
Mūšos ir Nemunėlio baseinų upių nuosėdų geocheminiai ypatumai

**Alfredas Radzevičius,
Olga Vareikienė**

Radzevičius A., Vareikienė O. Geochemical peculiarities of river sediments of the Mūša and the Nemunėlis basins. *Geologija*. Vilnius, 2001. No. 33. P. 18–28. ISSN 1392–110X.

Microelement composition of river sediments of the Mūša and the Nemunėlis basins was analysed and regional background concentrations of elements were established. It has been determined that regional background concentrations of microelements – potential pollutants in river sediments of the Nemunėlis and the Mūša basins are similar to their background concentration in river sediments of Lithuanian clayey basins. Associations of microelements distinguished in each basin reflect the influence of natural geochemical barriers and anion–cation complexes of silt, river stream and bottom water on microelement distribution in bottom sediments. The influence of human economic-industrial activities on the quantitative and qualitative composition of the distinguished associations in technogenically affected bottom sediments is estimated. Rows of microelement accumulation intensities have been established in the Mūša basin ($\text{Cr} > \text{Ni} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Sn} > \text{Zn} > \text{Mo} > \text{Pb} > \text{Sr} > \text{Mn} > \text{P} > \text{Ba}$), and the Nemunėlis basin ($\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Sn} > \text{Ni}$) and the geo-hygienical evaluation of bottom sediments is presented. According to this evaluation, sediments of the Kulpė and the Mūša rivers reach dangerous and extremely dangerous levels of pollution.

Keywords: microelement – potential pollutant, regional background concentration, accumulation coefficient, accumulation intensity, geochemical barriers

Received 7 January 2001, accepted 13 February 2001.

Alfredas Radzevičius, Olga Vareikienė. Institute of Geology, T. Ševčenkos 13, LT-2600 Vilnius, Lithuania

IVADAS

Šiuolaikinės upių nuosėdos – tai sudėtingos mechaninės, mineralinės ir cheminės sudėties polidispersinė heterogeninė sistema, jautri ją supančios aplinkos fizinių ir cheminių sąlygų pokyčiams. Paprastai upių nuosėdų mineralinė dalis susidaro iš upių krančius supančio kraštovaizdžio įvairaus cheminio ir mechaninio brandumo podirvio uolienu arba dirvožemio sudedamųjų dalių. Be to, susidaryme dalyvauja ir upės vagoje susiformavusi negyva ir netolygiai surusu biomasė, mangano, geležies ir kitų elementų hidroksidai. Pastaraisiais dešimtmečiais itin svarbiu veiksniu, lėmusiu upių nuosėdų makro- ir mikroelementinę sudėtį, tapo žmogaus gamybinių bei ūkinė veikla. Ši veikla neaplenkė ir Šiaurės Lietuvos karstino regiono upių baseinų. Pirmieji gamtos „pertvarkos“ darbai regione siekia XVI a., kai Agluonos ir Apaščios upių santakoje buvo suformuotas pirmasis Lietuvoje dirbtinis Širvėnos ežeras, užimantis apie

400 ha plotą. Susikaupę paviršiniai vandenys ir pakilęs gruntinių vandenų lygis pakeitė šių upių slėniuose natūralių gamtinių geocheminių procesų eigą. Visą karstinį regioną paveikė šio šimtmečio 7-ajame ir 8-ajame dešimtmetyje atlikti melioracijos darbai ir itin suintensyvėjusi žemdirbystė bei sodininkystė. Dėl šios įtakos pasikeitė ne tik Mūšos ir Nemunėlio baseinų hidrografinio tinklo hidrodinaminis režimas, bet ir natūralūs gamtiniai geocheminiai procesai. Karstinio regiono upių baseinus sudarančiamė dirvožemyje ir podirvio uolieneose susilpnėjo glėjiniai ir suaktyvėjo jauriniai procesai, paspartinė ne tik daugelio elementų išnešimą į paviršinio vandens telkius, bet ir jų koaguliaciją bei kaupimąsi susidarančiamė dumble.

Aišku, neliko nuošalyje ir intensyvi urbanizuotų teritorijų plėtra ir jų infrastruktūrų vystymasis. Šios teritorijos, netolygiai išsidėsčiusios išilginiuose upių profiliuose, pasižymi pulsuojančiu, kartais uragani-

niu teršalų išmetimu. Tai iš esmės pakeičia migracinių ir sedimentacinės terpės fizinius ir cheminius procesus bei elementų ir jų migracių formų tarpusavio santykius, lemia netolygų elementų-teršalų pasiskirstymą nuosėdose. Todėl upių nuosėdose susidaro labai didelė daugelio elementų koncentracija, pasiekianti pavojingą žmogui ir biotai lygi. Elementų pasiskirstymo dėsningumas aktyvaus karsto zonas (Biržų ir Pasvalio rajonai) upių dumbble glaustai apžvelgė V. Katinas (Katinas, 1998).

Šio darbo tikslas: išanalizuoti elementų pasiskirstymo dėsningumus Mūšos ir Nemunėlio baseinų upių dugno nuosėdose, įvertinti kiekybinę ir kokybinę elementų asociacijų, susidarančių dėl natūralių gamtinių geocheminių procesų, sudėtį, atskirti jas nuo nuosėdose susidariusių technogeninių elementų asociacijų ir įvertinti technogeninės apkrovos intensyvumą bei kaitą išilginiuose regiono upių profiliuose.

METODIKA

Darbe panaudota Lietuvos upių dugno nuosėdų (peilitiniai dumbblai) kartografavimo M 1 : 1000000 međiaga ir Geologijos instituto Geochemijos sektoriuje susikaupę ankstesnių geocheminių tyrimų duomenys. Méginių paémimo, paruošimo, laboratorinių tyrimų metodika ir panaudoti matematiniai-statistiniai metodai detaliai apašyti ankstesniuose darbuose (Kadūnas, Budavičius ir kt., 1999; Radzevičius, 1998).

Įvertinant upių dumblo technogeninės apkrovos mastą ir išskiriant būdingas elementų-teršalų asociacijas galima naudoti kiekvieno elemento fonių reikšmę (Radzevičius, 1999). Šiuo atveju buvo atsižvelgta į mikroelementų-teršalų regioninį (baseino) fonių kiekį. Tai, mūsų nuomone, leido tiksliau įvertinti sudėtingų natūralių gamtinių geocheminių procesų ir įvairiarūšės technogeninės apkrovos įtaką mikroelementų koncentracijai ir skaidai išilginiuose karstinio regiono upių profiliuose. Regioniniams (baseino) mikroelemento fonui F_b apskaičiuoti panaudotas nuoseklus anomalijus ($< x - 2S$ ir $> x + 2S$) reikšmių atmetimas kol gaunama žemiausia kvadratinio nuokrypio reikšmė. Šiuo atveju mikroelemento regioninis fonas atitinka medianinę koncentraciją, t. y. $F_b = \text{Md}$. Mikroelementų kaupimosi intensyvumo eilei išskirti buvo sudaroma nauja anomalinių reikšmių aibė ir įvertinami jos matematiniai-statistiniai parametrai (aritmetinis vidurkis, mediana, standartinis nuokrypis ir kt.). Mikroelemento kaupimosi koeficientas K_i apskaičiuotas pagal formulę $K_i = X_E / F_b$; čia X_E – mikroelemento aritmetinis vidurkis anomalinių mēginių aibėje, F_b – mikroelemento regioninis fonas. Reikšmė $K_i > 1$ rodo, kad mikroelementai, veikiami gamtinių procesų (geocheminiai barjerai) arba antropogeninių veiksnių, kau-

