

Petras Pūtys, Rasa Radienė, Jurga Arustienė, Lietuvos geologijos tarnyba

ARSENO ANOMALIJOS LIETUVOS POŽEMINIAME GERIAMAJAME VANDENYJE



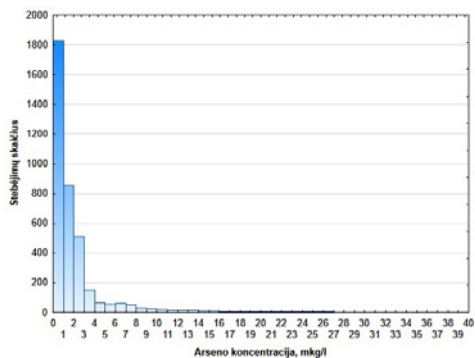
2017 m. Raseinių r. esančių Šienlaukio ir Ražaitėlių vandenviečių požeminiame vandenyje buvo nustatyta didžiausia leidžiama toksinio elemento – arseno koncentracija. Siekdama išsiaiškinti galimą jo kilmę ir nustatyti kiekio anomalijų ribas, 2018 m. Lietuvos geologijos tarnyba (LGT) prie Aplinkos ministerijos (AM) Raseinių savivaldybės teritorijoje atrinktuose individualiuose vandens gavvybos gręžiniuose atliko požeminio vandens mėginių tyrimus. Jie patvirtino minėtų vandenviečių arseno anomalijas, todėl 2019 m. papildomai buvo ištirti dar 133 požeminio vandens mėginiai iš individualių gręžinių Marijampolės, Lazdijų, Vilkaviškio ir Jurbarko r., o 2020-aisiais išsamūs arseno kilmės požeminiame vandenyje tyrimai atlikti minėtoje Šienlaukio ir Ražaitėlių vandenvietėse.

Arseno apykaita ir šaltiniai. Arsenas (As) – cheminis elementas, paplitęs tiek Žemės uolienose, tiek ir požeminiame (taip pat ir geriamajame) vandenyje, turintis tik vieną stabilų izotopą – ^{75}As . Žemės plutoje jo klarkas (pagal Taylor'ą) yra 1,8 mg/kg. Nors didelės As koncentracijos yra toksiškos ir kancerogeniškos, gyviesiems organizmams jis nėra svetimas. As dalyvauja ląstelių metabolizme, reguliuodamas jose fosforo apykaitą. Todėl, įrant organizmams, tik nedidelis As kiekis patenka į dirvožemį, o iš jo – į gruntinį vandenį. Organinės As formos mažiau paplitusios ir mažiau toksiškos (Kobayashi, Agusa, 2019). Didesni As kiekiai susiję su tam tikromis gamtinėmis sąlygomis ir antropogenine tarša: kasybos ir chemijos pramonė, iškastinio kuro (ypač akmens anglių) deginimu, pesticidų naudojimu žemės ūkyje (Peryea, 2008). Į dirvožemį patekusį As mobilizuoja tam tikros geocheminės sąlygos, mikroorganizmai, o neretai ir papildomos antropogeninės apkrovos. Lietuvoje antropogeninis As šaltinis dažniausiai susijęs su pesticidais (kaip insekticidai anksčiau buvo naudoti švino ir kalcio arsenatai) bei organi-

ne As forma (kaip herbicidai naudojama metilarsono rūgštis ir jos natrio druska). Įprastai neužterštame gamtiniame dirvožemyje As nedaug – nuo 1 iki 40 mg/kg. JAV nacionalinės dirvožemio monitoringo programos duomenimis (Woolson, 1977), dirbamų žemių regionuose vidutinis As kiekis yra 2,74 mg/kg. Lietuvos dirvožemyje medianinis As kiekis yra 2,4 mg/kg. Mažiausios reikšmės fiksuotos smėlio dirvožemyje – 1,8 mg/kg, o didžiausios aptinkamos priemolio-molio dirvožemyje – 3,7 mg/kg (Kadūnas ir kt., 1999). Kitaip tariant, daugiau As yra dirvožemyje, kurio geresnės sorbcinės savybės. Teritoriniu požiūriu daugiausia As randama Mūšos–Nemunėlio žemumos ir Sūduvos lygumos dirvožemyje (atitinkamai – 3,6 ir 3,4 mg/kg), o mažiausiai – Pietryčių Lietuvos smėlingoje lygumoje (2 mg/kg). Lietuvos upių dugno nuosėdose medianinis As kiekis yra 3 mg/kg. Daugiausia jo aptikta Nemunėlio, Lielupės ir Šešupės baseinuose (atitinkamai 3,7; 3,6 ir 3,5 mg/kg). Jei didesni As kiekiai randami dirvožemyje, tai panašus kiekis nustatomas ir upių dugno nuosėdose (Pasvalio, Joniškio, Anykščių, Utenos, Marijampolės ir Alytaus r.).

