Petras Pūtys, Jurga Arustienė, Rasa Radienė,
Lietuvos geologijos tarnyba prie Aplinkos ministerijos

SPAUDOS, RADIJO IR TELEVIZIJOS RĖMIMO FONDAS

ARSENO ANOMALIJŲ LIETUVOS POŽEMINIAME VANDENYJE KILMĖS INTERPRETACIJA REMIANTIS ŠIENLAUKIO IR RAŽAITĖLIŲ VANDENVIEČIŲ TYRIMŲ REZULTATAIS

Anotacija

Pūtys P., Arustienė J., Radienė R. Arseno anomalijų Lietuvos požeminiame vandenyje kilmės interpretacija remiantis Šienlaukio ir Ražaitėlių vandenviečių tyrimų rezultatais // ISSN 1392-0006. 2022, nr. 3–4, p. 21–35.

Iki pastarojo dešimtmečio atrodė, kad dėl arseno (As) Lietuvos požeminiame vandenyje, skirtingai nei kai kuriose kitose pasaulio šalyse, rūpesčių nekyla. Tobulėjant laboratorinių tyrimų technikai ir ėmus išsamiau tyrinėti požeminį vandenį mažosiose vandenvietėse bei individualiuose gręžiniuose, pasirodė, kad neretai As gali viršyti Pasaulio sveikatos organizacijos nustatytą 10 mkg/l ribą ir siekti net 40–50 mkg/l. Nuo 2017 m. buvo iškelta, patikrinta ir atmesta ne viena As anomalijų Lietuvos požeminiame vandenyje kilmės versija. Specialių tyrimų, atliktų 2020-aisiais Raseinių r. Šienlaukio ir Ražaitėlių vandenviečių teritorijose, rezultatai, taip pat įvairių pasaulio šalių mokslininkų publikacijų analizė leidžia daryti gana vienareikšmiškas išvadas apie As anomalijų Lietuvos požeminiame vandenyje šaltinius ir susidarymo mechanizmus. Galima konstatuoti, kad Lietuvos geologinėmis sąlygomis pagrindinis As šaltinis – trivalentės geležies (Fe (III)) oksidai ir hidroksidai bei kiek mažesniu mastu – organinė medžiaga. Paaiškėjo, kad pagrindinis mechanizmas, leidžiantis As junginiams didesniais kiekiais pereiti į vandens fazę, yra redukcinis išplovimas, dalyvaujant Fe (III) ir sulfatus (SO_4^{2+}) redukuojančioms bakterijoms, kurios naudoja organinę anglį kaip elektronų donorą. Svarbu ir tai, kad ilgalaikei As migracijai požeminiame vandenyje didžiausią įtaką daro As tioanijonai-tioarsenitai ir ypač tioarsenatai, nes jie mažiau absorbuojami įvairių mineralų – tiek Fe hidroksidų, tiek sulfidų.

Abstract

Pūtys P., Arustienė J., Radienė R. Interpretation of the origin of arsenic anomalies in the groundwater of Lithuania based on the results of the Šienlaukis and Ražaitėliai wellfields investigations // ISSN 1392-0006. 2022, nr. 3–4, p. 21–35.

Unlike some worldwide countries, aqueous arsenic (As) occurring in the Lithuania aquifers has not seemed to be any issue yet. However, with the development of laboratory equipment and since small wellfields and individual wells began groundwater testing for As, it turned out and could exceed the 10 mkg/l limits set by the WHO and even reach 40–50 mkg/l. There were some versions on As anomalies origin in groundwater of Lithuania to be proposed, tested, and rejected since 2017. The results of the special research in the sites of Šienlaukis and Ražaitėliai wellfields as well as the worldwide publications allow a conclusion on the main sources and formation mechanisms of the As anomalies. It could be concluded, the main source of anomalous As are ferric oxides and hydroxides as well as organic material occasionally. Either there is no doubt the main formation mechanism is the reductive leaching of As in the presence of the bacteria using organic carbon as an electron donor. Notable, the most significant species for the stable migration of aqueous As are thioanions – thioarsenites and thioarsenates since these species can be weekly absorbed by various minerals.

Raktiniai žodžiai: *arsenas, tioarsenatai, redukcinis išplovimas, sulfatų redukcija.*

Keywords: *arsenic, thioarsenates, reductive leaching, sulfate reduction.*

Received 02 September 2022, accepted 9 October 2022

Petras Pūtys, Jurga Arustienė, Rasa Radienė. Lietuvos geologijos tarnyba prie Aplinkos ministerijos. S. Konarskio g. 35, LT-03123 Vilnius, Lietuva, el. p.: rasa.radiene@lgt.lt; jurga.arustiene@lgt.lt; petras.putys@lgt.lt

ĮVADAS

Daugelyje pasaulio valstybių – Bangladeše, Vakarų Bengalijoje Indijoje, Kinijoje, Indokinijos pusiasalio šalyse, Čilėje ir kt. – didelės As koncentracijos požeminiame vandenyje yra rimtas iššūkis (Fakhreddine et al., 2015). Lietuvoje ši problema iki šiol neatrodė aktuali, tačiau vis intensyviau tiriant mažųjų vandenviečių bei individualių gręžinių vandenį situacija pasikeitė – daug kur As koncentracija viršija Pasaulio sveikatos organizacijos nustatytą 10 mkg/l ribą (World Health Organization..., 2003). Lietuvoje išskiriama keletas zonų, kuriose anomalaus As kiekio tikimybė yra didesnė: Vilkaviškio, Marijampolės, Lazdijų, Raseinių, Kelmės r. savivaldybėse, kai kuriose Šiaurės Lietuvos vietose. Ypač daug As anomalijų aptikta Vilkaviškio r. Iš dalies šie „atradimai“ gali būti paaiškinami tobulėjančia laboratorijų technika, kita vertus, nustatyta priklausomybė nuo eksploatacinio vandens debito (Pūtys ir kt., 2021).

As anomalijų problemos nagrinėtos daugelį metų, šia tema paskelbta nemažai mokslinių straipsnių. Prieš penkiolika–dvidešimt metų As anomalijos požeminiame vandenyje buvo siejamos su keliais hidrocheminiais procesais (Smedley et al., 2002), kurių pagrindiniai: 1) oksidacinis kietųjų As ir Fe sulfidų tirpinimas esant deguonies prietakai (Polizzotto, 2006); 2) Fe (III) oksidų / hidroksidų redukcinis tirpinimas dalyvaujant organinės anglies (C_{org}) molekulėms (Nickson, 2000); 3) As jonų mainų reakcija su fosfatais ir karbonatais (Violante, 2002). Per paskutiniuosius du dešimtmečius mokslo publikacijose vis dažniau akcentuojama As ir sieros (S) junginių – tioarsenatų ir tioarsenitų, kurie formuojasi esant tam tikram sulfidų ir elementinės S (S^0) kiekiui, svarba As migracijai požeminiame vandenyje (Herath et al., 2018). Šios tiolinės As formos savo ruožtu yra disimiliacinės bakterinės sulfatų redukcijos (BSR), dalyvaujant C_{org}, išdava. Naujausiuose mokslo straipsniuose akcentuojama palaidotų organogeninių nuogulų (sapropelių ir durpių), kaip galimo As šaltinio požeminiame vandenyje, reikšmė. Šios nuogulos traktuojamos ir kaip galimas As šaltinis (Zinkutė et al., 2013), ir kaip veiksnys, skatinantis As išplovimą iš kitų nuogulų (Eberle et al., 2020; Kumar et al., 2020).

Lietuvos geologijos tarnybos (LGT) specialistų Šienlaukio ir Ražaitėlių vandenviečių teritorijose atliktų specialiųjų tyrimų tikslas – išsiaiškinti hidrocheminius procesus, formuojančius galimus As šaltinius ir anomalijas požeminiame vandenyje.

METODIKA

Šienlaukio ir Ražaitėlių vandenviečių teritorijose pagal Aplinkos apsaugos rėmimo programos (AARP) finansuojamą projektą 2020 m. išgręžti du kartografavimo gręžiniai (KG), iš kurių paimtas kernas, o iš jo – mėginiai palinologinei, optiškai stimuliuotos liuminescencijos (angl. *Opticali stimulated luminescence*, OSL), cheminei ir mineraloginei analizei, molio mineralų tyrimams bei As valentingumo formų – As (III) ir As (IV) bei pesticidų kiekiui nustatyti. Penkiuose hidrogeologinių tyrimų gręžiniuose (HTG) atskiruose vandeninguosiuose sluoksniuose (VS) atlikti požeminio vandens tyrimai. Jų ribos patikslintos natūralios gama spinduliuotės karotažu ir elektrokarotažu. Nustatant filtracinius ir talpinius VS parametrus: statinį ir dinaminį pjezometrinius lygius, pralaidumo koeficientą (km), tampriosios vandengrąžos koeficientą (m*), HTG atlikti bandomieji išpumpavimai. Nustatyti spūdinių sluoksnių ir vandenviečių apylinkėse esančių šulinių vandens hidrocheminiai parametrai: bendroji mineralizacija, kietumas, makrokomponentų jonai, Fe formos, neorganinės As – As (III) ir As (V) bei kai kurios organinės As formos, pesticidai ir jų metabolitai, permanganato indeksas, pH ir oksidacijos-redukcijos potencialas (Eh).

