

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

NIJOLĖ REMEIKAITĖ-NIKIENĖ

**ORGANINĖS MEDŽIAGOS IR METALŲ PASISKIRSTYMAS
PIETRYTINĖJE BALTIJOS JŪROS DALYJE (LIETUVOS ZONA)**

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, Chemija (03P)

Vilnius, 2017

Disertacija rengta Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institute 2011–2016 metais.

Darbo vadovas:

Dr. Galina Lujanienė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija –03P)

Disertacija ginama viešame disertacijos Gynimo tarybos posėdyje

Pirmininkė - doc. dr. Raselė Girgždienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02 P).

Nariai:

habil. dr. Janina Baršienė (Gamtos tyrimų centro Ekologijos institutas, biomedicinos mokslai, ekologija ir aplinkotyra – 03B);

dr. Artūras Katelnikovas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

dr. Ričardas Taraškevičius (Gamtos tyrimų centro Geologijos ir geografijos institutas, fiziniai mokslai, geologija – 05P);

habil. dr. Tamara Zalewska (Meteorologijos ir vandens valdymo institutas, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Disertacija bus ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2017 m. rugsėjo mėn. 29 d. 13 val. Fizinių ir technologijos mokslų centro salėje D401.

Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2017 m. rugpjūčio mėn. 29 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

Sutrumpinimai

AAA – Aplinkos apsaugos agentūra

BAF – bioakumuliacijos rodiklis

Chl-*a* – chlorofilas *a*

CF – taršos rodiklis

C_d – integruotas taršos mastas

DIC – ištirpusi neorganinė anglis

DIN – ištirpęs neorganinis azotas

d.s. – drėgno svorio

EF – prisotinimo rodiklis

E_rⁱ – potencialios ekologinės rizikos indeksas kiekvienam metalui atskrai

FTMC – Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras

GTC GGI – Gamtos tyrimų centro Geologijos ir geografijos institutas

I_{geo} – geoakumuliacijos indeksas

JTD – Jūrinių tyrimų departamentas

KU JMTC – Klaipėdos universiteto Jūros mokslų ir technologijų centras

LHMT – Lietuvos hidrometeorologijos tarnyba prie Aplinkos ministerijos

OM – organinė medžiaga

PCA – pagrindinių komponentų analizė

POM – skendinti organinė medžiaga

RI – suminis potencialios ekologinės rizikos indeksas

SOM – sedimentuota organinė medžiaga

s.s. – sauso svorio

TSM – bendroji skendinti medžiaga

T_rⁱ – toksinio poveikio rodiklis

TOC – bendrasis organinės anglies kiekis

IVADAS

Dėl lėtos apykaitos su Pasauliniu vandenynu, pusiau uždaros ar visai uždaros jūros yra ypač jautrios organinės medžiagos ir pavojingų medžiagų prietakai. Organinės medžiagos šaltinių, jos sudėties, apykaitos ypatumų ir teršiančių medžiagų tyrimai padeda įvertinti lagūnose ir jų baseinuose vykstančius natūralius ir žmogaus veiklos sukeltus procesus. Dėl metalų patvarumo bei keliamos rizikos gyviesiems organizmams, Baltijos jūros tarša metalais kelia ypač didelį susirūpinimą. Į Baltijos jūrą metalai daugiausia patenka su upių vandenimis, sorbuoti skendinčių medžiagų arba ištirusios formos (Yurkovskis ir Poikāne, 2008). Reikšmingi kadmio, švino ir gyvsidabrio kiekiai taip pat nusėda iš atmosferos (HELCOM, 2010). Vandenyje metalai kartu su organine medžiaga linkę akumuliuotis smulkios dispersijos sedimentuose, sudaryti sulfidus ir geležies-mangano hidroksidus, o pasikeitus aplinkos sąlygoms (pvz. pH, ištirusios deguonies kiekiui, vandens temperatūrai ir kt.), gali būti pakartotinai iš dugno nuosėdų atpalaiduojami į aplinką (Glasby ir Szefer, 1998; Dang ir kt., 2015). Dugno nuosėdos yra tiesioginis metalų šaltinis bentalės gyvūnams, tokiems kaip moliuskai. Metalų koncentracija moliuskų audiniuose atspindi ilgalaikę aplinkos taršą, todėl moliuskų tyrimai plačiai naudojami aplinkos užterštumo tyrimuose (pvz., Glasby ir Szefer, 1998; Hendozko ir kt., 2010).

Stabiliųjų anglies ir azoto izotopų santykių ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, arba $\delta^{13}\text{C}$ ir $\delta^{15}\text{N}$) metodas yra dažnai taikomas, siekiant identifikuoti organinės medžiagos šaltinius, maišymosi ir pasiskirstymo ypatumus sausumos, estuarijų ir jūrinėse ekosistemose (Voss ir Struck, 1997; Voss ir kt., 2000; Maksymowska ir kt., 2000; Szczepańska ir kt., 2012), tačiau pietryčių Baltijos jūros dalis, šiuo atžvilgiu, nėra plačiai ištirta. Taip pat trūksta kiekybinio organinės medžiagos ir taršos metalais masto ir šaltinių vertinimo, kuris būtų naudingas vertinant upių išnešamo gėlo vandens įtaką jūrinėje ekosistemoje. Metalų koncentracijos gyvuosiuose jūros organizmuose pietrytinėje Baltijos jūros dalyje tirtos mažai (Garnaga, 2011), tačiau metalų akumuliacija gyvuosiuose organizmuose iš dugno nuosėdų visai nenagrinėta.

DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI

Pagrindinis šio darbo tikslas buvo įvertinti organinės medžiagos ir metalų pasiskirstymo pobūdį bei taršos mastą pietrytinėje Baltijos jūros dalyje.

Darbo uždaviniai:

1. Išanalizuoti pietrytinės Baltijos jūros dalies skendinčios ir sedimentuotos organinės medžiagos anglies ir azoto stabilųjų izotopų santykius, įvertinti jų sezoninį ir erdvinį pasiskirstymą ir nustatyti pagrindinius jų dinamikai įtakos turinčius veiksnius.
2. Įvertinti santykinį skirtingų šaltinių (jūrinės ar gėlo vandens kilmės) įnašą skendinčioje ir sedimentuotoje organinėje medžiagoje remiantis izotopų santykių duomenimis.
3. Remiantis skirtingais indeksais (EF, I_{geo} , CF, C_d , E_r^i , RI), nustatyti pietryčių Baltijos jūros dalies dugno nuosėdų taršos metalais (Pb, Cu, Cd, Ni, Cr, Zn) mastą, potencialią ekologinę riziką gyviesiems organizmams ir įvertinti pagrindinius taršos šaltinius.
4. Įvertinti metalų koncentracijos kaitos priklausomybę nuo dugno nuosėdų charakteristikų (organinės medžiagos kiekio, jos kilmės, dalelių dydžio ir kt.).

5. Įvertinti metalų (Cd, Cu, Pb ir Zn) koncentracijas moliuskų *Macoma balthica* (L.) ir *Dreissena polymorpha* (Pallas) minkštuosiuose audiniuose ir palyginti elementų akumuliacijos potencialą.

DARBO NAUJUMAS

Tyrimų metu kiekybiškai buvo įvertinti suspenduotos ir sedimentuotos OM šaltiniai (gėlo ar jūrinio vandens kilmės) pietryčių Baltijos jūros dalyje ir upių išnešamo vandens poveikis. Apskaičiuoti geocheminiai taršos ir rizikos rodikliai (EF, I_{geo} , CF, C_d , E^i_r , RI) leido kiekybiškai įvertinti dugno nuosėdų taršos mastą ir galimus taršos šaltinius. Įvertintos metalų (Cd, Cu, Pb ir Zn) koncentracijos moliuskų *Macoma balthica* (L.) ir *Dreissena polymorpha* (Pallas) minkštuosiuose audiniuose, ir nustatytas elementų iš dugno nuosėdų akumuliacijos moliuskuose potencialas.

MOKSLINĖ IR PRAKTINĖ REZULTATŲ SVARBA

Tyrimų rezultatai gali būti naudojami peržiūrint ir atnaujinant Nemuno upių baseinų rajono valdymo planą bei Jūrų strategiją, įgyvendinant Jūrų strategijos pagrindų direktyvą (2008/56/EB), kadangi jie padeda įvertinti pietrytinėje Baltijos jūros dalyje vykstančius natūralius ir žmogaus veiklos sukeltus procesus, atskleidžia organinės medžiagos ir metalų pasiskirstymo ir akumuliacijos jūrinėje aplinkoje principus, suteikia naujų žinių apie teršalų iš dugno nuosėdų akumuliaciją moliuskuose.

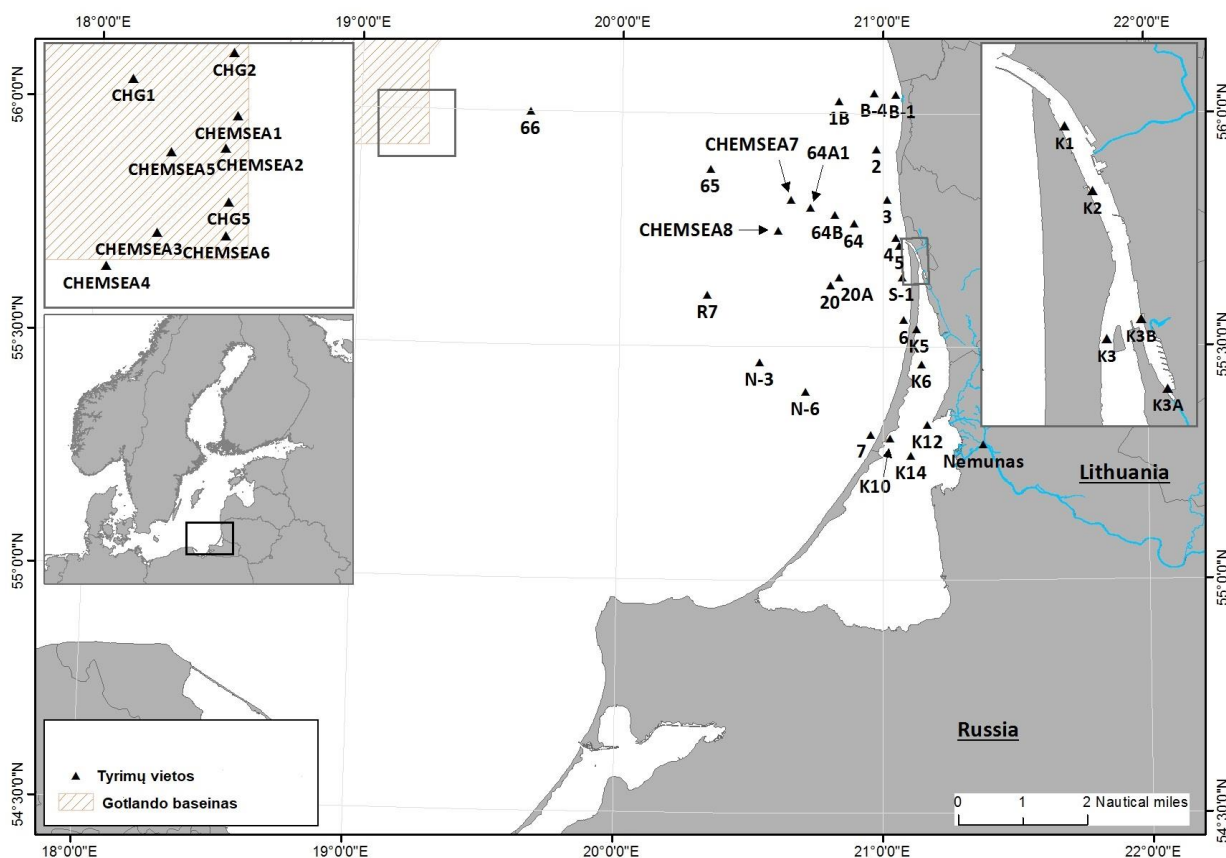
GINAMIEJI TEIGINIAI

1. Organinės medžiagos izotopinių santykių ($\delta^{13}C$ ir $\delta^{15}N$) sezoninė ir erdvinė kaita priklauso nuo gėlo vandens nuotėkio, fitoplanktono sukcesijos ir dinamikos, druskingų vandenių prietakos ir ištirpusių neorganinio azoto (DIN) bei anglies (DIC) įsisavinimo.
2. Gėlo vandens kilmės organinė medžiaga pietrytinėje Baltijos jūros dalyje (Lietuvos zona) vidutiniškai sudaro apie 50%, didesnė jos dalis (~75%) stebima Kuršių marių vandenių išplitimo zonoje.
3. Kuršių marių ir atviros jūros dugno nuosėdos daugiausia užterštos kadmiu, švinu, cinku ir variu, o tyrimų rajono tarša nikelio ir chromu nežymi.
4. Varis ir cinkas intensyviau akumuliuojasi Baltijinėje makomoje *Macoma balthica*, o kadmio – paprastojoje dreisenoje *Dreissena polymorpha*. Švino akumuliacija moliuskuose iš dugno nuosėdų nereikšminga.

DISERTACIJOS SANTRAUKA

1. DARBO METODAI

Tyrimų rajonas. Tyrimai buvo vykdomi Lietuvai priklausančioje Kuršių marių ir Baltijos jūros dalyje, taip pat – Nemuno deltoje (1 pav.). Kuršių marios – didžiausia Baltijos jūros lagūna (bendras plotas 1584 km², vidutinis gylis 3,8 m, maksimalus gylis 5 m) (Žaromskis, 1996). Gėlo vandens prietaką daugiausia lemia Nemuno nuotėkis, kuris vidutiniškai per metus sudaro 21,8 km³ arba 96 % bendros prietakos. Dėl druskėto vandens prietakos iš jūros (vidutinė metinė apie 6,1 km³) šiaurinėje marių dalyje stebima nereguliari vandens druskingumo kaita (nuo 0 iki 8 ‰) (Jakimavičius ir Kovalenkoviėnė, 2010). Kuršių marios yra eutrofinė ekosistema, kurioje chlorofilo *a* koncentracija gali siekti 400 μg l⁻¹, ir kurioje stebimi intensyvūs melsvabakterijų (cianobakterijų) sukelti vandens žydėjimo procesai (kai biomasė yra didesnė nei 10 g m⁻³ ar net 100 g m⁻³) (Zilius ir kt., 2014). Kuršių marios yra gerai permaišomas vandens telkinys, kuriame vandens užsilaikymas siekia apie 80 dienų (Ferrarin ir kt., 2008). Pagrindinis marių dugno nuosėdų tipas yra smėlis, dumblas, marių centrinėje dalyje gausiai aptinkamos kriauklių liekanos (Trimonis ir kt., 2003).



1 pav. Tyrimų vietos pietrytinėje Baltijos jūros dalyje.

Gėlo vandens nuotėkis iš Kuršių marių į Baltijos jūrą yra apie 27,7 km³ per metus (Jakimavičius and Kovalenkoviėnė, 2010). Kuršių marių vandens įtakos Baltijos jūros zonoje stebima didelė vandens druskingumo, chlorofilo *a* ir biogeninių elementų koncentracijos kaita. Bangų veikiamoje Baltijos jūros priekrantėje vyrauja smėlis ir žvyras, kai tuo tarpu aleuritas ir pelitinis dumblas akumuliuojasi gilesnėse jūros vietose

(Emelyanov, 2001). Dėl aktyvių hidrodinaminių procesų Baltijos priekrantė yra gerai aeruojama, tačiau giliausiose Gotlando baseino vietose dažnai stebimas deguonies trūkumas ir išmatuojamos aukštos sieros vandenilio (H₂S) koncentracijos (Emelyanov, 2014). Stabilus druskingumo šuolis (haloklinas) stebimas 60–80 m gylyje, vandens druskingumas priedugniniame vandens sluoksnyje siekia 10,5–12 ‰ (Vyšniauskas, 2008).

Šios studijos metu tyrimų vietos buvo apjungtos į keletą zonų, remiantis panašiomis vandens druskingumo, gylio ir sedimentacinės aplinkos charakteristikomis (1 lentelė).

1 lentelė. Pagrindinės morfometrines ir hidrologines tyrimų vietų charakteristikos.

Tyrimų zonos	Tyrimų vietos	Vandens druskingumas ‰	Vandens gylis, m	Aptinkamas sedimentų tipas
Kuršių marių centrinė dalis (CL-C)	K10, K12, K14	<0.5	2.4–5.6	Smulkus smėlis, dumblas su kriauklių nuosėdomis
Kuršių marių šiaurinė dalis, įskaitant Klaipėdos sąs. (CL-N)	K5, K6, K1, K2, K3, K3A, K3B	0.5–8	2–15	Smulkus smėlis, dumblas
Kuršių marių vandens išplitimo Baltijos jūroje zona (BS-P)	3, 4, 5	0.5–8	15–18	Smulkus smėlis, žvirgždas, gargždas
Baltijos jūros teritoriniai – priekrantės vandenys (BS-CW)	2, 6, 7, 20, 20A, 1B, 64, 64A1, 64B, B-1, B-4, S-1, N-6	7–8	12–46	Smulkus smėlis, smėlis, žvirgždas, aleuritas, rieduliai
Atvira Baltijos jūra (BS-OW)	65, 66, N-3, CHEMSEA1-8, CHG1, CHG2, CHG5, R7	7–12	40–117	Dumblas, aleuritas, smėlis, žvyras

Šiame darbe naudoti duomenys, tyrimų laikotarpis ir tyrimus atlikusi institucija apibendrinti 2 lentelėje.

Statistinė duomenų analizė. Fizikinių-cheminių ir biologinių rodiklių kintamumas skirtingose tyrimų vietose ir tyrimų sezonais įvertintas naudojant dispersinę analizę (ANOVA). Normališkumui patikrinti naudotas Shapiro-Wilk testas. Dispersijų homogeniškumas įvertintas Bartlett testu. Post hoc Tukey HSD testas naudotas siekiant įvertinti reikšmingus skirtumus. Kai imtys netenkino normališkumo kriterijų, naudotas neparametrinis Kruskal-Wallis (KW) testas. T-testas naudotas siekiant palyginti paviršinio ir priedugnio vandens sluoksnių POM vidutines $\delta^{13}\text{C}$ ir $\delta^{15}\text{N}$ žymes, metalų koncentracijas dugno nuosėdose ir moliškuose.

Pagrindinių komponentų analizė (PCA) naudota siekiant įvertinti OM ir metalų koncentracijos kaitą tyrimų rajone ir išskirti pagrindinius įtakos turinčius veiksnius. Siekiant įvertinti ryšius tarp vandens stovymės parametrų (TSM, DIC, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, pH, Chl-*a*, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, POC, POC/Chl-*a*, C/N, DIN, vandens druskingumas ir temperatūra, upės nuotėkis ir fitoplanktono dominuojančios grupės), panaudotas Pearson'o koreliacijos koeficientas. Pearson'o koreliacijos koeficientas taip pat naudotas siekiant įvertinti ryšius tarp metalų (Pb, Cu, Cd, Ni, Cr, Zn, Al, Fe), organinės anglies (TOC) kiekio ir jos

izotopinės sudėties, sieros koncentracijos, dugno nuosėdų dalelių dydžio ir vandens gylio. Atskirai analizuoti centrinės, šiaurinės Kuršių marių dalių ir Baltijos jūros duomenys. Metalų duomenų analizei taip pat atskirai išskirti Klaipėdos sąsiaurio duomenys.

2 lentelė. Darbe naudoti duomenys, tyrimų laikotarpis ir analizės/matavimus atlikusi laboratorija.

