koreliacijos koeficientas 0,94) (25 pav.), Cu ir Ni (koreliacijos koeficientas 0,76) Zn ir Pb (koreliacijos koeficientas 0,71).



25 pav. Cu ir Zn tarpusavio ryšys (koreliacijos koeficientas 0,94).

Tai gali nurodyti šių elementų panašią elgseną ir bendrą jų kilmės šaltinį. Šios elementų tarpusavio priklausomybės nurodytos ir Europos geocheminiame atlase (De Vos ir Tarvainen, 2006). Tuo tarpu Mo neišsiskyrė reikšmingomis priklausomybėmis su kitais tirtais metalais. Tai nestebina, nes analizuojant Mo pasiskirstymą nuosėdose, nustatytos kitokios tendencijos, nei stebėtos kitų metalų. Tai gali rodyti šio elemento skirtingą kilmę ar elgseną aplinkoje. Neapibrėžtos Mo koreliacijos su kitais elementais minimos ir Europos geocheminiame atlase (Salminen, 2005).

Įvertinus tyrimo duomenis ir aptarus jų ryšius su aplinkos veiksniais, galima pateikti išvadas, apibendrinančias pagrindinius tyrimo rezultatus.

IŠVADOS

- 1.** Mineraloginės analizės metu nustatyta, kad kokybinė mėginių sudėtis buvo vienoda tiek stambesnėje (< 2 mm), tiek smulkesnėje (< 63 μ m) frakcijose, t. y. abiejose frakcijose nustatyti tie patys mineralai.
- 2.** Pagal patikslintas viršutinio dirvožemio sluoksnio užterštumo ribines vertes nustatyta, kad nė vienas dirvožemio mėginys nėra užterštas sunkiaisiais metalais.
- 3.** Kai kuriuose dugno nuosėdų mėginiuose nustatyti molibdeno (Mo), cinko (Zn) ir chromo (Cr) koncentracijos koeficientai viršija 2, kas leidžia daryti prielaidą apie technogeninio užterštumo buvimą.
- 4.** Nenustatyta sąsaja tarp tirtų mikroelementų koncentracijų ir organinės medžiagos kiekio bei smulkiosios frakcijos dugno nuosėdose gali būti susijęs dėl per mažais šių komponentų kiekiais, arba indikuoti, jog šių elementų kaupimasis gali būti nulemtas ne natūralių, o antropogeninių veiksnių.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. A. Blažytė, Miežių (*Hordeum vulgare* L.) ir pomidorų (*Lycopersicon esculentum* Mill.) adaptacija sunkiųjų metalų ir aplinkos rūgštumo poveikiui, Daktaro disertacija, VDU universitetas (2005).
2. D. Butkus, K. Šalciūnienė, Investigation of heavy metal and radionuclide distribution in silt of Lake Didžiulis, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 19(3) (2011) 215–224.
3. W. De Vos ir T. Tarvainen, *Geochemical atlas of Europe. Part 2, Interpretation of geochemical maps, additional tables, figures, maps, and related publications*. Espoo, Finland, Geological Survey of Finland, (2006).
4. Dėl cheminėmis medžiagomis užterštų teritorijų tvarkymo aplinkos / apsaugos reikalavimų patvirtinimo. Lietuvos Respublikos aplinkos ministro įsakymas Nr. D1-230, (2008). [žiūrėta 2024 m. spalio 14 d.]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalActEditions/lt/TAD/TAIS.319604>.
5. Dėl Lietuvos higienos normos HN 60:2015 „Pavojingųjų cheminių medžiagų ribinės vertės dirvožemyje“ patvirtinimo. Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministro įsakymas Nr. V-114, (2004). [žiūrėta 2024 m. spalio 14 d.]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.228693/asr>.
6. Dėl Nacionalinio vandenų srities 2022-2027 metų plano įgyvendinimo veiksmų plano patvirtinimo. Lietuvos Respublikos aplinkos ministro įsakymas Nr. D1-122/3D-286, (2023). [žiūrėta 2024 m. spalio 14 d.]. Prieiga per internetą: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/af7e1c50e46911eda305cb3bdf2af4d8?jfwid=-585sk5tx8>.
7. A. Gaigalas, *Nemuno ledynmetis*. Visuotinė lietuvių enciklopedija. [žiūrėta 2023 m. gruodžio 1 d.]. Prieiga per internetą: <https://www.vle.lt/straipsnis/nemuno-ledynmetis/>.
8. A. Galkus, R. Stakėnienė, K. Jokšas ir L. Lagunavičienė, Assessing bottom sediment contamination with heavy metals in the Klaipėda port semi-closed bays. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 20(4) (2012) 307-315.
9. V. Genutytė, *Plungės miesto nutekamųjų vandenų įtaka Mažosios Sruojos vandens kokybei*, Magistro darbas, VDU universitetas (2013).
10. B. Jaskelevičius ir V. Lynikienė, Investigation of influence of Lapes landfill leachate on ground and surface water pollution with heavy metals, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 17(3) 2009 131–139.
11. R. Juknys, *Aplinkotyra, Bendrasis vadovėlis*, Kaunas: VDU leidykla (2005).