Kerno ir požeminio vandens mėginiai tirti įvairiose Lietuvos ir pasaulio laboratorijose: 1) geocheminiai kerno tyrimai elementinės sudėties nustatymo, naudojant rentgeno fluorescenciją, metodu – LGT laboratorijoje (naudotas XEPOS HE spektro analizės prietaisas *GmBH*, o mėginiai paruošti pagal

LST EN 15309 standartą); 2) mineraloginės kerno sudėties tyrimai rentgeno spindulių difrakcijos milteliuose (*Powder* XRD) metodu – Valstybinio mokslinių tyrimų instituto (VMTI) Fizinių ir technologijos mokslų centro (FTMC) laboratorijoje (naudotas rentgeno spindulių difraktometras *SmartLab Rigaku*, Japonija) su 9 kW galingumo besisukančiu vario (Cu) anodu, o rentgenogramos analizuotos naudojant PDXL-2 programinę įrangą (*Rigaku*) ir ICDD rentgeno difrakcinių duomenų bazę PDF-4+ (2019 m. laida)); 3) kerno molio mineralų tyrimai rentgeno spindulių difrakcijos, taikant molio mineralų atskyrimą, metodu – VMTI FTMC laboratorijoje (paruošiant taikyta *Petschick* metodika); 4) As formų nustatymas grunte 6200903/416097 (po ištraukos) metodu pagal seką anionų chromatografija–hidridų generacija–ICP-MS analizė – Analitinių laboratorijų tarnybos (angl. *Analytical laboratory services*, ALS) laboratorijoje (Švedija). Nustatyti: As (V), As (III), monometilarsonatai, dimetilarsinatai; 5) pesticidų nustatymas grunte dujų chromatografijos ir masių spektrometrijos metodu – akredituotoje tyrimų laboratorijoje UAB *Eurofins Labtarna Lietuva*; 6) vandens bendroji cheminė sudėtis, taikant kompleksą metodų, – LGT laboratorijoje; 7) As ir Fe tyrimas vandenyje taikant atominės adsorbcijos spektrometrijos metodą (naudojant grafitinę krosnį) – UAB *Vandens tyrimai*. Nustatyta: Fe, Fe (II), Fe (III); 8) išplėstinis As junginių tyrimas požeminiame vandenyje, taikant ICP-MS metodą, – *Eurofins Laboratoire Chemtox* (Prancūzija). Nustatyta: As (bendrasis), As (V), As (III), arsenobetainas, monometilarseno rūgštis (MMA), dimetilarseno rūgštis (DMA); pesticidų nustatymas vandenyje – ALS (Čekija). Ištirti chloro (Cl) organiniai, fosforo (P) organiniai ir triazininiai pesticidai bei jų svarbiausi metabolitai. Tyrimų rezultatai pateikti tyrimų ataskaitos prieduose (Pūtys ir kt., 2022).

Cheminių elementų asociacijoms (CEA) išskirti taikyta ranginė Spirmeno (Spearman) koreliacija, o koreliacinės matricos pagrindu atlikta daugiamačių skalių analizė (DMS), kurios rezultatas – cheminių elementų išsidėstymas reikšmingiausių – 1-ojo ir 2-ojo matavimų atžvilgiu (Kruskal and Wish, 1978). Asociacijos išskirtos pagal cheminių komponentų sudaromus klasterius, naudojantis ankstesne geocheminių tyrimų patirtimi (Baltakis, 1993; Kadūnas ir kt., 1999).

REZULTATAI IR DISKUSIJA

Šienlaukio ir Ražaitėlių gręžinių vandeningieji sluoksniai. Šienlaukio vandenvietės teritorijoje pagal įvairių – tiek seniau įrengtų, tiek naujųjų gręžinių pjūvius nustatyti trys VS, kurių ribos patikslintos remiantis geofizinių tyrimų duomenimis (Pūtys ir kt., 2022). VS hidrodinaminiai parametrai pateikti tyrimų ataskaitoje (Pūtys ir kt., 2022).

Pirmojo Šienlaukio gręžinio VS (ŠVS-1) (viršutinis Nemunas–Medininkai) pado ir kraigo aukštis skirtinguose gręžiniuose skiriasi: Šienlaukio KG jis 23,2–42,2 m, o HTG – maždaug 26–42 m gylyje. Seniau įrengtuose ŠVS gręžiniuose gylio intervalas toks pat – 23–42 m. Jį formuoja viršutinio ir vidurinio Nemuno VS ežerinės (l III nm_3 ir l III nm_2) nuogulos: smulkaus ir smulkučio smėlio atmainos. As geochemijai svarbus šiam VS būdingas bruožas – 38–38,5 m gylyje slūgsantis juodo tankaus sapropelio tarpsluoksnis, kuris susiformavo vidurinio Nemuno termostadialo laikotarpiu. Antrasis Šienlaukio gręžinio VS (ŠVS-2) pasižymi nedideliu storiu. KG jis slūgso 63–65 m, o senesniuose gręžiniuose – 60–66 m gylyje. Nuogulas formuoja fliuvioglacialinis Medininkų–Žemaitijos sluoksnio vidutinis ir smulkus smėlis bei molingos žvirgždo ir gargždo nuogulos. Statinis pjezometrinis šio sluoksnio lygis – 29–30 m gylyje. Trečiasis Šienlaukio gręžinio VS (ŠVS-3) – vidurinio pleistoceno Dzūkijos moreninių nuogulų sudėtyje esantis viršutinės juros Ažuolijos svitos smėlio luistas – gIIdz (J_3až – ne *in situ*). KG ir HTG nustatytas sluoksnio gylio intervalas – 147–152 m. Jis sudarytas iš smulkaus smėlio, su žvirgždo ir gargždo priemaišomis.

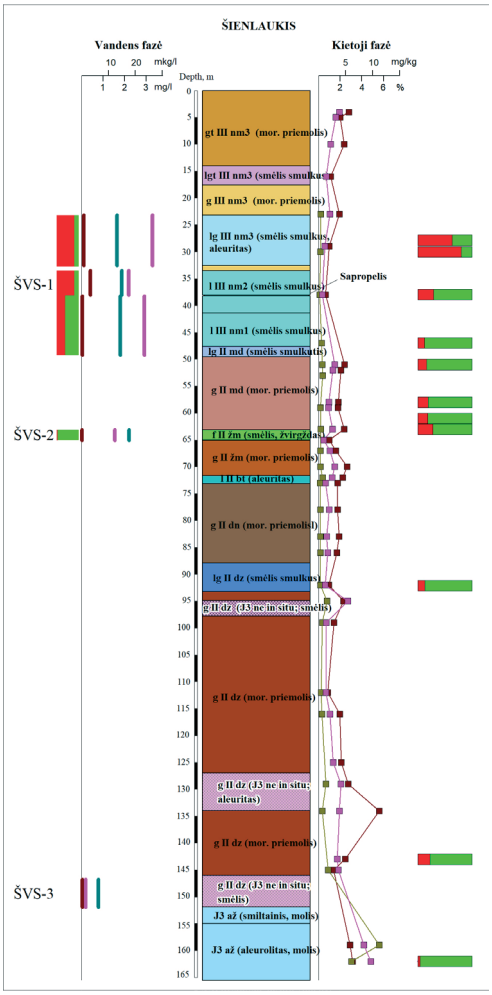
Ražaitėlių vandenvietės teritorijoje išskirti keturi VS (RVS 1–4). Pirmasis (RVS-1) KG ir

HTG fiksuotas 24–29 m intervale. Tai viršutinio Nemuno–Medininkų tarpmoreninis VS, kurio nuogulos susiformavo Merkinės tarpledynmetyje (l III mr ir a III mr). Senesniame vandens gavybos gręžinyje – 36–42 m gylyje yra anksčiau eksploatuotas sluoksnis, o šiame intervale naujuosiuose gręžiniuose stebimas tik vėlyvojo Nemuno ir Medininkų apledėjimų morenų kontaktas, t. y. tarpledynmečio nuogulų nėra. Panašus statinis pjezometrinis lygis (3–5 m gylyje) ir beveik identiška hidrocheminė sudėtis (taip pat ir As kiekis) leidžia manyti, kad šie du intervalai – tas pats VS arba tarp jų yra glaudus hidraulinis ryšys. Antrasis Ražaitėlių vandenvietės VS (RVS-2) slūgso 53–61 m gylyje. Tai vidurinio pleistoceno Žemaitijos apledėjimo fliuvioglacialinių nuogulų sluoksnis (f II žm). Jį formuoja silpnai molingas ir žvirgždingas smėlis bei žvirgždo ir gargždo nuogulos. Statinis pjezometrinis lygis RVS-2 aptinkamas 30 m gylyje. Trečiasis Ražaitėlių vandenvietės VS (RVS-3) aptiktas apatinės kreidos Jiesios svitos sluoksniuose (K_1js). Jo gylio intervalas 95–104 m, jį formuoja smulkus ir aleuritingas smėlis. HTG statinis pjezometrinis lygis nusistovi 47 m gylyje. Ketvirtasis Ražaitėlių vandenvietės VS (RVS-4) apima viršutinės juros Ąžuolijos svitos nuogulas (J_3až). Suformuotas vietomis aleuritingo smiltainio jis aptinkamas 112–117 m gylyje, o pjezometrinis lygis nusistovi 46 m gylyje.

Tiek Šienlaukio, tiek Ražaitėlių vandenvietės teritorijose VS būdingas žemyn nukreiptas pjezometrinio lygio mažėjimas, o tai būdinga (ypač kvartero VS) požeminio vandens mitybos ir tranzito zonoms.

Cheminių elementų pasiskirstymas ir tarpusavio koreliacija geologinių sluoksnių grunte. Šienlaukio ir Ražaitėlių gręžinių grunte cheminių elementų kiekių pasiskirstymas labai priklauso nuo nuogulų granuliometrinės sudėties: molingose ir aleuritingose nuogulose daugelio cheminių elementų kiekiai didesni, smėlingose – mažesni. Šiuo atžvilgiu As nėra išimtis.