Parametras	Tyrimų vieta	Tirta matrica	Periodas (ar mėnuo, sezonas)	Analizavusi/matavusi laboratorija
Vandens temperatūra, druskingumas, pH, deguonis	Nemunas, Kuršių marios ir Baltijos jūra	Vanduo	2011-2014 (kartą per mėnesį)	JTD
Druskingumas	Kuršių marios	Vanduo	2012-2013 (kasdien priekrantės poste)	JTD
Nemuno nuotėkis	Nemunas	-	2012-2013 (kasdien)	LHMT
Biogenai (NO ₂ -N, NO ₃ -N, NH ₄ -N)	Nemunas, Kuršių marios ir Baltijos jūra	Vanduo	2012-2013 (nuo 2012-05 iki 2013-04)	JTD
POC, PN ir δ ¹³ C, δ ¹⁵ N žymės, C/N santykis	Nemunas, Kuršių marios ir Baltijos jūra	Vanduo	2012-2013 (nuo 2012-05 iki 2013-04)	FTMC
Chlorofilas <i>a</i>	Nemunas, Kuršių marios ir Baltijos jūra	Vanduo	2012-2013 (nuo 2012-05 iki 2013-04)	JTD
Fitoplanktonas (biomasė ir sudėtis)	Nemunas, Kuršių marios ir Baltijos jūra	Vanduo	2012-2013 (nuo 2012-05 iki 2013-04)	JTD
Chlorofilas <i>a</i> + papildomai pH, temperatūra, druskingumas; DIC	Nemunas ir Kuršių marios	Vanduo	2012-2013 (nuo 2012-01 iki 2013-12)	KU JMTC
δ ¹³ C _{DIC}				FTMC
TOC ir jo δ ¹³ C, δ ¹⁵ N žymės, C/N santykis	Kuršių marios ir Baltijos jūra	Dugno nuosėdos	2012-2014 (kartą pavasario, vasaros ir rudens sezonu)	FTMC
Metalai (Pb, Cu, Cd, Ni, Cr, Zn, Al)	Kuršių marios ir Baltijos jūra	Dugno nuosėdos	2011-2014 (kartą pavasario, vasaros ir rudens sezonu)	AAA
Metalai (Pb, Cu, Cd, Ni, Cr, Zn, Al)	Nemunas ir Baltijos jūra	Dugno nuosėdos	2011, 2013 (pavasaris ir vasara)	GTC GGI
Fe ir S	Baltijos jūra	Dugno nuosėdos	2013 (pavasaris)	GTC GGI
Sunkieji metalai (Pb, Cu, Cd, Zn)	Kuršių marios ir Baltijos jūra	Biota	2006-2014 (vasara)	AAA
Granulimetrinė sudėtis	Kuršių marios	Dugno nuosėdos	2012 (pavasaris ir vasara)	JTD

Gėlo vandens ir jūros šaltinių dalis skendinčioje ir sedimentuotoje organinėje medžiagoje. Sausumos augalų detrito/gėlo vandens organinės medžiagos procentinė dalis POM ir SOM apskaičiuota, taikant maišymosi modelį ir remiantis OM δ¹³C vertėmis. δ¹⁵N vertės kiekybiniam OM šaltinių vertinimui nebuvo naudojamos, kadangi jų kaitai didelę įtaką daro tokie procesai, kaip atmosferinio N₂ fiksacija,

mineralizacija, nitrifikacija ar denitrifikacija, ir todėl $\delta^{15}\text{N}$ vertė gali neatspindėti pradinio organinės medžiagos šaltinio (Middelburg ir Nieuwenhuize, 1998). Dėl vienuo $\delta^{13}\text{C}$ verčių (6 lentelė) Nemuno ir marių kilmės organinės medžiagos nebuvo galima atskirti, todėl skaičiavimuose naudota vidutinė metinė $\delta^{13}\text{C}$ žymė ($-30,4\%$), matuota Nemuno ir centrinės marių dalies POM:

$$F (\%) = [(\delta^{13}\text{C}_s - \delta^{13}\text{C}_m) / (\delta^{13}\text{C}_f - \delta^{13}\text{C}_m)] * 100 \quad (1)$$

čia $\delta^{13}\text{C}_s$ matuota vertė mėginyje, $\delta^{13}\text{C}_m$ jūriniam fitoplanktonui būdinga vertė ($\delta^{13}\text{C} = -22\%$, Maksymowska ir kt., 2000; Szczepańska ir kt., 2012) ir $\delta^{13}\text{C}_f$ gėlo vandens kilmės (šioje studijoje – Nemuno ir marių) organinei medžiagai būdinga $\delta^{13}\text{C}$ žymė ($-30,4\%$).

Metalų taršos rodikliai (indeksai). Dugno nuosėdų taršai kiekybiškai įvertinti naudoti įvairūs rodikliai: prisotrinimo rodiklis (*angl.* Enrichment factor) – EF; geoakumuliacijos indeksas (*angl.* Geoaccumulation index) – I_{geo} ; taršos rodiklis ir taršos mastas (*angl.* Contamination factor and contamination degree) – CF, C_d ir potencialios ekologinės rizikos indeksai (*angl.* potential ecological risk indexes) – E^i_r ir RI (3 lentelė). Skaičiavimuose naudojamų referentinių (etaloninių) metalų koncentracijų tyrimų rajonui nebuvo nustatyta, todėl naudotos vidutinės koncentracijos Žemės uolienuose (*angl.* Earth’s shale), nustatytos Turekian ir Wedepohl (1961) darbe (Pb = 20, Cu = 45, Cd = 0.3, Ni = 68, Cr = 90, Zn = 95 mg kg⁻¹ s.s.). Elementų kaupimuisi moliuskuose (baltijinėje makomoje *lot. Macoma balthica* (L.) ir paprastojoje dreisenoje *lot. Dreissena polymorpha* (Pallas)) įvertinti buvo apskaičiuotas Bioakumuliacijos rodiklis (*angl.* Bioaccumulation factor – BAF) (3 lentelė).

3 lentelė. Sedimentų taršos metalais ir akumuliacijos organizmuose rodiklių aprašymas.

Rodiklis/indeksas (sutrumpinimas)	Skaičiavimas	Klasifikavimas arba aprašymas
Prisotrinimo rodiklis (EF) (Glasby ir Szefer, 1998)	$EF = (C_s/N_s)/(C_{ref}/N_{ref})$ (2) C ir N – tirto metalo ir normalizacijai naudoto elemento (šioje studijoje – Al) koncentracija mėginyje (s) ir referentinėje medžiagoje (ref).	EF < 1, jokie prisotrinimo EF = 1–3, nežymus prisotrinimas EF = 3–5, vidutinis prisotrinimas EF = 5–10, vidutiniškai reikšmingas prisotrinimas EF = 10–25, reikšmingas prisotrinimas EF = 25–50, labai reikšmingas prisotrinimas EF > 50, ypač reikšmingas prisotrinimas (Zalewska ir kt., 2015) ----- EF ≤ 1.5, litogeninė (natūrali) metalo kilmė; EF > 1.5, antropogeninė (dėl žmogaus veiklos) tarša (de Paula Filho ir kt., 2014). ----- 0.5 ≤ EF < 2, litogeninė (natūrali) metalo kilmė; EF ≥ 40, ypač didelė taršos dalis – antropogeninės kilmės (Abreu ir kt., 2016).
Geoakumuliacijos indeksas (I_{geo}) (Zalewska ir kt., 2015)	$I_{geo} = \text{Log}2(C_n/1,5B_n)$ (3) C_n ir B_n – elemento koncentracija dugno nuosėdų mėginyje ir referentinė vertė atitinkamai.	Taršos intensyvumas $I_{geo} < 0$, neužteršta; $I_{geo} = 0-1$, neužteršta ar vidutiniškai užteršta; $I_{geo} = 1-2$, vidutiniškai užteršta; $I_{geo} = 2-3$, vidutiniškai stipriai užteršta; $I_{geo} = 3-4$, stipriai užteršta; $I_{geo} = 4-5$, stipriai, labai stipriai užteršta; $I_{geo} > 5$, labai stipriai užteršta.

Rodiklis/indeksas (sutrumpinimas)	Skaičiavimas	Klasifikavimas arba aprašymas
Taršos rodiklis (CF) (Bonnail ir kt., 2016)	$CF = C_s / C_{ref} \quad (4)$ <p>C_s ir C_{ref} – elemento koncentracija dugno nuosėdų mėginyje ir referentinė vertė atitinkamai.</p>	Taršos rodiklis kiekvienam atskiram tiriamajam metalui: $CF < 1$, žemas; $1 \leq CF < 3$, vidutinis; $3 \leq CF < 6$, reikšmingas; $6 \leq CF$, labai didelis. (Bonnail ir kt., 2016).
Taršos mastas (C_d) (Bonnail ir kt., 2016)	$C_d = \sum CF \quad (5)$	Aplinkos taršos mastas (integruotas atskirų taršos rodiklių vertinimas): $C_d < 5$, nežymus; $5 \leq C_d < 10$, vidutinis; $10 \leq C_d < 20$, reikšmingas; $20 \leq C_d$, labai didelis.
Potencialios ekologinės rizikos indeksas (E_r^i) (Benson ir kt., 2016)	$E_r^i = CF * T_r^i \quad (6)$ <p>T_r^i – toksinio poveikio rodiklis*</p>	Kiekvieno atskiro tiriamo metalo ekologinės rizikos laipsniai: $E_r^i < 40$, žema; $0 \leq E_r^i < 80$, vidutinė; $80 \leq E_r^i < 160$, reikšminga; $160 \leq E_r^i < 320$, didelė; $320 \leq E_r^i$, labai didelė ekologinė rizika.
Potencialios ekologinės rizikos indeksas (RI) (Benson ir kt., 2016)	$RI = \sum E_r^i \quad (7)$	Visų tiriamų metalų ekologinės rizikos suminiai laipsniai: $RI < 95$, žema; $95 \leq RI < 190$, vidutinė; $190 \leq RI < 380$, reikšminga; $380 \leq RI$, labai didelė ekologinė rizika.
Bioakumuliacijos rodiklis (BAF)	$BAF = C_b / C_s \quad (8)$ <p>C_b ir C_s – elementų koncentracija biotoje ir dugno nuosėdose atitinkamai</p>	$1 < BAF$ vertė parodo, kad teršalai akumuliuojasi organizme. Organizmų klasifikavimas pagal akumuliacijos intensyvumą $BAF < 1$, neakumuliuoja $1 < BAF < 2$, akumuliuoja mažais kiekiais $BAF > 2$, akumuliuoja dideliais kiekiais (Dallinger, 1993).

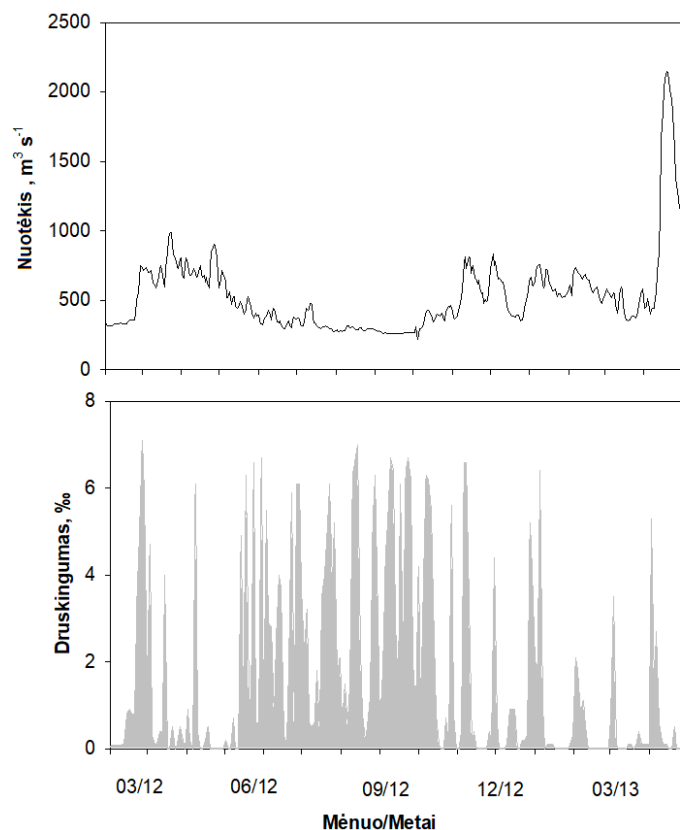
* Cd = 30, Cr = 2, Cu = Ni = Pb = 5, Zn = 1.

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

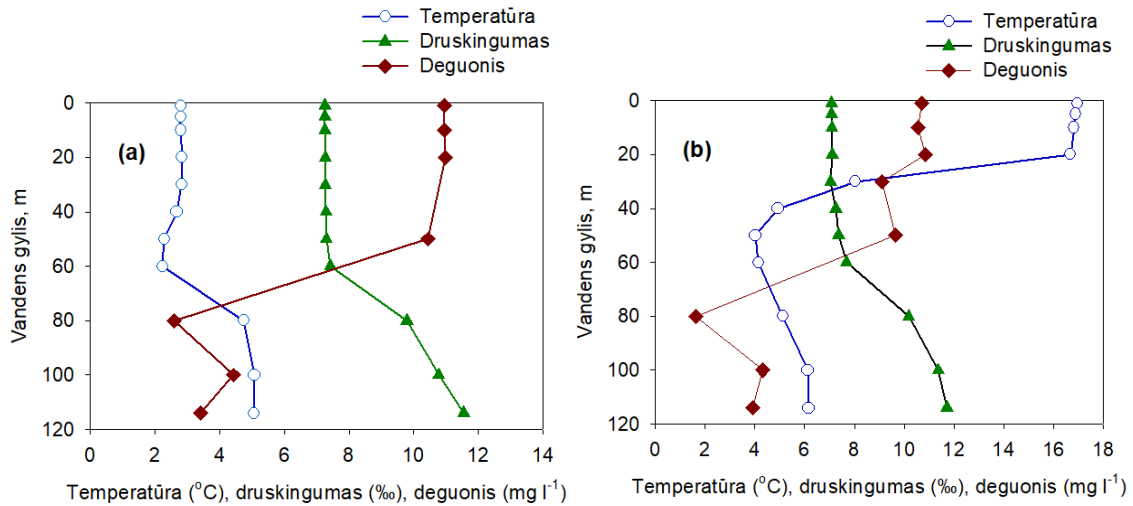
2.1 Skendinčios ir sedimentuotos organinės medžiagos pasiskirstymas pietrytinėje Baltijos jūros dalyje

Hidrologiniai, cheminiai ir biologiniai rodikliai. Žemiau trumpai aptariama pagrindinių hidrologinių, cheminių ir biologinių rodiklių kaita tyrimų metu.

Dėl dažnos jūrinio vandens prietakos birželio – lapkričio mėn. (2 pav.), šiaurinėje Kuršių marių dalyje stebėta didžiausia vandens druskingumo kaita tyrimų rajone. Nemuno nuotėkis į marias kito nuo $216 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (2012 m. spalį) iki $2150 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (2013 m. balandį) ir vidutiniškai siekė $525 \pm 305 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (2 pav.). Tyrimų 2013–2014 metais laikotarpiu, atviroje jūroje (stotis CHG1) 50–60 m gylyje fiksuotas terminis – druskingumo šuolis (3 pav.). Paviršinio vandens sluoksnio druskingumas ($\sim 7\text{‰}$) buvo panašus į matuotą priekrantės vandenyse, tuo tarpu, didžiausios vertės ($\sim 11\text{--}12\text{‰}$) matuotos žemiau haloklino (3 pav.). Priedugnio sluoksnyje taip pat matuota žema ($\sim 3 \text{ mg l}^{-1}$) deguonies koncentracija.

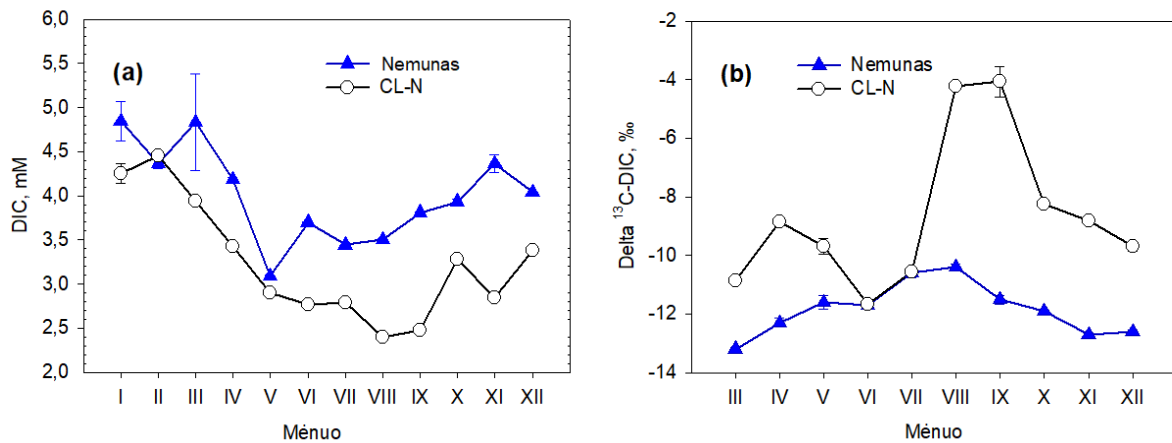


2 pav. Kasdieniniai Nemuno nuotėkio matavimai (viršutinis paveikslas) ir druskingumo kaita šiaurinėje Kuršių marių dalyje (apatinis paveikslas) 2012–2013 metų laikotarpiu.



3 pav. Vandens temperatūros (°C), druskingumo (‰) ir deguonies (mg l⁻¹) pasiskirstymas CHG1 (117 m) tyrimų vietoje 2013 m. balandžio (a) ir 2014 m. rugsėjo (b) mėn.

Ištirpusios neorganinės anglies (DIC) koncentracija buvo žemiausia vasarą (4 pav.) ir neigiamai koreliavo su vandens temperatūra ($r = -0,79$ ir $-0,93$) ir pH ($r = -0,74$ ir $-0,87$) centrinei ir šiaurinei Kuršių marių dalims, atitinkamai. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vertės Kuršių mariose kito nuo $-14,1\text{‰}$ iki $-4,1\text{‰}$ (4 pav.) ir neigiamai koreliavo su DIC ($r = -0,98$, $n = 51$, $p < 0,001$). Vidutiniškai $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vertė Nemune siekė $-11,3 \pm 2,3\text{‰}$ (4 pav.) ir buvo panaši į matuotas/modeliuotas kitoms Europos lygumų upėms (Voss ir kt., 2005).

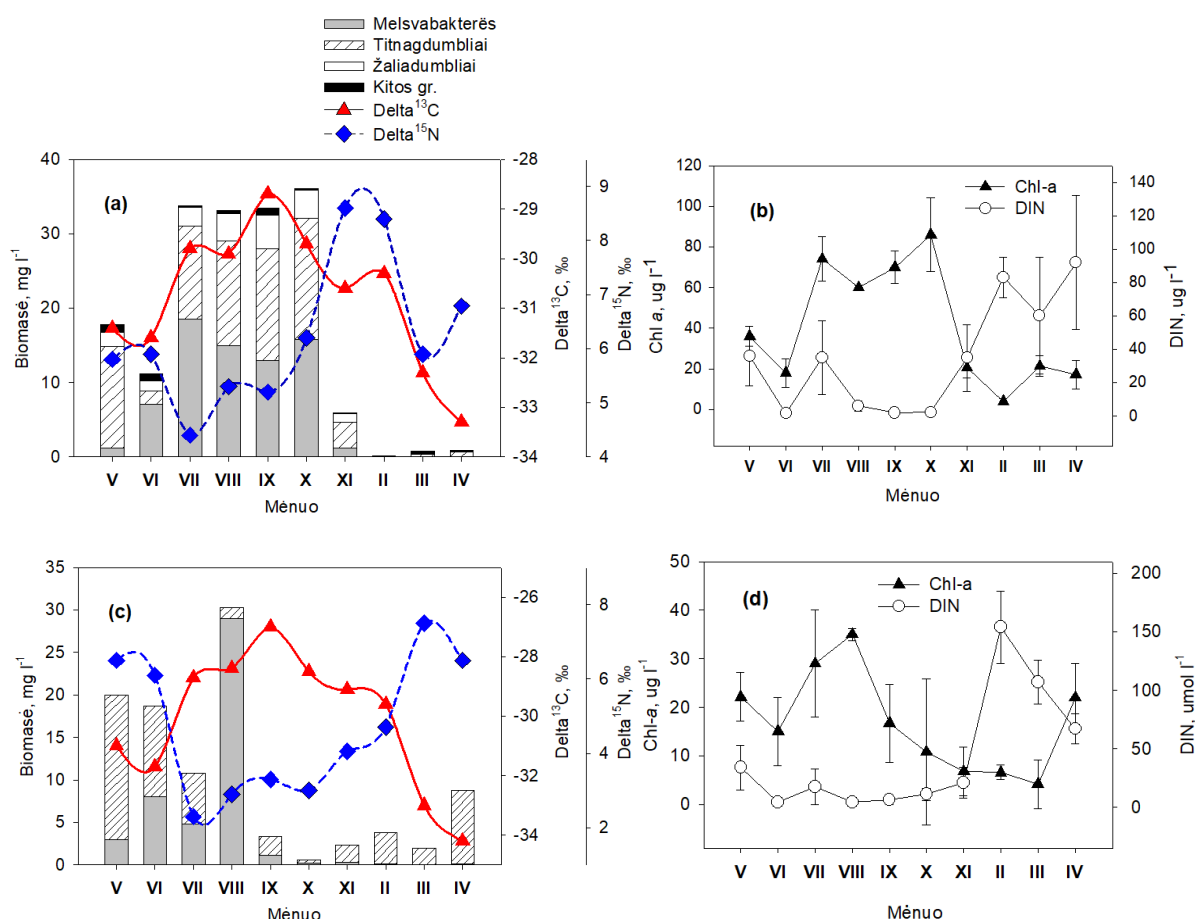


4 pav. DIC (mM) ir $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰) kaita Nemune ir šiaurinėje Kuršių marių dalyje (CL-N). Paveiksle pavaizduotos vidutinės vertės ($n=3$) \pm standartiniai nuokrypiai.