Požeminio vandens foninė As koncentracija pasauliniu mastu mažesnė nei 10 $\mu\text{g/l}$. Kita vertus, As kiekio diapazonas didelis – nuo šimtųjų μg dalių iki 5 000 $\mu\text{g/l}$ (Smedley, 2002). Nustatyta, kad itin didelės As koncentracijos susidaro: 1) karbonatingame požeminiame vandenyje, pasižyminčiame šarmine reakcija ($\text{pH} > 8,5$) ir žemomis oksidacijos-redukcijos potencialo reikšmėmis ($E_h = 100\text{--}200\text{ mV}$); 2) rūgščiame vandenyje ($\text{pH} < 7$), susiformavusiame metalų rūdų (As, Sb, Hg, Pb) provincijose; 3) užterštame požeminiame vandenyje, susidariusiame technogeninių srautų srityse ir sąvartynuose, kuriuose gausu organinės medžiagos.

Svarbūs veiksniai, lemiantys tirpių As formų vandenyje sudėtį, yra oksidacijos-



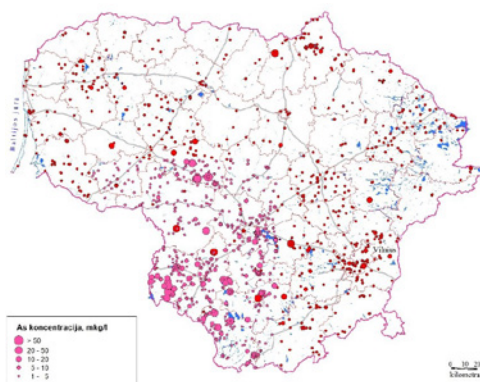
1 pav. Arseno pasiskirstymo histograma Lietuvos požeminiame vandenyje
Fig. 1. The distribution of arsenic quantities in groundwater of Lithuania

redukcijos potencialas (Eh) ir pH. Esant oksidacinėms sąlygoms (pH < 6,9) dominuojanti As forma yra $H_2AsO_4^-$, o esant didesnėms pH reikšmėms įsivyruoja $HAsO_4^{2-}$. Itin rūgščioje terpėje dominuoja $H_3AsO_4^0$, o šarminėje – AsO_4^{3-} . Redukcinėmis sąlygomis (pH < 9,2) vyrauja trivalencio As forma – $H_3AsO_3^0$ (Sadiq, 1997). Manoma, kad Lietuvos požeminiame vandenyje, kai vanduo yra neutralios ar silpnai šarminės reakcijos, priklausomai nuo Eh, vyrauja būtent $H_2AsO_4^-$ ir $H_3AsO_3^0$ As formos. Stabiliausia As forma esant redukciniams sąlygoms – arsenitas, o arsenatas, kurio judrumas mažesnis, dominuoja esant oksidacinėms sąlygoms, kai pH neutralus. Tai reiškia, kad redukciniams sąlygomis didėja As judrumas, tuo labiau, kad arsenitą mažiau sorbuoja geležies hidroksidai. Be to, redukcinės sąlygos dažnai būna susijusios su didesniu organinės medžiagos kiekiu, kuris savo ruožtu sąlygoja As junginių migraciją kompleksinių junginių pavidalu. Todėl požeminiame vandenyje As junginiai intensyviau kaupiasi esant redukciniams nei oksidacinėms sąlygoms (Zeng, Zhang, 2002). Oksidacijos-redukcijos reakcijose svarbus ir bakterijų vaidmuo. Stebėjimai rodo, kad vandenyje, kuriame bakterijų nedaug, oksidacijos-redukcijos reakcijos, dalyvaujant As, vyksta gana lėtai (Cullen, 1989). Nustatyta dar viena As savybė – gebėjimas sudaryti stabilius kompleksinius junginius

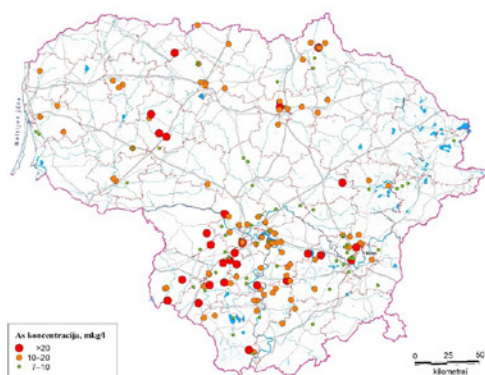
(chelatus) su sudėtingomis organinėmis – humininėmis ir fulvo rūgštimis, ypač šarminėje terpėje. Paviršiniuose gruntiniuose vandenyse, kur gausu organinės medžiagos, su fulvo rūgštimi gali būti susieta 80 % As (Крайнов, Швец, 1987).