piasi baseino upių dugno nuosėdose. Variacijos koeficientas apibūdina anomalines geochemines sąlygas, lėmusias mikroelemento kaupimosi intensyvumo kaitą. Kai mikroelemento $K_i < 1$, baseine vyrauja nepalanki aplinka mikroelementui kaupantis dugno nuosėdose. Baseine išskirta mikroelementų kaupimosi eilė K_i yra nevienalytė – į ją įeina technogeninės ir gamtinės paragenetinės mikroelementų asociacijos. Joms atskirti panaudota elementų tarpusavio koreliacinių ryšio ir išrūšiuota faktorių apkrovų matricos. Pastaroji gauta pagrindinių komponentinių metodu, panaudojant atitinkamą SPSS Win programą. Tai leido mikroelementų kaupimosi eilėje atskirti asociacijas viena nuo kitos. Mikroelementų porinės koreliacijos koeficientų kritinės ribos dydis ir kiekvieno jų faktorinės apkrovos reikšmingumo duotajam faktoriui absolūčios reikšmės tapačios. Jos priklauso nuo tų pačių kintamųjų – mēginių skaičiaus aibėje ir pasiklovimo lygmens. Atsižvelgus į tai, į asociacijų sudėtį buvo įtraukti tik tie mikroelementai, kurie duotajam faktoriui turi reikšmingą apkrovą, kai pasiklovimo lygmuo – 95%. Išskirtų mikroelementų asociacijų užrašymo tvarka yra ši: kairėje kiekvienos mikroelementų asociacijos pusėje pateikiama mikroelementai, formuojantys pagrindinę duotojo faktoriaus (asociacijos) teigiamą apkrovą. Šių mikroelementų koreliacinių ryšys su faktoriu yra tamprausias. Skliausteliuose pateikiama mikroelementai sudaro kurio nors kito faktoriaus pagrindinę apkrovą, o duotajame faktoriuje (asociacijoje) atspindi tik reikšmingą apkrovą. Jie esminiu teigiamu koreliaciniu ryšiu susiję vienas su kitu ir pagrindiniai asociacijos mikroelementais. Dešinėje \longleftrightarrow pusėje išdėstyti mikroelementai, sudarantys duotojo faktoriaus neigiamą apkrovą. Tarp savęs šie mikroelementai susiję esminiu teigiamu koreliaciniu ryšiu, o su pagrindiniai ir šalutiniai asociacijos mikroelementais turi atvirkštinę koreliaciją arba jos neturi.

REZULTATU APTARIMAS

Litogeniniai ir klastogeniniai mikroelementai Mūšos ir Nemunėlio baseinų upių nuosėdose pasiskirstę tolygiai nei elementai – potencialūs teršalai. Pastarųjų koncentracija labai kaiti Mūšos baseino upių dumbble (1 lentelė). Šio baseino upėse susiformavęs dumbblas pagal maksimalią Cr, Ni, Cu koncentraciją atitinka penktą – pavojingiausią žmogaus organizmui ir biotai kategoriją (LAND 20–96). Nemunėlio baseino upių dumbble šių mikroelementų kiekiai ženkliai mažesni. Daugumos mikroelementų – potencialių teršalų – regioninė (baseino) fonių koncentracija nedaug skiriasi nuo Lietuvos molingų baseinų upių fonių koncentracijos. Išimtį sudaro tik Pb. Jo regioninė fonių koncentracija Mūšos baseino upių nuosėdose 23,5%, o Nemunėlio baseine 34,5%

viršija foininę koncentraciją Lietuvos molingų baseinų upių nuosėdose. Klastogeninių (Zr, Nb) ir lithogeninių (Ga, B, V) elementų regioninė foininė koncentracija mažesnė. Priežastis, matyt, yra aktyvesnė biomasės sedimentacija (kaitinimo nuostolis Mūšos baseine išauga iki 57,6%, o Nemunėlio baseine – 41,2%) (1 lentelė).

Upių nuosėdose natūralių gamtinių geocheminių procesų metu susikaupusių elementų kiekis turėtų būti artimas regioninėms reikšmėms. Mūšos baseino upių nuosėdose, be pagrindinės, nuosėdų mineralinę dalį apibūdinančios mikroelementų asociacijos (2 lentelė), išsiskyrė antra pagal svarbą Zn–Cu–Pb–Sn–(P–Ag) asociacija, susidariusi šarminio–glėjinio geocheminio barjero veikimo zonoje. Skirtingas migracines savybes vandenye turintys mikroelementai

(1 lentelė) į upių nuotekį patekdavo jonų pavidalu iš jaurinių ir glėjinų procesų paveiktų dirvožemiu ir podirvio uolienų. Mūšos baseino upėse šarminis–glėjinis geocheminis barjeras galėjo susidaryti natūraliose upių patvankose arba užutėkiuose sumažėjus vandens kinetinei energijai ir suaktyvėjus sedimentaciniams procesams bei fotosintezei, taip pat pakitus vandens temperatūriniam režimui. Dėl jų įtakos sumažėjo CO_2 koncentracija upės ir dumblo vandenye. Atstatant sutrikusios karbonatinės sistemos pusiausvyrą, išaugo CO_3^{2-} koncentracija, pakeitiusi migracines ir sedimentacinės terpės pH. Aplinka tapo šarmingesnė. Be to, susilpnėjus hidrodinaminiam režimui, silpnejo arba visiškai užgesdavo aeracioniai procesai, sumažinę deguonies kiekį ir pažeitę susidarančio dumblo oksidacinių redukcinių po-

1 lentelė. Mikroelementų kiekis (ppm) karstinių regiono vandens telkinių nuosėdose

Table 1. Microelement content in bottom sediments of water reservoirs of the karst region, ppm

Elementas Elements	Fonas* Fonas*	Mūšos baseinas Mūša basin				Nemunėlio baseinas Nemunėlis basin				Migracijos vandenye koeficientas** Coefficient of water migration**
		Md	X	Min	Max	Md	X	Min	Max	
Li	13,8	14,5	17,4	6,6	42,9	14,8	13,9	6,2	39,1	0,57
B	36	33,2	33,6	12,9	77,9	28,5	28	14,6	62,4	8,3
Ga	9,3	7,8	7,3	2,3	16,8	9	8,1	3,9	14,4	0,04
Mn	1100	630	900	220	4230	770	1100	350	3820	0,12
Ti	1800	1850	1850	440	4160	1730	1840	490	3820	0,01
V	30,7	34,4	35,5	3,5	61,8	30,8	32	9,7	66	0,1
Cr	34,9	34	1188,2	8,9	8522	31,4	31,3	13,1	47,8	2,9
Co	5,5	6,3	6,2	1,2	10,6	5,8	6	2,4	11,7	0,34
Ni	13,7	13,9	272,5	5,3	2316,1	11,6	13	6,5	34,8	0,45
Cu	12,8	12,8	108,6	1,3	630	11,2	27,7	2,9	272,7	2,64
Zn	55,4	56,4	221,6	5,6	1854,7	44,1	50,5	6,9	156,6	3,27
Pb	11,9	14,7	23	4,8	71,5	16	20,5	9,4	70,9	0,52
Mo	1,2	0,92	1,8	0,27	7,24	0,86	0,92	0,54	2,24	6,38
Ag	0,08	0,08	1,06	0,03	9,27	0,09	0,12	0,04	0,8	52,08
Sn	2,7	2	8,3	0,6	57,2	2,1	2,4	0,6	8,3	1,56
Zr	250	160	180	40	561	160	190	40	430	0,13
Nb	14,9	8,3	10,2	1,8	25,9	10,3	11,5	3,8	23,9	
Y	17,9	21,2	21,5	2,7	73,7	19,3	19,6	6,8	35,4	0,16
La	27,7	24,3	32,9	4,6	102,7	26,2	26,7	6,8	56,5	
Yb	1,7	2	2	0,3	7,1	1,9	2,1	0,5	4	
Sc	6,7	6,3	7,5	0,7	16,1	4,7	5,7	0,7	12,1	0,03
Sr	108	103	156	38	364	88	89	30	120	2,9
Ba	470	400	460	90	1450	550	540	110	1850	0,25
P	–	620	960	180	4260	1180	1400	100	4250	
KN	–	–	17,2	1,2	57,6	–	11,7	1,3	41,2	

Pastaba: Fonas* – foininė elemento koncentracija Lietuvos molingų baseinų upių dumble; Md – mediana (regioninis fonas) po nuosekliaus anomalijų atmetimo, esant mažiausiai vidutinio kvadratinio nuokrypio reikšmei; X – aritmetinis vidurkis; Min – minimali ir Max – maksimali elemento koncentracija vandens telkinių dumble; KN – kaitinimo nuostolis 450°C temperatūroje %.

