

Ričardas Taraškevičius, Rimantė Zinkutė, Gamtos tyrimų centras

## ARSENAS IR KITI GALIMAI PAVOJINGI ELEMENTAI KAI KURIOSE KVARTERO NUOGULOSE

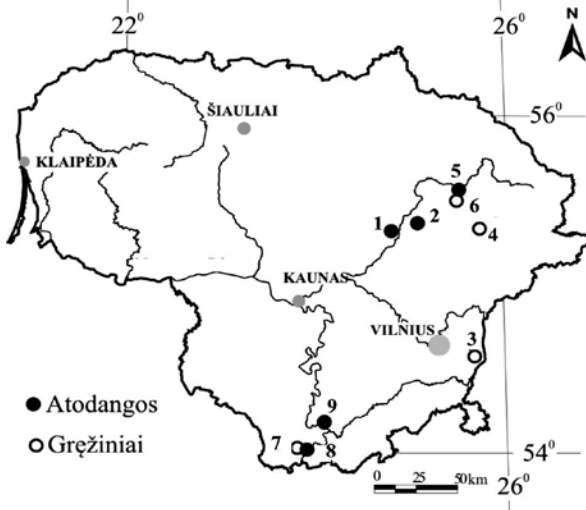


Nuo 2017 m. kai kurių Lietuvos rajonų (Raseinių, Jurbarko, Lazdijų, Marijampolės, Vilkaviškio ir kt.) vandenviečių vandenyje epizodiškai aptinkami didžiausią leidžiamą koncentraciją (DLK) geriamajame vandenyje viršijantys toksinio elemento arseno (As) kiekiai (Arseno..., 2020). Atsakymo dėl As kilmės dar ieškoma (Turi..., 2020). Šiems klausimams ir tolesnėms darbų kryptims aptarti 2019 m. lapkričio 28 d. Lietuvos geologijos tarnyboje (LGT) surengtas viešas tarpinstitucinis seminaras ir diskusija „Arsenas požeminiame vandenyje: kilmė ir žalingo poveikio prevencijos galimybės“ (Seminaras..., 2020). Jame Gamtos tyrimų centro (GTC) mokslininkai pateikė pranešimą „Arseno anomalijos Lietuvos uolienose ir dabartinėse nuosėdose“, faktiniais tyrimų duomenimis pagrįsdami alternatyvią (pesticidams kaip galimai vyraujančiam As šaltiniui) hipotezę apie tikėtiną As gamtinę kilmę. Ji paremta prof. habil. dr. Valentino Baltrūno inicijuotų ir 2010–2014 m. jo vadovautų dviejų mokslo projektų („Pagrindinių kvartero šiltmečių paleoaplinkos sąlygų ir jų kaitos cikliškumo nustatymas“ ir „Kvartero šiltmečių paleoaplinkos pokyčių cikliškumas, dinamika ir kaitos modeliai“) metu gautais geocheminių tyrimų duomenimis. Nemaža jų dalis paskelbta 2013–2015 m. (Baltrūnas ir kt., 2013a, 2013b, 2014, 2015). Rengiant geocheminius duomenis šioms publikacijoms pastebėta, kad kai kurie kvartero uolienų sluoksniai pasižymi ypač anomaliais As ir kai kurių kitų galimai pavojingų elementų (GPE) kiekiais, gerokai viršijančiais ne tik jų fonines reikšmes (Kadūnas ir kt., 1999), bet ir skirtąsias dirvožemiui DLK tuomet galiojusioje Lietuvos higienos normoje (HN 60:2004, 2004). Taip pat buvo prisiminta nemažai vien tik

antropogenine kilme sunkiai paaiškinamų anomalių As kiekių aptikimo šiuolaikinėse nuogulose atveju, užfiksuotų atliekant ne tik municipalinius aplinkos būklės monitoringo, bet ir specializuotus geocheminius (Marčiulionienė ir kt., 2017) tyrimus.