12. V. Kadūnas, Technogeninė geochemija, Vilnius: Geologijos institutas (1998).
13. V. Kadūnas, R. Budavičius, V. Gregorauskienė, V. Katinas, E. Kliaugienė, A. Radzevičius ir R. Taraškevičius, Lietuvos geocheminis atlasas, Vilnius: Lietuvos geologijos tarnyba (1999).
14. J. Kumpienė, E. Brännvall, R. Taraškevičius, Č. Aksamitauskas ir R. Zinkutė, Spatial variability of topsoil contamination with trace elements in preschools in Vilnius, Lithuania, *Journal of Geochemical Exploration* 108(1) (2011): 15–20.
15. Lietuvos TSR atlasas, Maskva: Vyriausioji geodezijos ir kartografijos valdyba prie TSRS Ministrų Tarybos (1981).
16. A. Radzevičius, O. Vareikiene, Geochemical peculiarities of river sediments of the Mūša and the Nemunelis basins, *Geologija*, 33 (2011) 18–28.
17. R. Salminen, Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps. Geological Survey of Finland, (2005).
18. M. Vaitkus, Plungės miesto komunalinių nuotekų valymo įrenginių išleistuvo ir Mažosios Sruojos upelio dugno nuosėdų geocheminiai ypatumai, Bakalauro darbas, Vilniaus Universitetas (2023).
19. S. Vasarevičius, A. Mineikaitė ir P. Vaitiekūnas, Investigation into heavy metals in storm wastewater from Vilnius žirmūnai District and pollutants spread model in Neris River, *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 18(3) (2010) 242–249.
20. J. Žaltauskaitė, Ekotoksikologija, Kaunas: VDU leidykla (2008).

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

MATAS VAITKUS

Integruotas Plungės miesto nuotekų valymo įrenginių išleistuvo ir Mažosios Sruojos upelio nuosėdų geocheminis vertinimas

Šiuolaikinės upių nuosėdos yra sudėtingos mechaninės, mineralinės ir cheminės sudėties sistemos, jautrios jų supančios aplinkos fizinių ir cheminių sąlygų pokyčiams. Norint patikimai interpretuoti rezultatus, būtina atlikti išsamius aplink esančio dirvožemio bei nuosėdų granulimetrinės sudėties, organinės medžiagos kiekio, cheminės ir mineraloginės sudėties tyrimus. Šio tyrimo metu ištirti Plungės miesto nuotekų išleistuvo ir Mažosios Sruojos upelio dugno nuosėdų bei aplink esančio viršutinio dirvožemio sluoksnio mėginiai. Pagrindinis tyrimo tikslas buvo įvertinti mėginių užterštumą sunkiaisiais metalais. Nustatyta jų mineraloginė, granulimetrinė sudėtis, organinės medžiagos kiekis bei cheminė sudėtis. Gauti rezultatai parodė, kad viršutinis dirvožemio sluoksnis nėra užterštas sunkiaisiais metalais. Kai kurių elementų, tokių kaip Zn, Cr ir Mo koncentracijos koeficiento reikšmės nuosėdose viršijo 2, todėl juos galima laikomi potencialiais teršalais. Vis dėlto, tyrimo metu nebuvo nustatyta sąsaja tarp organinės medžiagos, molio dydžio dalelių kiekio ir cheminės sudėties.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