Arseno anomalijos Lietuvos požeminiame geriamajame vandenyje. Bendras As kiekis Lietuvos vandenviečių požeminiame vandenyje nustatomas periodiškai. Vyraujančias jo reikšmes iliustruoja pasiskirstymo histograma (1 pav.). Dažniausiai Lietuvos požeminiame geriamajame vandenyje aptinkama iki 1 $\mu\text{g/l}$ As koncentracija. Natūrali daugelio As reikšmių riba yra maždaug 14–16 $\mu\text{g/l}$. Todėl galima teigti, kad didesnės už šią ribą As reikšmės laikytinos anomalijomis, juo labiau kad jos viršija ir geriamajam vandeniui nustatytą higienos normą – 10 $\mu\text{g/l}$ (Lietuvos Respublikos..., 2003).

Anomalios As reikšmės Lietuvos požeminiame vandenyje pasiskirsčiusios nevienodai, jos tarsi jungiasi į klasterius (2 pav.). Vienas tokių išryškėja Raseinių r., kur padidėjęs As kiekis atsekamas Kražių–Ariogalos juostoje: anomalijos rastos Ražaitėlių ir Šienlaukio, Didžiulių ir Kražių vandenvietėse. Kitas dar stambesnis požeminio vandens As anomalijų laukas stebimas Pietų ir Pietvakarių Lietuvoje: Marijampolės, Vilkaviškio, Kauno, Alytaus r. Jis ypač išryškėjo 2019 m., atlikus naujus individualių gręžinių požeminio



2 pav. Arseno koncentracija Lietuvos požeminiame geriamajame vandenyje iki 2019 m. Sud. P. Pūtyš
Fig. 2. Arsenic concentration in Lithuania drinking groundwater up to 2019



3 pav. Arseno anomalijos geriamojo požeminio vandens gavvybos gręžiniuose, įrengtuose 2019–2020 m. Sud. P. Pūtys
Fig. 3. Arsenic anomalies in drinking groundwater wells set up in 2019–2020

vandens tyrimus. Nemažai As anomalijų nustatyta Marijampolės, Lazdijų, ypač daug Vilkaviškio r., o Jurbarko r. jų beveik nerasta.

Kai kur pasitaikančias As anomalijas parodė ir valstybinio monitoringo duomenys. Jau kuris laikas normą viršijantis As kiekis fiksuojamas Petrašiūnų vandenvietės (Kauno r.) gręžiniuose, o pavienių atvejų pasitaiko beveik visoje Lietuvoje.

Apibendrinus naujų geriamojo vandens gavvybos gręžinių duomenis, išryškėjo ir kiti As anomalijų klasteriai: Šiaurės Lietuvoje, kuris apima ir karstinį regioną (3 pav.), Kazlų Rūdos regione, Vilniaus, Panevėžio, Molėtų, Klaipėdos ir Telšių r.

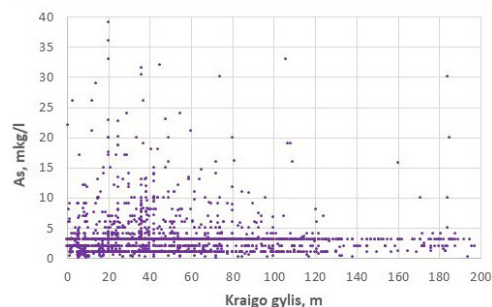
Pjūvyje As pasiskirsto taip pat netolygiai (4 pav.). Daugeliu atvejų jo anomalijos susitelkusios maždaug 25–55 m gylyje, o tai paneigia As junginių migraciją iš gilių vandeningųjų sluoksnių (VS) per tektoninius plyšius ar neužsandarintus giliuosius gręžinius. Analizuojant 2019–2020 m. įrengtų gręžinių hidrocheminės analizės duomenis, apskaičiuota, kad mėginiai, kuriuose As viršija 10 mkg/l, pagal VS pasiskirsto taip: 5,4 % Viršutinio Nemuno (Baltijos–Grūdos); 5,5 % Viršutinio Nemuno–Medininkų; 3,2 % – Medininkų–Žemaitijos; 5,6 % – viršutinio devono (daugiausia *Tatulos* ir *Kupiškio* svitos) ir 2,3 % – likusių VS: Žemaitijos–Dainavos, apatinės kreidos bei viršutinio permio. Nesunku pastebėti, kad As anomalijos

vyrauja sluoksniuose, vienaip ar kitaip susijusiuose su Medininkų apledėjimo glacialinėmis nuogulomis arba viršutinio devono uolienomis, kuriuose yra sulfatų.