Arsenas (As). Šienlaukio tiriamajame gręžinyje kvartero sistemos smėlingose nuogulose As kiekis svyruoja nuo 0,64 iki



1 pav. As, Fe ir SO_3 pasiskirstymas Šienlaukio vandenvietės gręžiniuose (pagal Pūtys ir kiti, 2021)
Fig. 1. The distribution of As, Fe, and SO_3 in the layers of the Šienlaukis wellfield site (according to Pūtys and others, 2021)

1,3 mg/kg (1 pav.), o moreninių nuogulų, aleurito sluoksniuose padidėja iki 1,27–3,85 mg/kg. Šie rezultatai gana gerai palyginami su panašios granuliometrinės sudėties Lietuvos dirvožemyje nustatytais As kiekiais (Kadūnas ir kt., 1999). J_3až svitos nuogulose As kiekis didesnis: įvairios litogenetinės sudėties nuogulose aptikta 3,66–9,67 mg/kg, o didžiausias kiekis – 9,67 mg/kg nustatytas 162 m gylyje esančiame molingame aleurolite. Beje, didesni As kiekiai randami ir tose

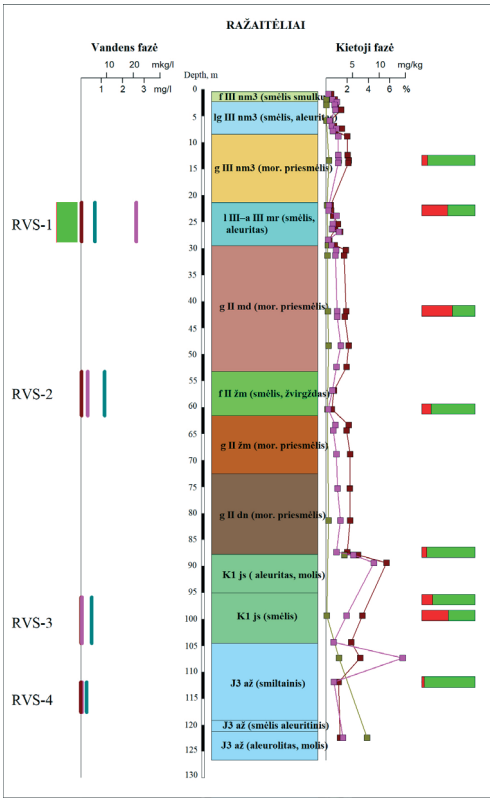
J_3až smėlio ir aleurito nuogulose, kurios slūgso Dzūkijos apledėjimo sluoksniuose ne *in situ*. Jose aptinkama nemažai organogeninių sluoksnių, taip pat – žėručio ir pirito kristalų intarpų. Atskirai nustatyto As_2O_3 formos As kiekio rezultatai panašūs: kvartero nuogulose jo kiekis neviršija 0,001–0,002 %, o J_3až sluoksniuose – iki 0,006 %.

Ražaitėlių gręžinio kvartero smėlingose nuogulose As kiekis svyruoja nuo 0,38 iki 1,96 mg/kg, o molingose – nuo 1,72 iki 2,77 mg/kg (2 pav.). K_1js nuogulose As yra iki 3,85 mg/kg, o J_3až smiltainyje siekia net 14,42 mg/l. Čia vizualiai nustatyti pirito ir žėručio kristalai bei organogeninis detritas. Pastebima panaši As_2O_3 kiekio tendencija – kvartero ir kreidos sistemoje dažniausiai jo iki 0,001 %, o juros nuogulose pasitaiko ir iki 0,005 %.

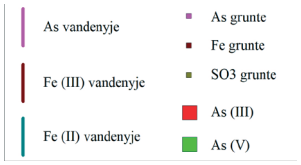
Nustatyta, kad vyrauja As (V) forma, nors yra dvi išimtys (1–3 pav.). Viena jų – ŠVS-1 esančiame smėlio sluoksnyje (28 ir 30 m gylyje), kur As (III) sudaro iki 81 %. Būdinga tai, kad As (III) čia vyrauja ir požeminiame vandenyje. Kita išimtis aptikta Ražaitėlių gręžinyje 41,2 m gylyje esančiame priemolyje (g II md), kur As (III) sudaro 58 %. Viename iš seniau įrengtų Ražaitėlių vandenvietės gręžinių virš panašiame gylyje slūgsančio pusiau laidaus sluoksnio – VS, kuriame aptiktas didelis (27 mkg/l) As kiekis. As (III) vyravimas šiuose sluoksniuose rodo čia esant intensyviai redukcinę aplinką, o tai patvirtina čia rastas didelis organikos kiekis ir 41 m gylyje aptikta tamsiai pilka moreninių nuogulų spalva. Likusiuose abiejų vandenviečių VS As (III) dažniausiai neviršija 30 % (Šienlaukyje) ir 20 % (Ražaitėliuose).

Geležis (Fe). Fe pasiskirstymas Šienlaukio ir Ražaitėlių gręžinių sluoksniuose analogiškas As pasiskirstymui. Šienlaukio gręžinyje (1 pav.) smėlingose ir žvirgždingose nuogulose Fe kiekis nedidelis – 0,6–1,0 %, o priemolio ir aleurito nuogulose padidėja iki 1,0–2,7 %. Viršutinės juros nuogulose Fe yra daugiau – nuo 1,3 iki 5,6 %. Ražaitėlių vandenvietės smėlio nuogulose Fe – 0,29–1,1 %, kitose kvartero nuogulose – 0,44–2,3 %, apatinės kreidos nuogulose – 2,0–5,7 %, o viršutinės juros – 1,2–3,2 % (2 pav.). Analogiškai svyruoja ir Fe kiekis grunte. Fe_2O_3 forma nustatyta: Šienlaukyje – nuo 0,92 % (vandeningose smėlio nuogulose) iki 10,3 % (juros nuogulose), o Ražaitėliuose atitinkamai nuo 0,55 % (smėlio nuogulose) iki 5,55 % (kreidos sistemos nuogulose).

Siera (SO_3 forma). Šienlaukio gręžinio smėlingose nuogulose SO_3 nedaug – 0,1–0,25 %, o moreninėse ir kitose molingose-aleuritingose nuogulose – 0,16–0,68 %. Viršutinės



2 pav. As, Fe ir SO_3 pasiskirstymas Ražaitėlių vandenvietės gręžinių sluoksniuose (pagal Pūtys ir kiti, 2021)
Fig. 2. The distribution of As, Fe, and SO3 in the layers of the Ražaitėliai wellfield site (according to Pūtys and others, 2021)



3 pav. Sutartiniai ženklai 1 ir 2 pav. Sud. P. Pūtys
Fig 3. The legend for Fig. 1 and 2

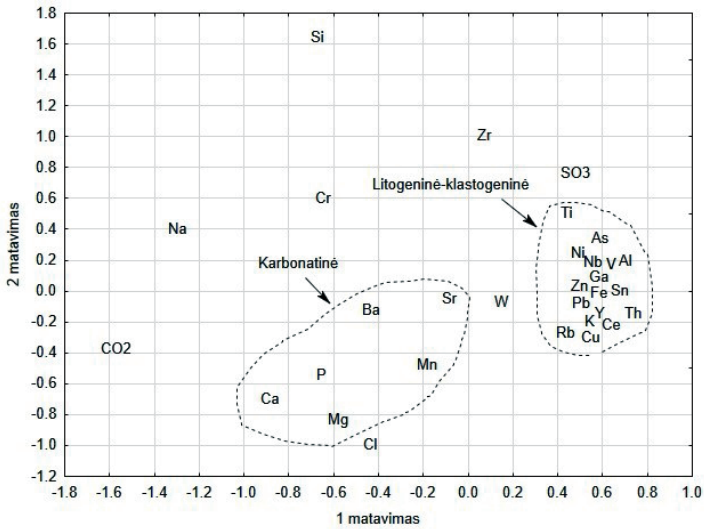
juros sluoksniuose SO_3 aptikta kur kas daugiau – 0,75–5,6 %. Ražaitėlių KG smėlingose nuogulose SO_3 taip pat nedaug – 0,02–0,16 %, o moreninėse ir kitose kvartero nuogulose – 0,01–0,27 %, apatinės kreidos nuogulose – 0,05–1,7 %, viršutinės juros sluoksniuose – net 1,2–3,8 % (1, 2 pav.).

Kiti cheminiai elementai nėra tiesiogiai susiję su As kiekio dispersija grunte ar požeminiame vandenyje, todėl jų pasiskirstymas čia nepateikiamas.

Molio mineralų pasiskirstymas. Šienlaukio KG kvartero sistemos moreninių nuogulų ir viršutinės juros sistemos molio frakcijoje nustatyti kvarco, kalcito, dolomito, muskovito, kaolinito, erionito (ceolitų grupės mineralas), ilito, albito ir ortoklazo mineralai. Vyrauja kvarcas, muskovitas ir kaolinitas. Mėginyje, paimtame 51 m gylyje iš moreninio priemolio sluoksnio, aptikta tobermorito mineralo, o 162 m gylyje molingo aleurolito sluoksnyje – 0,1 % pirito (Pūtys ir kt., 2022). Ražaitėlių KG kvartero sistemos moreninių nuogulų ir viršutinės juros molio frakcijoje nustatyti kvarco, kalcito, dolomito, muskovito, kaolinito, kai kuriais atvejais – erionito mineralai. Vyrauja kvarcas, kalcitas ir kaolinitas. Molio mineralų tyrimai rodo, kad sulfidų šioje frakcijoje beveik nėra. Vadinasi, jie kaupiasi stambesnėse – aleuritinėse frakcijose.