Šios abi įžvalgos paskatino atlikti aukščiau įvardytų prof. V. Baltrūno kuruotų projektų metu gautų cheminės analizės rezultatų geocheminę inventorizaciją, įvertinant šias kvartero uolienas kaip tikėtinus jose aptinkamų GPE sancaupų židinius. Slenkstinėmis anomalingumo vertėmis pasirinktos DLK (HN 60:2004, 2004), o rezultatai aptarti 2013 m. parengtoje, 2014 m. po recenzijų priimtoje ir jau 2015 m. paskelbtoje publikacijoje „Kvartero tarpledynmečių nuogulos kaip galimi gamtiniai arseno ir molibdeno anomalijų Lietuvos upių nuosėdose šaltiniai“ (Zinkutė ir kt., 2015). Joje aptariami GPE kiekių tyrimų rezultatai penkių atodangų ir keturių gręžinių nuogulose, priskiriamose Daumantų preglacialui (dm) bei kvartero tarpledynmečiams nuo seniausių iki jauniausių (Кондратене, 1996), t. y. Vindžiūnų (vn), Turgelių (tr), Butėnų (bt), Snaigupėlės (sn) ir Merkinės (mr). Objektų tyrimų vietos parodytos 1 pav.

Iš viso išanalizuota 680 įvairios litologinės sudėties ir įvairaus amžiaus kvartero šiltmečių nuogulų ėminių. Jie geocheminiams tyrimams buvo paimti kas 5–10–20 cm, pristatyti į GTC Geochemijos sektoriaus rentgeno fluorescencinės analizės laboratoriją. Tyrimams naudotas energijos dispersijos rentgeno fluorescencinės analizės spektrometras *Spectro Xepos* (Vokietija, Klevesas) su gamintojo įdiegta *XLabPro* programine įranga, naudojančia *TurboQuant* kalibravimo metodą. Uolienos susmulkintos sumalant



1 pav. Publikacijoje aptariami kvartero nuogulų tyrimų objektai (šiltmečiai).

- 1 – Daumantų atodanga (dm),
- 2 – Šlavės atodanga (vn),
- 3 – gręžinys Vindžiūnai-136 (vn),
- 4 – gręžinys Kudrė-915 (tr),
- 5 – Butėnų atodanga (bt),
- 6 – gręžinys Jononys-938 (bt),
- 7 – Snaigupėlės atodanga (sn),
- 8 – gręžinys Snaigupėlė-705 (sn),
- 9 – Netiesų atodanga (mr)

malūnu ir presu PP15 suspaustos į 32 mm skersmens tabletes. Su šiuo tyrimų metodu nuo 2007 m. dalyvaujama tarptautinėje Vageningeno universiteto organizuojamoje laboratorijų rezultatų palyginimo programoje ISE (*International Soil-analytical Exchange*), kas tris mėnesius analizuojant po keturis į GTC iš Nyderlandų atsiunčiamus nežinomos sudėties dirvožemio ar dugno nuosėdų mėginius. Itin svarbu, kad nustatytų elementų kiekių palyginimas su medianinėmis ISE programos dalyvių reikšmėmis ir papildoma recalibracija įgalina ne tik kontroliuoti ir užtikrinti mūsų laboratorinių tyrimų kokybę, bet ir pateikti analizės rezultatus, palyginamus ir kiekybiškai tapačius naudojamiems tarptautiniuose informacijos mainuose.

Pagrindinis dėmesys skirtas šiam GPE dešimtukui (jų DLK reikšmės, mg/kg, pateikiamos skliaustuose): As(10), Ba(600), Cr(100), Cu(100), Mn(1500), Mo(5), Ni(75), Pb(100), V(150), Zn(300). Paaiškėjo, kad (i) keturių iš dešimties elementų – Ni, Cu, Pb ir Ba kiekiai nė viename iš visų mėginių neviršijo jų DLK; (ii) keturių kitų elementų – Zn, V, Cr, Mn kiekiai viršijo DLK nedaugelyje mėginių (tik ≤4 proc.), (iii) dar kitų dviejų elementų – Mo ir As kiekiai dažnai viršijo DLK, t. y. jų aptikimo dažnis buvo 21 proc. ir 13 proc. nuo visų mėginių.

