



VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Evelina Brannvall

SUNKIŲJŲ METALŲ IR NAFTOS PRODUKTŲ KELIO APLINKOJE
TYRIMAI IR MAŽINIMAS NAUDOJANT GAMTINIUS SORBENTUS

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, Aplinkos inžinerija ir kraštovarkla (04T)

Vilnius, 2006

Disertacija parengta 2002–2006 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete

Darbo mokslinis vadovas:

prof. habil. dr. Pranas BALTRĖNAS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija ir kraštotvarka – 04T);

Konsultantai:

prof. habil. dr. Petras VAITIEKŪNAS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija ir kraštotvarka – 04T);

doc. dr. Valentinas KADŪNAS (Geologijos ir geografijos institutas, fiziniai mokslai, geologija – 05 P).

TURINYS

Įvadas	6
1. Dirvožemio ir lietaus nuotekų kelio aplinkoje taršos tyrimai bei valymas	10
Dirvožemio tarša kelio aplinkoje	10
1.2. Lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus analizė	16
1.3. Dirvožemio, užteršto sunkiaisiais metalais, <i>in situ</i> valymo metodai, naudojant gamtinius sorbentus	21
1.4. Teršalų sklaidos kelio aplinkoje modeliavimas	36
1.5. Išvados	38
2. Sunkiųjų metalų kelio aplinkos dirvožemyje tyrimai	40
2.1. Dirvožemio mėginių paėmimo ir tyrimų metodika	40
2.1.1. Dirvožemio mėginių paėmimo ir analizės metodika 2002 m.	41
2.1.2. Dirvožemio mėginių paėmimo ir analizės metodika 2005 m.	46
2.2. Sunkiųjų metalų kelio aplinkos dirvožemyje tyrimų rezultatai ir jų analizė	51
2.2.1. 2002 m. paimtų kelio aplinkos dirvožemio mėginių tyrimų rezultatų analizė	51
2.2.2. 2005 m. magistraliniame kelyje Vilnius–Kaunas paimtų dirvožemio mėginių tyrimų rezultatų analizė	60
2.3. Sunkiųjų metalų pasiskirstymas magistralinio kelio Vilnius–Kaunas paviršiniame dirvožemio sluoksnyje 1991 ir 2005 m.	62
2.4. Kelio aplinkos dirvožemio užterštumo kaitos tendencijos 1991 ir 2005 m.	74
2.5. Suminio užterštumo rodiklio pasiskirstymas dirvožemio mėginiuose 1991 ir 2005 m.	75
2.6. Išvados	77
3. Sunkiųjų metalų ir naftos produktų sorbcijos, naudojant gamtinį ceolitą ir vermikulitą, eksperimentiniai tyrimai	79
3.1. Eksperimentinių tyrimų metodika	79
3.1.1. Sunkiųjų metalų sorbcija iš dirvožemio	79
3.1.2. Sunkiųjų metalų sorbcija iš tirpalų	82
3.1.3. Naftos produktų sorbcija iš tirpalų	85

3.1.4. Eksperimentinių tyrimų absoliutinės paklaidos.....	88
3.2. Eksperimentinių tyrimų rezultatų analizė	88
3.2.1. Sunkiųjų metalų sorbcija iš dirvožemio	88
3.2.2. Sunkiųjų metalų sorbcija iš tirpalų	94
3.2.3. Naftos produktų sorbcija iš tirpalų	110
3.3. Išvados	113
4. Sukurta įranga ir jos naudojimas.....	115
4.1. Lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus valymo filtras	115
4.1.1. Lietaus nuotekų valymo filtro efektyvumo nustatymas	117
4.2. Lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus valymas nutekamuosiuose grioviuose	121
4.2.1. Valymo įrenginio efektyvaus veikimo laikas	124
4.3. Išvados.....	125
5. Darbo rezultatų apibendrinimas ir rekomendacijos.....	126
Literatūros sąrašas.....	128
Disertacijos autorės skaitytų pranešimų konferencijose sąrašas.....	143
Padėkos.....	145

DISERTACIJOJE NAUDOJAMŲ SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

In situ – vietoje (čia – dirvožemio valymas vietoje);

DLK – didžiausia leistina koncentracija;

pH – vandenilio jonų rodiklis;

KN – kaitinimo ($t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$) nuostolis, % ($\approx$ organinės medžiagos kiekis, %);

OM – organinės medžiagos;

NP – naftos produktai;

PGE – platinos grupės cheminiai elementai;

s – smėlis;

ps – priesmėlis;

pm – priemolis;

m – molis;

d – durpė;

Z_d – suminio užterštumo rodiklis;

K_k – koncentracijos koeficientai;

Md – mediana, matematinis statistinis parametras;

mg/kg – makro- ir mikroelementų (sunkiųjų metalų) kiekio mato vienetas;

cmol/kg – medžiagos sorbcinė geba;

M – medžiagos molinė masė, g/mol;

apm – apsisukimai per minutę;

L/S – skystosios ir kietosios medžiagos santykis, l/kg;

ICP–OES – induktyviai palaikomos plazmos atominės emisijos spektrometrijos metodas;

AAS – atominės absorbcijos spektrometrijos metodas;

HN 60:2004 – Higienos norma „Pavojingų cheminių medžiagų didžiausios leidžiamos koncentracijos dirvožemyje“. Žin. 2004, Nr. 41-1357;

LAND 9–2002 – Grunto ir požeminio vandens užteršimo naftos produktais valymo bei taršos apribojimo reikalavimai. Lietuvos Respublikos aplinkos ministerija, 2002. 31 p.;

LŽI – Lietuvos žemdirbystės institutas;

VGTU – Vilniaus Gedimino technikos universitetas;

LTU – Lulėjo technikos universitetas, Švedija.

IVADAS

Problema

Pagrindiniai automobilių kelių teršalai yra sunkieji metalai, neorganinės druskos, aromatiniai angliavandeniliai (naftos produktai) ir kietosios dalelės, susikaupiančios ore arba kelio paviršiuje. Šie teršalai pernešami oro srautais bei nuplaunamos nuo kelių lyjant lietui ar tirpstant sniegui. Paviršiniai vandenys yra ypač pažeidžiami, nes neapsaugoti nuo tiesioginio teršalų į juos patekimo. Dirvožemyje natūraliai yra sunkiųjų metalų, kurie dažniausiai yra mineralų izomorfinė priemaiša, taip pat būna jų sorbuoti ar sudaro junginius su organinėmis medžiagomis. Lietuvos dirvožemiuose sunkiųjų metalų kiekiai yra maži, todėl nepavojingi, tačiau yra vietovių, kuriose dėl antropogeninės veiklos jų kiekiai išauga kelis ar net keliasdešimt kartų ir pasiekia pavojingą biotai lygį. Vienas iš svarbiausių sunkiųjų metalų technogeninių šaltinių yra transporto emisijos, pasižyminčios plačiu sunkiųjų metalų spektru. Dėl to kelio aplinkos dirvožemis šalia intensyvaus eismo kelių yra užterštas sunkiaisiais metalais (kaip ir naftos produktais). Vienas iš svarbiausių sunkiųjų metalų teršalų kelio aplinkos dirvožemyje yra švinas (Pb). Tetraetil- ir/arba tetrametil Pb nuo 1920-ųjų vidurio buvo dedamas į kūrą, siekiant padidinti oktalinį laipsnį, todėl degant kurui išsiskirdavo lakūs Pb junginiai. Didžiosios Pb dalelės iš transporto išmetimų nusėda arti kelio (daugiau kaip 90 % 1,5 m atstumu nuo kelio kai dalelių dydis > 5 nm), o smulkiadispersiniai aerosoliai pasklinda daug plačiau ir toliau. Dylant automobilių detalėms, į aplinką paskleidžiami ir kiti sunkieji metalai, tokie kaip Zn, Cu, Sn, Ni, Cr ir kt. Eksploatuojant transporto priemones, į aplinką patenka taip pat įvairiausi naftos produktai.