* – background values of microelements

** – pagal (Добровольский, 1983)

*** – according to (Добровольский, 1983)

tencialą (Eh). Patekė į šią aplinką Zn, Cu, Pb, Sn reagavo su priedugnio ir dumblo vandenye esančiu anijoniniu kompleksu. Susidarę netirpūs fosfatai ir karbonatai kaupėsi upių nuosėdose, o tarp šios asociacijos mikroelementų susidarė esminiai teigiami koreliaciniai ryšiai. Asociacijos mikroelementų kauptimosi intensyvumui įtakos turėjo susikaupusių kolidinių dalelių, molio mineralų kiekis nuosėdose bei jų sorbcinis imlumas. Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Sn^{2+} jonai, patekė į šio geocheminio barjero veikimo zoną, neadekvaciai dalyvavo mainų reakcijoje. Kaip žinia, smulkiadispersinės dalelės aktyviau sorbuoja aukštesnio valentingumo jonus. To paties valentingumo jonų aktyvumas mainų reakcijoje tiesiog proporcingas jo atominiams svoriui. Matyt, todėl tarp Pb ir tipiško litogeninio mikroelemento Ga susidarė ryškiausia teigama koreliacija (2 lentelė). Sedimentacineje aplinkoje padidėjus Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} jonus kiekiui mainų reakcija sulėtėdavo arba visiškai užgesdavo. Šie jonai buvo įnešami iš ardomos sulfatinės storymės. Dalis mikroelementų sudarydavo vandenye tirpius sulfatus ir migruodavo išilginiais upių profiliais, o įneštas negausus Cl^- anijonų kiekis išeliminuodavo dalį Ag^+ iš judraus vandenye katijoninio komplekso sudarydamas $AgCl$ nuosėdas. Aniogeniniai elementai Cr, Mo, V ir kitie, kai $pH > 7$, sudarydavo judrius kompleksinius junginius CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , VO_3^- ir migruodavo už šio geocheminio barjero veikimo ribų.

Išilginuose Mūšos baseino upių profiliuose tiek susidarančių nuosėdų storymei, tiek pratekančio van-

dens karbonatinės sistemos nestabilumui įtakos turėjo suaktyvėjusi biomasės sedimentacija ir jos irimas. Susikaupusios biomasės oksidacijos metu dumblo ir poriniuose vandenye padidėdavo CO_2 kiekis. Sutrikusios karbonatinės sistemos pusiausvyra buvo atstatoma reakcijos ($CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$) dėka, o susidaręs dumblas tapdavo rūgštėsnis. Jame mažėjo karbonatinų jonus (CO_3^{2-}) koncentracija. Vandeniui ir susidarančioms nuosėdoms kontaktuojant su dolomitinėmis uolienomis vyko pastaruju tirpinimas iki susidarydavo nauja pusiausvyra tarp HCO_3^- ir CO_2 ir tarp CO_3^{2-} ir Ca^{2+} . Be to, vykstant Mūšos, Tatulos, Upytės ir kt. upių vagose atsidengusių gipsingų-dolomitingu sluoksninių dedolomitizacijai dumblo ir priedugnio vandenye išaugo Ca^{2+} ir Mg^{2+} jonus koncentracija. Padidėjės šių jonus kiekis slopino mainų reakcijos intensyvumą tarp jonus forma migruojančių elementų ir nuosėdose susikaupusių molio mineralų. Šiose atkarpose nuosėdų oksidacino-redukcino potencijalo kaitai įtakos turėjo ne tik susidariusios biomasės, bet ir ardomuose dolomitinguose sluoksniuose esančio pirito oksidacija. Susidarius glėjinei-rūgštinei aplinkai, dalis Ca^{2+} , Mg^{2+} jonus buvo įnešami iš nuosėdų, o Sr, Ba, Cu, Zn, Mn, Ni, Co migravo už šio geocheminio barjero veikimo zonas (2 lentelė). Susidariusio nuosėdose aktyviausiai kaupėsi biogeninės Mo, B, Sc formas. Tai patvirtina glaustas šių mikroelementų koreliacinių ryšys su nuosėdų kaitinimo nuostoliu. Dalis Mo į šias nuosėdas patekdavo ir kaip tirpūs anijonai. Atneštas MoO_4^{2-} pavidalu, kaip ir biogeninė jo for-

2 lentelė. Elementų asociacijos ir jų tarpusavio koreliacinių ryšys Mūšos baseino upių nuosėdose
Table 2. Associations of microelements and their correlation links in river sediments of the Mūša basin

Co	Ti	V	Yb	Ni	Y	Cr	La	Zr	Sc	Zn	Cu	Pb	Sn	B	Mo	Nb	Ag	Mn	Ba	Ga	P	Li	Sr	KN	pH			
64	64	73	65	68	60	66	42	68	61	66	66	64	62	69	66	66	59	56	60	59	56	62	69	66	66			
64	62	69	66	66	66	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	45	58	69	44	37	51	45		
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36
59	56	59	59	59	59	53	55	53	55	53	55	52	54	52	46	57	40	54	51	52	51	52	37	61	63	34	41	36

ma, dėl difuzijos procesų įtakos kaupėsi dumblo vandenye. Susidarius rūgštinei-silpnai rūgštinei aplinkai ir padidėjus bendrai Mo koncentracijai dumblo vandenye, MoO_4^{2-} koaguliavo ir kaupėsi nuosėdose. Matyt, todėl jis prarado koreliacinių ryšių su kitais gelezies grupės mikroelementais (Cr, V), turinčiais anioninių formų paviršiniame vandenye.

Veikiant natūraliems gamtiniam geocheminiams procesams, susidariusiose Mūšos baseino upių nuosėdoje Cr, V ir kitų geležies grupės mikroelementų pagrindinė egzistavimo forma yra mineralinė. Šie mikroelementai įeina į pirmąjį asociaciją, atspindinčią mineralinės nuosėdų dalies mikroelementinės sudėties įvairovę. Be to, geležies grupės mikroelementai išlaiko glaustą koreliacinių ryšių su tipišku litogeniniu mikroelementu Ga (2 lentelė). Vis dėlto šalia mineralinės šių mikroelementų formos egzistavo, nors ir negausi, tirpi jų forma, itin jautri ją supančios terpės fizinių ir cheminių parametrų pokyčiams. Migruojantys tirpūs VO_3^- ir CrO_4^{2-} , patekę į rūgštinę-neutralią aplinką, dalyvavo sorbciniuose procesuose. Ši aplinka susidarydavo upių atkarpose, drenuojant jų užpelkėjusius baseino plotus, rečiau gruntuinio vandens išeigų zonose. Pagrindiniai VO_3^- ir CrO_4^{2-} sorbentai čia buvo susikaupusios įvairios geležies hidroksido formos. Neutraliose nuosėdose ($\text{pH} > 6$) vyravo Fe(OH)_3 , o silpnai rūgštinėse ($\text{pH} < 6$) – Fe(OH)_2 . Ši terpė nepalanki Mn(OH)_2 susidaryti ir koncentruoti nuosėdose. Mn(OH)_2 koaguliacija pra-