Ištirpusio neorganinio azoto (DIN) koncentracija taip pat kito sezoniškai: mažiausios vertės matuotos vasarą, didžiausios – žiemą – ankstyvą pavasarį (Tukey HSD test, $p < 0,05$, 5 pav.). Kuršių mariose nitratai ($\text{NO}_3\text{-N}$) sudarė 80–100% DIN kiekio lapkričio – gegužės mėn., tuo tarpu amonis ($\text{NH}_4\text{-N}$) – $78 \pm 18\%$ DIN kiekio birželio – rugsėjo mėn. Baltijos jūroje rugpjūčio mėn. DIN didžiąja dalimi sudarė amonis ($90 \pm 6\%$), vasario mėn. – nitratai ($80 \pm 10\%$ DIN kiekio). Chl-*a* koncentracijos pikas Nemune

matuotas gegužės – liepos mėn. ($84,53 \pm 25,99 \mu\text{g l}^{-1}$), centrinėje marių dalyje – liepos – spalio mėn. ($67,05 \pm 17,15 \mu\text{g l}^{-1}$). Kuršių marių vandenių išplitimo Baltijos jūroje zonoje ir Baltijos jūros teritorinėje jūroje didžiausia Chl-*a* koncentracija taip pat matuota vasarą ($12,55 \pm 8,50 \mu\text{g l}^{-1}$ ir $9,15 \pm 7,22 \mu\text{g l}^{-1}$, atitinkamai).

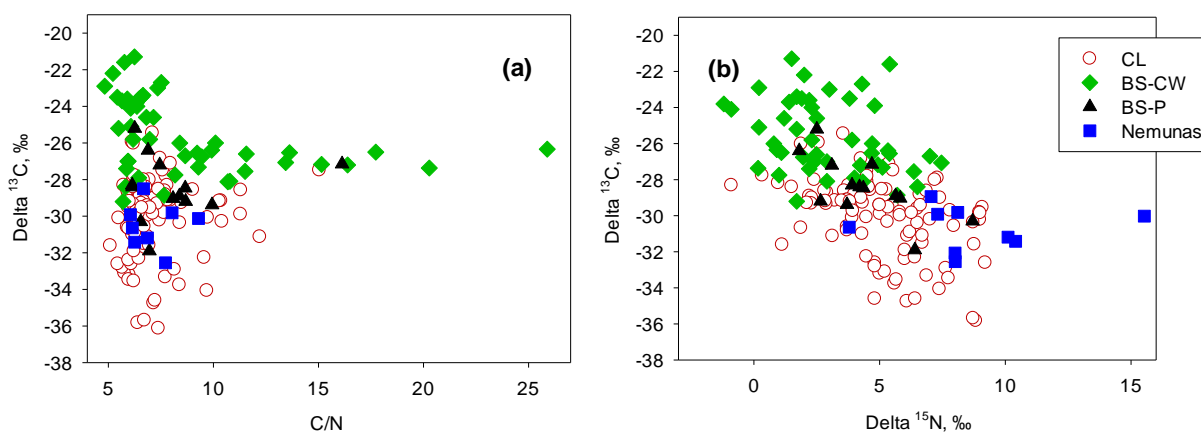
Nemune titnagdumbliai (diatominiai dumbliai) sudarė didžiąją fitoplanktono dalį gegužės – spalio mėn. (~80% fitoplanktono biomasės), tuo tarpu, melsvabakterių biomasė siekė tik 8% bendros biomasės. Kuršių mariose titnagdumbliai vyravo lapkričio – gegužės mėn. (iki 90% bendros biomasės vasario mėn.), tuo tarpu intensyvus melsvabakterių (daugiausia atmosferos azotą fiksuojančios *Aphanizomenon flos-aquae* rūšies) dauginimasis fiksuotas birželio – spalio mėn., kai dumbliai sudarė iki 70 – 80% bendros biomasės. Kuršių marių vandenių išplitimo Baltijos jūros zonoje fitoplanktono bendrijoje vyravo titnagdumbliai, kurie kartu su melsvabakterėmis sudarė iki 80% bendros biomasės rugpjūčio mėnesį. Baltijos jūros teritorinėje jūroje šarvadumbliai vyravo gegužę (59% bendros fitoplanktono biomasės), o titnagdumbliai – rugpjūtį (~75% bendros fitoplanktono biomasės). Atskirose tyrimų vietose melsvabakterių biomasė sudarė nuo <1% iki 36% bendros fitoplanktono biomasės (vidutiniškai apie 10% bendros biomasės).



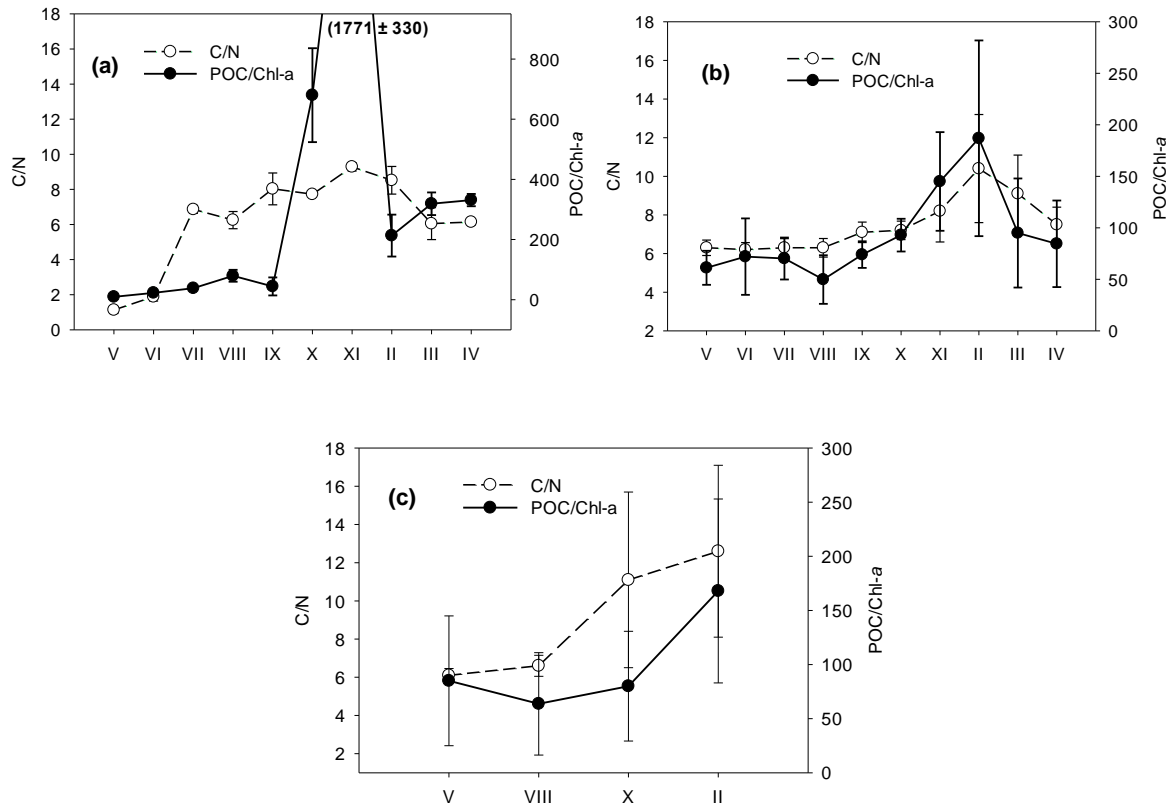
5 pav. Fitoplanktono biomasės, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ verčių, Chl-*a* ir DIN koncentracijos kaita atskirais mėnesiais centrinėje (5a,b) ir šiaurinėje (5c,d) Kuršių marių dalyse ($3 \leq n \leq 6$).

Skendinčios organinės medžiagos (POM) sudėtis. Reikšmingas ryšys tarp bendro skendinčios medžiagos kiekio (TSM), chlorofilo *a* (Chl-*a*) ir skendinčios organinės anglies (POC) verčių ($r = 0,77-0,90$, $p < 0,001$) centrinėje Kuršių marių dalyje parodė, kad organinė medžiaga sudaro didžiausią visos skendinčios medžiagos kiekį. Koreliacija tarp minėtų rodiklių šiaurinėje marių dalyje buvo silpnesnė ($r = 0,35-0,42$, $p < 0,001$), tikėtina, dėl didesnio neorganinių dalelių kiekio dėka aktyvių hidrodinaminių procesų ir sedimentų resuspensijos tranzitinėje – tarpinėje aplinkoje. Stiprus teigiamas ryšys tarp organinės anglies (OC) ir bendro azoto (TN) kiekio ($r = 0,99$, $p < 0,001$) parodė, kad organinis N sudarė didžiąją dalį azoto skendinčioje ir sedimentuotoje organinėje medžiagoje.

Tyrimų laikotarpiu POM $\delta^{13}\text{C}$ ir $\delta^{15}\text{N}$ vertės kito atitinkamai nuo $-36,1\text{‰}$ iki $-21,3\text{‰}$ ir nuo $-1,2\text{‰}$ iki $15,5\text{‰}$ (6 pav.). Stabiliųjų C ir N izotopų santykių skendinčioje organinėje medžiagoje vertės buvo būdingos gėlavandeniui/estuarijų fitoplanktonui ($\delta^{13}\text{C}$ nuo -35 iki -25‰ ir $\delta^{15}\text{N}$ apie 5‰), jūriniam fitoplanktonui ($\delta^{13}\text{C}$ nuo -22 iki -18‰ ir $\delta^{15}\text{N}$ $4-6\text{‰}$) ir sausumos aukštesniesiems augalams ($\delta^{13}\text{C}$ apie -27‰ ir $\delta^{15}\text{N}$ apie 3‰). Matuotos žemos C/N (~ 7) ir POC/Chl-*a* vertės (< 100) POM mėginiuose rodė, kad beveik visus metus skendinčioje organinėje medžiagoje vyrauja „gyvas“ fitoplanktonas. Didėsni C/N vertės ($C/N > 12$) parodo didėjančią aukštesniųjų augalų dalį organinėje medžiagoje. Tačiau remiantis kitų studijų rezultatais (Cifuentes ir kt., 1988; Savoye ir kt., 2003), Chl-*a* ir organinis N suyra santykinai greičiau nei bendras organinės anglies kiekis, paliekant didesnius C/N ir POC/Chl-*a* santykius ir $\delta^{13}\text{C}$ vertes. Todėl reikšmingai didėsni C/N (~ 10) ir POC/Chl-*a* vertės šaltuoju periodu (7 pav.) kartu su aukštais $\delta^{13}\text{C}$ santykiais, tikėtina, buvo būdingos ardomai fitoplanktono kilmės organinei medžiagai.



6 pav. Skendinčios organinės medžiagos $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ vertės ir C/N santykiai. Čia: CL – Kuršių marios; BS-P – Kuršių marių vandenu išplitimo Baltijos jūroje zona; BS-CW – Baltijos jūros priekrantė.



7 pav. Vidutinės C/N ir POC/Chl-a santykių vertės (\pm standartiniai nuokrypiai) atskirais mėnesiais (a – Nemunas (n=3); b – Kuršių marios (n=10); c – Baltijos jūra (n=16)).

Siekiant įvertinti POM izotopinių santykių skirtumus ir nustatyti pagrindinius izotopinių santykių dinamikai įtakos turinčius veiksnius, atlikta pagrindinių komponentių analizė (PCA). PCA kintamuosius apjungė į atskiras grupes remiantis skirtingais vyraujančiais veiksniais. Rezultatai rodo, kad keturios pagrindinės komponentės (PC), kurių tikrinės reikšmės (*angl.* eigenvalues) daugiau už 1 paaikino 72,5%, 68,6% ir 69,2% bendrosios dispersijos (4 ir 5 lentelės). Pirmosiomis komponentėmis aprašyti rezultatai pavaizduoti 8 pav.

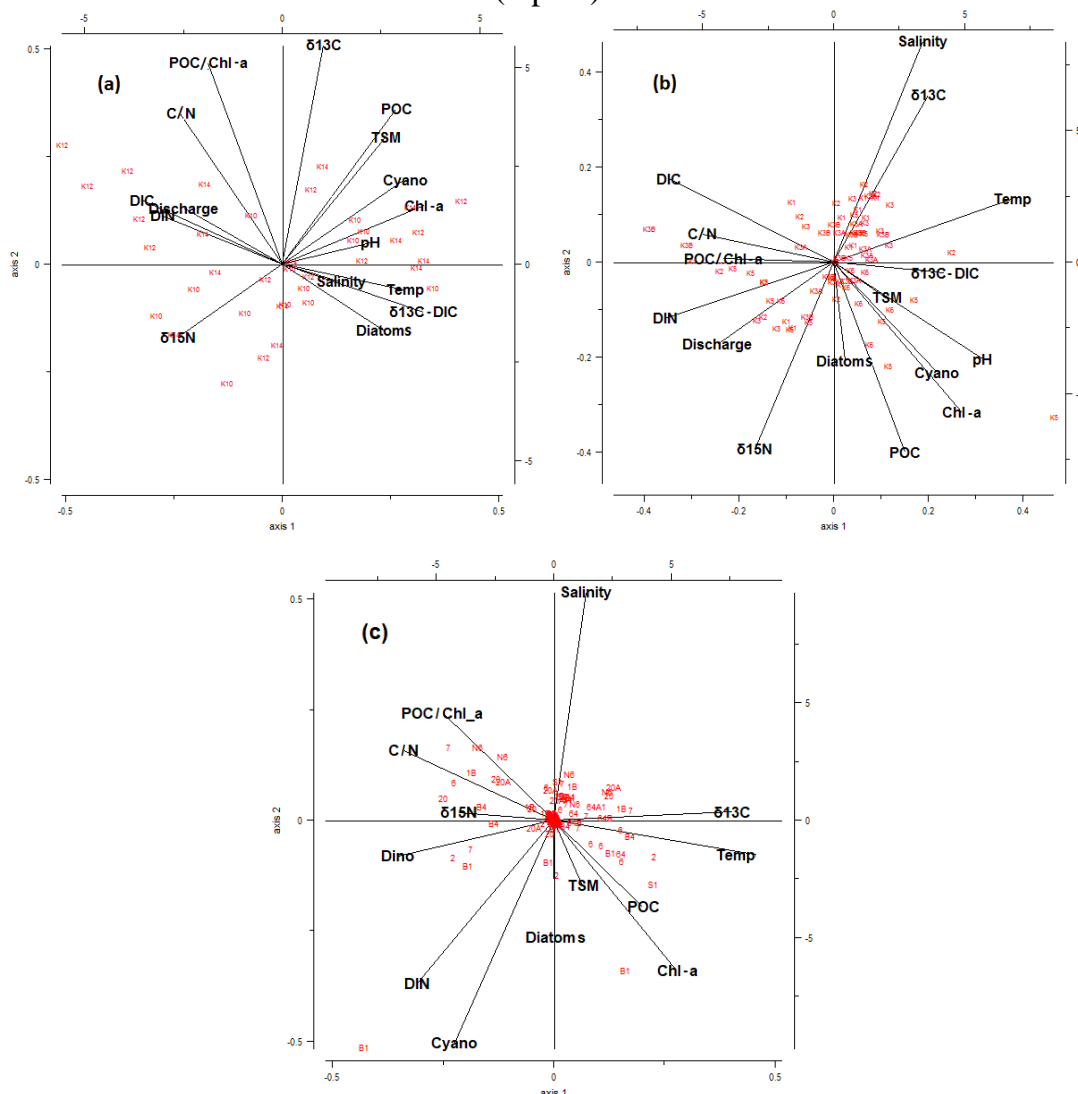
4 lentelė. Pagrindinių keturių komponentių (PC) faktorių apkrovos Kuršių marių duomenų rinkiniui.

	Centrinė Kuršių marių dalis				Šiaurinė Kuršių marių dalis			
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC1	PC2	PC3	PC4
Tikrinės reikšmės	7,372	1,699	1,385	1,143	4,715	2,941	1,535	1,095
% dispersijos	46,076	10,621	8,655	7,141	31,431	19,606	10,233	7,298
Bendroji dispersija %	46,076	56,696	65,351	72,492	31,431	51,036	61,269	68,567

5 lentelė. Pagrindinių keturių komponentių (PC) faktorių apkrovos Baltijos jūros duomenų rinkiniui.

	PC1	PC2	PC3	PC4
Tikrinės reikšmės	3,010	2,376	1,698	1,103
% dispersijos	25,085	19,798	14,149	9,191
Bendroji dispersija %	25,085	44,882	59,032	68,223

PCA rezultatai, kartu su apskaičiuotais Pearson'o koreliacijos koeficientais, išskyrė keletą veiksnių, turinčių įtakos skendinčios organinės medžiagos ir jos izotopų santykių kintamumui tyrimų rajone. POM dinamika centrinėje Kuršių marių dalyje daugiausia buvo veikiamą sezoninės upių nuotėkio kaitos. Vasarą, reikšmingai sumažėjus azoto koncentracijoms, šaltuoju periodu vyravusius titnagdumblius pakeitė atmosferos N₂ fiksuojančios melsvabakterės (5 pav.). Dėl intensyvėjančio fitoplanktono vystymosi vasarą, vandens telkinyje sumažėjo DIC ir DIN koncentracija, o tuo pačiu dėl frakcionavimo padidėjo $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ vertės (4 pav. ir 8a,b pav.). Nustatyta reikšminga Chl-*a* koreliacija su DIC ($r = -0,86, n = 22, p < 0,001$), $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ($r = 0,91, n = 22, p < 0,001$) ir DIN ($r = -0,51, n = 22, p < 0,001$) tik patvirtino ryšį tarp fitoplanktono vystymosi ir ištirpusių maistmedžiagių sezoninio kintamumo. Ryšiai tarp melsvabakterių biomasės centrinėje marių dalyje ir $\delta^{13}\text{C}$ ($r = 0,56, n = 20, p < 0,05$) bei $\delta^{15}\text{N}$ verčių ($r = -0,76, n = 20, p < 0,001$) (A3.1 lentelė, Disertacijos III Priedas) parodė, kad sezoninė fitoplanktono sukcesija ir melsvabakterių dominavimas Kuršių mariose vasarą – rudenį lemia žemesnes $\delta^{15}\text{N}$ ir aukštesnes $\delta^{13}\text{C}$ vertes (5 pav.).



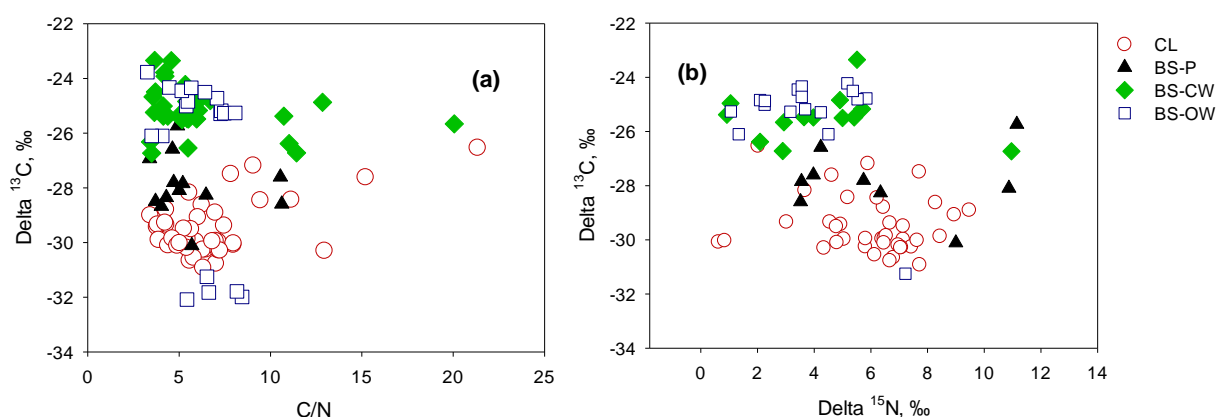
8 pav. PCA rezultatai, pavaizduoti ant dviejų ašiu: a – centrinė Kuršių marių dalis; b – šiaurinė Kuršių marių dalis; c – Baltijos jūros teritorinė jūra (be marių įtakos zonos). Čia: *Discharge* – Nemuno nuotėkis, *Salinity* – druskingumas, *Temp* – vandens temperatūra, *Cyano* – melsvabakterės, *Diatoms* – titnagdumbliai (diatominiai) dumbliai, *Dino* – šarvadumbliai.