Net ir nežymiai padidėję sunkiųjų metalų kiekiai turi neigiamos įtakos žmonių sveikatai. Šiuo požiūriu vienas iš pavojingiausių sunkiųjų metalų yra Pb. Padidėjęs Pb kiekis aplinkoje kenkia specifinėms fermentų sistemoms ir kraujo gamybai žmogaus organizme. Kitas labai svarbus Pb poveikis žmogaus sveikatai yra jo elgsenos pakitimai. Yra akivaizdžių įrodymų, kad dideli Pb kiekiai aplinkoje gali paveikti intelektą. Detaliai yra aprašyti vaikų smegenų pažeidimai apsinuodijus Pb. Neseniai buvo patvirtinta, kad vaikams gatvių ir žaidimų aikštelių dulkės urbanizuotoje aplinkoje yra potencialus Pb šaltinis.

Lietuvoje magistraliniai keliai neretai kerta gyvenamąsias vietas, todėl nemažai žmonių, gyvenančių šalia kelių, patenka į rizikos sveikatai zoną. Dažnai tokiose zonose žmonės, nepaisydami pavojaus sveikatai, augina daržoves sklypuose, nutolusiuose tik kelis metrus nuo kelio važiuojamosios dalies. Į tokias daržoves patenka transporto skleidžiami teršalai. Be to,

pakelėse renkamos uogos, kelio aplinkos žolė naudojama gyvuliams šerti. Iš užteršto kelio aplinkos dirvožemio dalis sunkiųjų metalų ir naftos produktų su lietaus ir sniego tirpsmo vandeniu migruoja per aeracijos zoną gilyn ir patenka į gruntinį vandenį, kuris dažnai naudojamas maistui. Taigi tokiose zonose maisto grandinėje padidėja sunkiųjų metalų ir kitų pavojingų cheminių junginių kiekis, o tai kelia pavojų žmonių sveikatai.

Todėl labai aktualu surasti būdus, kaip sunkiuosius metalus ir naftos produktus pašalinti iš dirvožemio ar vandens, kad jie toliau nemigruotų ir nepatektų į gretimas ekosistemas.

Darbo aktualumas

Siekiant sumažinti pavojų aplinkai, kylantį dėl dirvožemio ir vandens taršos sunkiaisiais metalais ir naftos produktais, būtina tobulinti pigius vandens ir dirvožemio valymo metodus, kurie nesuardytų dirvožemio struktūros, nesumažintų jo derlingumo ir būtų tinkami taikyti paviršiniame dirvožemio sluoksnyje. Pastaraisiais metais dėmesys sukoncentruotas *in situ* valymo metodams plėtoti, kurie nėra brangūs ir mažiau veikia natūralų kraštovaizdį bei ekosistemas, nei tokie metodai, kaip užteršto grunto iškasimas, laikymas ir valymas atliekų aikštelėse. *In situ* metalų sulaikymas, naudojant gamtinius ceolitus ir vermikulitus, yra perspektyvi alternatyva dabar egzistuojantiems dirvožemio bei vandens valymo metodams. Šis metodas remiasi fundamentaliomis žiniomis apie geocheminius procesus, valdančius metalų migracinių formų susidarymą dirvožemyje, jų migraciją ir *biologinį pasisavinamumą* aplinkoje. Pagrindinė *in situ* valymo metodo esmė yra ta, kad naudojant gamtinius mineralinius sorbentus, dirvožemyje sumažinama ta toksinių elementų dalis, kuri yra potencialiai mobili arba lengvai *biologiškai pasisavinama*. Metalai, patekę į gamtinį mineralinį sorbentą, sulaikomi jo viduje ir tokiu būdu užkertamas kelias toliau teršalams judėti dirvožemio komponentuose ar patekti į gruntinį vandenį.

Darbo tikslas

Nustatyti intensyvaus eismo kelių aplinkoje esančio dirvožemio užterštumo sunkiaisiais metalais mastą ir parengti moksliskai pagrįstas dirvožemio ir vandens taršos sunkiaisiais metalais bei naftos produktais mažinimo rekomendacijas naudojant gamtinį ceolitą ir vermikulitą.

Pagrindiniai darbo uždaviniai:

1. Įvertinti kelio aplinkoje esančio dirvožemio taršą sunkiaisiais metalais ir jos pavojingumą.
2. Įvertinti kelio aplinkoje esančio dirvožemio taršos pavojingumo laipsnį ir kaitos tendencijas.
3. Įvertinti gamtinio ceolito gebą šalinti sunkiuosius metalus iš dirvožemio bei vandeninių tirpalų.
4. Įvertinti gamtinio ceolito bei vermikulito gebą šalinti naftos produktus iš vandeninių tirpalų.

Darbo naujumas

Taikant kompleksinius eksperimentinius ir matematinius statistinius aplinkosaugos tyrimus, buvo visapusiškai ištirta kelio aplinkos dirvožemio užterštumo sunkiaisiais metalais kaitos tendencija, įvertintos bei sukurtos taršos sunkiaisiais metalais ir naftos produktais mažinimo, naudojant gamtinį ceolitą ir vermikulitą, priemonės. Darbo naujumą rodo:

1. Įvertinta kelio aplinkos dirvožemio tarša sunkiaisiais metalais, jos pavojingumo laipsnis bei taršos kaitos tendencijos.
2. Įvertintas gamtinio ceolito tinkamumas šalinti sunkiuosius metalus iš dirvožemio bei vandeninių tirpalų.
3. Įvertintas gamtinio ceolito bei vermikulito tinkamumas šalinti naftos produktus iš vandeninių tirpalų.

Praktinė darbo vertė

Paruoštos kelio aplinkos dirvožemio lietaus nuotekų sunkiaisiais metalais bei naftos produktais taršos mažinimo rekomendacijos. Sukurtas ir užpatentuotas „Lietaus nuotekų valymo filtras“.

Ginamieji darbo teiginiai

1. Pastaraisiais metais kelio aplinkos dirvožemio tarša sunkiaisiais metalais padidėjo.

2. Gamtinis ceolitas tinka sunkiųjų metalų šalinimui iš dirvožemio bei lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus.
3. Gamtinis ceolitas ir vermikulitas tinka naftos produktų šalinimui iš lietaus nuotekų.

Darbo aprobavimas

Darbo rezultatai skelbti 3 straipsniai – Mokslinės informacijos instituto (MII) duomenų bazėje referuojamuose leidiniuose (*ISI Proceedings*), 4 straipsniai recenzuojamuose Lietuvos mokslo žurnaluose, įrašytuose į Mokslo ir studijų departamento patvirtintą sąrašą ar įtrauktuose į Tarptautines duomenų bazes, 2 straipsniai – Tarptautinių konferencijų leidiniuose ir 5 straipsniai Lietuvos konferencijų ir kituose leidiniuose. Gautas Lietuvos Respublikos išradimų patentas Nr. LT 5292 B. Dalis mokslinių tyrimų darbo tematika atlikta bei žinios gilintos 2003–2004 m. Lulėjo technikos universitete, Švedijoje.

Apimtis ir struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, 4 pagrindiniai skyriai, darbo rezultatų apibendrinimas ir rekomendacijos, 170 literatūros šaltinių sąrašas. Iš viso yra 145 puslapiai, 71 paveikslas, 14 lentelių.

DIRVOŽEMIO IR LIETAUS NUOTEKŲ KELIO APLINKOJE TARŠOS TYRIMAI BEI JŲ VALYMAS

1.1. Dirvožemio tarša kelio aplinkoje

Šiuo metu daugelyje pasaulio šalių yra atliekami gyvenamosios gamtinės aplinkos ekologiniai geocheminiai ir geohigieniniai tyrimai. Dažniausiai tiriamas dirvožemio paviršinis sluoksnis, nes jis gerai parodo bendrą technogeninę teršalų apkrovą, įskaitant ir atmosferinę. Tose šalyse, kuriose ilgiau išsilaiko sniego danga, tiriamos sniego dulkės ir tirpsmo vanduo. Jų sudėtis taip pat gerai nusako atmosferinę teršalų pernašą.