sideda, kai pH = 8,7 (Назаренко и др., 1979), todėl su Fe išneštos judrios Mn formos iš nuosėdų pereidavo į vandenį ir migruodavo toliau. Patekusios į oksidacinių geocheminio barjero veikimo zoną, jos kaupėsi šio baseino upių nuosėdose. Dėl to Mn praranda koreliacinį ryšį su geležies grupės mikroelementais, o su jonine forma migruojančiu Ag⁺ susijęs atvirkštine koreliacija (2 lentelė). Padidėjus įnešamų katijono formos mikroelementų (Mūšos baseine Ag⁺) kiekiui ir patekus jiems ant Fe(OH)₃ arba Fe(OH)₂ paviršiaus padaugėdavo adsorbcinių centrų, suaktyvinusių CrO₄²⁻ ir VO₃⁻ adsorbciją. Ją Mūšos baseino upių dumble užgožė padidėjės neigiamai įelektrintų dalelių – SO₄²⁻ (Smardonė – 600–1500 mg/l; Žaliasis šaltinis – 1200–1400 mg/l (Taminskas, 1998)), HCO₃⁻ ir CO₃²⁻ kiekis poriniame, dumblo ir upių vandenynje. Dėl jų įtakos nuosėdose kaupėsi nejudrūs metalloorganiniai Ag junginiai ir sorbcinės geležies grupės mikroelementų formos, sudarydami silpną Ag-Cr asociaciją (2 lentelė). Manganas migravo išilginiu upių profiliu ir kaupėsi oksidacinių geocheminio barjero veikimo zonose.

Silpniausiai išreikšta Li–Nb–Sn mikroelementų asociacija (2 lentelė) Mūšos baseino upių nuosėdose greičiausiai atspindi mineralinės nuosėdų dalies geocheminius ypatumus. Ji susidarė dėl muskovite pasireiškiančio heterovalentinio izomorfizmo $\text{Sn}^{4+} <=> 4\text{Li}^+$.

Dėl gamtinių procesų poveikio susidariusiose Nemunėlio baseino upių nuosėdose, kaip ir analogi-

3 lentelė. Elementų asociacijos ir jų tarpusavio koreliacinis ryšys Nemunėlio baseino upių nuosėdoje
 Table 3. Association of microelements and their correlation links in river sediments of the Nemunėlis basin

giškose Mūšos baseino upių nuosėdose, svarbiausia yra litogeninių-klastogeninių mikroelementų asociacija (3 lentelė). Pagrindinė iš jų įeinančių mikroelementų forma šio baseino upių nuosėdose – mineralinė. Tai, kad klastogeniniai ir litogeniniai mikroelementai sudaro vieną bendrą asociaciją, yra susiję su bloga mineralinės nuosėdų dalies hidrodinamine diferenciacija.

Antra pagal svarbą Ba–Sr asociacija apibūdina šarminį geocheminį barjerą. Glaustas Ba ir Sr tarpusavio koreliacinis ryšys ir jų ryšys su Mn ir Co (3 lentelė) rodo, kad Ba ir Sr kaupėsi gerai aeruo-jamose, didesnę vandens kinetinę energiją turinčiose upių atkarpose, t. y. vykstant karbonatinių uolienu, atsidengusių baseino upių vagose, erozijai. Aktyvi hidrodinaminė aplinka, gera susidarančių nuosėdų aeracija sudarė nepalankią aplinką koloidinių dalelių ir migruojančių mikroelementų (disocijavusių jonų) koaguliacijai ir kaupimuisi. Susidariusiame upių dumble padidėjęs nuolaužinių karbonatų kiekis lėmė aukštesnę karbonatinio jono (CO_3^{2-}), reguliavusio terpės rūgštinių-šarminį potencialą, koncentraciją. Šio rodiklio maksimali reikšmė Nemunėlio baseino upių nuosėdose siekia 7,7, tačiau ji yra per žema aktyvesnei Mn(OH)_2 ir ypač CoCO_3 sedimentacijai. Neutralioje aplinkoje Co su Mn susidariusiose nuosėdose galėjo būti laisvų Co^{2+} ir Mn^{2+} jonų. Aeruojamose nuosėdose išaugus terpės $\text{pH} > 7$, laisvi Mn^{2+} jonai galėjo jungtis su dumblo vandenye esančiais karbonatiniais jonais (CO_3^{2-}), sudarydami nejudrū MnCO_3 , kuris ir kaupėsi nuosėdose. Kitą Mn dalį, kaip ir laisvą Co^{2+} , nuosėdose koncentravo Fe(OH)_3 . Tai atsispindi šių mikroelementų tarpusavio koreliaciuiose ryšiuose (3 lentelė). Netolygiai degradavusios organinės medžiagos įtaką mikroelementinei Nemunėlio baseino upių nuosėdų sudėčiai geriausiai atspindi P–Mo asociacija (3 lentelė). Šių nevienodo biologinio imlumo mikroelementų kaupimosi Nemunėlio baseino upių nuosėdose geocheminė aplinka turėjo būti labai artima Mūšos baseino analogiškai aplinkai kau-piantis B–Mo–Sc asociacijai. Tačiau agrocheminės ūkinės veiklos įtaka P ir Mo koncentracijai Nemunėlio baseino upių nuosėdose yra ženkliai sumažėjusi. Dėl to P ir Mo praranda koreliacinį ryšį su agrocheminiais Zn, La, Cu, Pb (3 lentelė). Dalies nuosėdų hidrodinaminės diferenciacijos ypatumas apibūdina Yb–Y–B–Zr mikroelementų asociacija. Pagrindinė ir, matyt, vienintelė iš jų įeinančių elementų forma – mineralinė. Dėl šios priežasties asociacijos mikroelementai yra praradę koreliacinį ryšį su nuosėdų kaitinimo nuostoliu, litogeniniai Ga, Li ir agrocheminė veikla apibūdinančiai Zn, La, Cu ir Pb (3 lentelė).

Asociacijos Yb–Y–B–Zr mikroelementų šaltinis yra alotigeniniai mineralai, baseino upių profiliuose pasiskirstę pagal hidraulinio ekvivalentiškumo dėsnį.

Tai patvirtina ir labai judrus vandenye asociacijos mikroelementas – antipodas Ag.

Dėl glėjinio-šarminio geocheminio barjero įtakos Nemunėlio baseino upių nuosėdose kaupėsi skirtin-go biologinio išisavinimo mikroelementai: Sn–Zn–Cu–Pb (3 lentelė). Šie mikroelementai yra praradę koreliacinį ryšį su geležies grupės elementais ir su Mn, o su Ga ir Pb išlikę glaudus ryšys. Šiuos susidariusius koreliaciinius ryšius nulėmė kelios prie-žastys. Viena jų – neadekvatus šios asociacijos mikroelementų dalyvavimas mainų reakcijoje, kurios intensyvumą ribojo išaugęs Ca^{2+} ir Mg^{2+} jonų kiekis sedimentacinėje terpėje. Kita – skirtinti emisijos iš upių nuotékų šaltinių, t.y. šios mikroelementų asociačijos susidarymui įtakos turėjo baseine vykdoma agrocheminė ūkinė (fosforo trąšos, pesticidai, herbicidai ir t. t.) veikla. Su denudacijos produktais atnešto Ag^+ katijono dalyvavimą mainų reakcijoje stab-dė ne tik padidėjęs Ca ir Mg jonų kiekis, bet ir aukštesnio valentingumo asociacijos mikroelementai. Jie pagal individualių geocheminių savybių visumą sudaro šią aktyvumo mainų reakcijoje seką $\text{Pb}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ag}^+$. Todėl Ag jonai arba tirpios kompleksinės $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ formos migravo už šio geocheminio barjero veikimo ribų.