Tyrimai (Voss ir Struck, 1997; Struck ir kt., 2004) rodo, kad Baltijos jūroje vystantis melsvabakterėms ir joms fiksuojant atmosferinį azotą (kurio $\delta^{15}\text{N} = \sim 0\text{‰}$), bakterijų organinė medžiaga atitinkamai taip pat turi žemas $\delta^{15}\text{N}$ vertes ($\sim 0 - 2\text{‰}$). Tačiau remiantis valstybinio aplinkos monitoringo duomenimis, tyrimų metu Baltijos jūroje melsvabakterės sudarė vidutiniškai apie 10% bendros biomasės ir nekoreliavo su $\delta^{15}\text{N}$ POM vertėmis. Gali būti, kad ryšio nebuvo dėl skirtingų mėginių paėmimo gylių (POM tyrimams – paviršinis vandens sluoksnis, fitoplanktono tyrimams – integruotas (1 – 10 m) vandens sluoksnis). Tačiau šios studijos metu nustatytas ryšys tarp $\delta^{15}\text{N}$ verčių ir titnagdumblių bei šarvadumblių biomasės ($r = 0,53$, $n = 45$, $p < 0,05$). Rezultatai parodė, kad be melsvabakterių atliekamos N_2 fiksacijos, tikėtina, skendinčios organinės medžiagos $\delta^{15}\text{N}$ žymių kintamumas priklauso ir parodo aukščiau minėtų dumblių grupių sezoninę kaitą bei atitinkamai – naudojamus DIN šaltinius (t.y., aukštas $\delta^{15}\text{N}$ vertes turinčio DIN įsisavinimą pavasario potvynių metu, lemiantį aukštesnes dominuojančių dumblių $\delta^{15}\text{N}$ vertes žiemą-pavasari).

Tyrimų metu vidutinės Nemuno ir Kuršių marių skendinčios organinės medžiagos $\delta^{13}\text{C}$ vertės buvo vienodos (6 lentelė), ir tai gali būti aiškinama panašiu POM pasiskirstymu ir bendrumu tarp upės ir marių ekosistemų (Lesutienė ir kt., 2014). Tačiau Nemuno skendinčioje medžiagoje matuotos aukštesnės $\delta^{15}\text{N}$ vertės (vidutiniškai, 8,6‰) lyginant su marių POM (vidurkių intervalas 4,8‰ – 6,3‰, 6 lentelė). Rezultatai gali būti aiškinami aukštesnėmis upės DIN $\delta^{15}\text{N}$ vertėmis ($\sim 8\text{‰}$), kurios yra būdingos eutrofikuotoms pietryčių Baltijos jūros upėms ir parodo reikšmingą nuotekų ir nuotėkio iš žemės ūkio poveikį (Korth ir kt., 2013). Baltijos jūros regiono upėse apie 6 – 8‰ išmatuojamos nitratų $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ vertės rodo, kad 60 – 70% nitratų į upes patenka dėka nuotėkio iš žemės ūkio ir/ar nuotekų valymo sistemų (Voss ir kt., 2006). Teigiamas ryšys tarp Nemuno nuotėkio ir DIN ($r = 0,62$, $n = 20$, $p < 0,001$) bei skendinčios OM $\delta^{15}\text{N}$ verčių centrinėje marių dalyje ($r = 0,64$, $n = 30$, $p < 0,001$, Disertacijos III Priedo A3.1 lentelė) patvirtina, kad su upės nuotekiu į marias patenka reikšminga DIN dalis ir paaiškina aukštesnes marių POM $\delta^{15}\text{N}$ vertes (5 pav.), matuotas potvynių metu.

Skirtumai tarp POM $\delta^{15}\text{N}$ verčių, matuotų centrinėje ir šiaurinėje marių dalyse vasarą – rudenį, gali būti aiškinami sezonine fitoplanktono biomasės ir rūšinės sudėties kaita (5 pav.), o taip pat – nitratų iš Nemuno kiekio mažėjimu jūros link. Tačiau be minėtų veiksnių, skendinčios organinės medžiagos $\delta^{13}\text{C}$ ir $\delta^{15}\text{N}$ verčių kaita priklausė ir nuo druskėtų vandenių prietakos ir rodė didesnę jūrinio fitoplanktono dalį OM (8 pav., 11 pav.). Nustatytas tiesinis ryšys tarp druskingumo ir šiaurinės marių dalies skendinčios OM $\delta^{13}\text{C}$ bei $\delta^{15}\text{N}$ verčių ($r = 0,80$, $n = 72$, $p < 0,05$ ir $r = -0,75$, $n = 72$, $p < 0,05$ atitinkamai). Panaši POM izotopinė sudėtis Kuršių marių vandenių išplitimo Baltijos jūros zonoje ($\delta^{13}\text{C} = -27,1 \pm 1,3\text{‰}$; $\delta^{15}\text{N} = 3,1 \pm 1,0\text{‰}$) ir šiaurinėje Kuršių marių dalyje ($\delta^{13}\text{C} = -28,1 \pm 2,0\text{‰}$; $\delta^{15}\text{N} = 2,9 \pm 1,9\text{‰}$) vasarą, kuomet matuotas mažiausias upės nuotėkis, taip pat patvirtina reikšmingą jūrinio vandens įtaką. Atsižvelgiant į tai, kad jūrinių vandenių prietakos į Kuršių marių šiaurinę dalį trukmė ir mastas didėja (Dailidienė ir Davulienė, 2008), o taip pat – į uosto plėtros ateityje perspektyvas, Kuršių marių ir jūros priekrantės POM izotopinės sudėties tyrimai gali būti naudingi modeliavimo tikslams.

Sedimentuotos organinės medžiagos (SOM) pasiskirstymas ir sudėtis. Tyrimų metu bendrosios organinės anglies (TOC) kiekis dugno nuosėdose kito nuo < 1% iki 10% sauso svorio ir reikšmingai koreliavo su smulkios frakcijos (<0,063 mm) dugno nuosėdomis ($r = 0,94 - 0,97, p < 0,05$). Rezultatai parodė, kad didžiausias organinės medžiagos ir smulkios frakcijos sedimentų kiekis akumuliuojasi giliausiose atviros jūros vietose ir Kuršių mariose ties Nida (st. K10). Sedimentuotos organinės medžiagos $\delta^{13}\text{C}$ vertės kito nuo $-31,3$ iki $-23,3\%$, $\delta^{15}\text{N}$ – nuo $0,6$ iki $11,2\%$ (9 pav.) ir reikšmingai nesiskyrė atskirais tyrimų sezonais ir metais (KW, $H = 1,36, p > 0,05$). Kaip ir POM atveju, žemos $\delta^{13}\text{C}$ vertės Kuršių marių sedimentuotoje OM buvo būdingos gėlavandeniam fitoplanktonui ir sausumos augalams, tuo tarpu, atviroje Baltijos jūroje didėjo jūrinio fitoplanktono dalis sedimentuotoje OM (9 pav.).



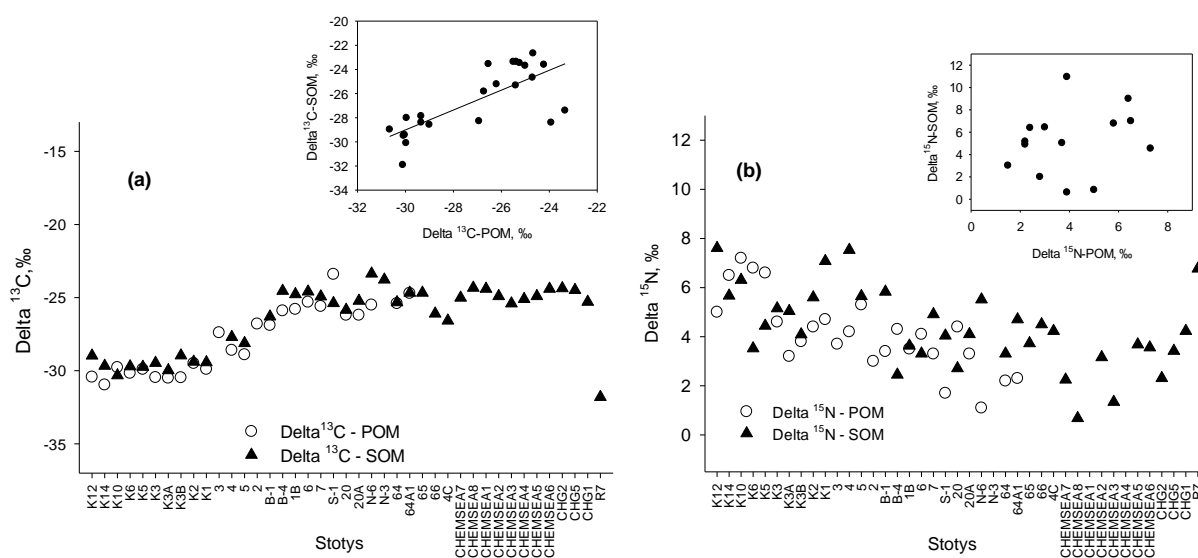
9 pav. Sedimentuotos organinės medžiagos $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ vertės ir C/N santykiai. Čia: CL – Kuršių marios; BS-P – Kuršių marių vandenu išplitimo Baltijos jūroje zona; BS-CW – Baltijos jūros priekrantė; BS-OW – atvira Baltijos jūra.

6 lentelė. $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ ir C/N santykio vertės (vidurkiai \pm sn) skandinavijoje (POM) ir sedimentuotoje (SOM) organinėje medžiagoje. Skliaustuose parodytas mėginių skaičius.

Tyrimų vieta	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{15}\text{N}$, ‰	C/N santykis
Nemuno POM	$-30,4 \pm 1,3$ (10)	$8,6 \pm 3,0$ (10)	$6,2 \pm 2,4$ (10)
Kuršių marių POM (paviršius), centrinė dalis	$-30,4 \pm 1,9$ (30)	$6,3 \pm 1,9$ (30)	$7,4 \pm 1,7$ (30)
Kuršių marių POM (paviršius), šiaurinė dalis	$-29,8 \pm 2,5$ (64)	$4,9 \pm 2,4$ (64)	$7,1 \pm 1,2$ (64)
Kuršių marių POM (priedugnis)	$-30,3 \pm 2,7$ (10)	$4,5 \pm 3,0$ (10)	$6,5 \pm 0,7$ (10)
Kuršių marių SOM, centrinė dalis	$-29,6 \pm 1,1$ (17)	$6,7 \pm 1,9$ (15)	$6,8 \pm 4,2$ (15)
Kuršių marių SOM, šiaurinė dalis	$-29,5 \pm 0,88$ (31)	$5,6 \pm 1,9$ (27)	$6,7 \pm 2,7$ (30)
Kuršių marių vandenu įtakos zonos POM (paviršius)	$-28,4 \pm 1,7$ (14)	$4,4 \pm 1,9$ (14)	$8,2 \pm 2,3$ (14)
Kuršių marių vandenu įtakos zonos SOM	$-27,9 \pm 1,0$ (14)	$6,4 \pm 3,0$ (14)	$5,6 \pm 2,3$ (14)
Baltijos jūros priekrantės POM (paviršius)	$-25,7 \pm 2,1$ (42)	$2,8 \pm 2,1$ (38)	$8,1 \pm 2,5$ (38)
Baltijos jūros priekrantės POM (priedugnis)	$-25,7 \pm 1,8$ (10)	$3,7 \pm 1,8$ (10)	$10,7 \pm 6,0$ (11)
Baltijos jūros priekrantės SOM	$-24,9 \pm 0,9$ (45)	$4,3 \pm 2,4$ (20)	$6,3 \pm 1,7$ (28)
Baltijos jūros atviros jūros SOM	$-25,1 \pm 1,4$ (23)	$3,5 \pm 1,6$ (14)	$6,0 \pm 1,4$ (14)

Sedimentuotos organinės medžiagos C/N santykis (vidutiniškai $6,4 \pm 3$) nebuvo būdingas sausumos augalų organinei medžiagai ir rodė didesnę bakterijų ir fitoplanktono dalį (kurių C/N santykis $\sim 3-6$ ir ~ 7 , atitinkamai, Savoye ir kt., 2003). Keliuose SOM mėginiuose, paimtuose pavasarį iš Kuršių marių ir Baltijos jūros damingo rajono (stotys 20 ir 20A), C/N santykio vertės buvo >10 (9 pav.). Rezultatai gali rodyti didesnę

aukštesniųjų susumos augalų dalį sedimentuotoje organinėje medžiagoje, išneštoje pavasarinių potvynių metu, o taip pat – patekusių su iškastomis dugno nuosėdomis iš Klaipėdos uosto. 9 paveiksle pateikti rezultatai rodo, kad atviroje Baltijos jūroje sedimentuotoje organinėje medžiagoje matuotos aukščiausios $\delta^{13}\text{C}$ ir žemiausios $\delta^{15}\text{N}$ žymių vertės, būdingos jūriniam fitoplanktonui. Tačiau tyrimų vietoje R7, atvirkščiai, sedimentuotoje OM matuota žemiausia $\delta^{13}\text{C}$ vertė ($-31,8 \pm 0,3\%$), mažas C/N santykis ($7,1 \pm 1,2$) ir santykinai aukšta $\delta^{15}\text{N}$ vertė (6,8‰) (10 pav.).



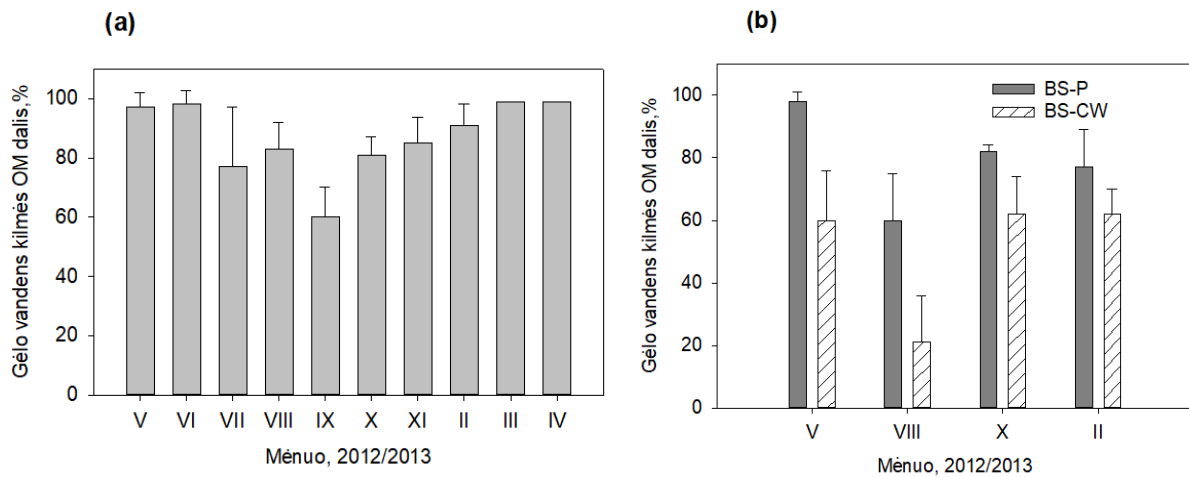
10 pav. Vidutinės ($3 \leq n \leq 7$) $\delta^{13}\text{C}$ ir $\delta^{15}\text{N}$ vertės skendinčioje (POM) ir sedimentuotoje (SOM) organinėje medžiagoje 2012–2014 metais.

Tyrimų vieta yra Nemuno proslėnyje, kuriame aptinkamos smulkios frakcijos dugno nuosėdos su dideliu organinės anglies kiekiu (Emelyanov, 2001). Stabiliųjų C ir N izotopų santykių vertės šios tyrimų vietos organinėje medžiagoje buvo panašios į būdingas gėlavandenių ekosistemų OM. Rezultatai rodo reikšmingą Vyslos upės poveikį ir intensyvią su upės nuotekiu išnešamos OM akumuliaciją šioje zonoje.

Nustatytos panašios POM ir SOM $\delta^{13}\text{C}$ vertės ir teigiamas ryšys tarp jų ($r = 0,75$, $n = 22$, $p < 0,05$, 10a pav.) gali būti aiškinamos nereikšmingais $\delta^{13}\text{C}$ pokyčiais ($\sim 2\%$) yrant OM (Bohlin ir kt., 2006). Tuo tarpu, $\delta^{15}\text{N}$ žymių pokyčiai OM diagenozės metu būna didesni. Paprastai bakterijoms skaidant OM, „lengvieji“ izotopai panaudojami pirmiausiai, todėl, yrant sedimentuotai organinei medžiagai, matuojamos didesnės SOM $\delta^{15}\text{N}$ vertės lyginant su vandens paviršiuje skendinčia organine medžiaga (De Brabandere ir kt., 2002; Savoye ir kt., 2003).

POM ir SOM kilmė remiantis maišymosi modeliu. Taikant OM maišymosi formulę (1) ir remiantis OM $\delta^{13}\text{C}$ vertėmis, apskaičiuota, kad jūrinis fitoplanktonas sudarė vidutiniškai apie $13 \pm 14\%$ skendinčios organinės medžiagos šiaurinėje Kuršių marių dalyje ir daugiausia ($15 - 37\%$) – liepą – spalį (11a pav.), stebint druskingo vandens prietaką. Vidutiniškai apie $50 \pm 25\%$ skendinčios organinės medžiagos Baltijos jūroje buvo gėlo vandens kilmės: $\sim 75 \pm 17\%$ Kuršių marių vandenų išplitimo zonoje ir $\sim 45 \pm 23\%$ priekrantėje (12 pav.). Reikšmingai didesnė jūrinio fitoplanktono dalis

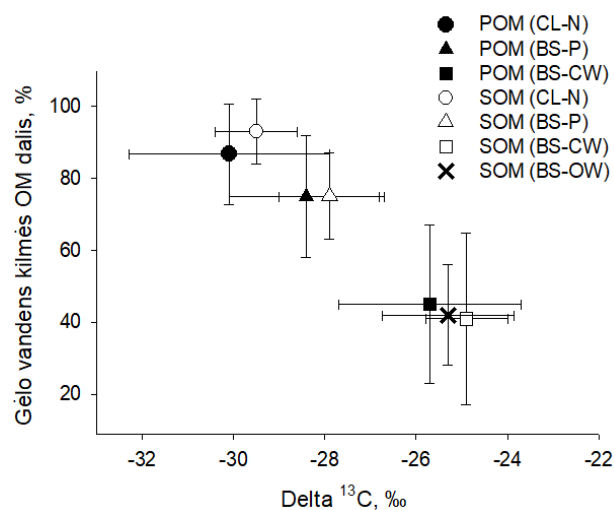
skendinčioje organinėje medžiagoje jūroje buvo vasarą ($40 \pm 15\%$ marių vandenu išplitimo zonoje ir $81 \pm 15\%$ priekrantėje 11b pav.), kuomet upių nuotėkis mažiausias.



11 pav. Gėlo vandens kilmės dalis (%) skendinčioje organinėje medžiagoje – POM: a – šiaurinė Kuršių marių dalis, b – Kuršių marių vandenu išplitimo Baltijos jūroje zona (*BS-P*) ir Baltijos jūros priekrantė (*BS-CW*). Paveiksluose parodytos vidutinės vertės ($3 \leq n \leq 13$) \pm standartiniai nuokrypiai.

Vidutiniškai apie $90 \pm 9\%$ sedimentuotos organinės medžiagos šiaurinėje marių dalyje ir $47 \pm 17\%$ SOM Baltijos jūroje buvo gėlo vandens kilmės: $75 \pm 12\%$ Kuršių marių vandenu išplitimo zonoje, $41 \pm 11\%$ priekrantėje ir $42 \pm 14\%$ atviroje jūroje (12 pav.).

Kaip matyti iš 12 pav., didelė dalis gėlo vandens kilmės OM yra sedimentuojama Kuršių mariose, todėl gėlo vandens OM kiekis ir santykinė dalis mišrioje POM ir SOM atviros jūros link mažėja. Kita vertus, beveik pusę mišrios POM ir SOM Baltijos jūroje sudaro gėlo vandens kilmės OM, todėl marių OM ženkliai prisideda prie pietrytinės Baltijos jūros dalies eutrofikacijos.



12 pav. Vidutinė gėlo vandens kilmės organinės medžiagos dalis ($\% \pm sn$) skendinčioje (POM) ir sedimentuotoje (SOM) organinėje medžiagoje. Čia: *CL-N* – šiaurinė marių dalis; *BS-P* – Kuršių marių vandenu išplitimo zona Baltijos jūroje; *BS-CW* – Baltijos jūros priekrantė; *BS-OW* – atvira jūra.