Daugelį metų Pb buvo pagrindinis aplinkos taršos, kurios pagrindinis šaltinis yra autotransportas, indikatorius [1]. Nors šiuo metu vis mažiau naudojama kuro, į kurio sudėtį įeina Pb, daugeliui šalių Pb emisijų iš autotransporto keliama tarša vis dar yra aktuali problema [2–4]. Turint omenyje, kad dėl transporto taršos daugiaelementiškumo, daugelyje šalių mėginama įvertinti jos įtaką aplinkai, tiriant atmosferos, vandens, dirvožemio bei augalų (pvz., samanų) užterštumą ne tik Pb, bet ir kitais elementais.

Užsienyje. Nemažai kelio aplinkos zonų (toliau – kelio aplinkos) užterštumo tyrimų yra atlikta *Europoje*. Nusodinimo tvenkiniuose rastų dalelių užterštumas sunkiaisiais metalais buvo ištirtas išilgai A-71 kelio Solonijoje, Prancūzijoje [5]. Nusodinimo tvenkiniai yra dalis lietaus nuotekų drenažo sistemos, suprojektuotos vandeniui, nutekančiam nuo kelio paviršiaus lietaus metu, tirti bei užterštoms kietosioms dalelėms, nuplautoms nuo kelio paviršiaus liūčių metu, sugauti. Tyrimais buvo siekiama įvertinti tvenkinių gebėjimo pagauti sunkiuosius metalus, tokius kaip Pb, Zn ir Cd, efektyvumą. Kad būtų galima palyginti, buvo analizuojami itin užteršti ir neužteršti (foniniai) kelio aplinkos dirvožemiai. Nusodintos kietosios dalelės turėjo 2–8 kartus didesnes sunkiųjų metalų koncentracijas, lyginant su foniniais kiekiais Solonijos dirvožemyje. Pritaikius nuosekliosios ekstrakcijos metodą pagal Tessier ir kt., buvo nustatyta, kad labai užterštame kelio aplinkos dirvožemyje daugiausia yra lengvai tirpstančių sunkiųjų metalų formų [6]. Dideli koncentracijų skirtumai tarp kelio aplinkos dirvožemio ir nusodintųjų dalelių rodo, kad nemaža dalis sunkiųjų metalų kiekio nepasiekia nusodinimo tvenkinių.

Becht ir Strahhuber kelio aplinkos dirvožemio užterštumą, galimą pavojingų teršalų (Pb, Cd ir policiklinių angliavandenilių) sklaidą tyrė Miunchene (Vokietijoje) [7]. Pažymėtinos tokios šio darbo išvados:

- atliekant ratų valymo procedūras, linijinis maksimalus kelio aplinkos dirvožemio užterštumas gerokai sumažėjo, lyginant su miestų keliais;

- periferinių rajonų dirvožemiai, nutolę nuo miestų 30 km ir daugiau, mažai ir vidutiniškai teršiami padangų trinties medžiagomis, taip pat kuro degimo produktais, priklausomai nuo judėjimo intensyvumo ir kelio amžiaus;

- kenksmingųjų medžiagų daugiausia išskiria sunkvežimiai.

Vokietijoje buvo atlikti platinos grupės metalų, išsiskiriančių iš automobilių katalizatorių, koncentracijų, jų pasiskirstymo kelio aplinkos dirvožemyje tyrimai [8]. Katalizatorių naudojimas lemia Pt, Rh ir Pd emisijas. Šiais tyrimais nustatyta, kad tipiškas Pt, Pd ir Rh pasiskirstymas kelio aplinkos zonose panašus į Pb ir Zn pasiskirstymą.

Slovėnijoje 1998 m. buvo atlikti tyrimai automagistralėje Liublijana–Zagrebas. Dirvožemio ėminiai 1–100 m atstumu nuo kelio buvo paimti abiejose automagistralės pusėse iš paviršinio 0–5 cm dirvožemio sluoksnio ir iš 5–20 cm gylio. Tyrimais nustatyta, kad pagrindinis Pb šaltinis yra autotransportas [9]. Labiausiai Pb kaupiasi dirvožemiuose, susiformavusiuose ant karbonatinių uolienų. Vėjo kryptis mažai lemia užterštumo dydį, nors ir buvo pastebėta, kad pietinė kelio dalis teršiama labiau. Įkalnių zonose užterštumas didesnis, nes tai susiję su transporto režimo pasikeitimu važiuojant įkalnėn. Labiausiai tarša kaupiasi paviršiniame dirvožemio sluoksnyje ir zonoje iki 10 m atstumu nuo kelio. Švinas aktyviau kaupiasi daubose ir šlaituose esančiame dirvožemyje, nei lygumose ir supiltinėse kalvose. Viename mėginyje nustatyta maksimali Pb koncentracija, siekianti 1000 mg/kg. Tolesnėse nei 10 m nuo kelio zonose Pb kiekiai neviršija leistinos normos ir siekia 100 mg/kg.

Amerikos žemynas. JAV ir Kanadoje į benzina vietoj tetraetilšvino dedami organiniai mangano junginiai kaip antidetonatorinis kuro priedas [10]. Išmetamosios degimo dujos turi mangano oksidų. Mangano oksidai žalingi žmogaus ir gyvūnų sveikatai. Atlikus kelio aplinkos dirvožemio ir augalų tyrimus centrinėje Jutos dalyje, nustatyta, kad Mn koncentracijos intensyvaus eismo kelio aplinkos dirvožemyje 100 kartų didesnės nei anksčiau. Dirvožemyje nustatytas Mn kiekis turi tiesioginį ryšį su atstumu nuo kelio. Švino koncentracijos, atrodo, tik šiek tiek pasikeitė nuo tų dydžių, kurie buvo skelbti prieš dvidešimt metų, bet Pb migravo į gilesnius dirvožemio sluoksnius. Buvo nustatyta, kad kelio aplinkos vandens augalų lapų audiniuose Mn kiekiai didesni, nei vaistažolėse ar kitose žolėse. Augalų audiniuose Mn kiekio ir augalo tipo bei eismo intensyvumo koreliacija yra geresnė, nei lyginant su atstumu nuo kelio. Vandens augalai yra jautrūs Mn taršos bioindikatoriai. Sniego tirpsmo ir vandens mėginiuose, paimtuose iš kelio aplinkos, Mn ir Pb kiekiai buvo maži. Atlikus šiuos tyrimus, buvo padaryta išvada, kad kelio aplinkos dirvožemiai ir augalai užteršti Mn oksidais nuo autotransporto išmetamųjų dujų.

Meksikoje, Mechiko mieste, buvo atlikti platinos grupės elementų (PGE), randamų autotransporto emisijose iš katalizatorių, pasiskirstymo tyrimai urbanizuotos teritorijos grunte [11]. Mechiko mieste yra daugiau nei 4 milijonai mašinų, o trečdalis iš jų turi katalizatorius. PGE kiekis grunte net kelis kartus viršijo gamtinę foninę reikšmę, jam tiesioginę įtaką turėjo eismo sąlygos. Didžiausios Pt, Pd ir Rh koncentracijos analizuotuose grunto ištraukų mėginiuose atitinkamai buvo apie 300, 70 ir 40 mg/kg. Nustatyta, kad tokie platinos grupės cheminių elementų kiekiai akumuliuosis tik per 10 metų. Buvo padaryta išvada, kad per ateinančius dešimt metų katalizatorių naudojimas ryškiai padidins šių elementų kiekius urbanizuotos aplinkos grunte.