MATAS VAITKUS

Integrated geochemical assessment of sediments from Plungė municipal sewage outfall and sediments from Mažoji Sruoja stream

Modern river sediments are complex systems of mechanical, mineral and chemical composition that are sensitive to changes in the physical and chemical conditions of the surrounding environment. Thus, more complex studies on organic matter, grain-size fractions, chemical and mineralogical composition of the surrounding soil and sediments are necessary for reliable results interpretation. The composite samples from Plungė town sewage outlet and Mažoji Sruoja river of topsoil and stream sediments were studied. The major goal of the study was to evaluate contamination of topsoil and stream sediments. The mineralogical, grain-size fraction, organic matter and chemical composition of topsoil and stream sediments were determined. The results obtained have revealed that none of the topsoil samples were contaminated. Some of the elements like Zn, Cr and Mo in stream sediments have values of the coefficient of concentration exceeding 2 and could be considered as potential contaminants. However, it was not detected any strong relationship between organic matter, clay and chemical composition.

PRIEDAI

- 1 priedas. Koordinačių žiniaraštis
- 2 priedas. Granulometrinės sudėties rezultatai
- 3 priedas. Organinės medžiagos kiekio rezultatai

1 priedas. KOORDINAČIŲ ŽINIARAŠTIS

Mėginio numeris	Aprašymas	Koordinatės	
		x	y
1	Sudėtinis dirvožemio mėginys	55.8784602	21.8042960
2	Sudėtinis dirvožemio mėginys	55.8785178	21.8046085
3	Taškinis dirvožemio mėginys (molis)	55.8784697	21.8047463
4	Sudėtinis dirvožemio mėginys	55.8783980	21.8051550
5	Sudėtinis dirvožemio mėginys	55.8785528	21.8057608
6	Sudėtinis nuosėdų mėginys iš betoninio nuotekų išleistuvo	55.8785313	21.8046289
7	Sudėtinis nuosėdų mėginys iš betoninio nuotekų išleistuvo	55.8785588	21.8051530
8	Sudėtinis nuosėdų mėginys iš betoninio nuotekų išleistuvo	55.8785866	21.8061192
9	Sudėtinis nuosėdų mėginys iš betoninio nuotekų išleistuvo	55.8785977	21.8063288
10	Sudėtinis nuosėdų mėginys iš betoninio nuotekų išleistuvo	55.8786274	21.8070701
11	Sudėtinis nuosėdų mėginys iš betoninio nuotekų išleistuvo	55.8786555	21.8079934
12	Sudėtinis nuosėdų mėginys iš betoninio nuotekų išleistuvo	55.8787856	21.8091136
13	Taškinis nuosėdų mėginys šalia betoninio nuotekų išleistuvo	55.8787681	21.8092484
14	Taškinis nuosėdų mėginys nuotekoms tekant laisvo grunto eiga	55.8786622	21.8098089
15	Taškinis nuosėdų mėginys nuotekoms tekant laisvo grunto eiga	55.8786625	21.8098092
16	Sudėtinis nuosėdų mėginys nuotekoms tekant laisvo grunto eiga	55.8785552	21.8106327
17	Sudėtinis nuosėdų mėginys nuotekoms tekant laisvo grunto eiga	55.8784185	21.8112647
18	Sudėtinis nuosėdų mėginys nuotekoms tekant laisvo grunto eiga	55.8784319	21.8122595
19	Sudėtinis nuosėdų mėginys iš Mažosios Sruojos upelio	55.8784413	21.8123990
20	Sudėtinis nuosėdų mėginys iš Mažosios Sruojos upelio	55.8788084	21.8124462
21	Sudėtinis nuosėdų mėginys iš Mažosios Sruojos upelio	55.8797414	21.8126501
22	Sudėtinis nuosėdų mėginys iš Mažosios Sruojos upelio	55.8782126	21.8125961
23	Sudėtinis nuosėdų mėginys iš Mažosios Sruojos upelio	55.8777864	21.8129381
24	Sudėtinis nuosėdų mėginys iš Mažosios Sruojos upelio	55.8771667	21.8136304

2 priedas.