Žemesnio rango faktorių pagrindu (3 lentelė) iš-skirtoms F6, F7 mikroelementų asociacijoms pagrįsti reikėtų gausesnių analitinių duomenų. Iš turimos medžiagos galima konstatuoti, kad F6 teigiamas apkrovos formuoja technogeniškai (sodininkystės) pa-viekt molinga medžiaga, pasižyminti aukštu sorbciniu imlumu. Tuo tarpu Mn–KN–Co asociacija charakterizuojama galimą oksidacinių geocheminio barjero įtaką. Šio barjero įtakos zonoje Co^{2+} pagrindiniai deponuotojais buvo Fe ir Mn hidroksidai, o stabilių organinių Co ligandų dumble buvo nedaug.

Technogeniškai paveiktame Mūšos baseino upių dumblė išskirkiria 4 tarpusavyje susijusios mikroelementų asociacijos. Litogeniniai ir klastogeniniai mikroelementai tarp savęs susiję itin glaustais koreliaci-niais ryšiais ir formuoja pirmojo faktoriaus dispersi-nes apkrovas (4 lentelė). Šis koreliacinis ryšys at-spindi blogą nuosėdų mineralinės dalies išrūšiuotu-mą. Dėl netolygios ir įvairiarūšės taršos susidarė ant-roji mikroelementų asociacija. Pramonės įmonių iš-metamų teršalų mikroelementinė sudėtį apibūdina Cr–Ag–Ni–Cu–Pb–(Sn–Zn) asociacija. Jos mikroelementai yra praradę koreliacinį ryšį su Ga, B, Li ir nuosėdų kaitinimo nuostoliu dėl to, kad svarbiausias vaidmuo jų vienalaikėje sedimentacijoje tenka su pramoninėmis nuotékomis išmetamų mikroelementų-ter-šalų tarpusavio sąveikai ir migracinių-sedimentacinių terpės anijoninių sudėčiai. Ši sąveika, matyt, gali pa-aikinti itin skirtinus vandens migracinius koeficientus turinčių Ag, Cr, Ni, Pb ir kitų asociacijos mikroelementų (1 lentelė) vienalaikę koaguliaciją ir

4 lentelė. Elementų asociacijos ir jų tarpusavio koreliacinis ryšys technogeniškai paveiktose Mūšos baseino upių nuosėdoje

Table 4. Association of microelements and their correlation links in technogenically affected river sediments of the Mūša basin

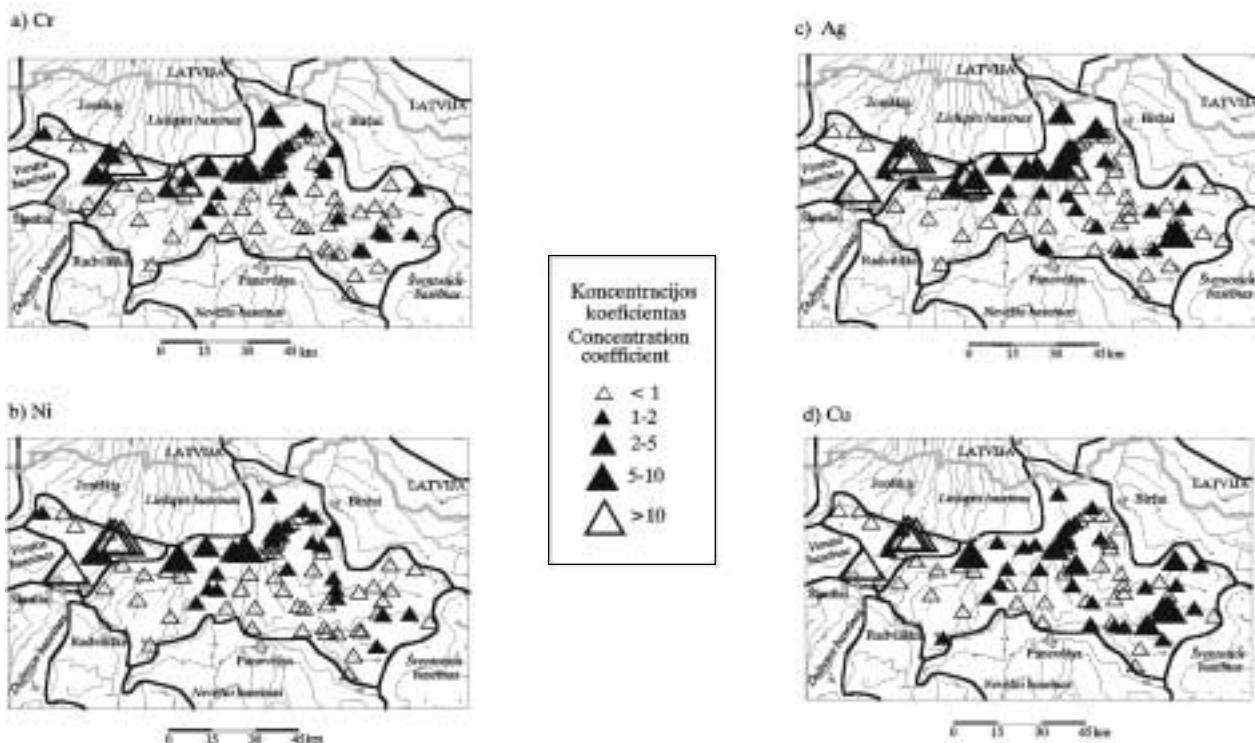
Y	Sc	La	Yb	V	Ti	Co	Zr	P	B	Cr	Ag	Ni	Cu	Pb	Ga	Nb	Li	Mo	Zn	Sn	Ba	Mn	Sr	KN	pH
Sc	84																								
La	85	77																							
Yb	88	68	87																						
V	84	75	92	89																					
Ti	73	75	82	78	82																				
Co	72	64	67	73	73	74																			
Zr	79	73	81	82	80	74	66																		
P	63	50	72	74	68	62	44	52																	
B	34	54	40	36	38	43	34	19	43																
Cr	37	49	42	47	52	43	24	57	41	25															
Ag	23	36	34	35	40	39	24	51	34	11	93														
Ni	47	59	56	56	62	53	32	60	51	40	96	85													
Cu	51	48	64	71	71	55	39	66	67	40	87	78	90												
Pb	52	47	61	60	66	60	58	63	40	20	70	80	70	72											
Ga	43	34	36	42	46	51	67	41	2	8	31	32	28	22	57										
Nb	47	33	45	47	59	45	72	49	17	-6	17	26	14	22	65	73									
Li	23	28	42	28	42	61	43	28	12	12	29	42	27	64	58	69	47								
Mo	45	51	54	43	67	41	39	33	60	38	45	39	55	59	46	0	28	18							
Zn	34	31	57	50	58	41	20	42	68	29	64	64	71	85	72	-9	8	19	77						
Sn	35	25	40	38	51	25	24	38	40	-10	57	67	54	62	74	18	49	29	67	72					
Ba	-1	6	23	25	26	9	8	25	59	-2	34	39	37	50	20	-32	-5	-17	43	62	36				
Mn	25	9	19	40	20	33	60	32	27	-6	2	8	4	13	22	21	21	8	6	6	-3	24			
Sr	-13	10	-5	-8	-10	14	-14	13	9	26	21	27	24	16	1	-2	-33	26	-1	21	4	14	-17		
KN	20	32	31	40	23	12	-11	30	37	38	15	-4	27	33	-18	-54	-50	-32	25	36	-16	43	-32	4	
pH	19	-11	23	20	24	23	16	21	13	-18	3	8	6	12	36	27	28	24	3	14	2	-9	40	-15	-16
Y	Sc	La	Yb	V	Ti	Co	Zr	P	B	Cr	Ag	Ni	Cu	Pb	Ga	Nb	Li	Mo	Zn	Sn	Ba	Mn	Sr	KN	pH