Afrika. Kelio aplinkos dirvožemio ir žolės užterštumas sunkiaisiais metalais buvo tirtas Nigerijos Ibadan metropolijoje ir dviejuose greitkeluose [12]. Nustatyti tokie kiekiai: Cr – 20,6–104 mg/kg, Mn – 86,2–355 mg/kg, Fe – 1737–4455 mg/kg, Ni – 10,9–115 mg/kg, Cu – 8,94–80,5 mg/kg, Zn – 43,5–213 mg/kg, Cd – 0,18–2,70 mg/kg ir Pb – 205–730 mg/kg. Padarytos išvados, kad neradus esminio skirtumo tarp šių metalų vidurkinių kiekių intensyvaus ir nedidelio intensyvumo eismo kelių zonose, kelio aplinkos zonos dirvožemio ir žolės užterštumą sunkiaisiais metalais lėmė ne tik autotransportas, bet ir kiti taršos šaltiniai.

Cinko ir vario koncentracijų tyrimai kelio aplinkos dirvožemyje ir augalijoje buvo atlikti Alico mieste, Pietų Afrikos Respublikoje [13]. Dirvožemio ir žolės ėminiai buvo surinkti dešimtyje, statmenai pagrindiniams Alico miesto keliams išsidėsčiusių vietovių. Rezultatai atskleidė ryšį tarp Zn kiekio ir atstumo nuo kelio. Taip pat buvo nustatytas ryšys tarp Zn dirvožemyje ir Zn žolėse, rodantis šiuose mėginiuose tą patį metalo šaltinį. Vario tyrimų analizė nerodė jokios koreliacijos tarp metalo koncentracijos mėginyje ir atstumo nuo kelio. Taip pat nenustatyta ir koreliacija tarp Cu ir Zn kiekio dirvožemyje ir žolėje. Buvo padaryta išvada, kad tokios koreliacijos nebuvimas rodo skirtingus šių elementų šaltinius.

Azija. Nagpure (Centrinė Indija) buvo atlikti pėsčiųjų zonos dulkių mėginių, surinktų transporto įtakos zonose, taip pat greitkeluose bei pramonės rajonuose, geocheminiai tyrimai [14]. Rasta 30 cheminių elementų. Nustatyta As, Ba, Br, Cr, Cu, Hg, Sb, Se ir Zn priklausomybė nuo mėginių paėmimo vietos. Taip pat nustatyta didelė As, Ba, Br, Ce, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, P, Th, Sb ir Zn kiekių įvairovė, lyginant tarpusavyje panašius plotų tipus. Lyginant mėginius, paimtus sodų dirvožemyje, ir mėginius, paimtus transporto sistemos įtakos pėsčiųjų zonose, šioje zonoje surinktose dulkėse nustatyti padidėję As, Ba, Br, Cu, Sb ir Se kiekiai.

Damaske (Sirija) buvo atlikti Pb kiekių kelio aplinkos dirvožemyje, daržovėse ir augaluose sezoninių pokyčių tyrimai [15]. Švino kiekis kelio aplinkos dirvožemyje kito nuo 78,4 iki 832 mg/kg, o augaluose – nuo 2,6 iki 19,3 mg/kg. Didžiausias Pb kiekis žolėje buvo 44

mg/kg. Be to, Pb kiekiai buvo mažesni dirvožemio mėginiuose, paimtuose drėgnuoju laikotarpiu (nuo gruodžio iki balandžio mėnesio). Tačiau tuo pačiu laikotarpiu Pb kiekis augaluose buvo didžiausias. Be to, Pb kiekius dirvožemio ir augalų mėginiuose lėmė eismo intensyvumo, atstumo nuo kelio, klimato ir reljefo sąlygų (kalvos ir įdaubos) faktoriai. Rezultatai taip pat parodė, kad Pb kiekiai daugelyje analizuotų daržovių mėginių buvo dideli, o įprastas daržovių plovimas nesumažino Pb kiekių iki leistino lygio.

Urbanizuotos teritorijos dirvožemio ir gatvės dulkių tarša sunkiaisiais metalais Hong Konge tirta 2001 m. [16]. Dėl sparčios urbanizacijos ir žemės trūkumo dauguma Hong Kong miesto parkų ir rekreacijos zonų įkurti arti pagrindinių kelių ar pramonės kompleksų, kurios yra tiesiogiai veikiamos taršos šaltinių, tarp jų ir automobilių išmetamųjų dujų ir pramonės emisijų. Buvo atlikti Hong Kongo miesto parkų dirvožemyje susikaupusių sunkiųjų metalų tyrimai, realiam užterštumo lygiui įvertinti. Daugiau nei iš 60 parkų, laisvalaikio praleidimo vietų, esančių senojoje miesto dalyje, pramoniniuose rajonuose ir iš naujausios miesto teritorijos buvo paimti dirvožemio ir gatvių dulkių mėginiai. Taip pat buvo paimti dirvožemio mėginiai ir iš atokių parkų foninėms dirvožemio reikšmėms nustatyti. Buvo nustatyti bendri sunkiųjų metalų ir daugelio kitų elementų kiekiai mėginiuose. Paaiškėjo, kad miesto dirvožemyje yra padidėję Cd, Cu, Pb ir Zn kiekiai. Parkai, kuriuose nustatyti dideli metalų kiekiai, yra senajame komerciniame miesto ir pramonės rajone, rodo, kad pagrindiniai šių dirvožemių taršos šaltiniai yra emisijos iš transporto ir pramonės. Be to, fosforo trąšų, turinčių Cd, naudojimas gali būti svarbus Cd šaltinis miesto parkų dirvožemyje. Gatvių dulkėse nustatyti padidinti Zn kiekiai, ypač išilgai magistralinių kelių. Dideli Zn kiekiai gatvės dulkėse galėjo atsirasti iš automobilių transporto, dylant padangoms. Atrinkti dirvožemio ir gatvės dulkių mėginiai taip pat buvo analizuojami galimų naujų cheminių junginių formavimuisi nustatyti, taikant nuoseklųjį cheminės ištraukos metodą. Nustatyta, kad Pb ir Zn daugiausia yra karbonatinėje/adsorbuotoje ir su Fe-Mn oksidais susijusiose formose, o Cu susijęs su organine medžiaga (OM) ir sulfidais.

Lietuvoje. Lietuvos teritorija pasižymi gana tankiu įvairaus pločio kelių tinklu. Kelio aplinkos užterštumo tyrimai buvo atlikti prie įvairaus eismo intensyvumo kelių. Nemažai tyrimų atlikta prie magistralinių kelių Vilnius–Klaipėda, Vilnius–Panevėžys, Kaunas–Zarasai, Kaunas–Druskininkai, Kaunas–Klaipėda (prie senojo Žemaičių plento) ir pagrindinių kelių Panevėžio rajone. Mažiau detalūs tyrimai atlikti prie tarprajoninių kelių. Be kelio aplinkos zonų, taip pat buvo tirtas autotransporto ir autoremontu įmonių, autobusų stočių ir garažų aplinkos dirvožemis (gruntas), taip pat autotransporto plovyklų dumblas [17, 18].

Ekologiniu požiūriu, Lietuvos keliai buvo tyrinėti įvairių autorių [19–22]. Su autotransporto skleidžiama tarša susijusių objektų aplinkos tyrimai parodė, kad tarša yra

polielementinė. Pvz., Panevėžio autobusų parko teritorijos grunte nustatyti padidėję Sn (iki 39 kartų didesni už foninį), Co (47), Ni (56), Cr (58), Zn (99,6), Mo (854), Ag (1226) kiekiai [23].