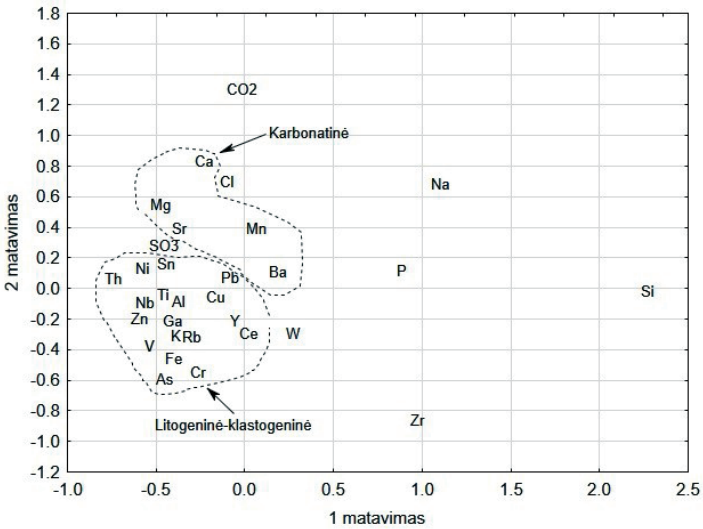
Cheminių elementų asociacijos. Šienlaukio tiriamojo gręžinio grunte išskirtos dvi stambesnės CEA (4 pav.). Pirmoji – litogeninė-klastogeninė, kurią formuoja: nikelis (Ni), aliuminis (Al), galis (Ga), cinkas (Zn), Fe, alavas (Sn), švinas (Pb), itris (Y), ceris (Ce), toris (Th), vanadis (V), Ni, rubidis (Rb), kalis (K) ir As. Artimu ryšiu su ja susijusi SO_3. Asociacijoje sujungti elementai būdingi smulkia-aleuritinei ir molio frakcijai. Veiksnys, darantis įtaką asociacijos formavimui, – kvarco kiekio kaita. Kadangi pastarasis pasižymi žymia dispersija, priešingais koreliacijos ryšiais su juo susijusios mineralų frakcijos ir atitinkamai litogeninė bei klastogeninė asociacijos „susilieja“ į vieną. Tą patvirtina kvarcą formuojančio silicio (Si) padėtis DMS grafike – jis gerokai nutolęs nuo visų kitų cheminių komponentų. Dalis pastarosios asociacijos elementų susiję su adsorbcija koloidų paviršiuje. Dažnai elementai patys formuoja koloidines daleles: Fe ir Al hidroksidus arba yra aliumosilikatų sudėtyje. SO_3 daugeliu atvejų taip pat susijusi ir su As, ir su Fe kaip sulfidų komponentas. Gera As koreliacija su Fe paaiškinama ir tuo, kad As yra gerai absorbuojamas tiek Fe oksidų / hidroksidų, tiek Fe sulfidų (makinavito, pirito, arsenopirito).

Antroji CEA susijusi menkiau išreikštais ryšiais ir apima Ca, Mg, P, barį (Ba), stroncį



4 pav. Cheminių komponentų išsidėstymas daugiamačių skalių 1-ojo ir 2-ojo matavimo projekcijoje Šienlaukis-1 gręžinio grunto mėginiuose. Sud. P. Pūtys

Fig. 4. The location of the chemical components of the Šienlaukis layers on the scales of the Multidimensional scaling graph



5 pav. Cheminių komponentų išsidėstymas daugiamačių skalių 1-ojo ir 2-ojo matavimo projekcijoje Ražaitėliai-1 gręžinio grunto mėginiuose. Sud. P. Pūtys

Fig. 5. The location of the chemical components of the Ražaitėliai layers on the scales of the Multidimensional scaling graph

(Sr), P ir manganą (Mn). Daugiausia tai karbonatams būdingi elementai. Su ja silpnais ryšiais susijusi anglis (nustatyta CO_2 forma), kurios bendrąjį kiekį cheminėje analizėje formuoja daugiausia karbonatinės ir mažesne dalimi – organinės kilmės anglis. Kiti cheminiai elementai: Si, chromas (Cr), natris (Na) ir volframas (W) asociacijų neformuoja, o jų pasiskirstymo dėsningumą lemia tik jiems būdingi veiksniai.

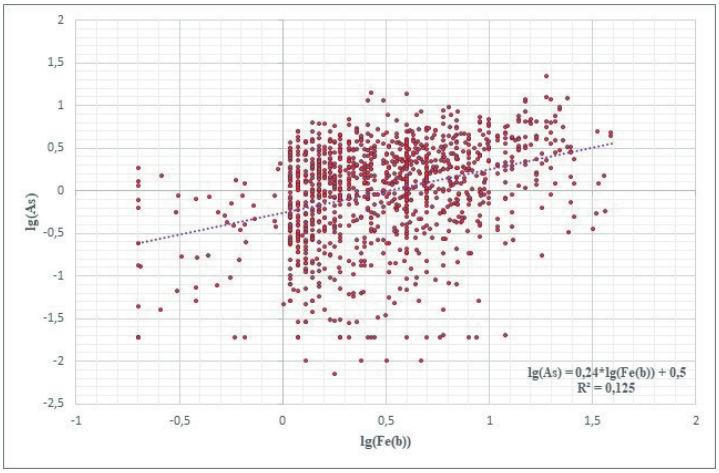
Ražaitėlių tiriamajame gręžinyje didesnei daliai elementų būdingi panašūs dėsningumai (5 pav.), tik koreliaciniai ryšiai asociacijoje čia ne tokie glaudūs. Kaip ir Šienlaukio gręžinyje, čia akivaizdus ryšys tarp As ir Fe, tačiau mažiau glaudus su SO_3. Vadinasi, šiame gręžinyje tam tikra As kiekio dalis taip pat sietina su sulfidais, nors, lyginant su Šienlaukio gręžinio sluoksniais, didesnė jo dalis absorbuota Fe oksidų / hidroksidų bei molio mineralų. Ražaitėlių gręžinio nuogulose taip pat galima išskirti karbonatinę asociaciją, kurioje yra Ca, Cl, Mn, Ba, Mg, Sr. Artimesni šios frakcijos ryšiai ir su CO_2 – matyt, C_{org} įtaka čia mažesnė.

Hidrocheminė požeminio vandens sudėtis Šienlaukio ir Ražaitėlių gręžinių vandeninguosiuose sluoksniuose. Tiek Šienlaukio, tiek Ražaitėlių vandenviečių tirtuose VS vanduo gėlas hidrokarbonatinis Ca I tipo ($HCO_3^- > Ca^{2+} + Mg^{2+}$) (Pūtys ir kt., 2022). Bendroji mineralizacija (ištirpusių medžiagų suma) svyruoja – nuo 590 iki 670 mg/l Šienlaukio VS ir nuo 330 iki 715 mg/l – Ražaitėlių VS.

Sulfato jonai. Šienlaukio vandenvietėje SO_4^{2+} jonai pasiskirstę gana netolygiai: ŠVS-1 koncentracija svyruoja nuo 2 iki 10 mg/l, ŠVS-2 – kyla iki 8–13 mg/l, o ŠVS-3 – vėl nedidelė – 3,6–6,3 mg/l. Ražaitėliuose stebimas gana tolygus SO_4^{2+} kiekio didėjimas link gilesniųjų sluoksnių: nuo 13–15 mg/l RVS-1 iki 67–72,5 RVS-4 sluoksnyje.

Amonio, nitrito ir nitrato jonai. Amonio $(NH_4)^+$ jonų koncentracija abiejose vandenvietėse kinta nuo 0,3 iki 0,7 mg/l. Išsiskiria RVS-2 sluoksnis, kuriame $(NH_4)^+$ kiekis svyruoja apie 1 mg/l. Matyt, Šienlaukio vandenvietėje tokio išskirtinio sluoksnio nėra. Nitrito ($NaNO_2$) visuose vandeninguosiuose sluoksniuose nedaug – jis niekur neviršija 0,02 mg/l. Nitrato (NO_3) jonų kiekis mažesnis už foninį, jų kiek daugiau Šienlaukio vandenvietės VS. Išsiskiria ŠVS-2, kur NO_3 aptikta 0,64 mg/l. Ražaitėlių vandenvietės VS NO_3 niekur neviršija 0,24 mg/l.

Bendroji, trivalentė ir dvivalentė geležis (1–3 pav.). Bendrosios Fe (Fe (b)) didesnė koncentracija būdingesnė kvartero VS, kuriuose ji dažnai viršija 1 mg/l. Didesni Fe jonų kiekiai aptinkami Šienlaukio vandenvietėje:



6 pav. Ryšys tarp bendrosios Fe ir As kiekių Lietuvos požeminiame vandenyje koncentracijų (reikšmės logaritmuotos). Sud. P. Pūtys
Fig. 6. The relation between total iron and arsenic quantities in Lithuanian groundwater (logarithmic values)

ŠVS-1 – 1,2–1,9 mg/l, ŠVS-2 – 2,1–2,2 mg/l ir ŠVS-3 – 0,78 mg/l. Ražaitėlių VS: RVS-1 – 0,67–0,79 mg/l, RVS-2 – 1,09–1,17 mg/l, RVS-3 – 0,53 mg/l ir RVS-4 – 0,28 mg/l. Taigi, galima sakyti, kad daugiau Fe esama Medininkų–Žemaitijos VS, o mažiausiai – viršutinės juros VS (ypač smiltainiuose). Tenka pastebėti, kad Fe pasiskirstymas VS kietojoje fazėje greičiau priešingas: Medininkų–Žemaitijos VS Fe kaip tik mažiau, o viršutinės juros smiltainyje – daugiau. Fe (III) kiekis visuose VS yra labai nedidelis ir sudaro tik pėdsakus – nuo reikšmių, mažesnių už prietaisų jautrumo ribą (<0,005 mg/l), iki 0,1 mg/l ŠVS-1 viršutiniame sluoksnyje. Tai rodo visų tirtų sluoksnių intensyviai redukcines sąlygas. Didžiausios Fe (II) koncentracijos aptinkamos ŠVS-1 ir ŠVS-2 – 2,1–2,2 mg/l ir RVS-2 – 1,04–1,13 mg/l.