GRANULIOMETRINĒS SUDĒTĪES REZULTĀTI, (%)

Mēginio numeris	Stambus smēlis (0,2 - 2,0 mm)	Smulkus smēlis (0,02 - 0,2 mm)	Aleuritas (0,002 - 0,02 mm)	Molis (< 0,002 mm)
1	38,48	51,00	8,94	1,58
2	46,39	44,50	7,72	1,39
3	32,68	52,01	12,86	2,45
4	29,45	57,77	10,70	2,08
5	9,02	65,63	21,57	3,79
6	73,36	24,94	1,31	0,40
7	69,20	28,68	1,66	0,46
8	52,61	45,14	1,70	0,55
9	43,91	51,20	4,08	0,82
10	72,68	25,95	1,04	0,34
11	68,52	29,52	1,55	0,40
12	71,72	25,32	2,53	0,43
13	54,52	43,58	1,47	0,43
14	55,95	42,01	1,56	0,46
15	31,87	65,81	1,73	0,59
16	67,00	30,79	1,61	0,60
17	45,88	48,07	4,83	1,22
18	34,97	53,80	9,25	1,99
19	62,36	35,47	1,70	0,48
20	66,61	31,31	1,56	0,52
21	71,78	27,03	0,82	0,38
22	55,72	40,38	3,03	0,87
23	51,52	46,47	1,43	0,59
24	44,37	53,24	1,66	0,72

3 priedas.

ORGANINĖS MEDŽIAGOS KIEKIO REZULTATAI, (%)

Mėginio nr.	Tuščio tiglio masė, (g)	Mėginio ir tiglio masė (g)	Mėginio masė, g	Išdeginto mėginio ir tiglio masė (g)	Mėginio masė po deginimo (g)	Organinės masės dalis mėginyje (g)	Organinės masės dalis mėginyje (%)
1	13,67	19,15	5,48	18,90	5,23	0,25	4,65
2	14,06	20,06	6,00	19,44	5,38	0,63	10,41
3	12,13	17,89	5,76	17,42	5,29	0,47	8,16
4	12,61	19,20	6,60	18,81	6,20	0,40	6,01
5	13,36	18,88	5,52	18,65	5,29	0,22	4,06
6	10,75	16,08	5,33	16,02	5,27	0,06	1,14
7	11,53	17,31	5,77	17,20	5,67	0,10	1,80
8	10,75	16,53	5,78	16,36	5,61	0,18	3,03
9	13,19	18,93	5,74	18,77	5,58	0,16	2,80
10	11,54	17,82	6,28	17,71	6,17	0,11	1,75
11	11,90	17,43	5,54	17,25	5,35	0,19	3,40
12	14,31	19,63	5,32	19,31	4,99	0,33	6,12
13	13,79	19,13	5,34	18,84	5,05	0,30	5,52
14	14,06	19,69	5,64	19,43	5,38	0,26	4,61
15	13,19	19,60	6,41	19,39	6,20	0,21	3,27
16	10,75	15,90	5,15	15,85	5,09	0,05	1,05
17	12,13	17,69	5,56	17,58	5,45	0,11	2,07
18	12,60	18,48	5,87	18,35	5,75	0,12	2,06
19	11,90	17,97	6,07	17,83	5,94	0,14	2,24
20	11,90	17,14	5,24	17,05	5,15	0,09	1,66
21	23,56	33,62	10,06	33,54	9,98	0,08	0,83
22	14,31	20,10	5,78	20,02	5,71	0,07	1,29
23	13,79	20,69	6,90	20,58	6,79	0,11	1,54
24	13,19	18,40	5,21	18,35	5,16	0,05	0,94