Kelio aplinkos zonų užterštumo tyrimai buvo atliekami Geografijos instituto (dabar Geologijos ir geografijos institutas) darbuotojų [24]. Kelio aplinkos zonų landšaftiniai-geocheminiai tyrimai parodė transporto išmetamų toksinių medžiagų zoninį išskritimą ant dirvožemio paviršiaus ir jų kaupimąsi įvairiose geosistemose. Pagal organinio junginio – benz- α -apireno, pasižyminčio kancerogeninėmis savybėmis, iškritų intensyvumą ir jų susikaupimą pakelėse, buvo nustatytos kelio aplinkos zonos, kurių naudojimas ūkiniais tikslais buvo apribotas. Paskui, žemės naudojimas kelio aplinkos zonose buvo reglamentuotas teisės aktuose.

Iš dalies autotransporto skleidžiama tarša buvo kartografuota sudarant įvairių Lietuvos miestų geocheminius atlasus [23, 152, 153]. Taršai apibūdinti buvo nustatomi ne tik elementų-teršalų kiekiai, bet faktorinės arba klasterinės analizės būdu išskiriamos vienam ar kitam taršos šaltiniui būdingos elementų-teršalų asociacijos. Pvz., AB „Panevėžio autotransportas“ paviršiniame dirvos sluoksnyje nustatyta tokia elementų asociacija: Zn-Pb-Ba-Sn-Mo-Cu [23]. Magistralinio kelio Vilnius–Kaunas artimos pakelės paviršiniame dirvožemio sluoksnyje išskirta tokia elementų-teršalų asociacija Pb-Zn-Ag-Sn-Cu-(Mo-Sr-Cr-Ni) [18].

1992 m. tirtas dirvožemio ir augalijos užterštumas toksinėmis medžiagomis Lazdijų rajone, intensyvaus užterštumo Lazdijai–Akmeniai ir Lazdijai–Kučiūnai automobilių eismo kelių aplinkos zonose bei labiausiai transporto teršiamose vietose prie pasienio muitinės [25]. Apibendrinus 81 dirvožemio mėginių analizių duomenis, nustatyta, kad kai kurių sunkiųjų metalų kiekiai yra gerokai didesni kelio aplinkos, negu toliau nuo taršos šaltinių esančių plotų, dirvožemyje. Švino daugeliu atvejų rasta 12,5–30,0 mg/kg, o atskirose aikštelėse – net 35,0–72,5 mg/kg. Kiek didesnis švino susikaupimas 0–10 bei 0–5 cm sluoksniuose buvo prie Lazdijų–Akmenų kelio, arčiau muitinės. Kai kuriose aikštelėse švino kiekiai nepriklausė nuo atstumo iki kelio. Tam, matyt, turi įtakos nevienodas paviršiaus reljefas, vyraujančių vėjų kryptis, žemės naudmenų rūšis (ariamoji žemė, pieva ar ganykla, miškas), o labiausiai – dirvožemio kilmė bei granulimetrinė sudėtis. Tirti kelio aplinkos dirvožemiai pagal fizikines ir chemines savybes yra labai įvairūs, o tai didele dalimi lėmė sunkiųjų metalų kiekius. Nustatyta, kad neariamame dirvožemyje (pievos, ganyklos) Pb, Zn, Cd ir Cu labiausiai kaupiasi viršutiniame 0–5 centimetrų sluoksnyje iki 15–25 metrų atstumu nuo kelio.

1993 m. Lietuvos žemės ūkio akademijos specialistai tyrė kelio aplinkos dirvožemio užterštumą prie magistralinio kelio Vilnius–Kaunas–Klaipėda ties Elektrėnais ir Rumšiškėmis, ties Cinkiškiais, prie Zacyšių kryžkelės [26]. Nustatyta, kad dėl magistralinio kelio poveikio Pb

kiekis daugiau nei du kartus padidėjo dirvožemio 0–5 centimetrų sluoksnyje, esančiame 5 m, o kartais ir 25 m atstumu nuo kelkraščio. Giliau (5–10, 10–20 cm) Pb padaugėjo dirvožemyje tik iki 5 metrų atstumu nuo kelio briaunos. Tokiu pat atstumu nuo kelio briaunos daugiau buvo ir kitų elementų – Zn, Cd, Cu, tačiau tik 0–5 cm sluoksnyje. 1999 m. pakartotinai ištyrus sunkiųjų metalų kiekio dirvožemyje priklausomumą nuo atstumo magistraliniame kelyje Vilnius–Kaunas paaiškėjo, kad sunkiųjų metalų koncentracijos dirvožemyje, esančiame vienodu atstumu nuo magistralinio kelio, palyginti su 1993 m. duomenimis, nemažai skiriasi. Metalų kiekiai, išskyrus Pb ir Zn, buvo gana įvairūs ir jų pasiskirstymas, priklausomai nuo atstumo iki kelio briaunos, nebuvo dėsningas [26].

Kai kurių sunkiųjų metalų pasiskirstymo tendencijos panašios ir miškų dirvožemyje. Laukų bei miškų kelio aplinkos dirvožemio užterštumas sunkiaisiais metalais prie magistralinio kelio Vilnius–Kaunas tyrinėtas Lietuvos miškų instituto darbuotojų [27, 28]. Jų duomenimis, Pb daugiausia susikaupia miško paklotėse iki 50 m atstumu nuo kelio, o tostant jo kiekis mažėja. Vario, Cr, Ni ir Zn daugiausiai rasta miško paklotėje ir viršutiniame dirvožemio sluoksnyje 20–50 metrų atstumu nuo magistralinio kelio. Žemės ūkyje naudojamame dirvožemyje Pb susikaupia daugiau negu miško dirvožemyje. Nors Cu ir Zn daugiau susikaupia irgi arčiau kelio, bet daug jų rasta ir 100 bei 200 metrų atstumu nuo kelio [26].

LŽI Vokės filialo mokslininkų duomenimis, prie magistralinio kelio Vilnius–Trakai (ties sankasa) rasta labai daug judrios formos Pb, o didesni Cu, Zn ir Ni kiekiai susikaupę dirvožemyje 50 metrų atstumu nuo magistralinio kelio vyraujančių vėjų kryptimi [29].

2000 m. tyrinėjant įvairių sunkiųjų metalų koncentracijas dirvožemyje prie magistralinio kelio Vilnius–Panevėžys ir apibendrinus prie pagrindinių Panevėžio rajono kelių dirvožemio mėginiuose gautus sunkiųjų metalų analizių duomenis, paaiškėjo, kad Pb (3–30 mg/kg), Cd (0,2–2,3 mg/kg), Ni (3–26 mg/kg), Cu (0,8–8,2 mg/kg), Zn (8–108 mg/kg) bei Cr (2–48 mg/kg) kiekiai kito ir dažnai nepriklausė nuo atstumo iki kelio. Didesnės Pb, Cd, Cu ir Zn sankaupos rastos 5–15 m atstumu nuo kelio esančiame dirvožemyje, apaugusiame daugiametėmis žolėmis [26].

Kelio aplinkos plotų užterštumas skirtingos granulimetrinės sudėties dirvožemyje tyrinėtas prie tarprajoninių kelių, kuriuose eismas ne toks intensyvus ir dažniausiai važiuoja mažesnės keliamosios galios autotransportas. Šie tyrimai 1993–1996 metais atlikti prie Zarasų–Ignalinos (ties Smalvomis), Vilniaus–Medininkų (prie Gulbinės), Vilniaus–Varėnos (prie Valkininkų), Jurbarko–Šilutės (prie Smalininkų) ir Šilalės–Plungės (ties Bubėnais) kelių [26]. Autotransporto taršos poveikis nenustatytas dirvožemyje prie kelio Vilnius–Medininkai. Greičiausiai šio ploto mažam dirvožemio užterštumui turėjo įtakos labai sumažėjęs transporto

intensyvumas, nutiesus naują automagistralę į pasienį. Menkas transporto poveikis sunkiųjų metalų kiekiams užfiksuotas prie kelių Jurbarkas–Šilutė ties Smalininkais ir Vilnius–Varėna ties Valkininkais, kur abipus kelių vyrauja smėlio dirvožemiai. Tokiuose lengvuose dirvožemiuose dėl intensyvesnės metalų migracijos į gilesnius sluoksnius tikėtina, kad autotransporto taršos poveikį yra sunkiau nustatyti.