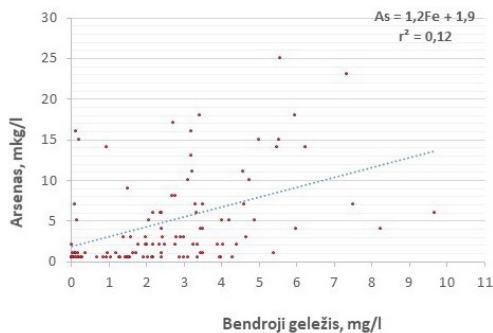
Padidėjusių arseno koncentracijų Lietuvos požeminiame vandenyje priežastys.

Nuo 2017 m. pradėti kaupti duomenys apie As anomalijas Lietuvos požeminiame vandenyje. Buvo iškeltos kelios antropogeninės kilmės versijos: galimas As kiekio padidėjimas gręžinio siurblio laidų izoliacijoje ar žvirgždo nuogulose, kurios naudojamos gręžinių filtro užpildui. Abi jos nepasitvirtino, juo labiau kad kai kurie gręžiniai yra befiltriai (įrengti karbonatinėse uolienose), o As kiekis vandenyje vis tiek padidėjęs. Nuo pat pradžių buvo keliami ir įvairios paskirties pesticidų įtakos versija. Kadangi jie buvo naudojami žemės ūkyje, vienaip ar kitaip (pvz., per blogai izoliuotą gręžinių užvamzdinę ertmę) galėjo tiesiogiai patekti į vandeninguosius sluoksnius. Kita vertus, Gamtos tyrimų centro mokslininkai, tyrę As ir molibdeno (Mo) kiekius tarpledynmečių organogeninėse nuogulose, aptiko nemažas As anomalijas – keliolika ir net keliasdešimt mg/kg (Zinkutė ir kt., 2015). Tarpledynmečių nuogulos įprastai yra tarpmoreninių VS dalis, todėl šią As anomalijų kilmės versiją taip pat derėjo patikrinti.

2020 m. atlikti išsamūs As kilmės tyrimai Raseinių r. esančių Šienlaukio ir Ražaitėlių vandenviečių požeminiame vandenyje.



4 pav. Arseno kiekio požeminiame vandenyje pasiskirstymas pagal sluoksniu kraigo gylį
Fig. 4. The distribution of arsenic quantity in groundwater by depth of the aquifers top



5 pav. Geležies ir arseno koreliacinis ryšys Pietvakarių Lietuvos požeminiame vandenyje
Fig. 5. The relation between iron and arsenic in groundwater of Southwest Lithuania

Išgręžta po vieną tiriamąjį grunto gręžinį ir penki (atskiriems VS) hidrogeologinių tyrimų gręžiniai (8, 9 pav.). Iškeltas vandeningųjų ir silpnai laidžių nuogulų sluoksnių kernas, iš kurio paimti mėginiai cheminei, mineralinei ir palinologinei analizei, OSL datavimui, molio mineralų tyrimams, taip pat As valentingumo formoms bei pesticidų kiekiui nustatyti. VS riboms patikslinti buvo atlikti geofiziniai tyrimai, o hidrogeologinių tyrimų gręžiniuose, nustatant hidrogeologinius VS parametrus, atlikti bandomieji išpumpavimai.

Gauti duomenys dar analizuojami, tačiau jau dabar kai ką galima apibendrinti. Pirmiausia, tenka atmesti galimą tiesioginį (t. y. vertikaliai nukreiptą) As junginių patekimą į VS iš dirvožemio ar gruntinio vandens. Nei dirvožemio, nei apylinkėse esančių šulinių vandens mėginiuose padidėjusio As kiekio nerasta, koncentracija niekur neviršijo 1 µg/l. Neaptikta nei pesticidų pėdsakų, nei organinių (metilo) As formų, kurios palankiomis anaerobinėmis sąlygomis, veikiant mikroorganizmams, susidaro įmirkusiame dirvožemyje. Taigi, jei nedidelė As junginių dalis iš dirvožemio ir patenka į VS, tai nebent mitybos zonoje. Per ilgą migracijos laiką pesticidai suyra, o dirvožemyje susikaupusios As metilo formos gali būti demetilintos. Metilintas As formas dirvožemyje mikroorganizmai dažnai redukuoja iki dimetilarsino, kuris yra lakus ir pasišalina iš dirvožemio į atmo-

ferą (Stollenwerk, 2003). Taigi, net jei dirvožemis silpnai ir užterštas As, per ilgą laiką jo kiekis gali natūraliai sumažėti.