Permanganato indeksas arba cheminis deguonies suvartojimas (ChDS). Jis abiejose vandenvietėse svyruoja nuo 2,9 iki 4,8 mg O/l. Nors higienos normos (HN) 24:2003 nustatytos ribos – 5 mg O/l šie kiekiai ir neviršija, tačiau kai kuriais atvejais priartėja prie jos, o tai rodo, kad VS organinės medžiagos yra nemažai. Pažymėtina, kad šis rodiklis įvairiuose mėginiuose, paimtuose iš to paties VS, kartais skiriasi net 1,5 karto.

pH rodiklis. Jis tiek Šienlaukio, tiek ir Ražaitėlių vandenviečių VS santykinai pastovus: jo reikšmės svyruoja nuo 7,3 iki 7,6, t. y. vanduo čia silpnai šarminis. Kiek didesnė pH reikšmė stebima tik J_3až sluoksnio vandens mėginiuose – 7,45–7,6.

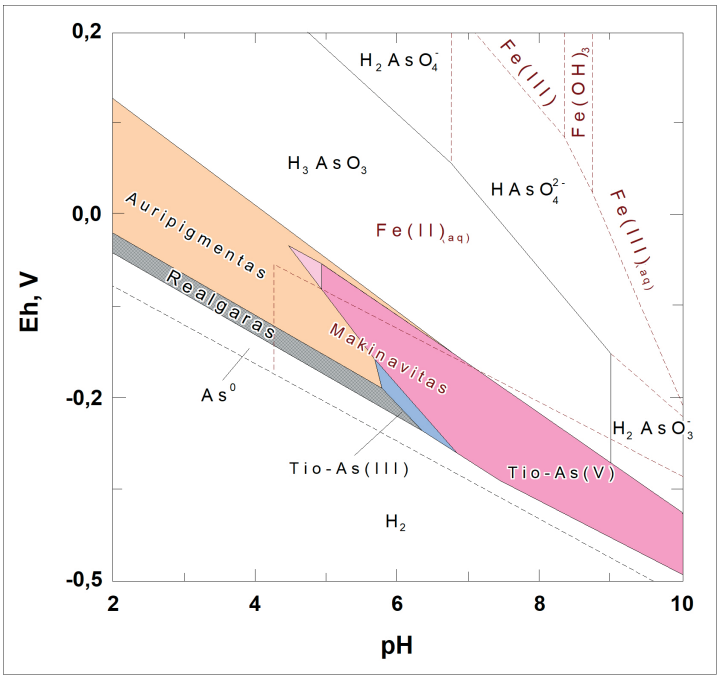
As ir jo formos. As pasiskirstymas VS labai netolygus (1, 2 pav.). ŠVS-1, ypač apatiniame tarpsluoksnyje (42–54 m gylyje), aptinkami didžiausi As kiekiai – nuo 26 iki 40 mkg/l. ŠVS-2 As apie 27 mkg/l, o ŠVS-3 – neviršija 0,5 mkg/l. Ražaitėlių vandenvietėje didelis As kiekis stebimas tik RVS-1 sluoksnyje – 24–27 mkg/l, o RVS-2 padidėjimas nėra žymus – tik 2,8–3,6 mkg/l. Likusiuose Ražaitėlių kreidos ir juros VS As kiekis neviršija 0,5 mkg/l. Chlorido (Cl^-), hidrokarbonato, Na, K, Mn ir Ca joną koncentracijos ir pasiskirstymas mažai susiję su nagrinėjama tema (Pūtys ir kt., 2022).

Šienlaukio ir Ražaitėlių VS buvo tirtos ir organinės As formos: arsenobetainas, monometilarsenatas ir dimetilarsenatas. Nė viename požeminio vandens mėginyje organinių As formų nebuvo nustatyta. Taip pat nė viename iš tirtųjų mėginių nerasta pesticidų arba jų metabolitų, kurie galėtų rodyti, kad As šaltinis požeminiame vandenyje galėtų būti žemės paviršiaus tarša.

Šuliniai (gruntinis vanduo). Šienlaukio ir Ražaitėlių vandenviečių apylinkių ištirtų šulinių vandenyje bendras As kiekis niekur neviršija 1 mkg/l. Šienlaukio apylinkių šuliniuose Nr. 4, 5 ir 6 nustatyta vyraujanti As (V) valentingumo forma (Pūtys ir kt., 2022).

Anomalių arseno koncentracijų Šienlaukio ir Ražaitėlių vandenviečių požeminiame vandenyje priežastys. Šienlaukio ir Ražaitėlių vandenviečių tyrimų rezultatai leidžia daryti išvadą, kad tiesiogiai iš dirvožemio ar gruntinio vandens As junginiai į VS nepatenka ir nėra As anomalijų priežastis. Nei dirvožemio grunto, nei apylinkėse esančių šulinių vandens mėginiuose padidėjusio As kiekio nerasta. Neaptikta ir pesticidų pėdsakų, nėra organinių (metilo) As formų, kurios palankiomis anaerobinėmis sąlygomis susidaro įmirkusiame ar užterštame dirvožemyje (Woolson, 1977; Stollenwerk, 2003). Net jeigu As junginiai patenka į VS mitybos zoną, per ilgą migracijos laiką pesticidai suyra, o dirvožemyje susikaupusios As metilo formos yra demetilinamos, redukuojamos iki dimetilarsino, kuris pasišalina iš dirvožemio į atmosferą (Stollenwerk, 2003). Taip pat anomalaus As priežastis nėra pertaka iš pokvartero VS. Juros ir kreidos sistemų VS pasižymi mažomis As koncentracijomis, be to, dėl žymaus pjezometrinio slėgio mažėjimo gilesniųjų sluoksnių kryptimi požeminis vanduo iš gilesniųjų sluoksnių (net ir eksploatuojant gręžinius) negali patekti į aukštesnius.

ŠVS-1 aptinkamo anomalaus As kiekio kilmė kelia mažiausiai klausimų. Požeminiame vandenyje vyrauja As (III) formos ir aptikta pakankamai daug Fe (II) (1 pav.). Būdinga ir tai, kad nors grunte esančio As kiekis čia nėra didelis, jame vyrauja As (III), nors kitais atvejais grunte nustatytas didesnis procentinis As (V) kiekis. Be to, ŠVS-1 maždaug 38 m gylyje aptiktas 20 cm storio juodo sapropelio sluoksnis (Pūtys ir kt., 2022). Kitas įdomus reiškinys – žemiau VS slūgsančiam Medininkų morenos sluoksniui būdinga pilka ir žalsvai pilka spalva, o jo sudėtyje As yra santykinai daugiau – 2,96 mg/kg. Visi šie požymiai rodo, kad VS vyrauja anoksinės, mažo oksidacijos-redukcijos potencialo (Eh < 100) sąlygos. Dar vienas įdomus šio sluoksnio požeminio vandens bruožas – ypač maža SO_4^{2+} jonų koncentracija – 2–5 mg/l. Beje, tokia pat maža SO_4^{2+} koncentracija stebima ir po Dzūkijos morena slūgsančio ŠVS-3, kuris yra viršutinės juros smėlio nuogulų luistas, slūgsantis ne *in situ,* požeminiame vandenyje (2,5–6 mg/l). Nedidelė SO_4^{2+} koncentracija gali reikšti du scenarijus: 1) į anomaliąją zoną pritekančiame vandenyje SO_4^{2+} jonų pakankamai, tačiau dėl vykstančios



7 pav. As ir Fe formų stabilumo zonos Eh-pH diagramoje (adaptuota pagal Kumar et al., 2016)
Fig. 7. The stability zones of As and Fe species on the Eh-pH diagram (adapted from Kumar et al., 2016)

heterotrofinės bakterinės SO_4^{2+} redukcijos jo kiekis sumažėja; 2) pritekančiame vandenyje SO_4^{2+} mažai, tada, dalyvaujant C_{org}, greičiausiai vyksta tiesioginis redukcinis Fe junginių tirpinimas, o kartu ir As (III) formų išplovimas. Galima kelti hipotezę, kad tiek ŠVS-3, tiek ŠVS-1 vyko ir vyksta heterotrofinė SO_4^{2+} redukcija ir sulfidų jonų (HS^-) susidarymas, tačiau ŠVS-3 susidarę sulfidai per ilgą laiką suformavo kietųjų sulfidų mineralus, o viršutiniame ŠVS-1 didelė jų dalis galimai egzistuoja vandens fazėje tirpių hidrosulfidų bei polisulfidų pavidalu. As reakcijos su vandenyje esančiais sulfidais rezultatas gali būti As (V) formų – tioarsenatų formavimasis (Bostick et al., 2005; Burton et al., 2013), kurį aprašo toliau pateiktos 2–9 lygtys. Čia vyraujanti As (III) forma rodo, kad didesnę dalį suminio As sudaro arsenitai (H_3AsO_3), kurių formavimosi priežastis – tiesioginis mikrobinis Fe hidroksidų tirpinimas pagal 1 lygtį ir / arba mobilizacija iš sulfhidrilinių grupių, susietų su organine medžiaga (Eberle et al., 2020). Bet kurio scenarijaus atveju anoksinės-redukcinės terpės šiame sluoksnyje išdava – Fe (III) junginių tirpimas anoksinėje redukcinėje terpėje, juose absorbuoto As (V) perėjimas į tirpalą bei jo redukcija, taip pat As desorbcija iš pusiau laidžių moreninių sluoksnių molio mineralų bei Fe (III) oksidų / hidroksidų. Toliau gali vykti gerai vandenyje migruojančių tioarsenatų ir tioarsenitų formavimasis, dalyvaujant redukcinėms sieros formoms. Visi šie procesai galiausiai ir lemia gana didelę As koncentraciją (30–40 mkg/l) šio sluoksnio požeminiame vandenyje.