Vilniaus Gedimino technikos universiteto Aplinkos apsaugos instituto bei Aplinkos apsaugos katedros kolektyvas 2002–2004 metais vykdė projektą „Aplinkos taršos ir laukinių gyvūnų migracijos tyrimas ir vertinimas bei priemonių, gerinančių aplinkosauginę būklę, sukūrimas Lietuvos keliuose“. Pakelės zonos dirvožemio tyrimai atlikti magistralėse Vilnius–Kaunas–Klaipėda, Klaipėda–Liepoja, Vilnius–Prienai–Marijampolė, Marijampolė–Kybartai, Kaunas–Zarasai ir Panevėžys–Šiauliai–Palanga. Plačiau galima pakomentuoti Vilnius–Kaunas magistralinio kelio zonoje atliktų sunkiųjų metalų Cr, Cu, Ni, Mn, Pb ir Zn nustatymo rezultatus. Dirvožemio mėginiai imti 7-iose statmenuose keliui profiliuose. Mėginiai analizuoti atominės adsorbcijos spektrometrijos analizės metodu, kaip tirpiklį naudojant 20 % HNO₃ (azoto rūgštį) ir virinant 15 min, t. y. buvo nustatyti tik daliniai (judrios ir potencialiai judrios formos) metalų kiekiai. Gauti rezultatai parodė, kad magistralinio kelio Vilnius–Kaunas zonos dirvožemyje iki 150 m nuo kelio briaunos yra padidinti kiekiai tik Pb, ir tik artimoje kelio zonoje. Kitų potencialiai judrių sunkiųjų metalų padidėjusių kiekių kelio aplinkos dirvožemyje nerasta.

Apibendrinus dirvožemio taršos kelio aplinkoje atliktų darbų analizę, galima teigti, kad sunkiųjų metalų susikaupimą dirvožemyje lemia daugelis veiksnių: dirvožemio granulimetrinė sudėtis, rūgštinės–šarminės sąlygos bei OM kiekis dirvožemyje, atstumas nuo kelio, vyraujančių vėjų kryptis, transporto eismo intensyvumas, autotransporto priemonės galingumas, reljefas, augmenija, apsauginiai želdiniai ir kt. Įvertinus turimus kelio aplinkos dirvožemio užterštumo duomenis, matyti, kad šiuo metu trūksta informacijos apie esamą dirvožemio užterštumo lygį magistraliniame kelyje Vilnius–Kaunas. Todėl nuspręsta, taikant tuos pačius analizės metodus, įvertinti laiko bei transporto intensyvumo įtaką kelio aplinkos dirvožemio užterštumui bei pasiūlyti būdus taršai dirvožemyje mažinti.

1.2. Lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus analizė

Lietaus nuotekų potenciali grėsmė šalia magistralių esantiems vandens telkiniams nėra didelė, jeigu jos prieš patekdamos į vandenį yra išvalomos. Lietaus nuotekos, įsisunkiančios į įrengtus augalais apaugusius pelkėtus liūnus ar infiltracijos griovius, esančius išilgai magistralių,

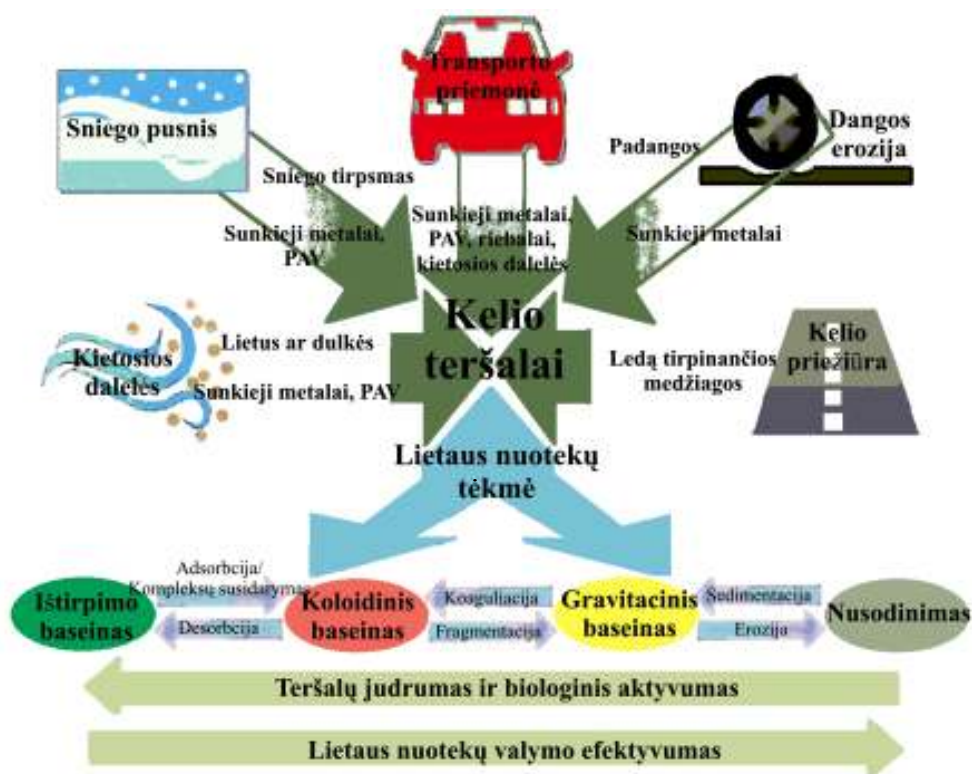
išvalomos nuo teršalų. Šie įrenginiai sulaiko lietaus nuotekas, duodami laiko sunkesnėms dalelėms nusėsti, išsisklaidyti, infiltruotis ar absorbuotis [30]. Lietaus nuotekų poveikis šalia esantiems vandens telkiniams gali būti sumažintas naudojant prevencines priemones bei taikant anksčiau minėtus būdus.

Žiemą ant kelio važiuojamosios dalies barstomos ledą tirpinančios cheminės medžiagos taip pat teršia paviršinius ir gruntinius vandenis. Šių cheminių medžiagų poveikio gruntiniam vandeniui intensyvumas labiausiai priklauso nuo drenažo sistemos, naudojamos lietaus nuotekoms šalinti. Ledą tirpinančių cheminių medžiagų poveikis paviršiniams vandenims nėra toks didelis, lyginant su gruntiniais vandenimis, nes veikiant turbulentinėms srovėms, esančioms paviršiniuose vandenyse, cheminės medžiagos susimaišo ir atsiskiedžia beveik iš karto po to, kai jos patenka į srovę. Kita vertus, gruntiniai vandenys yra jautresni taršai, dėl to, kad juose nėra turbulentinių srovių, skiedžiančių chemikalus [31]. Kalcio magnio acetatas ir kalio acetatas yra ledo tirpinimo cheminės medžiagos, mažiausiai kenkiančios aplinkai, nes jose yra silpnos, lengvai mikroorganizmų suskaidomos rūgštys [32]. Natrio chloridas (NaCl), kalcio chloridas (CaCl_2) ir magnio chloridas (MgCl_2) palieka chloridų jonų radikalus kelio paviršiuje, kurie gali ne tik teršti aplinkinius gruntinius vandenis, bet ir chemiškai veikti autotransporto priemones ir tiltų konstrukcijas. Ledą tirpinančių cheminių medžiagų migracijos tyrimai parodė, kad tose vietose, kur nuotekos patenka per atviras drenažo sistemas, kaip dažniausiai padaryta daugelyje greitkelių Jungtinėse Amerikos valstijose, ledo tirpinimo chemikalų koncentracijos linkusiai labai plėstis gilyn. Atlikus tyrimus Masačusetso valstijoje (JAV), nustatyta, kad chloridų kiekis gruntiniame vandenyje labai mažėja, kai lietaus nuotekos teka pro uždara drenažo sistemą, pro šią sistemą su sniego berma ir tik pro sniego bermos drenažo sistemą. Pastaroji yra efektyviausia chloridų iš lietaus nuotekų šalinimo sistema [33].