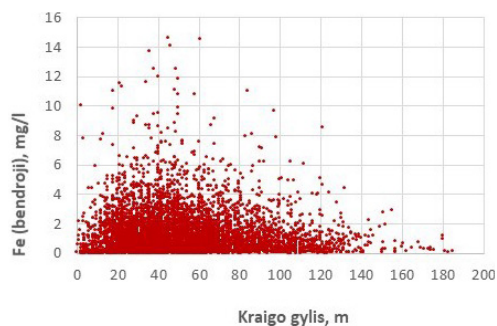
Tiriamuosiuose Šienlaukio ir Ražaitėlių vandenviečių gręžiniuose kvartero nuogulose nustatyti nedideli As kiekiai. Jie svyruoja 0,9–2,5 mg/kg ribose, o tai visiškai sutampa su bendraisiais As kiekiais Lietuvos dirvožemiuose. Būdinga ir tai, kad smėlingų nuogulų VS As yra kiek mažiau, o silpnai laidžiuose priemolio sluoksniuose – daugiau. As čia gerai koreliuoja su „litogeninės“ asociacijos cheminiais elementais: Ga, Ni, V, Li, Al, Rb, K, Sn, Fe. Gera As koreliacija ($r = 0,7–0,8$) su siera (kuri analizėje pateikta SO_3 forma) byloja, kad nemažai grunte esančio As yra sulfidų mineralų sudėtyje. Tačiau anaerobinėmis sąlygomis tik labai nedideli As kiekiai iš šių junginių gali pereiti į tirpalą. Tą patvirtina ir faktas, kad žemiau slūgsančiuose apatinės kreidos *Jiesios* svitos ir viršutinės jūros *Ažuolijos* svitos nuogulose randamas palyginti didelis As (taip pat ir SO_3) kiekis (8–14 mg/kg) ir net vizualiai aptinkami piritto kristalai niekaip nelemia As kiekio šių sluoksnių požeminiame vandenyje – čia jo mažiau nei 1 µg/l.

Šienlaukio gręžinyje aptikti du VS, kuriuose As kiekis yra anomalus: 23–42 m gylyje esantis Viršutinio Nemuno–Medininkų tarpmoreninis su aleuritingo smėlio ir priemolio tarp sluoksniais ir 63–65 m gylyje slūgsantis Medininkų–Žemaitijos tarpmoreninis VS. Ražaitėlių vandenvietėje tokių sluoksnių yra tik vienas – 24–29 m (kitur 36–42 m) gylyje esantis Viršutinio Nemuno–Medininkų tarpmoreninis VS.

Šienlaukio vandenvietėje mažiausiai klausimų kelia didelio As kiekio pirmajame VS kilmė. Čia besifiltruojančiame požeminiame vandenyje vyrauja As (III) forma ir kartu aptinkama vyraujanti Fe (II) forma. Būdinga ir tai, kad nors grunte esančio As kiekis čia nėra didelis (0,64–2 mg/kg), jame vyraujanti As forma taip pat yra trivalentė, nors kitais atvejais grunte nustatytas didesnis penkivalenčio As kiekis. Be to, šiame VS maždaug 38 m gylyje aptiktas 20 cm storio juodo sapropelito sluoksnis, kuris galbūt susiformavo

Merkinės tarpledynmečio laikotarpiu. Kitas įdomus reiškinys – žemiau slūgsančio Medininkų pilkos ir žalsvai pilkos spalvos morenos sluoksnio sudėtyje As santykinai daugiau – 2,96 mg/kg. Visi šie požymiai rodo, kad VS vyrauja anaerobinės, mažo oksidacijos-redukcijos potencialo ($E_h < 100$) sąlygos. Dar vienas įdomus šio sluoksnio požeminio vandens bruožas – ypač maža sulfato jono koncentracija – 2–5 mg/l. Beje, tokia pat stebima ir po Dzūkijos glacialinėmis nuogulomis slūgsančio VS (kuris iš esmės yra viršutinės jūros smėlio „ne in situ“ luistas) vandenyje (2,5–6 mg/l). Atsargiai galima kelti hipotezę, kad tiek giliau slūgsančiame jūros smėlio luiste, tiek ir pirmajame sluoksnyje vyko heterotrofinė (dalyvaujant organinei medžiagai) sulfatų redukcija. Gilesniame sluoksnyje susidarę sulfidai suformavo kristalus, o viršutiniame VS galimai didelė jų dalis egzistuoja tirpių sulfidų (tioarsenitų) junginiuose (pvz., AsS_3^{3-}) arba veikiant HCO_3^- iš sulfidų pereina į karbonatinių kompleksų (pvz., $As(CO)_2^{3-}$) sudėtį (Kim, 2000). Anaerobinės redukcinės terpės šiame sluoksnyje išdava – vandenyje esančių Fe hidroksidų tirpimas, juose adsorbuoto penkiavalenčio As redukcija ir perėjimas į tirpalą, taip pat As desorbicija ir išplovimas iš pusiau laidžių moreninių sluoksnių molio mineralų bei Fe oksidų / hidroksidų ir galiausiai – galimas kompleksinių junginių su humininėmis bei fulvo rūgštimis ir karbonato jonų formavimasis. Visos šios aplinkybės, matyt, ir lemia gana nemažą As koncentraciją (30–40 $\mu\text{g/l}$) šio sluoksnio požeminiame vandenyje.