Minėtame organogeniniame sluoksnyje ŠVS-1 As kiekis nedidelis (1 pav.), todėl pagrindinis As šaltinis šiame VS yra Fe (III) oksidai / hidroksidai ir molio mineralai. Organogeninis sluoksnis šiuo atveju yra daugiau veiksnys, sąlygojantis As redukcinį išplovimą iš kietosios fazės.

ŠVS-2 As kiekis mažesnis – iki 27 mkg/l, o požeminiame vandenyje bei grunte vyrauja oksidacinė As forma, taigi čia sąlygos nėra kraštutinai redukcinės. Tačiau Fe (II) čia daug – 2,2 mg/l, o Fe (III) – tik 0,01 mg/l. Grunte Fe irgi nemažai – 23,6 g/kg, o sprendžiant pagal litogeninių elementų kiekį nemažai yra ir molio mineralų (Pūtys ir kt., 2022). Tai, kad vyraujanti As forma yra oksidacinė, o Fe – redukcinė, nėra prieštaravimas: tą gerai paaiškina As (V) sieros formų – tioarsenatų susidarymo reakcija dalyvaujant nulinio valentingumo sierai (S_0), kuri yra vandenyje esančių sulfidų reakcijos su Fe (III) hidroksidais rezultatas (ThomasArrigo et al., 2016; Herath et al., 2018).

Ražaitėlių vandenvietės RVS-1 aptinkamas bendras As kiekis požeminiame vandenyje – 20–22 mkg/l (2 pav.). Šiuo atveju Fe (b) kiekis vandenyje yra mažesnis – 0,7–0,8 mg/l, t. y. artimas Lietuvos požeminio vandens Fe medianinei reikšmei. Tačiau Fe (III) / Fe (II) santykis vėlgi rodo esant redukcines sąlygas. Svarbus ir tas faktas, kad šis sluoksnis susiformavo Merkinės tarpledynmečio laikotarpiu, todėl yra didelė tikimybė, jog netoli gręžinio yra organine medžiaga papildytas sluoksnis, darantis įtaką žemam redokso potencialui.

Apibendrinant galima sakyti, kad Šienlaukio ir Ražaitėlių požeminiame vandenyje As apykaitą ir anomalias vertes formuoja įvairių S, Fe ir organinių junginių kiekiai, sudėtinga šių cheminių komponentų tarpusavio sąveika, oksidacijos-redukcijos reakcijos ir pH rodiklio kaita. Nors tiesioginių įrodymų, kad esant As anomalijoms Lietuvos požeminiame vandenyje visais atvejais vyksta sulfidų susidarymas nėra (tyrimų metu detaliai As formos nenustatytos), šį reiškinį parodo keli netiesioginiai požymiai: 1) ŠVS-1 KG esantis maždaug 20 cm storio palaidotas organogeninis (sapropelio) sluoksnis; 2) mažas SO_4^{2+} (ir galimai didelis sulfidų kiekis) ŠVS-1; 3) daugelyje Šienlaukio ir Ražaitėlių gręžinių ištirtų VS (tiek vandens, tiek nuogulų) vyrauja As (V) forma, nepaisant redukcinių sąlygų; 4) pH reikšmės (7,0–8,0) palankios As desorbcijai ir monotioarasenato (MTA) susidarymui ir mažiau palankios kietųjų, As turinčių sulfidų, formavimuisi; 5) palyginti

negausūs bendrieji SO_3, Fe ir As kiekiai kvartero nuogulų kietojoje fazėje, o tai reiškia, kad nevyksta esminis kietosios Fe ir As sulfidų (makinavito, pirito, arsenopirito, auripigmento ir realgaro) susidarymas.

Arseno anomalijų Lietuvos požeminiame vandenyje susidarymo prielaidos ir mechanizmai. Lokalus As anomalijų paplitimas rodo, kad jų srityse egzistuoja specifinės hidrogeocheminės sąlygos, leidžiančios vandenyje kauptis didesniems As kiekiams. Remiantis tyrimų rezultatais ir mokslinių publikacijų analize, galima daryti išvadą, kad tokias sąlygas Lietuvoje formuoja tarpmoreniniuose sluoksniuose palaidotos organogeninės nuogulos (žemapelkių durpės ir pelkių bei ežerų sapropelis) ir šių nuogulų aplinkoje esantys Fe (III) hidroksidai bei molio mineralai (Pierce, 1982; Singh, 1988). Pažymėtina, kad organogeninės nuogulos savaime gali būti gera As junginių kaupyklė (Zinkutė et al., 2013; Eberle et al., 2020). Tačiau svarbiausia, kad jos kuria griežtai redukcines sąlygas, veikiančias As anomalijų susidarymą. Esant dideliam organinės anglies kiekiui, veikiant Fe redukuojančioms bakterijoms, vyksta Fe (III) oksidų / hidroksidų redukcinis tirpinimas (Stumm, Morgan, 1996). Tokiu atveju Fe (III) redukuojama į Fe (II): $CH_2O + 4FeOOH + 8H^+ \rightarrow CO_2 + 7H_2O + 4Fe^{2+}$ **(1)**. Tirpstant Fe (III) hidroksidams, didelė dalis jame susikaupusio As formų pereina į vandens fazę, o arsenato jonai virsta H_3AsO_3 (Smedley, 2002; Kinniburgh, 2003; Appelo, 2006).

Kitas Fe (III) oksidų / hidroksidų redukcinio tirpinimo variantas galimas tada, kai dėl bakterijų (SRB) veiklos vyksta heterotrofinė disimiliacinė SO_4^{2+} redukcija (Herath et al., 2018) ir susidaro vandenyje tirpios sulfidų formos: $SO_4^{2-} + 2C_3H_5O_3^- \rightarrow H_2S + 2HCO_3^- + 2C_2H_3O_2^-$ **(2)** arba $2SO_4^{2-} + 5C_{org} + H_2O \rightarrow 2H_2S + 5CO_2$ **(3)**. Susidarę sulfidai reaguoja tiek su juos produkuojančiame organogeniniame sluoksnyje esančia organine medžiaga, sudarydami sulfhidrilines grupes (Eberle et al., 2020), tiek su nuogulose esančiais Fe (III) oksidais / hidroksidais. Dėl to susidaro Fe (II) jonai ir S^0 (ThomasArrigo et al., 2016): $2Fe(OH)_3 + HS^- + 5H^+ \leftrightarrow 2Fe^{2+} + S^0 + 6H_2O$ **(4)** arba $2FeOOH + HS^- + 5H^+ \leftrightarrow 2Fe^{2+} + S^0 + 4H_2O$ **(5)**.

Kad ir kokiu būdu vyktų Fe (III) oksidų / hidroksidų redukcija, į vandens fazę išsiskiria nemažas Fe (II), susidariusios vykstant redukcijai, kiekis. Kadangi kartu išsiskiria ir As formos, tai didesnis Fe požeminiame vandenyje kiekis gali būti tam tikras As anomalijų požeminiame vandenyje indikatorius – šių dviejų hidrocheminių komponentų koncentracijų imtys susijusios koreliaciniais ryšiais (6 pav.).