kaupimasi nuosėdoje. Išaugės Cl anijonų kiekis teršiamų upių atkarpose susijęs su lengvai disocijuojančiu druskų, naudojamų maisto pramonėje, žemės ūkyje, ir praskiestų druskos rūgšties tirpalų išmetimu į upių nuotékį. Vandenyje esantys Cl anijonai išeliminuoja Ag⁺ iš tirpaus vandenyje katijoninio kompleksu ir sudaro nejudrą, greitai koaguliuojantį AgCl. Jis upių dumblė kaupėsi kartu su Cr ir Ni (1 pav., a–c). Didesnę Ag sklaidą išilginame Mūšos upės profilyje (1 pav., d), matyt, nulėmė agrocheminės veiklos metu vandenyje padidėjusi NH₄(OH) koncentracija. Šiam vandeniu kontaktuojant su nuosėdomis, dalis AgCl reagavo su amoniaku, sudarydama judrū komplexinį katijoną [Ag(NH₃)₂]⁺ – potencialų mikroelementų, migruančių anijonų forma, sorbentą. Matyt, todėl tarp Cr ir Ag koncentracijų kaitos Mūšos baseino upių dumblė nustatyta tiesioginė priklausomybė (4 lentelė).

Kita priežastis yra susijusi su maisto pramonės išmetamu ir stipriais šarminges savybes turinčiu Ba(OH)₂ tirpalu. Dėl jo įtakos iš upių vandens išeliminuojami ir nusodinami sunkieji metalai, šarminiai elementai bei SO₄²⁻ anijonai, su pramoniniaisiais nutekamaisiais vandenimis patenkantys į upių nuotékį. Šių procesų visuma nulėmė glauštą koreliacinį Ba ryšį su Cu ir Zn (4 lentelė). Susikaupę poriniame vandenyje šarminiai elementai (Na, K, Ca, Mg) aktyviau dalyvavo mainų reakcijoje su čia esančiais molio mineralais,

sumažindami iki minimumo jų sorbcinį imlumą sunkiesiems metalams. Todėl pramoninių nutekamųjų vandenų išplitimo areale daugelis mikroelementų-teršalų praranda koreliacinį ryšį su tipiškais litogeniniais elementais (Ga, B). Išaugės SO₄²⁻ anijonų kiekis silpnino Fe(OH)₃ ir Mn(OH)₂ sorbcinį imlumą CrO₄²⁻, VO₃⁻, MoO₄²⁻ anijonų atžvilgiu. Kai susidariusi nuosėdų terpė yra neutrali (pH = 7), šios asociacijos mikroelementų vyraujančiomis formomis galėjo būti: Cu²⁺, Ag⁺, Pb²⁺ > PbOH⁺, Zn²⁺ > ZnOH⁺, Sn(OH)₂ > Sn(OH)⁺, HCrO₄⁻ > CrO₄²⁻ ir t. t. (Назаренко и др., 1979). Individualių geocheminių procesų visuma lémė, kad sorbcinuose procesuose aktyviausiai dalyvavo Pb²⁺ jonai. Pagrindinis Pb depnuotojas Mūšos baseino technogeniškai paveiktose upių nuosėdose buvo molio mineralai (glaustas koreliacinis ryšys Pb su Ga ir B) (4 lentelė). Difuzinių jėgų veikiami kiti šios asociacijos mikroelementai pereidavo į priedugnio vandenį ir išilginį upių profiliu migravo tolyn nuo jų emisijos židinių (1 pav.). Patekę į glėjinę-rūgštinę aplinką jie sudarydavo chelatinius junginius, o redukcinėje-rūgštinėje aplinkoje jungėsi su dumblė esančiu H₂S arba izomorfiškai keisdavo Fe susidarančiame hidrotroilite (FeS * nH₂O).

Plėtojant baseine agrocheminę ūkinę veiklą dalis Cu, Pb, Zn ir F_{2b} asociacijos mikroelementų (4 lentelė) į upių nuotékį patekdavo judria, pavojinga biotai forma. Upių nešmenyse, vykstant elementų tar-



1 pav. Mikroelementų pasiskirstymas Mūšos baseino dugno nuosėdose

Fig. 1. Distribution of microelements in river sediments of the Mūša basin

pusavio reakcijoms, susidarydavo silpniau disocijuojantys ir mažiau tirpūs junginiai. I Tatulos, Upytės ir Mūšos upes patekusių sodų priežūrai ir javų sėklų apsaugai naudojamų Cu junginių sąveika su amoniaku lémē didesnę Cu koncentraciją upių nuosėdose (1 pav., d). Kita šios asociacijos mikroelementų dalis kaupėsi netirpių vandenye liekaninių fosfatų pavidalu.

Ga–Li–Nb–Pb mikroelementų asociacija apibūdina hidrodinaminio barjero įtaką paskirstant hidrautotus, aktyvius ūkinės veiklos vystymo metu išmetamų teršalų (Pb) deponuotojus – molio mineralus.

Mikroelementų-teršalų tarpusavio sąveika, migracinių-sedimentacinės terpės anijoninio ir katijoninio komplekso kaita, upių išilginiuose profiliuose neto-

lygiai išsidėstę geocheminiai barjerai nulémē sparčiąjų koncentracijos kaitą (1 pav., a–d). Iš mikroelementų-teršalų intensyviausiai Mūšos baseine kaupėsi Cr > Ag > Ni (5 lentelė).

Pagal ši rodiklį Nemunėlio baseino upių nuosėdos užterštos mažiau, todėl šio baseino upių nuosėdose dar pastebima gamtiniai geocheminių barjерų įtaka mikroelementų asociacijų kiekybinei ir kokybinei sudėčiai (6 lentelė). Aktyviausias teršalų emisijos šaltinis šiame baseine – agrocheminė veikla. Dėl jos įtakos kartu su jaurinių ir glėjinių procesų paveikta mineraline dirvožemio dalimi ir po dirvio uolienomis į baseino upių nuotekų patekdavo ir į netirpių liekaninių fosfatų sudėtį jeinantys mikroelementai. Natūraliose arba dirbtinėse vandens pa-

5 lentelė. Mikroelementų kaupimosi eilė upių dugno nuosėdose
Table 5. Rows of microelement accumulation in river bottom sediments