2.2 Metalų pasiskirstymas pietrytinėje Baltijos jūros dalyje

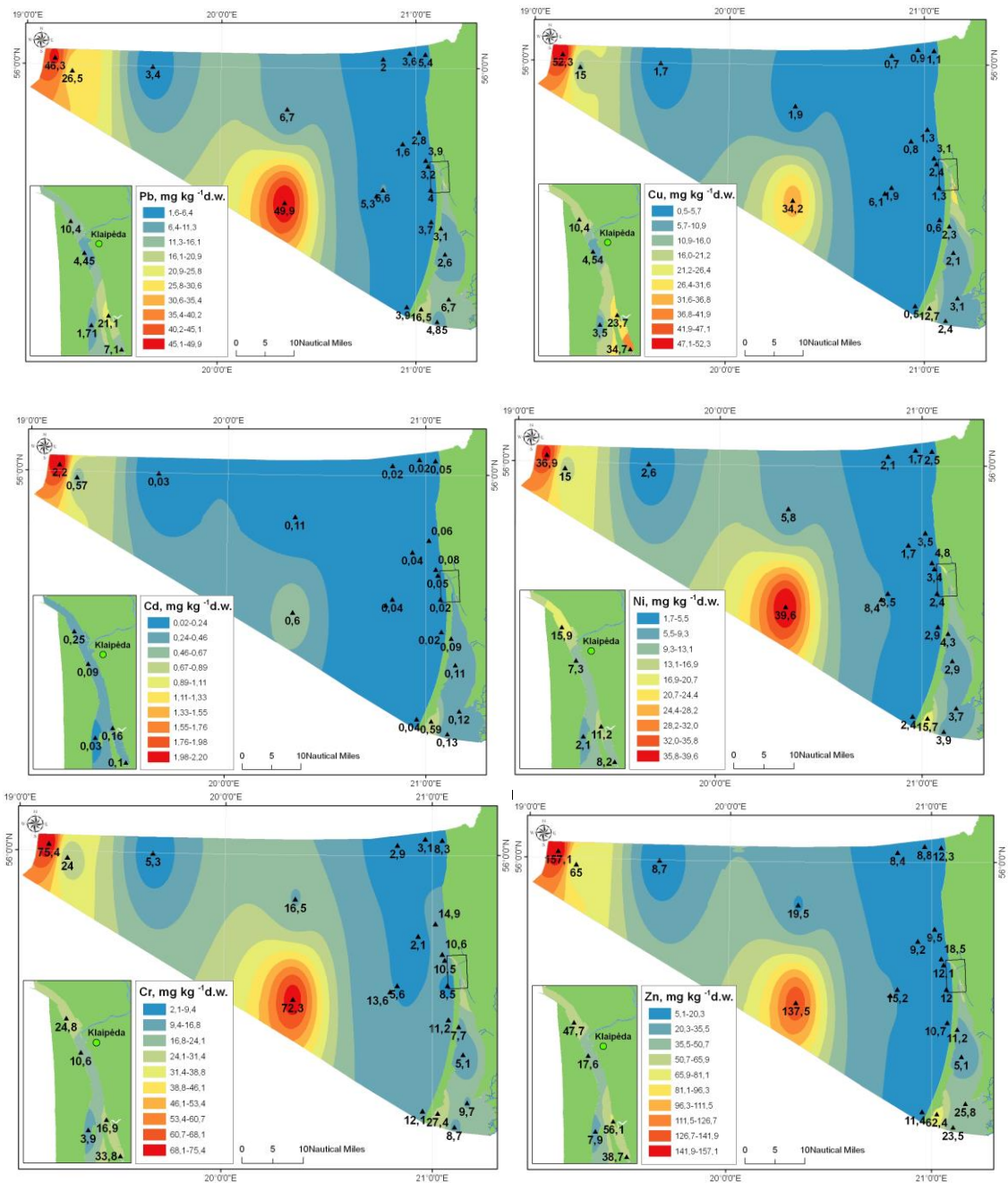
Šios studijos metu buvo palygintos metalų dugno nuosėdose koncentracijos, gautos taikant du mineralizavimo metodus: dalinės mineralizacijos (azoto rūgštimi; valstybinio aplinkos monitoringo duomenys) ir pilnos mineralizacijos (HNO₃-HClO₄-HF rūgščių mišiniu; Gamtos tyrimų centro Geologijos ir geografijos instituto duomenys). Lygintos koncentracijos, gautos dugno nuosėdų mėginiuose, paimtuose iš tų pačių tyrimų vietų (Nemunai, 4, 5, 6, 7, 20A, 65, 66, CHEMSEA2) 2011–2014 m. laikotarpiu. Toks palyginimas buvo daromas siekiant: (i) išsiaiškinti, ar referentinės metalų koncentracijos (t.y., vidutinės koncentracijos Žemės uolienose (*angl.* the Earth's shale), gautos taikant pilnos mineralizacijos metodą, Turekian ir Wedepohl, 1961) gali būti taikomos jas lyginant su valstybinio aplinkos monitoringo duomenimis; (ii) ar dalinės mineralizacijos aliuminio (Al) duomenys gali būti naudojami metalų koncentracijoms normalizuoti (t.y., apskaičiuoti EF rodiklius). Metalų koncentracijų normalizacija su litogeninės kilmės metalais kaip Al, Fe dažnai atliekama, siekiant tiksliau įvertinti koncentracijas ir “sušvelninti” tokius efektus, kaip smulkios frakcijos dalelių kiekis dugno nuosėdose ir pan. Tolimesnei rezultatų analizei, siekiant įvertinti “karštuosius taškus” Baltijos jūroje, taip pat naudoti GTC GGI metalų duomenys iš CHG1 ir R7 stočių. Vidutinės metalų koncentracijos, gautos taikant abu metodus, parodytos 7 lentelėje.

Palyginus metalų koncentracijas (7 lentelė), gautas naudojant skirtingus mineralizacijos metodus, matyti, kad vidutinės Pb ir Cd koncentracijos smėliuose statistiškai reikšmingai skyrėsi, o tuo tarpu, Al koncentracija, taikant dalinės mineralizacijos metodą, buvo apie 4–8 kartus mažesnė, nei pilnos mineralizacijos Al duomenų rinkinyje. Rezultatai rodo, kad abu duomenų rinkiniai gali būti naudojami kartu vertinant pietryčių Baltijos jūros užterštumą, tačiau dėl didelių skirtumų tarp Al koncentracijų, dalinės mineralizacijos Al duomenys neturėtų būti taikomi metalų koncentracijų normalizacijai. Todėl EF rodiklis (3 lentelė, 2-a formulė) nebuvo skaičiuojamas dalinės mineralizacijos (valstybinio aplinkos monitoringo) duomenims.

7 lentelė. Metalų koncentracijos (vidurkiai \pm sn), po dalinės ir pilnos metalų mineralizacijos (mėginiai iš tyrimų vietų: Nemunas, 4, 5, 6, 7, 20A, 65, 66 ir CHEMSEA2) ($t = t$ -testas, $*p < 0,05$).

Metodas	Pb	Cu	Cd	Ni	Cr	Zn	Al, %
Dalinė mineralizacija ^a	3,81 \pm 1,4	1,4 \pm 0,9	0,04 \pm 0,02	2,8 \pm 1,1	8,4 \pm 3,6	12,1 \pm 3,4	0,19 \pm 0,07
Pilna mineralizacija ^a	7,52 \pm 1,3	2,4 \pm 0,9	0,11 \pm 0,05	2,3 \pm 0,9	16,6 \pm 11,1	14,2 \pm 3,9	1,54 \pm 0,15
<i>T-testas</i>	$t=-5,18^*$	$t=-1,88$	$t=-3,29^*$	$t=0,79$	$t=-1,89$	$t=-0,99$	$t=-21,48^*$
Dalinė mineralizacija ^b	16,6 \pm 13,1	8,4 \pm 4,5	0,33 \pm 0,30	10,4 \pm 6,5	20,3 \pm 5,3	42,3 \pm 29,1	0,79 \pm 0,50
Bendra mineralizacija ^b	13,9 \pm 10,1	11,2 \pm 4,9	0,38 \pm 0,11	20,9 \pm 14,4	31,5 \pm 13,4	39,5 \pm 17,7	3,20 \pm 0,70
<i>T-testas</i>	$t=0,21$	$t=-0,31$	$t=-0,18$	$t=-0,63$	$t=-1,10$	$t=0,11$	$t=-3,94^*$

Duomenų analizei stotys sugrupuotos pagal sutinkamas panašias dugno nuosėdas: ^a – Nemunas, 4, 5, 6, 7, 20A, 66 (smulkus smėlis, smėlis); ^b – 65, CHEMSEA2 (aleuritas).



13 pav. Vidutinis Pb, Cu, Cd, Ni, Cr ir Zn koncentracijų pasiskirstymas pietrytinėje Baltijos jūros dalyje 2011–2014 metais. Žemėlapiai padaryti remiantis valstybinio aplinkos monitoringo duomenimis (dalinė mineralizacija), išskyrus metalų koncentracijas CHG1 ir R7 stotyse (pilnos mineralizacijos metodus).

Metalų koncentracijos Kuršių marių dugno nuosėdose buvo apie 1,4–4,0 kartus aukštesnės nei Baltijos jūroje ir tai rodo, kad mariose akumuliuojasi didžioji dalis iš baseino patenkančių teršalų, t.y., marios veikia kaip filtras. Reikšmingų metalų koncentracijų skirtumų atskirais tyrimų metais ar sezonais nustatyta nebuvo ($KW, H = 0,31-4,85, p > 0,05$). Didžiausios metalų koncentracijos (Tukey HSD test, $p < 0,05$), siekiančios ar net viršijančios referentines vertes, matuotos Klaipėdos sąsiauryje (st. K1, K3A, K3B), centrinėje marių dalyje (st. K10) ir atviroje jūroje (st. CHEMSEA2, CHG1 ir R7) (13 pav.), tikėtina, dėl didesnio TOC ir smulkios frakcijos sedimentų kiekio šiose

vietose. Kaip rodo šių tyrimų rezultatai, didžiausias TOC kiekis buvo matuotas Kuršių mariose (8,40% st. K10) ir atviroje jūroje (7,59% st. R7). Reikšmingi ryšiai tarp metalų koncentracijos ir TOC bei Al (10 lentelė) parodė metalų ir organinės medžiagos sorbciją prie smulkios frakcijos sedimentų. Metalų akumuliacijai ir mobilumui dugno nuosėdose įtakos taip pat turi santykis tarp deguonies kiekio ir atsiradusio sieros vandenilio, kuris periodiškai matuojamas Gotlando ir Gdansko baseinuose (Emelyanov, 2014; Zalewska ir kt., 2015). Reikšminga koreliacija tarp metalų ir sieros bei geležies kiekio giliausiose tyrimų vietose (10 lentelė) parodo, kad metalai deguonies stygiaus sąlygomis gali sudaryti netirpius sulfidus, todėl tokiose vietose matuojamos didelės jų koncentracijos.

Dugno nuosėdų taršos vertinimas. Siekiant kiekybiškai įvertinti sedimentų taršos metalais mastą bei galimą žmogaus veiklos poveikį, matuotos metalų koncentracijos buvo palygintos su referentinėmis vertėmis (Turekian ir Wedepohl, 1961), ir apskaičiuoti rodikliai (EF, I_{geo} ir CF). Taip pat, remiantis metalų toksiškumu, įvertinta ekologinė rizika biotai, apskaičiuojant indeksus (E_r^i – atskirai kiekvienam metalui, RI – integruotas vertinimas bendrai visiems metalams). Šių tyrimų metu, vidutinės EF vertės tirtiems metalams atskirose tyrimų vietose kito nuo 0,1 iki 9,9 (8 lentelė). Vidutinės EF vertės bendrai visam tyrimų rajonui siekė: Cd (3,1) > Pb (2,2) > Cr (1,1) > Zn (1,0) > Cu (0,5) > Ni (0,3). Remiantis 3 lentelėje pateiktomis klasifikacijomis (EF > 1,5–2,0), aukštos Cd ir Pb koncentracijos sedimentuose, tikėtina, rodo žmogaus veiklos poveikį (antropogeninę taršą).

8 lentelė. Metalų prisotinimo rodikliai (EF) pietryčių Baltijos jūros dugno nuosėdoms (tik koncentracijoms, taikant pilnos mineralizacijos metodą).

Tyrimų vietos	Pb	Cu	Cd	Ni	Cr	Zn
Nemunas	2,1	0,2	0,9	0,1	0,1	0,4
4	1,7	0,4	2,2	0,2	1,3	0,7
5	2,0	0,3	3,5	0,2	3,5	1,1
Vidutinis EF Kuršių marių vandenu įtakos zonoje	1,9	0,4	2,9	0,2	2,4	0,9
6	2,3	0,2	2,3	0,1	1,2	0,8
7	2,6	0,3	2,0	0,1	1,4	0,9
20A	1,7	0,4	1,7	0,2	0,6	0,8
Vidutinis EF Baltijos jūros priekrantėje	2,2	0,3	2,0	0,1	1,1	0,8
65	2,1	0,4	2,9	0,2	0,8	0,9
66	1,8	0,2	-	-	0,4	0,4
CHEMSEA2	2,3	0,8	4,1	0,5	1,0	1,2
CHG1	3,1	1,6	9,9	0,7	1,2	2,2
R7	3,1	0,9	2,4	0,7	1,1	1,8
Vidutinis EF atviroje Baltijos jūroje	2,5	0,8	4,8	0,5	0,9	1,3
Vidutinis EF	2,2	0,5	3,3	0,3	1,1	1,0

EF < 1, jokio prisotinimo; 1 ≤ EF < 3, nežymus prisotinimas;

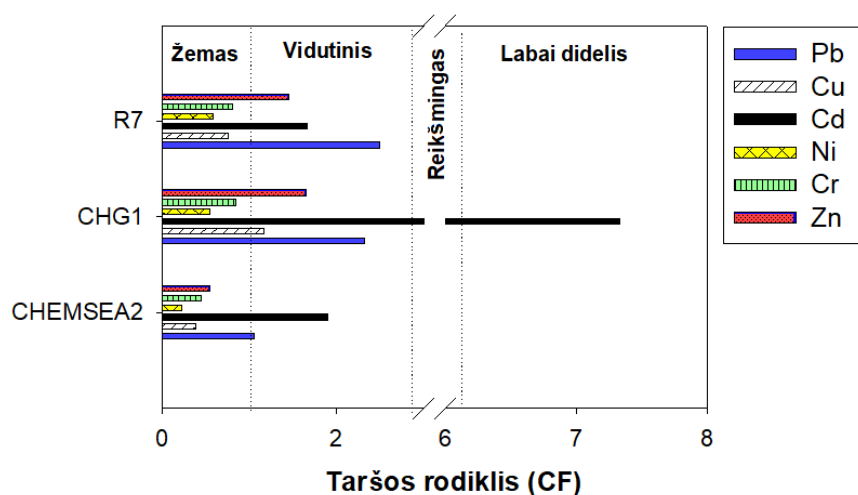
3 ≤ EF < 5, vidutinis prisotinimas; 5 ≤ EF < 10, vidutiniškai reikšmingas prisotinimas;

10 ≤ EF < 25, reikšmingas prisotinimas; 25 ≤ EF < 50, labai reikšmingas prisotinimas (Glasby ir Szefer, 1998).

Geoakumuliacijos indekso (I_{geo}) vertės beveik visiems metalams visame tyrimų rajone (išskyrus kelis atvejus, kaip aprašyta žemiau) buvo neigiamos (<0), rodančios, kad Baltijos jūros dugno nuosėdos neužterštos šiais metalais. Apskaičiuotos I_{geo} reikšmės ($0 \leq I_{geo} < 1$) parodė, kad dugno nuosėdos yra neužterštos – vidutiniškai užterštos: kadmiu (K10, CHEMSEA2 ir R7), švinu (CHG1 ir R7) ir cinku (tik CHG1). Didžiausia I_{geo} reikšmė (2,3), apskaičiuota kadmiui, parodė, kad dugno nuosėdos tyrimų vietoje CHG1 yra vidutiniškai – labai užterštos.

Lyginant vidutines EF vertes, Gotlando baseino dugno nuosėdų užterštumas kadmiu buvo didesnis nei įvertinta anksčiau (EF=4,8 šios studijos metu ir EF=1,7 Zalewska ir kt., 2015)), tačiau taršos švinu (EF=2,5 ir EF=2,2, atitinkamai) ir cinku (EF=1,3 ir EF=1,5, atitinkamai) mastas buvo panašus ir rodė nežymų prisotinimą šiais metalais. Lyginant I_{geo} vertes su apskaičiuotomis Zalewska ir kt. (2015) darbe, Gotlando baseinas taip pat buvo neužterštas – vidutiniškai užterštas švinu ir cinku ($0 \leq I_{geo} < 1$). Tyrimų rezultatai (Zalewska ir kt., 2015) parodė, kad gretimas Gdansko rajonas taip pat nežymiai užterštas Zn ir Pb (EF=2,2 ir 2,7, atitinkamai), tuo tarpu apskaičiuotas EF kadmiui (7,2 – 10,6) rodė vidutiniškai reikšmingą taršą. Rezultatai rodo panašų Gotlando ir Gdansko baseinų dugno nuosėdų užterštumo cinku ir švinu mastą, tačiau didesnę Gdansko baseino taršą kadmiu. Taršos mastą lemia dideli teršiančių medžiagų kiekiai, į jūrą patenkantys su pietryčių Baltijos jūros regiono upių vandenimis, vyraujanti srovių kryptis pučiant vakarų ir šiaurės vakarų vėjams, o taip pat – dugno nuosėdų charakteristikų ir sedimentų formavimosi greičių panašumas baseinuose (Zalewska ir kt., 2015; Golenko ir kt., 2017).

Remiantis taršos rodiklio CF vertėmis, visose tyrimų vietose sedimentų užterštumas nikeliumi ir chromu buvo žemas ($CF < 1$); vidutinis ($1 \leq CF < 3$) kadmiu (K10, CHEMSEA2, R7), variu (tik CHG1 vietoje), švinu (CHEMSEA2, CHG1 ir R7) ir cinku (CHG1 ir R7); ir labai didelis užterštumas ($6 \leq CF$) kadmiu CHG1 tyrimų vietoje (14 pav.). Kaip ir prieš tai nurodyti rodikliai, CF didesnę dugno nuosėdų taršos mastą rodė K10, CHEMSEA2, CHG1 ir R7 stotyse.



14 pav. Taršos rodiklis (CF), apskaičiuotas sedimentams iš atviros jūros tyrimų vietų R7, CHG1 ir CHEMSEA2.

Remiantis E_r^i vertėmis, tikėtina, Pb, Cr, Ni ir Zn tyrimų rajone kelia nedidelę ekologinę riziką, tuo tarpu, keliose tyrimų vietose matuotos Cd ir Cu koncentracijos – vidutinę – didelę riziką gyviesiems organizmams. Kadmio E_r^i vertės kito nuo ~2 iki 220. Didelė rizika fiksuota CHG1 tyrimų vietoje ($160 \leq E_r^i < 320$), o vidutinė ($40 \leq E_r^i < 80$) – K10, CHEMSEA2, ir R7 stotyse. Vario E_r^i vertės parodė vidutinę ekologinę riziką stotyse K10 ir CHEMSEA2, didelę riziką ($80 \leq E_r^i < 160$) K3B ir labai didelę riziką ($160 \leq E_r^i < 320$) K3A, CHG1 ir R7 tyrimų vietose. Netgi ir esant mažoms Cd koncentracijoms dugno nuosėdose, didelę ekologinę riziką biotai lemia kadmio toksiškumas, kuris iš tirtų metalų (Pb, Cu, Cd, Ni, Cr, As, Zn) yra didžiausias (toksiškumo rodiklis $T_r^i = 30$, Håkanson, 1980). Remiantis žemomis taršos rodiklių (EF, I_{geo} ir CF) vertėmis, sedimentų tarša variu nebuvo fiksuota, todėl tikėtina, kad ekologinę riziką gyviesiems dugno organizmams taip pat sąlygoja didesnis vario toksiškumas ($T_r^i = 5$, Håkanson, 1980).

Apibendrinant, apskaičiuotos rodiklių EF, I_{geo} ir CF vertės parodė panašų tyrimų rajono taršos mastą ir panašiai identifikavo aktualiausius jūrinę aplinką teršiančius metalus. Dėl metodologinių rodiklių skaičiavimo skirtumų, didžiausi nesutapimai tarp skirtingų rodiklių vertinimų fiksuoti esant nedideliam taršos lygiui. Iš naudotų indeksų tik EF normalizuoja metalų koncentracijas atsižvelgiant į geochemines sedimentų charakteristikas (šiuo atveju, atsižvelgiant į Al kiekį nuosėdose), todėl šis indeksas, tikėtina, patikimiausiai turėtų atspindėti taršos mastą. Kaip jau minėta anksčiau, reikšmingai didesnės metalų koncentracijos (Tukey HSD test, $p < 0,05$) buvo matuotos tyrimų vietų K1, K3A, K3B, K10, CHEMSEA2, CHG1 ir R7 sedimentuose (13 pav.). Remiantis rodiklių (EF, I_{geo} , CF ir E_r^i) vertėmis, dugno nuosėdos šiose septyniose tyrimų vietose buvo klasifikuotos kaip užterštos ir/ar keliančios pavojų biotai. Papildomai šių tyrimų vietų dugno nuosėdų taršai vertinti buvo apskaičiuoti integruoti rodikliai: taršos mastas (C_d) ir potencialios ekologinės rizikos, kurią sukelia visi metalai bendrai, indeksas (RI) (9 lentelė). Taršos masto rodiklis (C_d) parodė nežymų dugno nuosėdų užterštumą tyrimų vietose K10, K3A, K3B, K1 ir CHEMSEA2 ($C_d < 5$) ir vidutinę – reikšmingą taršą stotyse R7 ($C_d = 7,8$) ir CHG1 ($C_d = 13,8$) (9 lentelė).

9 lentelė. Integruotas taršos mastas (C_d) ir metalų potencialios ekologinės rizikos indeksas (RI) tyrimų vietoms K10, K3A, K3B, K1, CHEMSEA2, CHG1 ir R7.