Mokslinių publikacijų apie gamtines Mo anomalijas nėra daug. Gal todėl ir problemų, siejamų su šio elemento pertekliaus gyvenamojoje aplinkoje keliamais galimais pavojais, įvardijimas dar laukia ateityje. Tačiau apie nuogulas su padidėjusiais jose As kiekiais mokslinių straipsnių daug. Šis cheminis elementas yra itin toksiškas ir labai pavojingas žmonių sveikatai. Kai kuriose šalyse, pvz., Bangladeše, arsenu itin užterštas požeminis vanduo: jo kiekiai holoceno vandeninių horizontų požeminiame vandenyje 61 iš 64 rajonų viršija toksiškus lygius (Zahid ir kt., 2009). Kai toks vanduo panaudojamas ryžių laukams drėkinti, irgi kyla grėsmė žmonių sveikatai (Van Geen ir kt., 2006). Upių dugno nuosėdas veikia ne tik paviršinė nuoplova, bet ir požeminio vandens iškrova į jas (Lachmar ir kt., 2006). Anot Nagajyoti ir kt. (2010), kai kurios motininės uolienos ir uolienų atodangos gali būti svarbiais sunkiųjų metalų gamtiniais šaltiniais. Taigi mūsų 2013–2014 m. įžvalgos pasauliniame kontekste nebuvo nei pernelyg originalios, nei neįprastos.

Esame dėkingi projektų vadovui Valentinui ir visiems dalyviams, pasiūliusiems tyrimo objektus bei rinkusiems mėginius, taip pat pagalbininkams, atlikusiems įvairius naudingus anomalijų interpretacijos laboratorinius tyrimus: dr. R. Stakėnienei,

dokt. L. Lagunavičienei, dr. S. Paškauskui ir inž. J. Vaitkevičienei.

Paiškėjo, kad daugiausia As ir Mo anomalinių mėginių yra Butėnų, Snaigupėlės ir Netiesų atodangų pjūviuose. Jų aptinkama nuogulose, kuriose daug organinių medžiagų. Antai Butėnų atodangoje As DLK viršyta visuose tirtuose mėginiuose, o Mo – 89 proc. mėginių (be to, 43 proc. mėginių viršyta Mn DLK ir viename mėginyje – Zn). Nemažai As ir Mo anomalijų yra Snaigupėlės atodangoje: atitinkamai 52 proc. ir 26 proc. mėginių. Trečioje vietoje yra Netiesų atodanga, kur 44 proc. mėginių nustatytas anomalinis Mo kiekis ir 11 proc. – DLK viršijantys As kiekiai. Pastaroji atodanga (skirtingai nuo Butėnų ir Snaigupėlės) yra nehomogeniška: apačioje slūgso aleuritas, virš jo – gitija, aukščiau – durpės, arčiausiai paviršiaus – smėlingos nuogulos. Joms būdingi mažesni nei DLK As ir Mo kiekiai. Didžiausi As medianiniai kiekiai aptinkami gitijoje, antroje vietoje yra aleuritas, trečioje – durpės (1 lentelė).

Netiesų atodanga buvo naudinga siekiant išsiaiškinti anomalinius PGE kiekiais pasižymintį sluoksnių būdingą litologinę sudėtį ir susijusius geocheminius ypatumus. Daugiausia As ir Mo DLK viršijančių anomalijų aptikta gitijoje (42 proc. ir 100 proc.), kiek mažiau – aleurito sluoksnyje (22 proc. ir 97 proc.). Šiems sluoksniams būdingas padidėjęs karbonatų kiekis. Durpėse yra daug organikos, bet mažai karbonatų, o smėlio sluoksnyje – mažai ir organikos, ir karbonatų.

**1 lentelė. Arseno kiekiai kai kuriose Lietuvos ir Europos nuogulose, mg/kg**

|  |      |
|--|------|
| Netiesų atodangos gitijoje, mediana                  | 11,1 |
| Netiesų atodangos aleurite, mediana                  | 10,2 |
| Netiesų atodangos durpėse, mediana                   | 6,6  |
| Maksimumas Netiesų atodangos nuosėdose (gitijoje)    | 45,3 |
| Lietuvos upių dugno nuosėdose, mediana (1)*          | 3,0  |
| Maksimumas Lietuvos upių dugno nuosėdose (1)*        | 11,7 |
| Lietuvos dirvožemiuose, mediana (1)*                 | 2,4  |
| Maksimumas Lietuvos minerogeniniame dirvožemyje (1)* | 7,9  |
| Europos paviršiniame dirvožemyje (2)*                | 7,0  |
| Europos upių dugno nuosėdose (2)*                    | 6,0  |

\* Šaltiniai: 1 – Kadūnas ir kt. (1999), 2 – Salminen ir kt. (2005).