Magistralinių kelių zonose lyjant susidaro nuotekos, kurios gali būti potencialus vandens taršos šaltinis (1.1 pav.) [35].

Lietaus nuotekos paprastai yra švaresnės už nuotekas nuo pastatų, kasyklų ar kitų šaltinių, tačiau nėra taip plačiai ištirtos [34]. Lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus sudėtis ir taršos šaltiniai pateikti 1.1 lentelėje, kuri sudaryta naudojant JAV Aplinkos apsaugos agentūros informaciją [35]. Iš šios lentelės matyti, kad teršalai ant kelio dangos patenka iš įvairių taršos šaltinių, esančių kelio aplinkoje.

Magistralinių kelių nuotekos, nesiimant jokių priemonių pašalinti teršalus prieš tai, kol nuotekos patenka į vandenį, gali turėti neigiamą poveikį ekosistemoms.



1.1 pav. Teršalų patekimo į lietaus nuotekas nuo kelio paviršiaus būdai [35]

1.1 lentelė. Lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus komponentai ir jų pirminiai šaltiniai [35]

Komponentai	Pirminiai svarbiausi šaltiniai
Kietosios dalelės	Dangos dilimas, transporto priemonių eksploatacija
Azotas, fosforas	Pakelės zonos tręšimas
Švinas	Švininis benzinas (išmetimai), padangų dilimas (švino oksidai užpildo medžiagoje), tepalinė alyva ir riebalai, atramų dilimas
Cinkas	Padangų dilimas (užpildo medžiaga), variklio alyva (stabilizavimo priedas), riebalai
Geležis	Transporto priemonės rūdijimas, geležinės kelio konstrukcijos (apsauginiai turėklai, tiltai, ir kt.), judančios mašinos dalys
Varis	Metalinė danga, atramų ir įvorių dilimas, judančios mašinos dalys, stabdžių dilimas, fungicidai ir insekticidai
Kadmis	Padangų dilimas (užpildo medžiaga), insekticidų naudojimas
Chromas	Metalinė danga (chromuota), judančios mašinos dalys, stabdžių dilimas
Nikelis	Dyzelinis kuras ir benzinas (išmetimai), tepalinė alyva, metalinė danga (nikeliuota), įvorių dilimas, stabdžių dilimas, asfaltuota kelio danga
Manganas	Judančios mašinos dalys, benzinas su Mn priedu
Alavas	Metallų lydiniai, elektros instaliacija
Molibdenas	Tepalai
Cianidas	Ledą tirpinančios druskos granulių komponentas, neleidžiantis joms susipresuoti (geležies ferocianidas, natrio ferocianidas ir kt.)
Natris, kalcis, chloridai	Ledą tirpinančios druskos
Sulfatai	Kelio pagrindas, degalai, ledą tirpinančios druskos
Naftos produktai	Išsiliejimai, tepalų nuotėkis ar varvėjimas, hidrauliniai skysčiai

Pagrindiniai magistralinių kelių teršalai – sunkieji metalai, neorganinės druskos, aromatiniai angliavandeniliai (naftos produktai) ir kietosios dalelės, susikaupiančios ant kelio paviršiaus, yra kelio eksploatacijos rezultatas [34]. Šios medžiagos dažnai nuplaunamos nuo kelių lyjant lietuvi ar tirpstant sniegui. Paviršiniai vandenys yra ypač pažeidžiami, nes neapsaugoti nuo tiesioginio teršalų į juos patekimo [30]. Gruntinio vandens teršimas įvairiomis medžiagomis vyksta pamažu, nes teršalai filtruojasi lėtai gilyn per dirvožemį ir kitas aeracijos zonos uolienas, kurios yra natūralus filtras [154, 155]. Tačiau teršalai gali ir labai greitai pasiekti gruntinius vandenius per susidariusius uolienų plyšius ar karstines smegduobes [36]. Gruntinių vandenų tarša nėra vizualiai matoma, kaip esant paviršiniams vandenims. Šio vandens valymas yra sudėtingas ir brangus, todėl veiksmingiausias gruntinio vandens apsaugos būdas yra tašos prevencija.

Neigiamas magistralinių kelių nuotekų poveikis vandens kokybei gali būti sumažintas naudojant konstruktyvias ir nekonstruktyvias priemones. Konstruktyvios priemonės – tai fizinis nuotekų sulaikymas tol, kol teršalai bus nusodinami arba filtruojami per gruntą. Pagrindinis teršalų šalinimo mechanizmas yra gravitacinis nusodinimas, nitratų sulaikymas dirvožemyje ar filtruose, biologiniai ir cheminiai procesai. Nekonstruktyvios priemonės yra taršos šaltinio kontrolė – tai gatvių valymas, teritorijos priežiūra. Šios priemonės naudojamos lietaus nuotekų teršalų koncentracijai mažinti [34]. Minėtų priemonių tipo pasirinkimas priklauso nuo nuotekų kiekio, teršalų tipo ir kiekio, grunto imlumo bei teritorijos fizinių charakteristikų. Konstruktyvios priemonės netaikomos tose vietose, kuriose žemės plotas yra ribotas, pvz., urbanizuotose teritorijose. O nekonstruktyvios priemonės gali būti įgyvendinamos bet kur, net ten, kur teritorija yra užstatyta. Konstruktyvioms priemonėms priskiriamos infiltracinės technologijos, nuotekų sulaikymas, jų saugojimas ir įvairių nuotekų rezervuarų apauginimo augalais pritaikymas, filtravimo sistemų ir porėtų kelio dangų įrengimas. Infiltracinių technologijų esmė yra teršalų sulaikymas lietaus nuotekoms infiltruojantis per porėtas sistemas. Nuotekos sunkiasi į gruntą, teršalų dalelės sulaikomos dirvožemyje, paskui išvalytos nuotekos patenka į vandenį. Infiltraciniai grioviai ir baseinai yra efektyviausios priemonės siekiant pašalinti iš automagistralinių nuotekų suspenduotas daleles, bakterijas ir metalus [34]. Infiltraciniai grioviai ir baseinai įrengiami žemės paviršiuje, todėl vietos, kur tai galima padaryti, paprastai būna riboto ploto. Šios priemonės efektyvios 10–15 metų, todėl būtina periodiškai šalinti nuosėdas/dumblą [37]. Nuotekų sulaikomieji ir laikymo tvenkiniai atlieka vandens kokybės ir kiekio kontrolę nuo to momento, kai patekusios į juos lietaus nuotekos yra išvalomos nuo teršalų. Nuotekų sulaikomieji baseinai efektyvūs nitratams ir sunkiesiems metalams valyti [38]. Užmirkusios vietos ir negilių pelkių sistemos taip pat šalina teršalus. Juose esantys augalai teršalus pasisavina. Tačiau užpelkėjusios vietos nėra tokios efektyvios šalinant sunkiuosius metalus iš lietaus

nuotekų, kaip sulaikomieji baseinai [37]. Apaugę reljefo pažemėjimai ir įvairių konstrukcijų teršalų valymo filtrai rekomenduojami, esant ribotam laisvos žemės plotui. Šios technologijos naudojamos sulaikyti ir nufiltruoti nuotekas bei padidinti biologinį nuotekų sudėtinių dalių pasisavinimą. Apaugusių reljefo pažemėjimų taikymo metodas gana brangus, o jo efektyvumas – 5–20 metų. O filtrai efektyvūs 20–50 metų, nėra brangūs ir gali būti lengvai įrengiami kelio aplinkos zonose [39]. Porėto kelio diegimo technologijos leidžia lietaus nuotekoms nuo kelio paviršiaus infiltruotis į po keliu esantį gruntą [37]. Porėto kelio danga galima gerai pašalinti suspenduotąsias daleles, fosforą ir azotą 15–20 metų laikotarpiu.