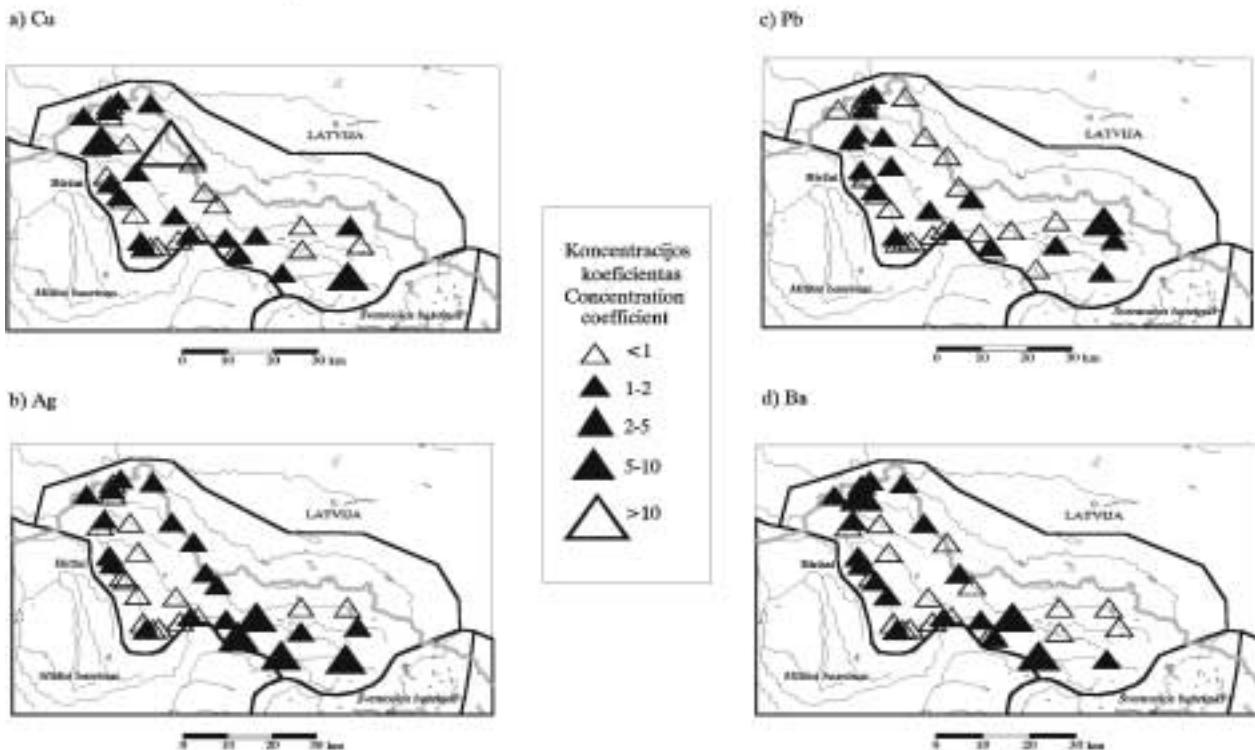
Nr.	Upių baseinai River basins	Mikroelementų kaupimosi intensyvumas ir kaupimosi koeficientai Intensity of microelement accumulation and coefficients of accumulation				
1	Mūša	Ki > 10 Labai aktyviai Very active Cr>Ag>Ni	Ki = 10–5 Aktyviai Active Cu	Ki = 5–2 Vidutiniškai Middle Sn>Zn	Ki = 2–1 Silpnai Weak Mo>Pb>P>Sr> Mn>La>Nb> Li>Sc>Ba	Ki < 1 Nesikaupia No accumulation Zr>Ti>Y>Yb> B, Co, V>Ga
2	Nemunėlis		Cu	Ag>Mn>Pb> Zn>Sn>Ni> Mo>La	Ba>B, Nb, Zr>Y, V> Co, Li, Cr, Ga, P, Sc, Ti>Yb>Sr	

tvankose, sumažėjus vandens tékmei, šios suspenduotos dalelés, gravitacinės jégos veikiamos, kaupési dumble, sudarydamos 2-ają mikroelementų asociaciją (6 lentelė). Dél molio mineralų, susijusių su padidintos taršos židinių paviršine nuoplova, sorbcinio imlumo šiame dumble vyko silpna Pb koncentracija (6 lentelė, 2 pav., a). Išneštas iš užpelkėjusių upių atkarpu Mn kaupési oksidaciniame-rūgštiname geocheminiame barjere ir lokalizavo čia atnešamą Cu ir kitus asociacijos mikroelementus (6 lentelė). Vario šaltinis čia, kaip ir Mūšos baseine, buvo agrocheminė veikla (sodų priežiūra, javų sėklų apsauga ir kt.), todél didesnė jo koncentracija susidarė žemiu sodų masyvų (2 pav., b) ir upių atkarpose sumažėjus SO_4^{2-} anijono koncentracijai dumble. Išaugus SO_4^{2-} anijonų kiekiui Cu^{2+} sudarydavo tirpę vandenyje CuSO_4 ir buvo išnešamas. Nemunėlio baseino upių nuosédose Cu kaupési ne taip intensyviai, kaip kad Mūšos baseino analogiškose nuosédose (5 lentelė). Sidabro kaupimosi intensyvumas dešimtį kartų mažesnis nei Mūšos baseino upių dumble (5 lentelė). Nemunėlio baseino upių nuosédose jo stabilizatoriumi buvo su buitiniais arba gyvulininkystės kompleksų nutekamaisiais vandenimis į upių nuotékai patenkantis Cl^- anijonas (2 pav., c). Specifinėje rūgštinėje-redukcinėje aplinkoje ir blogai aeruojamose nuosédose kaupési Mo.

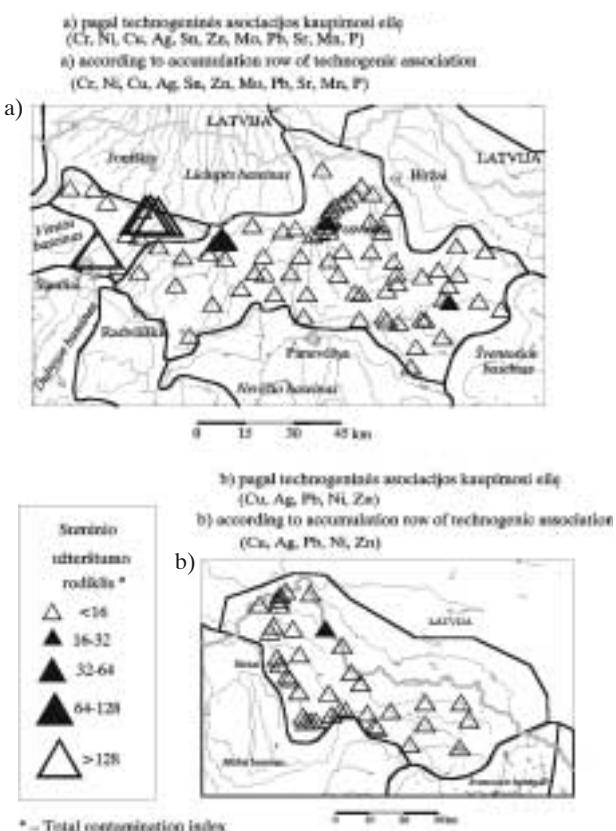
Ivertinus mikroelementų pasiskirstymo ypatumus Mūšos ir Nemunėlio baseinų upių nuosėdose, išryškėjo, jog intensyviausiai tarša pasireiškia Mūšos viendurupyje ir Kulpės upėje. Čia teršalų asociaciją formuoja mikroelementai, susiję su metalo apdirbimo ir radiotechnikos pramone. Bendras nuosėdų užterštumo lygis minėtų upių atkarpose yra itin pavojingas žmogaus organizmui (3 pav., a). Šis susiformavęs antrinės taršos židinys yra mobilus. Kintant Mūšos ir Kulpės upių hidrodinaminiam režimui ir pratekančio vandens hidrocheminėms savybėms, dalis susikaupusių užterštų nuosėdų (difuzinių jėgų veikiami mikroelementai-teršalai) migruoja upių žemupių link, sudarydami plačius padidintos rizikos plotus. Siame baseine plėtojamos agrocheminės ūkinės veiklos įtaika bendram nuosėdų užterštumo lygiui yra silpnėnė. Jos išmetami mikroelementai-teršalai aktyviausiai kaupėsi gamtinį geocheminių barjerų veikimo zonose (3 pav., a). Nemunėlio baseino upių nuosėdose bendras užterštumo rodiklis neviršija leistinos ribos (3 pav., b). Tarša kiek suaktyvėjusi baseino upių aukštupiuose, Apaščios bei Nemunėlio žemupiuose ir susijusi su buitinio-pramoninio vandens nuotekiu iš čia išsidėsčiusių urbanizuotų teritorijų. Išilginiuose baseino upių profiliuose susidarę geocheminiai barjerai gerai lokalizuojasi į jas patenkančius mikroelementus-teršalus.