Tyrimų vietos	C_d	Vertinimas ^a	RI	Vertinimas ^b
K10	4,3	nežymus	130	vidutinė
K3A	2,4	nežymus	187	vidutinė
K3B	2,4	nežymus	138	vidutinė
K1	2,6	nežymus	82	nežymi
CHEMSEA2	4,8/ <u>2,4</u>	nežymus	140/ <u>97</u>	vidutinė
CHG1	<u>13,8</u>	reikšmingas	<u>499</u>	labai didelė
R7	<u>7,8</u>	vidutinis	<u>239</u>	reikšminga

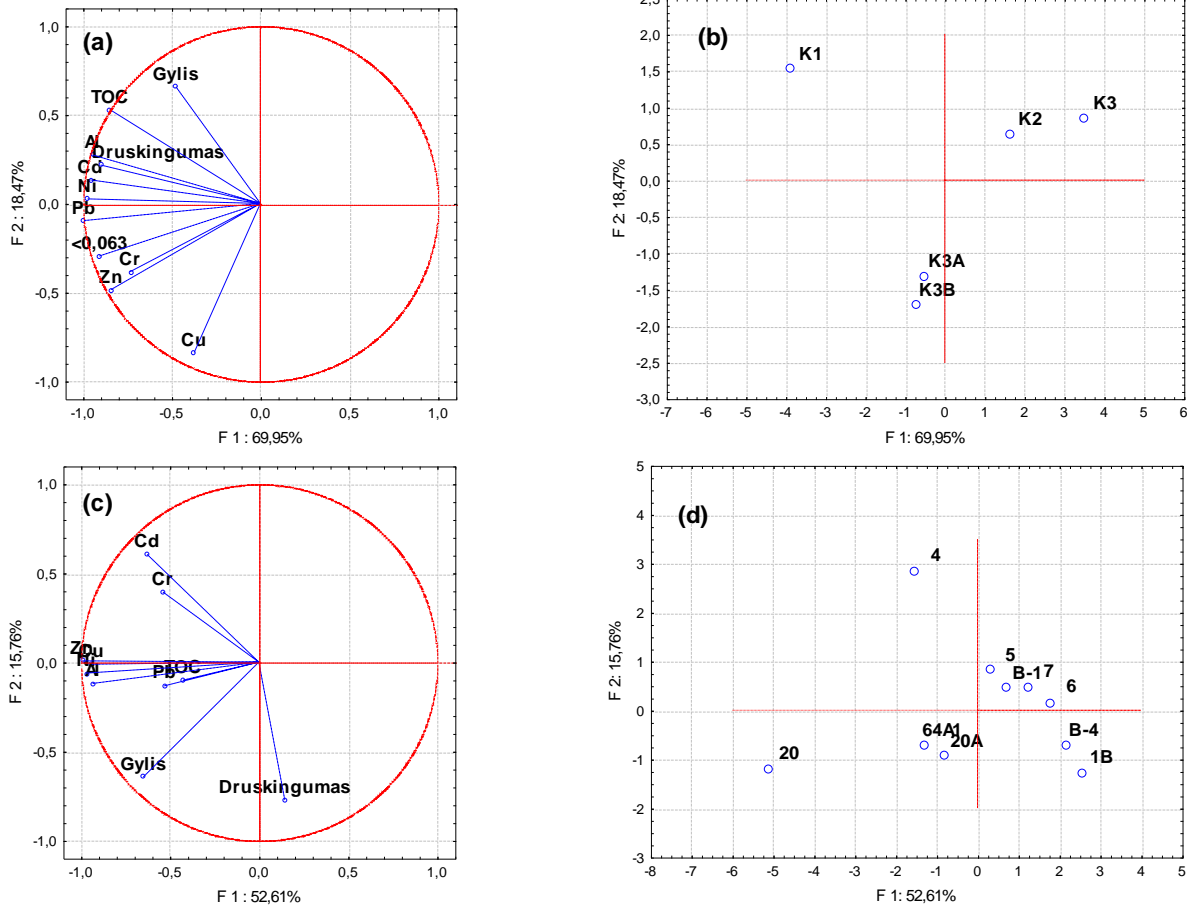
Pabrauktos vertės – skaičiavimai remiantis duomenimis, gautais taikant pilnos mineralizacijos metodą.

^a $C_d < 5$ – nežymus taršos mastas; $5 \leq C_d < 10$ – vidutinis; $10 \leq C_d < 20$ – reikšmingas; $20 \leq C_d$ – labai didelis (Bonnail ir kt., 2016).

^bRI < 95 – nežymi visų metalų keliamą ekologinę riziką; $95 \leq RI < 190$ – vidutinė; $190 \leq RI < 380$ – reikšminga, $380 \leq RI$ – labai didelė (Maanan ir kt., 2015).

Remiantis integruoto indekso RI vertėmis (9 lentelė), dugno nuosėdos šešiose tyrimų vietose (K10, K3A, K3B, CHEMSEA2, CHG1 ir R7) kelia vidutinę – labai didelę ekologinę riziką biotai ir tik tyrimų vietoje K1 dugno nuosėdos klasifikuotos kaip keliančios nežymų pavojų gyviesiems organizmams ($RI < 95$). Ekologinės rizikos lygis rodė viena klase blogesnę situaciją lyginant su vertinimu pagal C_d (9 lentelė). Rezultatai rodo, kad net ir matuojant žemas metalų koncentracijas, koncentracijos dugno nuosėdose vistiek gali kelti pavojų gyviesiems organizmams.

Taršos metalais šaltiniai. Taršos metalais šaltiniai bei metalų akumuliacijos ypatumai tirti remiantis pagrindinių komponentių analize (PCA) bei Pearson'o koreliacijos koeficientais (15 pav. ir 10 lentelė). Analizei išskirti keturi duomenų rinkiniai, atsižvelgiant į galimas teršalų apkrovas, sedimentacines charakteristikas, gylio variaciją (pgl. 1 lentelę): 1) Kuršių marios (be sąsiaurio); 2) Klaipėdos sąsiauris; 3) Baltijos jūros teritorinė jūra ir 4) atvira jūra. Išskirtos pagrindinės komponentės (PC), kurių tikrinės reikšmės >1 , paaiškinančios apie 82–92% bendros kintamųjų variacijos (15 pav.). Apibendrinant, rezultatai parodė reikšmingą ryšį tarp metalų, TOC, smulkios frakcijos ($<0,063$ mm) dalelių kiekio, vandens gylio, sieros ir geležies koncentracijos (10 lentelė), kuris stipriausiai buvo išreikštas marių K10, K1, K3A, K3B ir jūros 4, 20, 20A, 64A1, CHEMSEA2, R7 ir CHG1 stotyse. Stipri koreliacija tarp metalų duomenų rinkinyje parodė, kad taršos šiais metalais šaltiniai yra panašūs ir/arba šių metalų pasiskirstymas sedimentuose yra panašaus pobūdžio. Ypač tai akivaizdu Kuršių marių ir atviros Baltijos jūros duomenų rinkiniams (10 lentelė). Kai kuriuose darbuose (pvz., Levei ir kt., 2014), dėl stiprios metalų koreliacijos su aliuminiu, daroma išvada, kad metalų šaltinis yra natūralios (litogeninės) kilmės. Tačiau teršalai su aliuminio silikatais gali patekti iš baseino dėka nuotėkio iš intensyvios žemdirbystės laukų, ir todėl stiprus ryšys tarp metalų ir Al gali rodyti ir antropogeninę taršą. Todėl daroma išvada, kad esant tokiems stipriems ryšiams tarp elementų, atskiri teršiančių medžiagų šaltiniai ir tipai negali būti išskirti, ir tyrimų rajone akumuliuojasi tiek natūralios, tiek antropogeninės kilmės elementai. Vistik PCA analizė leidžia daryti tam tikras išvadas: (i) didesnė metalų akumuliacija sąsiaurio stotyje K1, tikėtina, susijusi su gylio ir vandens druskingumo variacija (15a,b pav.). Išvadą pavirtina ir gauti stiprūs ryšiai tarp vandens druskingumo ir Pb, Cd, Al ir TOC koncentracijos ($r = 0,83–0,87$, $p < 0,05$). Tyrimai rodo, kad, iš gėlo vandens į druskingo vandens zoną patekusios koloidinės dalelės floakuliuoja, sudarydamos didesnes daleles, kurios nusėda ant dugno kartu su atnešamais teršalais; (ii) reikšmingas Cu pasiskirstymas Klaipėdos sąsiaurio K3A ir K3B stotyse (15a,b pav.) išskirė jį į kitą elementų grupę (10 lentelė), todėl varį sąsiauryje galima priskirti prie antropogeninių teršalų, patekusių į K3A ir K3B dugno nuosėdas iš laivų remonto įmonių ir(ar) išleidžiamų miesto buitinių ir pramonės nuotekų; (iii) metalų ir gylio faktorių svorių koreliacija (10 lentelė) rodo, kad Baltijos jūros teritorinėje jūroje gylio variacija ir Al kiekis yra svarbiausi metalų akumuliacijai, o didžiausias pasiskirstymas 4, 20, 20A ir 64A1 stotyse (15c,d pav.) rodo, kad reikšmingi šių elementų kiekiai patenka iš Kuršių marių ar su uoste iškastu gruntu (st. 20 ir 20A).



15 pav. PCA rezultatai (faktorijų svoriai (kairėje) ir faktorijų reikšmių įverčiai (dešinėje)): Klaipėdos sąsiauris (a,b), Baltijos jūros teritorinė jūra (c,d).

10 lentelė. PCA rezultatai atskiroms tyrimų zonoms. Reikšmingi faktorijų svoriai patamsinti.

Kintamieji	Kuršių marios	Klaipėdos sąsiauris		Teritorinė jūra			Atvira jūra
	PC1	PC1	PC2	PC1	PC2	PC3	PC1
Pb	-0,97	-0,98	0,04	-0,53	-0,14	-0,24	0,98
Cu	-0,99	-0,37	-0,84	-0,94	-0,01	0,15	0,99
Cd	-0,99	-0,96	0,13	-0,64	0,60	-0,36	0,99
Ni	-0,98	-0,98	0,03	-0,97	-0,06	0,19	0,99
Cr	-0,99	-0,73	-0,38	-0,54	0,39	0,56	0,98
Zn	-0,95	-0,84	-0,48	-0,99	0,01	0,04	0,98
Al	-0,98	-0,95	0,27	-0,93	-0,12	0,29	0,98
TOC	-0,98	-0,85	0,53	-0,43	-0,10	-0,79	0,99
<0.063*	-0,71	-0,91	-0,30	-	-	-	-
Gylis	-0,20	-0,48	0,66	-0,65	-0,64	-0,31	0,80
Druskingumas	0,06	-0,90	0,22	0,15	-0,77	0,35	0,36
Fe**	-	-	-	-	-	-	0,99
S**	-	-	-	-	-	-	0,99
Tikrinė reikšmė	8,25	6,69	1,74	5,26	1,58	1,48	8,12
Variacija, %	91,68	69,95	18,47	52,61	15,76	14,84	81,25
Suminė variacija, %	91,68	69,95	88,42	52,61	68,36	83,20	81,25

*Tik Kuršių marių dugno nuosėdų dalelių dydžio duomenys. **Geležies ir sieros duomenys tik atvirai jūrai.

Metalu akumuliacija moliuskuose. Siekiant įvertinti teršalų iš dugno nuosėdų akumuliaciją bentalės organizmuose, metalų koncentracijos tirtos moliuskuose: Baltijinėje makomoje (*Macoma balthica*) ir paprastojoje dreisenoje (*Dreissena polymorpha*). Moliuskai makomos surinkti iš Baltijos jūros 65-tos ir 7-tos stočių, dreisenos – iš Kuršių marių K12 stoties 2006 – 2014 metų laikotarpiu. Didžiausia Zn koncentracija (16 pav.) matuota *Macoma balthica* minkštuosiuose audiniuose, tačiau reikšmingų skirtumų tarp individų, surinktų 7-oje ir 65-oje stotyse nebuvo ($t = 0,29$, $p > 0,05$). Reikšmingai didesnės Cu koncentracijos buvo matuotos 65-oje stotyje ($168,2 \pm 86,5 \text{ mg kg}^{-1}$) lyginant su makomomis iš 7-os stoties ($36,8 \pm 6,9 \text{ mg kg}^{-1}$). Remiantis Neuhoff (1983), makomos intensyviau varį akumuliuoja esant deguonies trūkumo sąlygoms, kurios dažniau aptinkamos gilesnėse atviros jūros vietose, nei bangų maišomoje priekrantėje. Cd ir Pb koncentracijos makomose ir dreisenose reikšmingai nesiskyrė (KW, $H = 0,69$, $p > 0,05$).

Siekiant įvertinti metalų kaupimąsi iš sedimentų minkštuosiuose moliuskų audiniuose, apskaičiuotas santykinis bioakumuliacijos rodiklis (BAF).

Vidutinės BAF vertės mažėjo sekančiai:

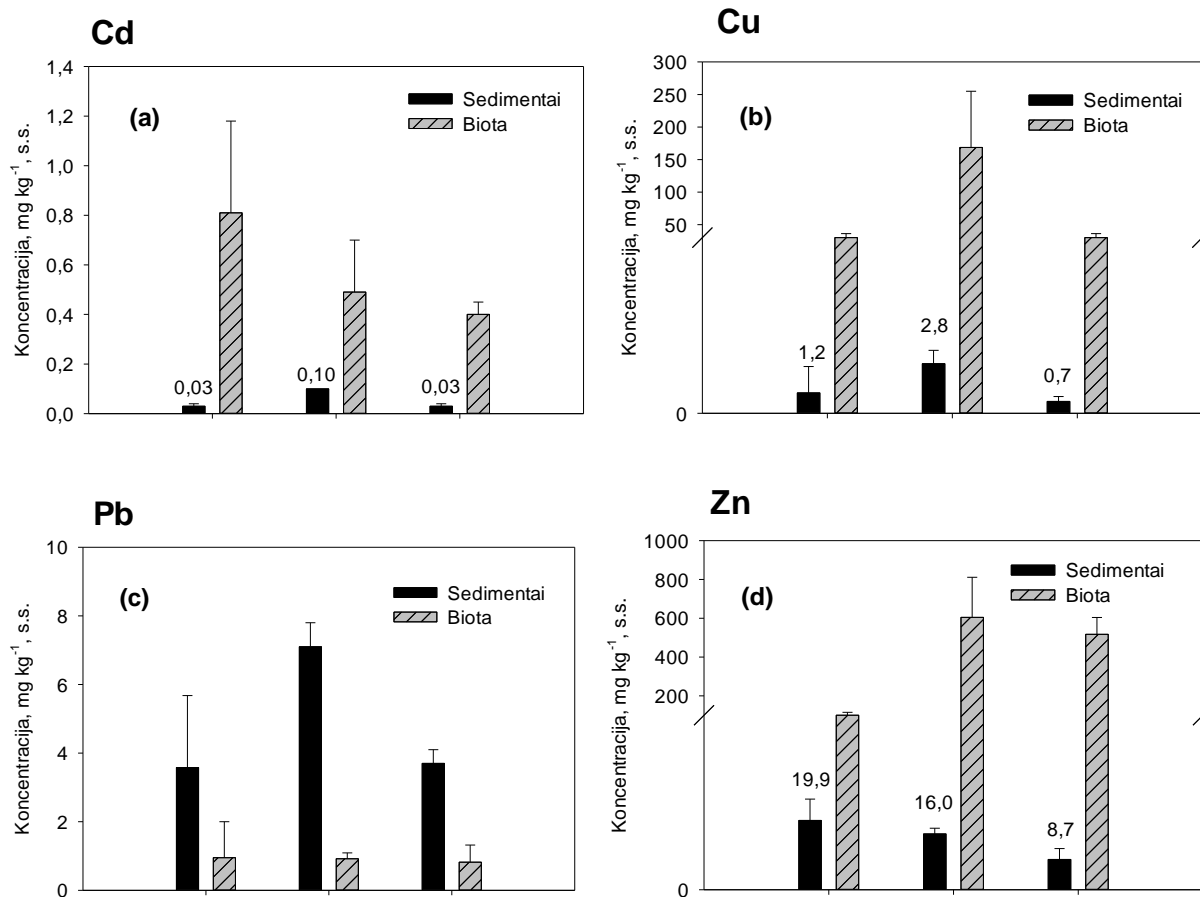
D. polymorpha: Cu > Cd > Zn > Pb;

M. balthica (st. 65): Cu > Zn > Cd > Pb;

M. balthica (st. 7): Zn > Cu > Cd > Pb (11 lentelė).

BAF vertės >1 , apskaičiuotos kadmiumui, variui ir cinkui, parodė tendenciją moliuskams akumuliuoti šiuos metalus (11 lentelė). Švino koncentracijos moliuskų audiniuose buvo 5–8 kartus žemesnės nei aplinkinėse dugno nuosėdose, todėl apskaičiuotos santykinės BAF vertės buvo <1 (11 lentelė). Remiantis Dallinger (1993) pasiūlyta klasifikacija pagal BAF vertes, rezultatai rodo, kad moliuskai intensyviai (*angl.* macroconcentrators) iš dugno nuosėdų kaupia Cd, Cu ir Zn ($\text{BAF} > 2$) ir nekaupia (*angl.* deconcentrators) Pb ($\text{BAF} < 1$). Darant prielaidą, kad gyvieji organizmai proporcingai įsisavina teršalus iš gyvenamosios aplinkos, rezultatai rodytų, mažėjančią taršą švinu ir/arba gyvūnų gebėjimą pašalinti iš organizmo Pb, kaip nereikalingą elementą gyvybinėms funkcijoms. Kaip parodė ankstesnių darbų rezultatai (pvz., Szefer ir kt., 2006), skirtingi metalai akumuliuojasi skirtinguose organizmų organuose. Pvz., Pb daugiau akumuliuojasi moliuskų bisusiniuose siūluose, lyginant su minkštaisiais audiniais. Galbūt tai galėtų paaiškinti žemą Pb akumuliaciją iš sedimentų minkštuosiuose moliuskų audiniuose. Tuo tarpu, Cu, Zn ir Cd intensyviau akumuliuojasi minkštuosiuose moliuskų *Macoma balthica* ir *Mytilus edulis* audiniuose (Szefer ir kt., 2002; Hendozko ir kt., 2010).

Vidutinės BAF vertės kadmiumui (6–17) ir variui (45–71) minkštuosiuose *M.balthica* audiniuose (12 lentelė) buvo panašios į gautas ankstesnio tyrimo metu Gdansko baseine (kadmio BAF 5–10 ir vario BAF 20–55, Hendozko ir kt., 2010). Vidutinės BAF vertės cinkui (38–100) buvo apie du kartus aukštesnės lyginant su maksimalia BAF verte (25–45), nurodyta Hendozko ir kt. (2010) darbe. Kaip parodė ir dugno nuosėdų užterštumo vertinimas, taip ir metalų koncentracijos makomose rodo panašų taršos mastą pietrytinėje-pietinėje Baltijos jūros dalyje.