Žemiau slūgsančiame Šienlaukio vandenvietės VS As kiekis mažesnis – iki 27 $\mu\text{g/l}$, o požeminiame vandenyje vyrauja oksidacinė As forma. Taigi čia sąlygos nėra kraštutinai redukcinės. Tačiau divalentės Fe čia daug – 2,2 mg/l, o trivalentės – tik 0,01 mg/l. Grunte Fe irgi nemažai – 23,6 g/kg, o sprendžiant iš „litogeninių“ elementų kiekių, nemažai yra ir molio mineralų. Vadinas, redokso potencialas šiame sluoksnyje irgi gana žemas, be to, dideliame ištirpusių Fe oksidų / hidroksidų bei molio mineralų kiekyje esama daugiau

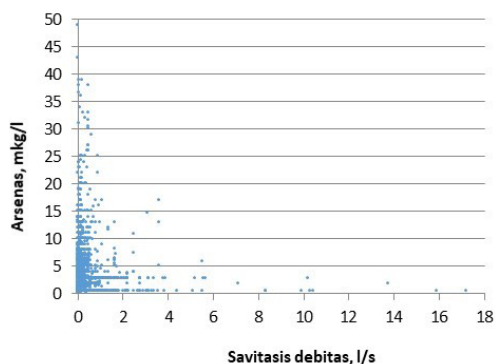


6 pav. Geležies kiekio požeminiame vandenyje pasiskirstymas pagal sluoksnio kraigo gylį

Fig. 6. The distribution of iron quantity in groundwater by depth of the aquifers top

adsorbuotų As formų, kurios, patekusios į redukcines sąlygas, pereina į tirpalą. Šiam sluoksniui būdingas ir nemažas kalcio kiekis, kurio karbonatai tam tikromis pH sąlygomis irgi sorbuoja dalį As (Sadiq, 1997).

Ražaitėlių vandenvietės viršutiniame sluoksnyje aptinkamas bendrasis požeminio vandens As kiekis – 20–22 mkg/l . Šiuo atveju anomalaus As kiekio kilmę paaiškinti sunkiau, nes bendrasis Fe kiekis nedidelis – 0,7–0,8 mg/l, artimas Lietuvos požeminio vandens Fe medianinei reikšmei. Tačiau trivalentės Fe mažai, vadinas, santykis ir vėl rodo esant anaerobines redukcines sąlygas. Be to, 26–27 m gylyje aptiktas aleuritingo smėlio tarp sluoksnis, kuriame As kiekis



7 pav. Arseno koncentracijų požeminiame vandenyje dispersijos priklausomybė nuo savitojo debito

Fig. 7. The relation between variance of arsenic concentration in groundwater and specific well yield

didesnis nei aukščiau ir žemiau slūgsančiose nuogulose – 2,45 mg/kg.

Ankstesni tyrimai rodo, kad yra trys pagrindinės padidėjusio As kiekio požeminiame vandenyje priežastys: a) redukcinis Fe hidroksidų tirpinimas, į vandenį išsiskiriant sorbuotam As; b) oksidacinis sulfidų, turinčių As, tirpinimas ir c) adsorbuoto As jono mainų reakcijos, esant padidėjusiai fosfato ar hidrokarbonato jono koncentracijai (Anderson, 1985; Kinniburgh et al., 2003). Kadangi sulfidų mineralų oksidacija dėl anoksinių sąlygų Lietuvos spūdinio požeminio vandens sluoksniuose nėra dažnas reiškinys, o fosfatų kaita būdingesnė gruntiniam vandeniui, tenka pripažinti, kad labiausiai As apykaitą turėtų lemti Fe junginių reakcijos. Ir iš tiesų, nagrinėjant As ir Fe pasiskirstymo ir tarpusavio koreliacijos ryšius, visos Lietuvos mastu ryškėja bendra tendencija: naujieji hidrocheminiai tyrimai Vilkaviškio, Marijampolės ir Lazdijų r. gręžiniuose rodo, kad maždaug 12 % As dispersijos požeminiame vandenyje paaiškina bendrosios Fe koncentracija jame (5 pav.). Bendrosios Fe kiekis čia svarbus dėl dviejų priežasčių: divalentė Fe yra redukcinių sąlygų, kurioms esant vyksta ir As redukcija bei desorbcija, rodiklis arba pati Fe (II) formuoja šias sąlygas. Fe (III) yra Fe oksidų / hidroksidų sudėtyje, kurie sudaro koloidines daleles: dalis jų koaguluoja ir nusėda, o dalis gali migruoti. Be to, bendrosios Fe kiekis iš dalies atspindi jau minėtų redukcinių sąlygomis tirpstančių Fe hidroksidų, iš kurių sorbuotas As pereina į vandens fazę, kiekį. Taigi bendrosios Fe ir As požeminiame vandenyje koreliacinis ryšys yra gerai pagrįstas tiek teoriškai, tiek šiuo atveju ir praktiškai.