Tirpale susidariusi S^0 šarminėje aplinkoje patiria tolesnes transformacijas – formuoja polisulfidus (ThomasArrigo et al., 2016), pvz.: $(n-1)S^0 + HS^- \leftrightarrow S_n^{2-} + H^+$ **(6)**; $2Fe^{2+} + S_n^0 + 2H_2O \leftrightarrow FeOOH + S_n^{2-} + 4H^+$ **(7)**. S^0 reaguoja su H_3AsO_3 ir iškrenta nuosėdų pavidalu arba adsorbuojama organinės medžiagos (Kumar et al., 2020). Tokiu būdu nuolatinis S^0 susidarymas ir virsmų ciklas formuoja buferinę sistemą, palaikančią nedidelę, tačiau stabilią HS^- koncentraciją vandenyje ir tolesnį Fe hidroksidų tirpinimą (Burton et al., 2013; Sun et al., 2016). Su Fe (III) hidroksidais susietas As tokiu būdu patenka į vandens fazę, o jo oksiduota forma, veikiant tirpiems sulfidams, gali būti redukuota (Nordstrom and Archer, 2003; Helz and Tossell, 2008): $H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3 + S^0 + H_2O$ **(8)**. Santykinai nedidelis sulfidų kiekis lemia, kad į vandens fazę patekęs arsenatas nėra visiškai redukuojamas, todėl H_3AsO_3 jonų nepakanka kietosios As sulfidų fazės susidarymui ir jie toliau lieka vandenyje (Sun et al., 2016). Susidarius tinkamoms sąlygoms (optimalus sulfidų bei Fe (II) kiekis, neutrali ir silpnai šarminė terpė), H_3AsO_3 jonai gali jungtis su HS^- ir S^0, tokiu būdu formuodami As tioanijonų formas – tioarsenatus ir tioarsenitus. Daugelio autorių nuomone, dažniausiai vykstanti transformacija į šiuos junginius susijusi būtent su S^0 dalyvavimu reakcijoje. Jos rezultatas – monotioarsenato (MTAs (V)) jonų susidarymas (Herath et al., 2018): $H_3AsO_3^0 + S^0 \leftrightarrow H_2AsO_3S^- + H^+$ **(9)**. Ši reakcija svarbi tuo, kad jai vykstant

vienareikšmiškai formuojasi monotioarsenato jonai, o As reakcijos su sulfidais rezultatas gali būti ir kietosios fazės As sulfidų mineralai. Esant didesniam sulfidų ir polisulfidų kiekiui ir toliau mažėjant redokso potencialui, tioarsenatai gali transformuotis į aukštesnės eilės tioanijonus – di- tri- ir kt. tioarsenatus (Burton et al., 2013): $H_2AsO_3S^- + H_2S = H_2AsO_2S_2^- + H_2O$ **(10)**. Tioarsenatų formavimasis paaiškina paradoksą, kodėl As (V) forma gali egzistuoti mažo oksidacijos-redukcijos potencialo sąlygomis (Planer-Friedrich et al., 2007).

As ir HS^- sąveikos rezultatas gali būti ir As sulfidų mineralai, tačiau jie stabilesni rūgštinėje aplinkoje (Kumar et al., 2016). Įvairių As formų – tarp jų ir tioarsenatų bei tioarsenitų – stabilumo zonų išsidėstymas Eh-pH diagramoje įvairių šaltinių (priklausomai nuo eksperimento sąlygų) nurodomas kiek skirtingai. Stabilumo zonos, kai As ir Fe jonų formas vandenyje labiau kontroliuoja S^0, pavaizduotos 7 pav. (Kumar et al., 2016). Jos nebūtinai identiškos Lietuvos VS sąlygoms, tačiau tendencijos akivaizdžios: didesnė tikimybė, kad kietosios fazės sulfidų mineralai formuosis mažesnio pH rodiklio diapazone (kai pH < 6). Fe sulfido makinavito (o toliau – pirito) formavimasis galimas, kai pH > 4. Tokia „konkurencinė“ Fe reakcija su sulfidų jonais lemia tai, kad iš H_3AsO_3 susidaro tioanijonai, o tai padidina bendrą As kiekį požeminiame vandenyje (Kumar et al., 2020). Tioarsenatai, esant neutraliai arba silpnai šarminei terpei, pakankamai stabilūs ir mažiau sorbuojami tiek sulfidų, tiek ir Fe hidroksidų, išskyrus ferihidritą, kurio šiuo atveju būna nedaug (Couture et al., 2013). Tad šių formų susidarymas gerokai padidina As mobilumą vandenyje ir tai akcentuojama daugelyje mokslinių publikacijų.

Kiek kitokie As anomalijas lemiantys hidrocheminių komponentų šaltiniai būdingi Šiaurės Lietuvos arealui. Gausaus SO_4^{2+} požeminiame vandenyje kiekio šaltinis – negiliai (iki 50 m) slūgsančios viršutinio devono Tatulos (D_3tt) sulfatinės (gipso) uolienos – SO_4^{2+} koncentracija požeminiame vandenyje čia siekia kelis šimtus mg/l (Pūtys ir kt., 2022). Organinės medžiagos, dėl kurios vyksta SO_4^{2+} redukcija, prinešama nuo žemės paviršiaus per karstinius plyšius bei nišas. Pagrindinis As šaltinis greičiausiai yra kvartero nuogulose esantys Fe hidroksidai ir molio mineralai. Kai kurių į žemės paviršių ištekančių vandens šaltinių (pvz., Smardonė Biržų regioniniame parke) vandenyje nustatomas sieros vandenilis patvirtina, kad šio arealo požeminiame vandenyje susidaro sulfidai (Kadūnas ir kt., 2017), o kartu galimas ir tioarsenatų formavimasis.

IŠVADOS

Iki šiol nepasitvirtino nė viena didelį As kiekį Lietuvos požeminiame vandenyje sąlygojanti antropogeninės įtakos versija. Nerasta įrodymų, kad Šienlaukio ir Ražaitėlių vandenvietėse VS galėtų būti teršiami pesticidais ar jų metabolitais, prinešamais nuo žemės paviršiaus. Ištirtais atvejais neaptikta ir gilesniųjų VS įtakos.

Pagrindinis As požeminiame vandenyje šaltinis – Fe oksidai / hidroksidai, molio mineralai ir kai kuriais atvejais organogeninės nuogulos (durpės, sapropelis), kuriose As susietas sulfhidrilinėmis (tiolinėmis) bei kitomis funkcinėmis grupėmis, taip pat Fe (III) jungtimis. Sulfidų mineralai (makinavitas, piritas, arsenopiritas, realgaras ir auripigmentas) kaip As šaltinis Lietuvos sąlygomis yra mažiau reikšmingi.

Pagrindinis As išplovimo iš kietosios fazės į požeminį vandenį mechanizmas susijęs su redukcijos procesais. Jis galimas tik esant anoksinėms sąlygoms ir pakankamam organinės medžiagos kiekiui VS nuogulose. Šis mechanizmas apima tiek tiesioginį bakterijų veiklos sąlygotą redukcinį As išplovimą iš Fe oksidų / hidroksidų, tiek netiesioginį – susijusį su bakterine disimiliacine SO_4^{2+} redukcija, susidariusių sulfidų reakcija su As turinčiais mineralais ir S^0 susidarymu. Pirmuoju atveju požeminiame vandenyje formuojasi H_3AsO_3 (As (III)) forma), o antruoju – daugiausia monotioarsenato jonai (As (V) forma), susidarantys jungiantis H_3AsO_3 jonams su S^0. Naujausi As tyrimai rodo, kad antrasis

redukcinio As išplovimo variantas turėtų būti labiau paplitęs gamtoje.

Silpnai šarminėje ir šarminėje terpėje tiek As oksoanijonai, tiek tioanijonai yra stabilesni. Tačiau tioanijonai mažiau nei oksoanijonai absorbuojami Fe oksidų / hidroksidų, sulfidų mineralų ir organinių medžiagų molekulių. Dėl to šios formos tik padidina As migracijos požeminiame vandenyje galimybes ir dažnai formuoja As anomalijas.

Literatūra

Appelo, C. A. J. *Geochemical experimentation, and modeling are tools for understanding the origin of arsenic in groundwater in Bangladesh and elsewhere.* Arsenic in Groundwater: A World Problem: Seminar Utrecht 29 November 2006 (ed. T. Appelo). Netherlands National Committee of the IAH, 2008, p. 33–50.

Baltakis, V. Foniniai mikroelementų pasiskirstymai ir jų tarpusavio ryšiai Lietuvos dirvožemiuose. *Geologija,* 1993, nr. 15, p. 32–42.

Bostick, B., Fendorf, S., & Brown, G. *In situ* analysis of thioarsenite complexes in neutral to alkaline arsenic sulfide solutions. *Mineralogical Magazine*, 2005, vol. 69 (5), p. 781–795.

Burton, E. D., Johnston, S. G., Planer-Friedrich, B. Coupling of arsenic mobility to sulfur transformations during microbial sulfate reduction in the presence and absence of humic acid. *Chemical Geology*, 2013, vol. 343, p. 12–24.

Couture, R. M., Wallschläger, D., Rose, J., Van Cappellen, P. Arsenic binding to organic and inorganic sulfur species during microbial sulfate reduction: a sediment flow-through reactor experiment. *Environmental Chemistry*, 2013, vol. 10, p. 285–294.

Eberle, A., Besold, J., Kerl, C. F., Lezama Pacheco, J., Fendorf, S., Planer-Friedrich, B. Arsenic fate in peat controlled by the pH-dependent role of reduced sulfur. *Environmental Science and Technology*, 2020, vol. 54 (11), p. 6682–6692.

Fakhreddine, S., Dittmar, J., Phipps, D., Dadakis, J., Fendorf, S. Geochemical triggers of arsenic mobilization during managed aquifer recharge. *Environmental Science and Technology,* 2015, vol. 49, p. 7802–7809.

Helz, G. R., Tossell, J. A. Thermodynamic model of arsenic speciation in sulfidic waters: novel use of ab initio computations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, vol. 72, p. 4457–4468.

Herath, I., Vithanage, M., Seneweera, S., Bundschuh, J. Thiolated arsenic in natural systems: what is current, what is new and what needs to be known. *Environment International*, 2018, vol. 115, p. 370–386.

Kadūnas, V., Budavičius, R., Gregorauskienė, V., Katinas, V., Kliaugienė, E., Radzevičius, A., Taraškevičius, R. *Lietuvos geocheminis atlasas*. Vilnius: Lietuvos geologijos tarnyba, Geologijos institutas, 1999, 162 p.

Kadūnas, K., Gedžiūnas, P., Zanevskij, Z., Guobytė, R., Pūtys, P., Balčiūnaitė, D. *Lietuvos šaltinių katalogas: 220 versmių ir šaltinių* (ats. red. J. Satkūnas). Vilnius: Lietuvos geologijos tarnyba, VšĮ „Grunto valymo technologijos“, 2017, 479 p.