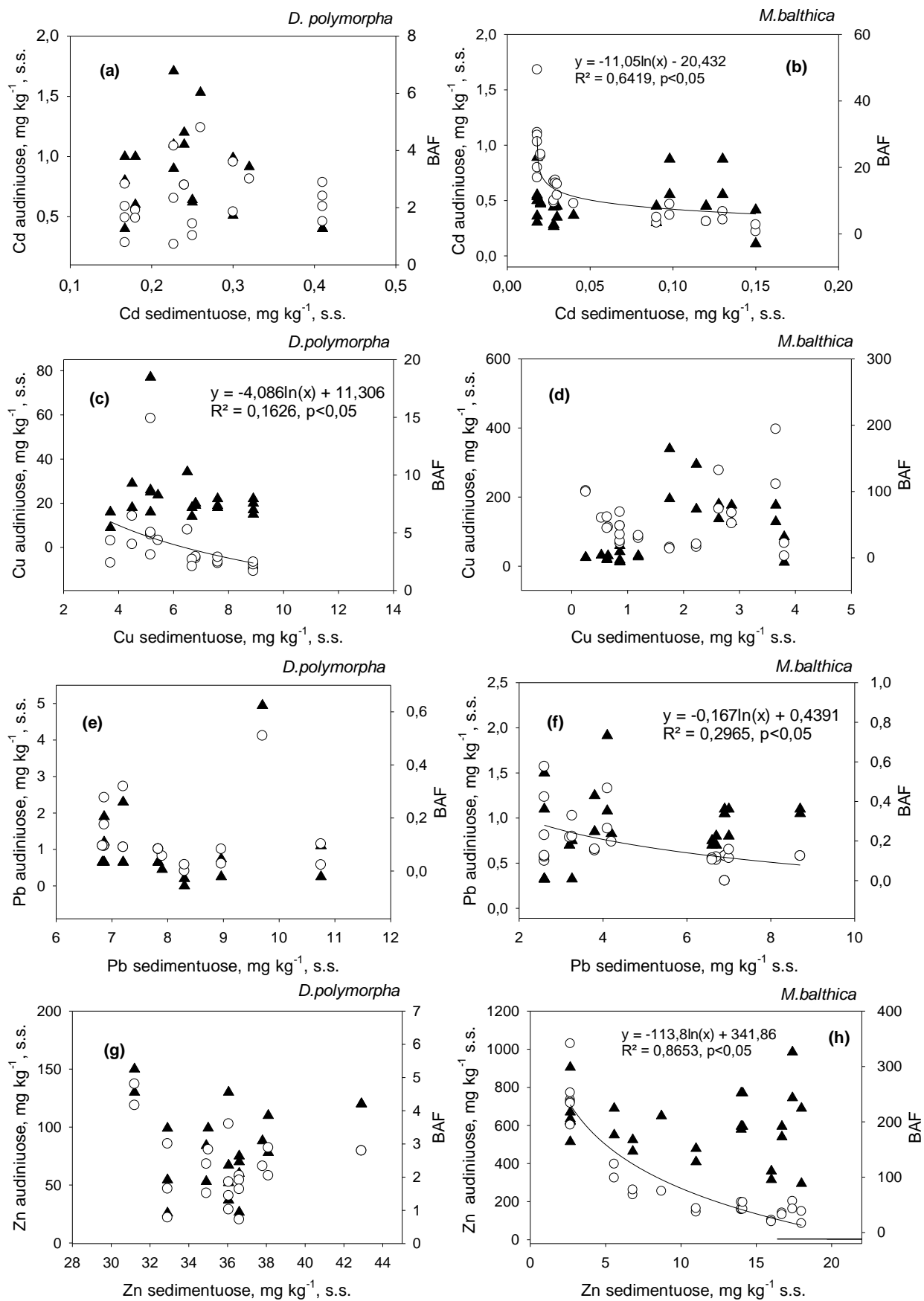
16 pav. Vidutinės Cd, Cu, Pb ir Zn koncentracijos (s.s.) minkštuosiuose moliuskų audiniuose (*D.polymorpha* (n = 22) ir *M.balthica* (n = 27)) ir gyvenamosios vietos dugno nuosėdose 2006–2014 metais. Stulpeliai rodo vidutines vertes ± sd (mg kg⁻¹ sauso svorio, n = mėginių skaičius).

11 lentelė. Bioakumuliacijos rodiklių (BAF) vertės, apskaičiuotos moliuskam *Dreissena polymorpha* ir *Macoma balthica*.

	Cd	Cu	Pb	Zn
<i>D. polymorpha</i> n=22	30,6 ± 17,2 (11,8 – 82,5)	35,6 ± 29,0 (4,2 – 124,2)	0,32 ± 0,20 (0,05 – 1,21)	4,5 ± 2,4 (1,5 – 10,3)
<i>M. balthica</i> (st.65) n=14	6,0 ± 4,1 (0,7 – 15,1)	70,7 ± 42,1 (2,9 – 194,3)	0,13 ± 0,02 (0,10 – 0,16)	38,2 ± 13,7 (16,4 – 56,6)
<i>M. balthica</i> (st.7) n=11	17,0 ± 6,9 (9,2 – 29,7)	44,9 ± 30,4 (13,9 – 101,4)	0,23 ± 0,10 (0,09 – 0,47)	99,5 ± 67,2 (37,1 – 235,8)

n – mėginių skaičius.

Didėjant dugno nuosėdų užterštumui, metalų koncentracijos bentalės organizmuose taip pat turėtų didėti. Tačiau, skirtingai nei tikėtasi, daugeliu atvejų ryšio tarp sedimentų taršos ir metalų koncentracijos moliuskuose nebuvo arba nustatytas silpnas ryšys (17 pav.). Tokius rezultatus galėjo lemti kelios priežastys.



17 pav. Ryšys tarp BAF (balti rutuliukai), Cd, Cu, Pb ir Zn koncentracijų biotoje (juodi trikampiukai) ir sedimentuose. Ištininė linija parodo ryšį tarp BAF ir metalų koncentracijos dugno nuosėdose.

Pirma, metalų koncentracijos organizmuose parodo ilgalaikę (sukauptą) gyvenamosios aplinkos taršą, tuo tarpu matuotos metalų aplinkoje koncentracijos ne visuomet atspindi ilgalaikę taršą, nors mėginiai ir imami tuo pačiu metu iš tos pačios tyrimų vietos (Ravera ir kt., 2003). Kai kuriais atvejais, ryšio tarp koncentracijų sedimentuose ir biotoje gali nebūti, kai koncentracijų aplinkoje intervalas yra labai siauras (DeForest ir kt., 2007).

Antra, reikia pažymėti, kad BAF apskaičiuoti atsižvelgiant į metalų koncentracijas dugno nuosėdose, tačiau ištirpusios ir skendinčios medžiagos priedugnio sluoksnyje taip pat yra metalų šaltinis vandenį filtruojantiems moliuskams, kaip pvz., *D.polymorpha*. Deja, naudojant daugiamečius valstybinio aplinkos monitoringo metalų koncentracijų vandenyje duomenis, BAF nebuvo apskaičiuoti, kadangi: (i) metalų koncentracijos vandenyje rodo ištirpusias jų formas (t.y., vandens mėginiai filtruojami). Moliuskams filtruojant vandenį akumuliuojasi ne tik ištirpę, tačiau ir su skendinčia medžiaga patekę teršalai, todėl vien tik ištirpusių metalų koncentracijų vertinimas nebūtų tikslingas; (ii) vandenyje ištirpusių metalų koncentracijos dažniausiai būna žemiau naudoto metodo nustatymo ribos.

Trečia, kaip rodo ankstesni darbai (pvz., Szefer ir Szefer, 1990; Ravera ir kt., 2003; DeForest ir kt., 2007), gyvieji organizmai geba reguliuoti metalų koncentracijas audiniuose, ir ypač tų, kurie būtini gyvybinėms funkcijoms – Cu ir Zn. Iš organizmo elementai gali būti pašalinami skirtingais būdais. Dalis elementų gali būti kaupiama kriauklėse ar surišama su metalotioneiniais (proteinai) (Wiesner ir kt., 2001). Minėtuose darbuose teigiama, kad toksiškų (ir gyvybinėms funkcijoms nebūtinų) metalų, tokių kaip Cd, akumuliacija nėra reguliuojama, ir moliuskai tokius metalus kaupia proporcingai aplinkos užterštumui. Tačiau vistiek yra darbų (pvz., Kļaviņš ir kt., 1998), kuriuose daromos išvados, kad gyvūnai geba pašalinti iš organizmo ir nereikalingus toksiškus metalus (pvz., Pb). Tačiau tokie išvadai patvirtinti reiktų daugiau laboratorinių tyrimų. Rezultatai rodo, kad koreliacijos tarp metalų koncentracijos biotoje ir koncentracijos dugno nuosėdose naudojimas, siekiant įvertinti metalų pernašą natūraliuose vandens telkiniuose, yra labai ribotas.

IŠVADOS

1. Žemos C/N (~7) ir POC/Chl-*a* santykio (<100) vertės rodo, kad skendinčios organinės medžiagos pagrindinę dalį beveik visus metus sudaro „gyvas“ gėlavandenis ir jūrinis fitoplanktonas, o aukštesnės C/N (>10) ir POC/Chl-*a* (>100) vertės rudens – žiemos periodu rodo vyraujančius organinės medžiagos ardymo procesus.
2. Organinės medžiagos izotopinių santykių ($\delta^{13}\text{C}$ ir $\delta^{15}\text{N}$) kaita erdviniu ir laiko atžvilgiu priklauso nuo gėlo vandens nuotėkio, fitoplanktono sukcesijos ir dinamikos ir DIN bei DIC įsisavinimo. Didesnis upių nuotėkis ir atnešamo DIN įsisavinimas lemia žemesnes $\delta^{13}\text{C}$ ir aukštesnes $\delta^{15}\text{N}$ vertes skendinčioje organinėje medžiagoje. Atvirkščiai, aukštesnės $\delta^{13}\text{C}$ ir žemesnės $\delta^{15}\text{N}$ vertės atspindi didėjančią N_2 fiksuojančių melsvabakterių biomą vasarą. Šiaurinėje Kuršių marių dalyje POM ir izotopinių santykių dinamikai įtakos turi jūrinio vandens prietaka ($r = 0,80$, $n = 72$, $p < 0,001$ su $\delta^{13}\text{C}$) ir ($r = -0,75$, $n = 72$, $p < 0,001$ su $\delta^{15}\text{N}$). $\delta^{15}\text{N}$ dinamika Baltijos jūros skendinčioje organinėje medžiagoje atspindi titnagdumblių ir šarvadumblių dominavimą skendinčioje organinėje medžiagoje.
3. Jūrinis fitoplanktonas sudarė vidutiniškai apie 10 – 13% skendinčios ir sedimentuotos organinės medžiagos šiaurinėje Kuršių marių dalyje; didžiausia jūrinės kilmės organinės medžiagos dalis (~22%) skendinčioje organinėje medžiagoje stebėta liepos – spalio mėn. Apie 50% skendinčios ir 47% sedimentuotos organinės medžiagos Baltijos jūroje yra gėlo vandens kilmės ir tik vasarą jūrinis fitoplanktonas sudaro reikšmingai didesnę POM dalį (40% Kuršių marių vandenių išplitimo zonoje ir 81% priekrantės vandenyse). Tyrimų rezultatai rodo, kad gėlo vandens kilmės organinė medžiaga ženkliai prisideda prie pietrytinės Baltijos jūros dalies eutrofikacijos.
4. Daugiausiai metalais užterštos vietos nustatytos Kuršių mariose ir Baltijos jūros atviruose vandenyse. Metalų akumuliacija sedimentuose didėja didėjant organinės medžiagos ir smulkios frakcijos dalelių kiekiui ($r = 0,88-1,00$, $p < 0,05$), vandens gyliui ($r = 0,26-0,98$, $p < 0,05$), taip pat – geležies ir sieros koncentracijai ($r = 0,96-0,98$, $p < 0,05$). Rezultatai rodo organinės medžiagos ir metalų sorbciją prie dumblo dalelių ir metalų surišimą geležies oksiduose-hidroksiduose ir sulfiduose. Stiprus ryšys tarp elementų parodo panašų pasiskirstymo pobūdį dugno nuosėdose ir suminių gamtinių bei antropogeninių šaltinių poveikį.
5. Remiantis skirtingais geocheminiais ir rizikos rodikliais (EF, I_{geo} , CF, E^i_r , C_d ir RI), tyrimų rajonas daugiausiai užterštas kadmiu, švinu, cinku ir variu, o pietryčių Baltijos jūros sedimentų tarša nikelio ir chromu yra nežymi.
6. Metalų iš dugno nuosėdų akumuliacija moliškuose mažėja sekančiai: *D. polymorpha*: Cu > Cd > Zn > Pb; *M. balthica* (65 stotis): Cu > Zn > Cd > Pb; *M. balthica* (7 stotis): Zn > Cu > Cd > Pb. Didžiausios vario ir cinko BAF vertės (vidutiniškai, 44,9–70,7 ir 38,2–99,5 atitinkamai) nustatytos makomai, o kadmio intensyviausiai akumuliuojasi dreisenoje (BAF = $30,6 \pm 17,2$). Remiantis BAF vertėmis, abi rūšys yra intensyviai iš dugno nuosėdų kaupiančios Cd, Cu ir Zn (BAF > 2) ir nekaupiančios Pb (BAF < 1).

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS:

1. **Remeikaite-Nikiene, N.**, Lujanienė, G., Garnaga, G., Jokšas, K., Garbaras, A., Skipityte, R., Bariseviciute, R., Šilobritiene, B., Stankevicius, A., 2012. Distribution of trace elements and radionuclides in the Curonian Lagoon and the Baltic Sea. Baltic International Symposium (BALTIC), 2012 IEEE/OES DOI: 10.1109/BALTIC.2012.6249205 Publication Year: 2012 , Page(s): 1 – 12. IEEE CONFERENCE PUBLICATIONS; <http://ieeexplore.ieee.org/document/6249205/>
2. Lujanienė, G., Garnaga, G., **Remeikaitė-Nikienė, N.**, Jokšas, K., Garbaras, A., Skipitytė, R., Barisevičiūtė, R., Šilobritienė, B., Stankevicius, A., Kulauskaitė, I., Ščiglo, T., 2013. Cs, Am and Pu isotopes as tracers of sedimentation processes in the Curonian Lagoon–Baltic Sea system. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 296, 787–792.
3. Lujanienė, G., **Remeikaitė-Nikienė, N.**, Garnaga, G., Jokšas, K., Šilobritienė, B., Stankevicius, A., Šemčuk, S., Kulakauskaitė, I., 2014. Transport of ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am and Pu isotopes in the Curonian Lagoon and the Baltic Sea. Journal of Environmental Radioactivity 127, 40–49.
4. **Remeikaitė-Nikienė, N.**, Lujanienė, G., Malejevas, V., Barisevičiūtė, R., Žilius, M., Garnaga-Budrė, G., Stankevicius, A., 2016. Distribution and sources of organic matter in sediments of the south-eastern Baltic Sea. Journal of Marine Systems 157, 75–81.
5. **Remeikaitė-Nikienė, N.**, Lujanienė, G., Malejevas, V., Barisevičiūtė, R., Žilius, M., Vybernaitė-Lubienė, I., Garnaga-Budrė, G., Stankevicius, A., 2017. Assessing nature and dynamics of POM in transitional environment (the Curonian Lagoon, SE Baltic Sea) using a stable isotope approach. Ecological Indicators 82, 217–226.
6. **Remeikaitė-Nikienė, N.**, Garnaga-Budrė, G., Lujanienė, G., Jokšas, K., Stankevicius, A., Malejevas, V., Barisevičiūtė, R. Distribution of trace metals and degree of contamination in sediments from the SE Baltic Sea. *Recenzuojamas (Oceanologia)*.

Kitos, su disertacija nesusijusios, publikacijos:

7. Lujanienė, G., Mažeika, J., Li, H.-C., Petrošius, R., Barisevičiūtė, R., Jokšas, K., **Remeikaitė-Nikienė, N.**, Malejevas, V., Garnaga, G., Stankevicius, A., Kulakauskaitė, I., Povinec, P.P., 2015. $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ variations in organic fractions of Baltic Sea sediments. Radiocarbon, 57 (3): 479–490. DOI: 10.2458/azu_rc.57.18358.
8. Lujanienė, G., Mažeika, J., Li, H.-C., Petrošius, R., Barisevičiūtė, R., Jokšas, K., **Remeikaitė-Nikienė, N.**, Malejevas, V., Garnaga, G., Stankevicius, A., Kulakauskaitė, I., Povinec, P.P., 2016. $\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$ as tracers of organic carbon in Baltic Sea sediments collected in coastal waters off Lithuania and in the Gotland Deep. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 307, 2231–2237. DOI 10.1007/s10967-015-4547-x.
9. Lujanienė, G., Povinec, P.P., Li, H.-C., Barisevičiūtė, R., **Remeikaitė-Nikienė, N.**, Malejevas, V., Garnaga-Budrė, G., Terrassi, F., Pánik, J., Kaizer, J., Šemčuk, S., Jokšas, K., Tracevičienė, D., Stankevicius, A., 2017. Carbon and Pu isotopes in

KONFERENCIJOS IR SEMINARAI:

1. **Remeikaite-Nikiene, N.**; Lujanienė, G.; Garnaga, G.; Jokšas, K.; Garbaras, A.; Skipityte, R.; Bariseviciute, R.; Silobritiene, B.; Stankevicius, A. Distribution of trace elements and radionuclides in the Curonian Lagoon and the Baltic Sea. Tarptautinis simpoziumas. Ocean: Past, Present and Future. Climate Change Research, Ocean Observations & Advanced Technologies for Regional Sustainability, 2012 m. gegužės 8 – 11 d., Klaipėda.
2. **Remeikaitė-Nikienė N.**, Lujanienė G., Garnaga G., Jokšas K., Garbaras A., Skipitytė R., Barisevičiūtė R., Stankevičius A. Metalų pasiskirstymas Baltijos jūros ir Kuršių marių aplinkoje. 3-oji Fizinių ir technologijos mokslų centro doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija. 2012 m. rugsėjo 25 – 26 d., Vilnius.
3. **Remeikaitė-Nikienė N.**, Lujanienė G., Barisevičiūtė R., Garnaga G., Stankevičius A. Baltijos jūros ir Kuršių marių (Lietuvos dalis) skendinčios organinės medžiagos charakteristikos: stabilųjų izotopų santykiai $\delta^{13}\text{C}$ ir $\delta^{15}\text{N}$. Konferencija „Jūros ir krantų tyrimai – 2013“. 2013 m. balandžio 3 – 5 d., Klaipėda.
4. Lujanienė G., Mažeika J., Petrošius R., **Remeikaitė-Nikienė N.**, Barisevičiūtė R., Jokšas K., Garnaga G., Stankevičius A., Kulauskaitė I., Šemčiuk S. Anglies ir plutonio izotopai Baltijos jūros ir Kuršių marių dugno nuosėdose. Konferencija „Jūros ir krantų tyrimai – 2013“. 2013 m. balandžio 3 – 5 d., Klaipėda.
5. **Remeikaitė-Nikienė N.**, Lujanienė G., Barisevičiūtė R., Garnaga G., Stankevičius A. Characteristics of suspended particulate organic matter in the Lithuanian marine waters: $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ signatures. Baltic Sea Science Congress 2013. New Horizons for Baltic Sea Science. 2013 m. rugpjūčio 26 – 30 d., Klaipėda.
6. **Remeikaitė-Nikienė N.**, Lujanienė G., Barisevičiūtė R., Malejevas V., Garnaga-Budrė G., Stankevičius A. Baltijos jūros ir Kuršių marių sedimentuotos organinės medžiagos kilmė: stabilųjų anglies izotopų santykio ($\delta^{13}\text{C}$) matavimai. Konferencija „Jūros mokslai ir technologijos – 2014“. 2014 m. balandžio 23 – 25 d., Klaipėda.
7. **Remeikaitė-Nikienė N.**, Lujanienė G., Barisevičiūtė R., Malejevas V., Garnaga-Budrė G., Stankevičius A. Distribution and origin of organic matter in the Baltic Sea and the Curonian Lagoon sediments. Tarptautinė konferencija “Littoral 2014. Facing Present and Future Coast Challenges”. 2014 m. rugsėjo 22 – 26 d., Klaipėda.
8. **Remeikaitė-Nikienė N.** Organinės medžiagos Baltijos jūroje ir Kuršių mariose kilmė: stabilųjų anglies izotopų metodas. 4-oji Fizinių ir technologijos mokslų centro doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija. 2014 m. spalio 28 - 29 d., Vilnius.
9. **Remeikaitė-Nikienė N.**, Lujanienė G., Malejevas V., Barisevičiūtė R., Garnaga-Budrė G., Stankevičius A. Sezoninė skendinčios organinės medžiagos $\delta^{13}\text{C}$ ir $\delta^{15}\text{N}$ kaita Kuršių mariose. Konferencija „Jūros ir krantų tyrimai 2016“. 2016 m. balandžio 27 – 29 d., Klaipėda.

Trumpas gyvenimo aprašymas

Vardas: Nijolė

Pavardė: Remeikaitė-Nikienė

Gimimo data: 1981 m. sausio 18 d.

Gimimo vieta: Šiauliai, Lietuva

Išsilavinimas:

1999: pabaigta Kražių (Kelmės raj.) vidurinė mokykla;

1999–2003 įgytas Ekologijos ir aplinkotyros bakalauro laipsnis Klaipėdos universitete;

2003–2004: įgytas Ekologijos ir aplinkotyros magistro laipsnis Klaipėdos universitete;

2011–2016: doktorantūros studijos Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Darbo patirtis:

Nuo 2006 iki dabar: vyr. specialistė Jūrinių tyrimų departamente (Aplinkos apsaugos agentūra).

SUMMARY

Processes supplying of organic matter and hazardous substances to seawater are especially intensive in coastal areas and semi-enclosed seas. An understanding of the characteristics, nature of the organic matter, its cycling, distribution of pollutants and the major controlling factors in the coastal ecosystems can provide interesting insights into the occurrence of natural and anthropogenic processes in the lagoon and its drainage basin. The main task of this work was to assess the distribution pattern of organic matter and metals and to evaluate an extent of contamination of the south-eastern (SE) Baltic Sea.

During this study the organic matter was characterized by the organic carbon and nitrogen content, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ signatures as well as POC/Chl-*a* and C/N ratios. Additionally, data on hydrological, chemical and biological parameters were used for better understanding the OM distribution and dynamics. The distribution pattern of metals (Pb, Cu, Cd, Ni, Cr, Zn) in sediments of the SE Baltic Sea and the most polluted sites were evaluated by applying different geochemical indices (EF, I_{geo} , CF, C_d , E^i_r , RI). Sediments can be a direct source of metals to sediment-dwelling or sediment-ingesting animals. Tissue metal concentrations can reflect the long-term contamination, and molluscs in particular may therefore be sensitive biomonitors of anthropogenic metal inputs. During this study, the metal (Cd, Cu, Pb and Zn) concentrations in biota tissue were assessed and the accumulation capacity of each element by mussels *Macoma balthica* and *Dreissena polymorpha* was evaluated.