Ne mažiau įdomu ir tai, kad vandenyje analogiškai As (4 pav.) pasiskirsto ir Fe koncentracija: didžiausių reikšmių gylio intervalas taip pat yra 25–55 m (6 pav.). Klausimas lieka atviras – ar tai susiję su Medininkų apledėjimo glacialinėmis nuogulomis, ar konkrečiai su tarpmoreniniais sluoksniais. Reikalingi papildomi tyrimai. Vis dėlto Šienlaukio ir Ražaitėlių vandenviečių gręžinių kvartero nuogulose Fe kiekis niekuo ypatingu neišsiskiria.

Likusią As kiekio dalį formuoja daugybė kitų priežasčių. Tarp jų galėtų būti: nevienoda vandeningųjų sluoksnių nuogulose ir vandenspariniuose dariniuose esančių geležies bei aliuminio oksidų / hidroksidų mineralų forma ir kristalizacijos laipsnis (dalelių paviršiaus plotas), molio mineralų kiekis ir sudėtis (geriausiomis sorbcinėmis savybėmis pasižymi chloritas ir galuazitas), huminių ir fulvo rūgščių (vadinasi, ir kompleksodaros galimybių) kiekis (Lin, 2000), mainų reakcijose dalyvaujančių fosfatų bei hidrokarbonatų kiekis, As kompleksodarai svarbus karbonato jono kiekis ir atitinkamai – pH reikšmė (Kim, 2000). Ne mažiau svarbus, matyt, yra ir organogeninių tarpdėlynmečių nuogulų išplitimas VS.

Kokią reikšmę formuojant As pasiskirstymą požeminiame vandenyje turi As kiekis ir procesai, vykstantys mitybos zonos dirvožemyje, – diskutuotinas klausimas. Jau minėjome, kad Lietuvos dirvožemiuose As kiekis pasiskirstęs labai nevienodai: daugiausia jo randama Šiaurės Lietuvos (Lielupės ir Nemunėlio baseinuose), taip pat Pietų ir Pietvakarių



8 pav. Tiriamojo gręžinio įrengimas Šienlaukio vandenvietėje. R. Radienės nuotr.

Lietuvos (Marijampolės, Kauno, Alytaus r.) dirvožemyje ir upių dugno nuosėdose. Būtent šių regionų vandenvietėse dažnai aptinkamas padidėjęs As kiekis, nors jo dispersija Lietuvos mastu ir nėra didelė. Visgi atsižvelgiant į tai, kad dirbamųjų žemių ir miško dirvožemių As kiekio skirtumas nėra labai reikšmingas, galima daryti išvadą, jog jo variacija didesne dalimi yra natūralus reiškinys ir vargu ar susijusi su kokia nors tarša pesticidais.

Taip pat verta atkreipti dėmesį į dar vieną aplinkybę, kurios dėl vietos stokos nėra galimybių aptarti išsamiau. Faktas yra tas, kad cheminių komponentų, nustatomų požeminiame vandenyje, koncentracijų dispersija – ir As čia nėra išimtis – priklauso nuo savitojo debito reikšmės (kuri savo ruožtu labiausiai atspindi sluoksnio pratakumą) ir nuo išpumpavimo metu kuriamo slėgio gradiento (t. y. lygio pažemėjimo). Analizuojant 2011–2020 m. hidrocheminius duomenis nustatyta, kad As koncentracija beveik niekur neviršija 10 mg/l, jeigu savitasis debitas gręžinyje $q > 2 \text{ l/s}$ (7 pav.) arba vandens lygio pažemėjimas $S > 40 \text{ m}$. Kitaip tariant, esant didesnio debito vandens filtracijai, jo hidrocheminė sudėtis labiau atspindi didelės teritorijos fonines reikšmes, o priešingu atveju – lokalias hidrogeochemines sąlygas. Tad verta patikrinti versiją, ar požeminiame vandenyje aptiktas didelis As anomalijų skaičius (jeigu tai nėra nekorektiško mėginių paėmimo ar laboratorijų analizės išdava) nesusijęs su pastaraisiais metais sumažėjusiu mažųjų vandenviečių faktiniu debitu.