6 lentelė. Elementų asociacijos ir jų tarpusavio koreliacinis ryšys technogeniškai paveiktose Nemunėlio baseino upių nuosėdose

Table 6. Association of microelements and their correlation links in technogenically affected river sediments of the Nemunėlis basin



2 pav. Mikroelementų pasiskirstymas Nemunėlio baseino dugno nuosėdose
Fig. 2. Distribution of microelements in river sediments of the Nemunėlis basin



3 pav. Mūšos (a) ir Nemunėlio (b) baseinų dugno nuosėdų geocheminiis ivertinimai

Fig. 3. Geochemical estimation of river sediments of the Mūša (a) and the Nemunėlis (b) basins

ĮŠVADOS

Mūšos ir Nemunėlio baseinų upėse dėl natūralių gamtiniai geocheminių procesų susidariusių nuosėdų mikroelementinei sudėciai įtakos turėjo ne tik geocheminiai barjerai, bet ir anijoninio-katijoninio upių vandens ir dumblo komplekso sudėtis. Mikroelementų koncentracijai nuosėdose palankiausias buvo glėjinis (redukcinis)-šarminis geocheminis barjeras. Jo veikimo zonoje susidarančiose nuosėdose kaupėsi žmogui ir biotai pavojingi įvairaus toksiskumo mikroelementai (Mo, Pb, Cu, Zn ir kt.). Oksidaciniame barjere koncentravosi mineralinės mažiau pavojingos biotai mikroelementų formos.

Technogeninės apkrovos paveiktose upių atkarpose susidarančių nuosėdų mikroelementinei sudėciai didelę įtaką turėjo atnešamų įvairių migraciinių formų mikroelementų-teršalų tarpusavio sąveika, užgožusi geocheminių barjerų vaidmenį. Cia susikaupę elementai-teršalai pasižymi labiausiai kintančia koncentracija. Panaudojus regioninį foną (F_b) nustatyta, kad labiausiai kaiti ir gausiausia elementų kaupimosi eilė K_i yra technogeniškai paveiktose Kulpės ir Mūšos upių nuosėdose. Pagal nustatytą Pb, Cu, Zn, Cr, Ni koncentracijų lygi, šiu upių dumblas atitinka 4–5 kategorijas, o pagal suminio užterštumo rodiklių pasiekia pavojingą ir itin pavojingą žmogui ir biotai užterštumo lygi. Nemunėlio baseino upėse, kur vyrauja agrarinis kraštovaizdis, mikroelementų kaupimosi eilė K_i yra agrotechninei ir agrocheminei veiklai būdingų mikro-

elementų – Cu, Pb, Zn, La. Jie baseino upių nuosėdose kaupiasi ne taip intensyviai, todėl suminio užterštumo rodiklis neviršija leistinos ribos.

Autoriai dėkoja dr. Valentiniui Kadūnui ir recenzentui prof. habil. dr. E. Trimoniui už vertingas pastabas.

Literatūra

- Kadūnas V., Budavičius R., Gregorauskienė V., Katinas V., Kliaugienė E., Radzevičius A., Taraškevičius R. 1999. Lietuvos geocheminis atlasas. Vilnius. 162 p.
- Katinas V. 1998. Lietuvos karstinio regiono dirvožemiu ir upių dugno nuosėdų geochemija. *Geologija*. 26. 38–44.
- Nuotekų dumblo naudojimo normos LAND 20–96. 1997. *Valstybės žinios*. 1. 12–18.
- Radzevičius A. 1998. Elementų fominiai kiekiai ir jų pasiskirstymas Lietuvos upių dumble. *Geologija*. 26. 45–55.
- Radzevičius A. 1999. The influence of river basin soil mechanical composition on element concentration in river sediment. *Heavy metals in the environment: an integrated approach*. Vilnius. 91–98.
- Taminskas J. 1998. Karstinio regiono kompleksiniai tyrimai – dabartinių aktualijų sprendimas. *Geologijos akiratiai*. 1. 31–35.
- Добровольский В. В. 1983. География микроэлементов. *Глобальное рассеивание*. Москва: Мысль. 272 с.
- Назаренко В., Антонович В., Невская Е. 1979. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. Москва: Атомиздат. 192 с.

Alfredas Radzevičius, Olga Vareikienė

GEOCHEMICAL PECULIARITIES OF RIVER SEDIMENTS OF THE MŪŠA AND NEMUNĖLIS BASINS

S u m m a r y

The microelement composition of river sediments (23 chemical elements) of the Mūša and Nemunėlis basins was analysed by DC Arc Emission Spectrometry. Regional background concentrations of elements were established using programs of mathematical statistics. It has been determined that regional background concentrations of microelements – potential pollutants in river sediments of the Nemunėlis and Mūša basins are similar, except Pb, to their background concentration in river sediments of Lithuanian clayey basins. Its regional background concentration in bottom sediments of the Mūša and Nemunėlis river basins exceeds the background value in clayey river basins of Lithuania by 23.5 and 34.5 per cent, respectively. Associations of microelements distinguished in each basin reflect the influence of natural geochemical barriers and anion–cation complexes of silt, river stream and bottom water on microelement distribution in bottom sediments. The influence of human economic-industrial activities on the quantitative and qualitative composition of distinguished associations in technogenically affected bottom sediments is esti-

mated. Metal processing and electrotechnical industry are the most active sources of microelement-pollutant emission. Agricultural and agrochemical activities have a weak, but a very wide influence on the dispersion of microelements-pollutants. Rows of microelement accumulation intensities are distinguished in the Mūša ($\text{Cr} > \text{Ni} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Sn} > \text{Zn} > \text{Mo} > \text{Pb} > \text{Sr} > \text{Mn} > \text{P} > \text{Ba}$) and the Nemunėlis basin ($\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Sn} > \text{Ni}$) and the geohygienical evaluation of bottom sediments is presented. According to this evaluation, bottom sediments of the Kulpė and Mūša rivers show dangerous and extremely dangerous levels of pollution.

Альфредас Радзивичюс, Ольга Варейкене

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕК БАССЕЙНОВ МУША И НЯМУНЕЛИС

Р е з ю м е

Микроэлементный состав (23 элемента) донных отложений рек бассейнов Муша и Нямунелис исследован методом эмиссионно-спектрального анализа. Используя пакет программ математической статистики подсчитаны региональные фоновые концентрации микроэлементов. Определено, что в реках бассейнов Муша и Нямунелис региональные фоновые концентрации микроэлементов-потенциальных загрязнителей близки к фоновым концентрациям, установленным в донных осадках рек, имеющих глинистые бассейны Литвы. Исключение составляет Pb. Региональные фоновые концентрации Pb в донных осадках рек бассейнов Муша и Нямунелис соответственно превышают на 23,5 и 34,5% фоновую концентрацию Pb в донных осадках рек, имеющих глинистые бассейны Литвы. Ассоциации микроэлементов, выделенные в каждом бассейне, отражают влияние натуральных природных геохимических барьеров и анионно-катионных комплексов иловых, придонной и речной воды на распределение микроэлементов в донных осадках. В донных осадках, подверженных техногенному воздействию, оценено влияние хозяйственно-промышленной деятельности человека на количественный и качественный состав выделенных ассоциаций микроэлементов. Предприятия металлообрабатывающей и электротехнической промышленности являются наиболее активными источниками эмиссии микроэлементов-загрязнителей. Сельскохозяйственная и агрохимическая деятельность в долинах рек имеет слабое влияние на рассеяние микроэлементов-загрязнителей. Выделены ряды интенсивности аккумуляции микроэлементов-загрязнителей в бассейнах рек Муша – $\text{Cr} > \text{Ni} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Sn} > \text{Zn} > \text{Mo} > \text{Pb} > \text{Sr} > \text{Mn} > \text{P} > \text{Ba}$ и Нямунелис – $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Sn} > \text{Ni}$. Проведена оценка геогигиенического состояния донных осадков, согласно которому донные осадки рек Кульпе и Муша принадлежат к группе опасно и чрезвычайно опасно загрязненных.