Netiesų atodangoje išaiškėjo reikšminga koreliacija tiek su organika, tiek ir su karbonatais, tačiau As koreliacijos koeficientai buvo didesni su organika, o Mo – su karbonatais. Stipresnė As koreliacija su organika pasitvirtino ir Šlavės atodangoje bei grėžinio Kudrė-915 pjūvyje. Iš to daroma išvada, kad biogeninės ir autigeninės sedimentacijos procesų metu susiformavusios tarpledynmečių nuogulos, kuriose yra organinių medžiagų, karbonatų ir kitų sorbentų, gali būti vienas iš As ir kai kurių kitų PGE židinių, o vėliau jau ir jų šaltiniu, formuojančiu šių elementų kiekiais papildytas egzogenines, mus supančias ir veikiančias aplinkas, tarp jų ir požeminį vandenį.

Taigi aktualizuojant anomalijų As kiekių priežasčių paieškų/identifikavimo ir šalinimo svarbą būtų naudinga nepamiršti apie jo galimus gamtinius šaltinius. Jie neretai gali būti užfiksuojami netiesiogiai, įgyvendinant kitus mokslo uždavinius. Tai rodo ir neseniai skelbti tyrimų duomenys (Stancikaitė ir kt., 2019), kuriais tereikia pasidomėti. Antai Europos geocheminiame atlase (Salminen ir kt., 2005) rašoma, kad neaptikta plačių antropogeninės taršos suformuotų As anomalijų, tačiau pastebėti dideli plotai su natūraliai egzistuojančiais padidėjusiais jo kiekiais, kurių daugelis viršija nacionaliniu mastu priimtas ribines vertes. Mūsų tyrimai patvirtina, kad kai kuriuose požeminiuose Lietuvos geologiniuose sluoksniuose taip ir yra, o dalis juos drenuojančių vandenų gali pasižymėti ir anomaliais As kiekiais. Ir šis jų pasireiškimas nėra labai retas, tik kartais nepastebimas („nenustatomas“ tyrimams pateikto vandens mėginyje). Nepastebime dėl to, kad nemaža dalis endogeninio As, pasiekusio vandens tiekimo tinklų pradžia, iškart užkardoma, t. y. pašalinama kartu su geležimi (ir manganu). Šios procedūros naudą yra pastebėjusi ir dr. J. Arustienė, komentuodama geležies šalinimo filtrų panaudą (Nustatoma..., 2020).