Apibendrinant galima konstatuoti, kad pastaraisiais metais Lietuvos spūdiname požeminiame vandenyje aptinkamos As koncentracijų anomalijos greičiausiai nėra antropogeninės kilmės. Jas sąlygoja kelių veiksnių kombinacija: anaerobinės redukcij-



9 pav. Gręžinių hidrogeologinis išbandymas ir mėginių paėmimas. N. Šeirio nuotr.

nės sąlygos, gana didelis bendrosios Fe kiekis požeminiame vandenyje, vandeningojo ir jį apribojančių pusiau laidžių sluoksnių litologinės-mineraloginės savybės, As kompleksinių darinių formavimasis. Reikšmingas veiksnys gali būti ir organogeninės tarpledynmečių nuogulos. Svarbu ir tai, kad didžiausia tikimybė aptikti As anomalijas (kaip ir didesnes Fe koncentracijas) yra 25–55 m gylyje: dažniausiai virš Medininkų apledėjimo glacialinių nuogulų arba žemiau jų, taip pat negiliai slūgsančiuose viršutinio devono sluoksniuose. Negalima atmesti ir galimybės, kad daugėjančių As anomalijų priežastis yra vandenviečių debito mažėjimas, o urbanizuotose zonose – besikeičiančios pH ir Eh sąlygos požeminiame vandenyje (Klimas, 1999).

LITERATŪRA

- Anderson, M. A., Tejedor-Tejedor, M. I., Stanforth, R. R. Influence of aggregation on the uptake kinetics of phosphate by goethite. *Environmental Science & Technology*, 1985, vol. 19, nr. 7, p. 632–637.
- Cullen, W. R., Reimer, K. J. Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews*, 1989, vol. 89, nr. 4, p. 713–764.
- Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministro įsakymas „Dėl Lietuvos higienos normos HN 24:2003 „Geriamojo vandens saugos kokybės reikalavimai“ patvirtinimo“. 2003 m. liepos 23 d. Nr. V-455, Vilnius.

- Kadūnas, V., Budavičius, R., Gregorauskienė, 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.
- Kim, M.-J., Nriagu, J., Haack, S. Carbonate ions and arsenic dissolution by groundwater. *Environmental Science & Technology*, 2000, vol. 34, nr. 15, p. 3094–3100.
- Kinniburgh, D. G., Smedley, P. L., Davies, J., Milne, C. J., et al. Arsenic in Ground Water (Eds. A. H. Welch, K. G. Stollenwerk). The Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003, 8, p. 211–257.
- Klimas, A. Urbanizuotų teritorijų geriamasis požeminis vanduo. Lietuvos mokslas. Geomokslai (monografija). Vilnius, 1999, p. 218–234.
- Kobayashi, Y., Agusa, T. Arsenic Metabolism and Toxicity in Humans and Animals: Racial and Species Differences. In: Yamauchi H., Sun G. (Eds) *Arsenic Contamination in Asia*. Current Topics in Environmental Health and Preventive Medicine. Singapore: Springer, 2019.
- Lin, Z. R., Puls, W. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology*, 2000, vol. 39, nr. 7, p. 753–759.
- Peryea, F. J. Historical use of lead arsenate insecticides, resulting in soil contamination and implications for soil remediation. 16th World Congress of Soil Science, 20–26 August 1998, Montpellier, France. Archived from the original on 7 December 2008.
- Sadiq, M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air & Soil Pollution*, 1997, vol. 93, nr. 1–4, p. 117–136.
- Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 2002, vol. 17, nr. 5, p. 517–568.
- Stollenwerk, K. G. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption. In A. H. Welch, K. G. Stollenwerk (Eds.) *Arsenic in Ground Water*. The Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003, 3, p. 67–100.
- Woolson, E. A. Fate of arsenicals in different environmental substrate. *Environmental Health Perspectives*, 1977, vol. 19, p. 73–81.
- Zeng, Z., Zhang, Z. The formation of As element in groundwater and the controlling factor. *Shanghai Geology*, 2002, vol. 87 (3), p. 11–15.
- Zinkutė, R., Baltrūnas, V., Taraškevičius, R., Karmaza, B., Stakėnienė, R., Šeirienė, V., Kisielienė, 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.
- Крайнов, С. Р., Швец, В. М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. М.: Недра, 1987, 237 с.

Summary

ARSENIC ANOMALIES IN DRINKING GROUNDWATER OF LITHUANIA

Some cases of arsenic amount increased value of 10 in confined aquifers of Lithuania were identified during 2018–2020. Therefore the geochemical and hydrochemical research was accomplished in order to ascertain the origin of arsenic anomalies. The analysis of distribution of the arsenic amount overall Lithuania aquifers and the research in Ražaitėliai and Šienlaukis wellfields proved the anomalies to be natural ones. They are caused by combination of several factors: anaerobic low redox conditions, sufficiently high total iron content in groundwater, lithological and mineral properties of aquifers and aquicludes

(clay mineral content and composition, iron and aluminum oxide / hydroxide content and degree of crystallization) as well as possibility of sulfate reduction in buried organogenic interglacial sediments. It is also significant that the highest probability for groundwater arsenic anomalies (as well as higher iron concentrations) is at a depth of 25–55 m. It is above or below the glacial deposits of the Medininkai glaciation and some Upper Devonian deposits. Also some more reasons of the As quantities increase including the possibility of decrease of wellfields rate as well as setting wells in urban sites could be available there.