The sampling was performed at 41 stations in the Curonian Lagoon and the Baltic Sea (SE Baltic Sea). The samples were taken and the data in this study were used: suspended organic matter and its isotopic composition (in 2012–2013), sedimentary organic matter and its isotopic composition (in 2012–2014), metals in sediments (in 2011–2014), metals in biota (in 2006–2014). Samples were also collected at the Nemunas River mouth (2012–2013) in order to test the riverine impact. Obtained results showed that C and N isotopic values of POM ranged from -36.1‰ to -25.2‰ and from -0.9‰ to 15.5‰ , respectively, and in SOM varied from -31.3 to -23.3‰ and from 0.6 to 11.2‰ , respectively. The isotopic composition, together with the low C/N molar (~ 7) and POC/Chl-*a* ratios (<100) of the POM, suggested the dominance of living phytoplankton in POM throughout the year with the higher input of detrital material (C/N >10 , POC/Chl-*a* ratios >100) in late autumn – winter. The POM dynamics was influenced by the strong seasonal dynamics of riverine inputs into the lagoon which were reflected by uptake of ^{15}N -enriched DIN and higher $\delta^{15}\text{N}$ values in POM during floods period. An increasing biomass of phytoplankton in summer resulted in DIC and DIN pool depletion and increasing $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values due to fractionation during DIC uptake. The changes in the phytoplankton composition and the increasing productivity of N_2 -fixing cyanobacteria in summer were reflected by the higher $\delta^{13}\text{C}$ values and lower $\delta^{15}\text{N}$ values. Additionally, in the northern – transitional area, the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ in POM values significantly related with the water salinity ($r = 0.80$, $n = 72$, $p < 0.001$ and $r = -0.75$, $n = 72$, $p < 0.001$, respectively) and indicated an impact of marine POM intrusions into the northern part of the lagoon. The $\delta^{15}\text{N}$ dynamics in the Baltic Sea was attributed to the dominance of diatoms and dinoflagellates and to the variability in available N sources:

uptake of isotopically light nutrients in summer, and on the contrary, uptake of ^{15}N -enriched DIN during floods in May and February.

The results of the study indicated that the distribution of POM and SOM was predominantly controlled by the input of freshwater-derived organic matter. In the Baltic Sea, about 50% of POM was of the freshwater origin with a markedly higher contribution (~75%) in the Curonian Lagoon outflow area.

The sites most polluted with metals were identified in the Curonian Lagoon and in the Baltic Sea open waters. The prevalent metal accumulation in sediments coincided with the increasing amount of TOC and silt fraction ($r = 0.88\text{--}1.00$, $p < 0.05$), increasing water depth ($r = 0.26\text{--}0.98$, $p < 0.05$) as well as the variability was determined by the iron and sulphur ($r = 0.96\text{--}0.98$, $p < 0.05$) concentrations. The different geochemical indices and risk factors (EF, I_{geo} , CF, E_{r}^{i} , C_{d} and RI) allowed to quantify the contamination levels and they showed that concentrations of cadmium, lead, zinc and copper were of a particular concern, while sediment enrichment with nickel and chromium was negligible. The results of multivariate analysis might show a combined sources of natural leaching and anthropogenic pollution with metals (Pb, Cu, Cd, Ni, Cr, Zn, Al) which were distributed in stations K10, K3A, K3B, K1, 4, 20, 20A, 64A1, CHEMSEA2, CHG1 and R7.

The mean bioaccumulation factor (BAF) for the analyzed metals decreased in the following order: *D. polymorpha*: Cu > Cd > Zn > Pb; *M. balthica* (in 65 site): Cu > Zn > Cd > Pb; *M. balthica* (in 7 site): Zn > Cu > Cd > Pb. The higher bioaccumulation factors of Cu (on the average, 44.9–70.7) and Zn (38.2–99.5) were calculated for *M. balthica* as compared with *D. polymorpha*, while Cd (30.6 ± 17.2) accumulated more intensive in zebra mussel. Based on the BAFs values both molluscs species are macroconcentrators (BAF >1) of Cd, Cu and Zn and deconcentrators of Pb (BAF <1). No relationships between metal concentrations in the species (and BAFs) and those in the sediment were found or the relationships were not strong. In conclusion, it appears that in most cases the use of correlations between metal concentrations in biota and in sediments to evaluate transfer of metals from sediments to organisms in natural waters is limited.

PADĖKA

Visų pirma, norėčiau padėkoti savo darbo vadovei dr. Galinai Lujanieniui už galimybę studijuoti, už tikėjimą manimi ir supratingumą. Esu dėkinga dr. Algirdui Stankevičiui už paskatinimą toliau studijuoti ir už palaikymą. Ypač dėkinga esu savo draugei ir kolegei dr. Galinai Garnagai-Budrei už naudingus patarimus ir suteiktą informaciją bet kuriuo paros metu. Ačiū Tau, kad buvai šalia, kai graužiau karčias mokslo šaknis! Esu labai dėkinga disertacijos recenzentėms habil. dr. Janinai Baršienei ir doc. dr. Raselei Girgždienei už naudingas pastabas, kurios man leido visai kitu kampu (tikiuosi, teisingu) pažvelgti į savo darbą.

Šio darbo nebūtų be daugybės savo darbą išmanančių puikių specialistų iš Aplinkos apsaugos agentūros Jūrinių tyrimų ir Aplinkos tyrimų departamentų, Gamtos tyrimų centro Geologijos ir geografijos instituto, Fizinių ir technologijos mokslų centro, Klaipėdos universiteto (ačiū visai Biogeochemijos grupei). Nuoširdžiai dėkoju laivo "Vėjūnas" įgulai ir visiems specialistams ir mokslininkams už mėginių ėmimą ir analizes. Esu dėkinga savo draugams ir kolegoms iš JTD, ypač – Vitalijui Malejevui, už mėginių ėmimą, pirminį jų apdorojimą, už puikius žemėlapius ir už visada gerą nuotaiką. Ačiū Žydrūnei Lydeikaitei ir Eglei Šupinienei už išrinktus monitoringo duomenis ir palaikymą. Ačiū Sabinai Solovjovai už moliuskų anatomijos žinias. Dėkoju kolegoms Svajūnui Plungei už metalų krūvių duomenis, Daivai Počkevičiūtei – už metalų tyrimų metodų patikslinimus. Esu labai dėkinga dr. Mindaugui Žiliui ir Irmai Vybernaitei-Lubienei (Klaipėdos universitetas) už DIC ir $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ duomenis bei puikų bendradarbiavimą pastaraisiais metais. Ypač ačiū Mindaugui, kuris padėjo surasti mokslinius paaiškinimus ne vienam rezultatui. Dėkoju ir dr. Martynui Bučiui, už paaiškinimus statistikoje, dr. Jūratei Lesutienei, už suteiktą informaciją ir savo įžvalgas apie skendinčios organinės medžiagos pasiskirstymą Kuršių mariose. Ačiū dr. Rūtai Barisevičiūtei už stabiliųjų C ir N izotopų analizes ir už vertingas pastabas aptariant rezultatus. Laima Aulienė ir mano teta Rasa Remeikienė taisė mano darbus anglų kalba, todėl – ačiū Jums už tai! Esu dėkinga dr. Kristina Plauškaitei-Šukienei ir Vidai Dubonienei už pagalbą (netgi per atostogas) ir geranoriškumą tvarkant doktorantūros dokumentus. Dėkoju VU leidyklai ir Editai Motiejūnaitei už mano kūrinių atsiradimą popieriniu formatu. Daug daug dėkoti turiu savo sesei Rimantei, broliui Dariui, savo vyro tėvams Vandai and Antanui, savo draugėms Aurai, Jovitai, Kristinai ir Monikai už palaikymą visų studijų metu. Labai ačiū Martynui, Aušrinei, Miglei ir Rasai už svetingą priėmimą, suteiktą pastogę Vilniuje ir už vaikų priežiūrą, kol mama gina savo disertaciją. Šilčiausia padėka ir linkėjimai skiriami mano Tėvams. Ačiū, kad esu šiame nuostabiame Pasaulyje, ačiū už genus ir charakterį!

Nuoširdų ačiū su meile tariau savo vyrui Nerijui. Ačiū Tau, už kantrybę, kritišką ir vertingą pastabas ir tvirtą palaikymą. Šiltas ačiū ir stiprūs apkabinimai skiriami mano mažiesiems vaikučiams Žemynai, Mykolui ir Motiejui. Mama jus labai myli ir atsiprašo už „pavogtas“ pasakėles prieš miegą. Pačius šilčiausius ir gražiausius žodžius skiriu savo dukrytei Žemynai, kuri man yra pavyzdys, kaip reikia Kovoti, kaip reikia Juoktis ir kaip reikia Gyventi!

Savo disertaciją skiriu savo dukrai Žemynai. Tegul laimina Tave Dievas!

Darbe panaudoti Valstybinio aplinkos monitoringo duomenys bei duomenys, įgyvendinant: 1) Lietuvos mokslų tarybos finansuojamą projektą “*Application of isotope methods to assess spreading of organic substances in the Baltic Sea*” (Sutarties Nr. MIP-080/2012); 2) Iš dalies EU finansuojamą projektą „*Chemical munitions search and assessment (CHEMSEA)*“; 3) Projektą “*Water masses circulation features in the Curonian lagoon, using stable isotope tags and finite element mode (CISOCUR)*” (Nr. VP1-3.1-ŠMM-07-K-02-086).

NAUDOTA LITERATŪRA:

1. Abreu, I.M., Cordeiro, R.C., Soares-Gomes, A., Abessa, D. M. S., Maranhão, L.A., Santelli, R.E., 2016. Ecological risk evaluation of sediment metals in a tropical Eutrophic Bay, Guanabara Bay, Southeast Atlantic. *Marine Pollution Bulletin* 109, 435–445.
2. Benson, N.U., Anake, W.U., Essien, J.P., Enyong, P., Olajire, A.A., 2016. Distribution and risk assessment of trace metals in *Leptodius exarata*, surface water and sediments from Douglas Creek in the Qua Iboe Estuary. *Journal of Taibah University for Science*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtusci.2016.08.004>.
3. Bohlin, H.S., Mörth, C.-M., Holm, N.G., 2006. Point source influences on the carbon and nitrogen geochemistry of sediments in the Stockholm inner archipelago, Sweden. *Science of the Total Environment* 366, 337–349.
4. Bonnail, E., Sarmiento, A.M., Del Valls, T.A., Nieto, J.M., Riba, I., 2016. Assessment of metal contamination, bioavailability, toxicity and bioaccumulation in extreme metallic environments (Iberian Pyrite Belt) using *Corbicula fluminea*. *Science of the Total Environment* 544, 1031–1044.
5. Cifuentes, L.A., Sharp, J. H., Fogel, M.L., 1988. Stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry in the Delaware estuary. *Limnology and Oceanography* 35, 1102–1115.
6. Dallinger, R., 1993. Strategies of metal detoxification in terrestrial invertebrates. In Dallinger, R., and Rainbow, P.(eds), *Ecotoxicology of metals in invertebrates*, Lewis publishers, New York: 245–289.
7. Dang, D.H., Lenoble, V., Durrieu, G., Omanović, D., Mullot, J.-U., Mounier, S., Garnier, C., 2015. Seasonal variations of coastal sedimentary trace metals cycling: Insight on the effect of manganese and iron (oxy)hydroxides, sulphide and organic matter. *Marine Pollution Bulletin* 92, 113–124.
8. Dailidienė, I., Davulienė, L., 2008. Salinity trend and variation in the Baltic Sea near the Lithuanian coast and in the Curonian Lagoon in 1984–2005. *Journal of Marine Systems* 74, 20–29.
9. De Brabandere, L., Dehairs, F., Van Damme, S., Brion, N., Meire, P., Daro, N., 2002. $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ dynamics of suspended organic matter in freshwater and brackish waters of the Scheldt estuary. *Journal of Sea Research* 48, 1–15.
10. DeForest, D.K., Brix, K.V., Adams, W.J., 2007. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: The inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. *Aquatic Toxicology* 84, 236–246.
11. De Paula Filho, F.C., De Lacerda, L.D., Marins, R.V., Aguiar, J.E., Peres, T.F., 2015. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 91 (2), 424–428.
12. Emelyanov, E.M., 2001. Biogenic components and elements in sediments of the Central Baltic and their redistribution. *Marine Geology* 172, 23–41.
13. Emelyanov, E.M., 2014. Biogenic components of the Baltic Sea sediments. *Russian Geology and Geophysics* 55, 1404–1417.
14. Ferrarin, C., Razinkovas, A., Gulbinskas, S., Umgiesser, G., Bliūdžiuė, L., 2008. Hydraulic regime-based zonation scheme of the Curonian Lagoon. *Hydrobiologia* 611(1), 133–146.
15. Garnaga, G., 2011. Integrated assessment of pollution and biomarker responses in the Baltic Sea [Dissertation]. Vilnius University.
16. Glasby, G.P., Szefer, P., 1998. Marine pollution in Gdansk Bay, Puck Bay and the Vistula Lagoon, Poland: An overview. *The Science of the Total Environment* 212, 49–57
17. Golenko, M.N., Golenko, N.N., Emelyanov, E.M., Nekrasov, M.A., 2017. Role of quasi-geostrophic currents and inertial waves in elution of fine sediments in the southeastern part of the Baltic. *Coastal and Shelf Science* (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2017.01.004>.
18. Håkanson, L., 1980. Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach, *Water Research* 14, 975–1001.
19. HELCOM, 2010. Hazardous substances in the Baltic Sea – An integrated thematic assessment of hazardous substances in the Baltic Sea. HELCOM Baltic Sea Environment Proceedings No. 120B.
20. Hendozko, E., Szefer, P., Warzocha, J., 2010. Heavy metals in *Macoma balthica* and extractable metals in sediments from the southern Baltic Sea. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73, 152–163.
21. Jakimavičius, D., Kovalenkoviėnė, M., 2010. Long-term water balance of the Curonian Lagoon in the context of antropogenic factors and climate change. *Baltica* 46(1), 33–46.

22. Kļaviņš, M., Briede, A., Parble, E., Rodinov, V., Kļaviņa, I., 1998. Metal accumulation in sediments and benthic invertebrates in lakes of Latvia. *Chemosphere*. 36(15), 3043–3053.
23. Korth, F., Fry, B., Liskow, I., Voss, M., 2013. Nitrogen turnover during the spring outflows of the nitrate-rich Curonian and Szczecin lagoons using dual nitrate isotopes. *Marine Chemistry* 154, 1–11.
24. Levei, E., Ponta, M., Senila, M., Miclean, M., Frentiu, T., 2014. Assessment of contamination and origin of metals in mining affected river sediments: a case study of the Aries River catchment, Romania. *Journal of the Serbian Chemical Society* 79 (8) 1019–1036.
25. Lesutienė, J., Bukaveckas, P.A., Gasiūnaitė, Z. R., Pilkaitytė, R., Razinkovas-Baziukas, A., 2014. Tracing the isotopic signal of a cyanobacteria bloom through the food web of a Baltic Sea coastal lagoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 138, 47–56.
26. Maksymowska, D., Richard, P., Piekarek-Jankowska, H., Riera, P., 2000. Chemical and Isotopic Composition of the Organic Matter Sources in the Gulf of Gdansk (Southern Baltic Sea). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 51, 585–598.
27. Maanan, M., Saddik, M., Maanan, M., Chaibi, M., Assobhei, O., Zourarah, B., 2015. Environmental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Nador lagoon, Morocco. *Ecological Indicators* 48, 616–626.
28. Middelburg, J.J., Nieuwenhuize, J., 1998. Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary. *Marine Chemistry* 60, 217–225.
29. Neuhoff, H.-G., 1983. Synergistic physiological effects of low copper and various oxygen concentrations on *Macoma balthica*. *Marine Biology* 77, 39–48.
30. Ravera, O., Cenci, R., Beone, G.M., Dantas, M., Lodigiani, P., 2003. Trace element concentrations in freshwater mussels and macrophytes as related to those in their environment. *Journal of Limnology* 62(1), 61–70.
31. Savoye, N., Aminot, A., Tréguer, P., Fontugne, M., Naulet, N., Kérouel, R., 2003. Dynamics of particulate organic matter $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ during spring phytoplankton blooms in a macrotidal ecosystem (Bay of Seine, France). *Marine Ecology Progress Series* 255, 27–41.
32. Szefer, P., Szefer, K., 1990. Metals in molluscs and associated bottom sediments of the southern Baltic. *Helgoländer Meeresuntersuchungen Helgoländer Meeresunters.* 44, 411–424.
33. Szefer, P., Frelek, K., Szefer, K., Lee, Ch.-B., Kim, B.-S., Warzocha, J., Zdrojewska, I., Ciesielski, T., 2002. Distribution and relationships of trace metals in soft tissue, byssus and shells of *Mytilus edulis trossulus* from the southern Baltic. *Environmental Pollution* 120, 423–444.
34. Szefer, P., Fowler, S.W., Ikuta, K., Osuna, F.P., Ali, A.A., Kim, B.-S., Fernandes, H.M., Belzunce, M.-J., Guterstam, B., Kunzendorf, H., Wołowicz, M., Hummel, H., Deslous-Paoli, M., 2006. A comparative assessment of heavy metal accumulation in soft parts and byssus of mussels from subarctic, temperate, subtropical and tropical marine environments. *Environmental Pollution* 139, 70–78.
35. Struck, U., Pollehne, F., Bauerfeind, E., Bodungen, B. v., 2004. Sources of nitrogen for the vertical particle flux in the Gotland Sea (Baltic Proper) – results from sediment trap studies. *Journal of Marine Systems* 45, 91–101.
36. Szczepańska, A., Zaborska, A., Maciejewska, A., Kuliński, K., Pempkowiak, J., 2012. Distribution and origin of organic matter in the Baltic Sea sediments dated with ^{210}Pb and ^{137}Cs . *Geochronometria* 39(1), 1–9.
37. Trimonis, E., Gulbinskas, S., Kuzavinis, M., 2003. The Curonian Lagoon bottom sediments in the Lithuanian water area. *Baltica* 16, 13–20.
38. Turekian, K.K., Wedepohl, K.H., 1961. Distribution of the elements in Some Major Units of the Earth's Crusts. *Geological Society of America Bulletin* 72, 175–192.
39. Vyšniauskas I., 2008. The changes of water temperature and salinity in the south-eastern part of the Baltic Sea. In: *The Baltic Sea and its problems*, Utena, “Utenos Indra”, p. 48 (in Lithuanian with the English summary).
40. Voss, M., Struck, U., 1997. Stable nitrogen and carbon isotopes as indicator of eutrophication of the Oder River (Baltic Sea). *Marine Chemistry* 59, 35–49.
41. Voss, M., Larsen, B., Leivuori, M., Vallius, H., 2000. Stable isotope signals of eutrophication in coastal Baltic Sea sediments. *Journal of Marine Systems* 25, 287–298.
42. Voss, M., Liskow, I., Pastuszak, M., Rüb, D., Schulte, U., Dippner, J.W., 2005. Riverine discharge into a coastal bay: A stable isotope study in the Gulf of Gdańsk, Baltic Sea. *Journal of Marine Systems* 57, 127–145.

43. Voss, M., Deutsch, B., Elmgren, R., Humborg, C., Kuuppo, P., Pastuszak, M., Rolff, C., Schulte, U., 2006. Source identification of nitrate by means of isotopic tracers in the Baltic Sea catchments. *Biogeosciences* 3, 663–676.
44. Wiesner, L., Günther, B., Fenske, C., 2001. Temporal and spatial variability in the heavy-metal content of *Dreissena polymorpha* (Pallas) (Mollusca: Bivalvia) from the Kleines Haff (northeastern Germany). *Hydrobiologia* 443, 137–145.
45. Yurkovskis, A., Poikāne, R., 2008. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea) indicated by major and trace elements. *Journal of Marine Systems* 70, 77–96.
46. Zalewska, T., Woroń, J., Danowska, B., Suplińska, M., 2015. Temporal changes in Hg, Pb, Cd and Zn environmental concentrations in the southern Baltic Sea sediments dated with ^{210}Pb method. *Oceanologia* 57, 32–43.
47. Zilius, M., Bartoli, M., Bresciani, M., Katarzyte, M., Ruginis, T., Petkuvienė, J., Lubiene, I., Giardino, C., Bukaveckas, P.A., de Wit, R., Razinkovas, A., 2014. Feedback mechanisms between cyanobacterial blooms, transient hypoxia, and benthic phosphorus regeneration in shallow coastal environments. *Estuaries and Coasts* 37(3), 680–694.
48. Žaromskis R. 1996. *Oceans, Seas, Estuaries*. Debesija Vilnius: 1–293.