## LITERATŪRA

- Arseno tyrimai. Žiūrėta 2020-04-15. Prieiga per internetą: <https://www.lgt.lt/index.php/233-veiklos-sritys/valstybiniai-zemes-gelmiu-geologiniai-tyrimai/343-pozeminio-vandens-geologiniai-tyrimai-ir-metodines-rekomendacijos-2>.
- Baltrūnas, V., Šeiriėnė, V., Molodkov, A., Zinkutė, R., Katinas, V., Karmaza, B., Kisieliėnė, D., Petrošius, R., Taraškevičius, R., Piličiauskas, G., Schmölcke, U., Heinrich, D. Depositional environment and climate changes during the late Pleistocene as recorded by the Netiesos section in southern Lithuania. *Quaternary International*, 2013a, vol. 292, p. 136–149.
- Baltrūnas, V., Zinkutė, R., Šeiriėnė, V., Katinas, V., Karmaza, B., Kisieliėnė, D., Taraškevičius, R., Lagunavičienė, L. Sedimentary environment changes during the Early-Middle Pleistocene transition as recorded by the Daumantai sections in Lithuania. *Geological Quarterly*, 2013b, vol. 57(1), p. 45–59.
- Baltrūnas, V., Zinkutė, R., Šeiriėnė, V., Katinas, V., Karmaza, B., Kisieliėnė, D., Stakėniėnė, R., Pukelytė, V. The earliest Pleistocene interglacials in Lithuania in the context of global environmental changes. *Geological Quarterly*, 2014, vol. 58(1), p. 145–162.
- Baltrūnas, V., Karmaza, B., Zinkutė, R., Katinas, V., Paškauskas, S., Pukelytė, V. Inferences from geochemical characteristics of the upper part of the Middle Pleistocene interglacial deposits in Lithuania. *Baltica*, 2015, vol. 28(2), p. 89–108.
- HN 60:2004. Lietuvos higienos norma „Pavojingų cheminių medžiagų didžiausios leistinos koncentracijos dirvožemyje“. *Valstybės žinios*, 2004, nr. 41-1357.
- Kadūnas, V., Budavičius, R., Gregorauskiėnė, V., Katinas, V., Kliaugienė, E., Radzevičius, A., Taraškevičius, R. *Lietuvos geocheminis atlasas [Geochemical atlas of Lithuania]*. Vilnius: Lietuvos geologijos tarnyba, Geologijos institutas, 1999, 162 p. (lietuvių ir anglų kalba).
- Lachmar, T. E., Burk, N. I., Kolesar, P. T. Groundwater contribution of metals from an abandoned mine to the north fork of the American Fork River, Utah. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2006, vol. 173, p. 103–120.
- Marčiulionienė, D., Lukšienė, B., Montvydienė, D., Jefanova, O., Mažeika, J., Taraškevičius, R., Stakėniėnė, R., Petrošius, R., Maceika, E., Tarasiuk, N., Žukauskaitė, Z., Kazakevičiūtė, L., Volkova, M. Cs-137 and plutonium isotopes accumulation/retention in bottom sediments and soil in Lithuania: A case study of the activity concentration of anthropogenic radionuclides and their provenance before the start of operation of the Belarusian Nuclear Power Plant (NPP). *Journal of Environmental Radioactivity*, 2017, vol. 178, p. 253–264.
- Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., Sreekanth, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 2010, vol. 8, p. 199–216.
- Nustatoma vis daugiau arseno vandenyje atvejų – specialistai atsakymo neranda. Žiūrėta 2020-04-15. Prieiga per internetą: <https://www.15min.lt/gyvenimas/naujiena/sveikata/nustatoma-vis-daugiau-arseno-vandenyje-atveju-specialistai-atsakymo-neranda-1028-1080692>.
- Salminen, R., Plant, J., Reeder, S. (Eds.) *Geochemical Atlas of Europe*. Part 1, Background information, methodology and maps. Espoo, Finland: Geological Survey of Finland, 2005, 525 p.
- Seminaras apie arseną požeminiame vandenyje. Žiūrėta 2020-04-15. Prieiga per internetą: [https://www.lgt.lt/images/Pranesimai\\_\\_spaudai\\_2019/Arseno%20seminaras%202019-11-29.pdf](https://www.lgt.lt/images/Pranesimai__spaudai_2019/Arseno%20seminaras%202019-11-29.pdf).
- Stančikaitė, M., Gedminienė, L., Edvardsson, J., Stoffel, M., Corona, C., Gryguc, G., Uogintas, D., Zinkutė, R., Skuratovič, Ž., Taraškevičius, R. Holocene vegetation and hydroclimate dynamics in SE Lithuania – implications from a multi-proxy study of the Čepkeliai bog. *Quaternary International*, 2019, vol. 501, p. 219–239.
- Turi idėja, iš kur į vandenį patenka nuodingas arsenas. Žiūrėta 2020-04-15. Prieiga per internetą: <http://l24.lt/lt/ekologija-ir-gamta/item/271960-turi-ideja-is-kur-i-vandeni-patenka-nuodingas-arsenas>.
- Van Geen, A., Zheng, Y., Cheng, Z., He, Y., Dhar, R. K., Garnier, J. M., Rose, J., Seddique, A., Hoque, M. A., Ahmed, K. M. Impact of irrigating rice paddies with groundwater containing arsenic in Bangladesh. *Science of The Total Environment*, 2006, vol. 367(2–3), p. 769–777.
- Zahid, A., Hassan, M. Q., Breit, G. N., Balke, K. D., Flegr, M. Accumulation of iron and arsenic in the Chandina alluvium of the lower delta plain, Southeastern Bangladesh. *Environmental Geochemistry and Health*, 2009, vol. 31, p. 69–84.
- Zinkutė, R., Baltrūnas, V., Taraškevičius, R., Karmaza, B., Stakėniėnė, R., Šeiriėnė, V., Kisieliėnė, D. Quaternary interglacial sediments as possible natural sources of arsenic and molybdenum anomalies in stream sediments in Lithuania. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 2015, vol. 23(01), p. 60–70.
- Кондратене, О. *Стратиграфия и палеогеография квартера Литвы по палеоботаническим данным*. Вильнюс: Academia, 1996, 211 с.