Kinniburgh, D. G., Smedley, P. L., Davies, J., Milne, C. J., Gaus, I., Trafford, J., Burden, S., Huq, S. M. I. A., Ahmed, N., Ahmed, K. M. The scale and causes of the groundwater arsenic problem in Bangladesh. In *Arsenic in Ground Water. Geochemistry and occurrence* (Eds. A. H.Welch, K. G. Stollenwerk). Kluwer Academic Publishers, 2003, chap. 8, p. 211–257.

Kruskal, J. B., Wish, M. *Multidimensional Scaling*. Sage University Paper Series on Quantitative Applications in the Social Sciences, No. 07-011, Sage Publications, 1978, Newbury Park.

Kumar, N., Couture, R. M., Millot, R., Battaglia-Brunet, F., Rose, J. Microbial sulfate reduction enhances arsenic mobility downstream of the zerovalent-iron-based permeable reactive barrier. *Environmental Science and Technology*, 2016, vol. 50 (14), p. 7610–7617.

Kumar, N., Noël, V., Planer-Friedrich, B., Besold, J., Lezama-Pacheco, J., Bargar, J. R., Brown, J. G. E., Fendorf, S., Boye, K. Redox heterogeneities promote thioarsenate formation and release into groundwater from low arsenic sediments. *Environmental Science and Technology*, 2020, vol. 54 (6), p. 3237–3244.

Nickson, R. T. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal / R. T. Nickson, J. M. McArthur, M. P. Ravenscroft, W. G. Burgess, K. M. Ahmed /. *Applied Geochemistry*, 2000, vol. 15, no 4, p. 403–413.

Nordstrom, D. K., Archer, D. G. Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. In *Arsenic in Ground Water* (Eds. A. H. Welch, K. G. Stollenwerk). Boston: Springer, 2003, MA.

Pierce, M. L. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide / M. L. Pierce, C. B. Moore /. *Water Research*, 1982, vol. 16, no 7, p. 1247–1253.

Planer-Friedrich, B., London, J., Mccleskey, R., Nordstrom, D., Wallschläger, D. Thioarsenates in Yellowstone National Park geothermal waters: determination, preservation, and geochemical importance. *Environmental Science and Technology*, 2007, vol. 41, no 15, p. 5245–5251.

Polizzotto, M. L. Solid-phases and desorption processes of arsenic within Bangladesh sediments / M. L. Polizzotto, C. F. Harvey, G. Li, B. Badruzzman, A. Ali, M. Newville, S. Sutton, S. Fendorf /. *Chemical Geology*, 2006, vol. 228, no 1–3, p. 97–111.

Pūtys, P., Radienė, R., Arustienė, J. Arseno anomalijos Lietuvos požeminiame vandenyje. *Geologijos akiračiai*, 2021, nr. 1–2, p. 20–27.

Pūtys, P., Radienė, R., Arustienė, J., Jusienė, A. *Arseno kilmės Lietuvos požeminiame vandenyje nustatymas.* Vilnius: Lietuvos geologijos tarnyba, 2022, 173 p.

Singh, D. B. As (III) removal from aqueous solution by adsorption / D. B. Singh, G. Prasad, D. C. Rupainwar, V. N. Singh /. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1988, vol. 42, no 3–4, p. 373–386.

Smedley, P. L. A review of the source, behavior, and distribution of arsenic in natural waters / P. L. Smedley, D. G. Kinniburgh /. *Applied Geochemistry*, 2002, vol. 17, no 5, p. 517–568.

Stollenwerk, K. G. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption. In *Arsenic in Ground Water* (Eds. A. H. Welch, K. G. Stollenwerk). The Netherlands: Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003, chap. 3, p. 67–100.

Stumm, M., Morgan, J. J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters,* 3rd edition; New York: Wiley Interscience, 1996, 1022 p.

Sun, J., Quicksall, A. N., Chillrud, S. N., Brian, J., Mailloux, B. J., Bostick, B. C. Arsenic mobilization from sediments in microcosms under sulfate reduction. *Chemosphere*, 2016, vol. 153, p. 254–261.

ThomasArrigo, L. K., Mikutta, C., Lohmeyer, R., Planer-Friedrich, B., Kretzschmar, R. Sulfidization of organic freshwater flocs from a minerotrophic peatland: speciation changes of iron, sulfur, and arsenic. *Environmental Science and Technology*, 2016, vol. 50 (7), p. 3607–3616.

Violante, A. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils / A. Violante, M. Pigna /. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, vol. 66, no 6, p. 1788–1796.

Woolson, E. A. Fate of arsenicals in the different environmental substrate. *Environmental Health Perspectives*, 1977, vol. 19, p. 73–81.

World Health Organization. Arsenic in drinking water: background document for development of WHO guidelines for drinking water quality. World Health Organization, 2003.

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.

Summary

INTERPRETATION OF THE ORIGIN OF ARSENIC ANOMALIES IN THE GROUNDWATER OF LITHUANIA BASED ON THE RESULTS OF THE ŠIENLAUKIS AND RAŽAITĖLIAI WELLFIELDS INVESTIGATIONS

High arsenic (As) concentration in drinking groundwater is a big challenge for many regions all around the World. Although this did not seem a problem in the Lithuania aquifers until recent times, however, the situation gets changed with more abundant testing of the minor wellfields. Therefore, there were found quite a few As anomalies in the groundwater nowadays in Lithuania even though prevailing values of the aqueous As range as <1–2 mkg/l. The anomalous values often overshoot the

limit of 10 mkg/l established by the World Health Organization. There are some clusters of anomalies in Lithuania's territory, especially in the South-western, western and northern regions. These 'discoveries' most likely got a possibility thanks to the improvement of the analytical technique. However, the most important reason for detecting so relatively high As values can occur due to using wells with low pumping rates.

Traditionally aqueous As anomalies are coupled to some chemical processes such as oxidative dissolution of solid As and Fe sulfides with oxygen inflow, ferric iron oxy/hydroxides reduction in the presence of organic carbon (Co_{org}), and substitution reactions of As species with (mainly) phosphates and carbonates. Nevertheless, certain new approach got prevalent during these last years along with the appropriate publications. It is a perception about the importance of thiolate As species – thioarsenates and thioarsenites are formed with a quite meaningful amount of aqueous sulfides and zero-valent sulfur (S^0) being available. These species in turn are the consequence of dissimilatory bacterial sulfate reduction (BSR) in the presence of Co_{org}. Noteworthy, there was a focus on the solid As and Fe sulfides precipitation instead of the thiolate species formation in earlier publications. Our research in the boreholes in western Lithuania (Šienlaukis and Ražaitėliai wellfields) allow us to consider the BSR and consequently the formation of the mobile thiolate species to be the main reason for high As amount anomalies in the aquifers.

According to the special environmental project, the research of ground and groundwater proceeded in the sites of Šienlaukis and Ražaitėliai wellfields located in the Raseiniai district in 2020. According to the program, two cartographic boreholes were set with the sampling of borehole ground. Some groundwater wells were to get water samples and proceed with pumping tests in the different aquifers. Either some dug wells are in the surroundings of the wellfields to access hydrochemical components and parameters including pesticides and methylated species of As. Both ground and groundwater were tested in worldwide laboratories.

The special As research at Šienlaukis and Ražaitėliai wellfields (SW and RW) sites in the western part of Lithuania did not demonstrate any possibility of direct pollution from the surface. Therefore, it can be concluded, As the amount increasing in Lithuania's aquifers is not linked to man-made origin yet.

The analysis of the samples of the boreholes allowed us to state As distribution along the cross-sections not being considerably changeable in the range of the Quaternary deposits though being some higher in the K_1 and J_3 layers. Commonly, As the amount is higher in the clayey deposits (mostly glacial till) and accordingly is lower in the sandy ones keeping in mind unconsolidated deposits.

The multidimensional scaling method demonstrates a high affinity between As and Fe with some weaker association with SO_3. It means As to be mostly absorbed by Fe (III) oxide/hydroxides instead of being coupled to the solid sulfides. Additionally, considering ferrous iron (Fe (II)) is an appropriate indicator of low redox condition. The relation between total amounts of Fe and As must be quite strong as proven by testing the chemical composition of drinking groundwater in some sites in Lithuania.

The initial source of As in groundwater is considered to be As deposition into ferric oxyhydroxides and organogenic lake sediments as they were located on the earth's surface during the former interglacial periods. These sediments are known to be an excellent geochemical barrier for arsenic as well as some other trace elements. The main reason for high As in drinking water appears to be reductive leaching from ferric iron oxides/hydroxides mostly due to direct reductive leaching of the Fe oxides/hydroxides or the same one based on aqueous sulfides impact and zero-valent sulfur. Reductive sulfur species in turn are the consequence of the microbially mediated sulfate reduction in the organogenic interlayers of the aquifers.

The most important consequence of sulfate reduction with the formation of aqueous sulfides and zero-valent sulfur and trivalent Fe reduction in the formation of thioarsenates and thioarsenites species. First, the formation of thioarsenates could explain how five-valent As can exist in quite strong reductive conditions. Second, these species are more stable in respect of the As sorption on various minerals. Therefore, thiolate As species can migrate in groundwater for quite a long time.

It must be marked, As sulfides prefer to be precipitated at an acidic range of pH while the thiolate species prefer alkaline conditions. Taking into account the fact that oxygenated As species are also rather mobile in alkaline conditions, additional formation of the thiolated species increases the total aqueous As amount even more.