Jungtinėse Amerikos Valstijose 1995 m. vykdytos programos „Nacionalinių vandens kokybės problemų tyrimai projektuojant greitkelius“ tikslas – surinkti ir apjungti visą turimą informaciją apie anksčiau atliktus greitkelių lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus tyrimus į vieną greitkelių nuotekų poveikio mažinimo vandens kokybei įvertinimo vadovą [40]. Ankstesni tyrimai, aprašyti šiame vadove, buvo atliekami nuo 1970 m. vidurio. Vidurio vakarų tyrimų instituto 1973 m. ataskaitoje išnagrinėta lietaus nuotekų vandens kokybės problema [41]. Ši ataskaita ilgą laiką buvo gairė tolesniems darbams. 1972 m. to paties instituto ataskaitoje „Lietaus nuotekų vandens kokybės pobūdis ir reikšmė, preliminarus įvertinimas“ pateiktos ir lietaus nuotekų poveikio vandens kokybei mažinimo rekomendacijos [42]. 1981 m. ataskaitoje nagrinėjamas klausimas, kaip nustatyti lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus teršalų sudėtį [43]. 1984 m. užbaigtas darbas „Lietaus nuotekų teršalų šaltiniai ir migracija“ [44]. Šiame darbe identifikuojami potencialių vandens teršalų šaltiniai, teršalų nusodinimas ir akumuliacija pakelėse bei jų tolesnis patekimas į aplinką. Darbas „Greitkelių nuotekų poveikis vartojamo vandens kokybei“ užbaigtas 1985 m. [45]. Jame analizuojamas greitkelių lietaus nuotekų poveikis vartojamo vandens kokybei. Taip pat pateikiamos greitkelių projektavimo poveikio aplinkai vertinimo gairės. Tais pačiais metais buvo atlikti greitkelių eksploatacinio poveikio vandens kokybei vertinimo darbai [46]. 1987 m. ataskaitoje nagrinėjama lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus teršalų šalinimo problema [47]. Nustatyti trys pagrindiniai šios problemos valdymo būdai: augalų kontrolė, sulaikomieji baseinai (drėgnos vietos ir pelkės) ir laikymo priemonės (saugojimo baseinai, grioviai ir šuliniai). Darbas „Greitkelių lietaus nuotekų teršalų krūviai ir poveikis“ publikuotas 1990 m. [48]. Šiame darbe pateiktos greitkelių lietaus nuotekų poveikio vandens kokybei apskaičiavimo metodikos.

Europos šalyse taip pat vykdomi įvairūs projektai, skirti transporto taršos poveikio vandens kokybei įvertinti.

Europos šalyse vykdomas kelio aplinkoje esančio požeminio vandens ir dirvožemio taršos tyrimo bei jos mažinimo priemonių projektas [49]. Šiame projekte dalyvauja D. Britanija,

Švedija, Suomija, Portugalija, Olandija, Danija. Jo tikslas – nustatyti ir suprasti, kokią įtaką greitkeliai daro aplinkai, kokie teršalai sklinda, lyginant, pvz., su ūkininkavimo poveikiu, taip pat siekiama nustatyti teršalų sklaidos mechanizmą, tarp jų ir lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus.

Išanalizavus atliekamas lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus tyrimus įvairiose pasaulio šalyse, matyti, kad šiai problemai būtina skirti daugiau dėmesio. Kadangi Lietuvoje lietaus nuotekų valymo sistema beveik nefunkcionuoja, todėl svarbu sukurti efektyvų ir lengvai Lietuvos sąlygomis pritaikomą lietaus nuotekų valymo būdą. Šiuo metu skelbtų duomenų apie lietaus nuotekose esančių teršalų koncentracijas nėra, todėl neaišku, koks gi iš tikrųjų lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus užterštumo lygis. Tačiau išanalizavus Lietuvoje atliekamus dirvožemio taršos kelių aplinkoje tyrimus, galima teigti, kad ir Lietuvoje lietaus nuotekos nuo kelio paviršiaus yra užterštos labiausiai automobilių transporto teršalais.

1.3. Dirvožemio, užteršto sunkiaisiais metalais, *in situ* valymo metodai, naudojant gamtinius sorbentus

Siekiant sumažinti didėjančią dirvožemio taršą sunkiaisiais metalais, svarbu tobulinti mažai sąnaudų reikalaujančius valymo metodus, kurie neardo dirvožemio struktūros bei derlingumo ir yra lengvai pritaikomi paviršiniam dirvožemio sluoksniui. Viena iš tokių priemonių yra mineralinių medžiagų, pasižyminčių geromis sorbcinėmis savybėmis, naudojimas. Pastaruoju metu dėmesys sutelktas *in situ* valymo metodams plėtoti, kurie yra nebrangūs ir mažiau veikia natūralų kraštovaizdį bei ekosistemas, negu tradicinis dirvožemio iškasimas, apdorojimas ir teršalų šalinimas. *In situ* metalų šalinimas iš dirvožemio naudojant nebrangius priedus, tokius kaip mineralai (apatitai, ceolitai, ar molio mineralai), yra perspektyvi alternatyva šiuo metu naudojamiems valymo metodams. Šis būdas remiasi fundamentaliomis žiniomis apie cheminių elementų migraciją gamtinėje aplinkoje (hipergenezės sąlygoms) ir jų biologinį pasisavinimą. Užterštame dirvožemyje metalai gali būti ištirpę tirpale, sorbuoti organinių ir neorganinių dirvožemio dalelių, sudarę kompleksus su dirvožemio organine medžiaga ar būti chemiškai gryni. Ištirpę teršalai migruoja su dirvožemio vandeniu, yra pasisavinami augalų ar vandens organizmų, tam tikra dalis vis dėlto gali su vandens garais patekti į atmosferą.

Pasak Ma ir kt., *in situ* sunkiųjų metalų sulaikymas užterštame dirvožemyje suprantamas kaip metalų kiekio dirvožemio tirpale mažinimas, naudojant rišamąsias medžiagas, paliekant nesugadintą porėtą dirvožemio struktūrą [50]. Teršalų sulaikymo ir judrumo mažinimo būdų yra didelė įvairovė, iš kurių galima paminėti svarbiausius.

Kalkės. Gerai žinoma, kad kalkės pagerina dirvos kokybę. Jos naudojamos siekiant padidinti pagrindinių maisto medžiagų pasisavinimą bei sumažinti kenksmingų elementų žalingą poveikį [50]. Kalkės didina dirvožemio pH ir mažina daugelio metalų judrį. Pasak Ma ir kt., kalkės pagerina sunkiųjų metalų sorbciją. Kalkinimo poveikis metalų biologiniam pasisavinamumui priklauso nuo metalų jonų tipo. Andersson ir Siman nustatė, kad kalkinimas sumažina Mn, Zn ir Ni kiekius augale, Cd ir Cu – mažai veikia, o Pb, Cr ir As kiekiams visai neturi jokios įtakos [51]. Panašiai Jungtinėje Karalystėje Hooda ir Alloway nustatė, kad dirvožemio kalkinimas sumažino sunkiųjų metalų kiekį morkose ir špinatuose [52]. Kiekių sumažėjimas ryškesnis buvo Cd, Ni ir Zn, nei Cu ir Pb.

Garrido ir kt. tyrinėjo *in situ* būdu sunkiųjų metalų šalinimą iš užteršto dirvožemio, pridedant įvairias dirvos kokybės gerinimo priemones [53]. Buvo ištirtas dolomitmilčių panaudojimas sunkiųjų metalų sorbciniam pajėgumui skatinti rūgščiame dirvožemyje, atliekant sorbcijos izotermių eksperimentus. Konstatuota, kad visi trys pramoniniai šalutiniai produktai buvo tinkami didinti Pb, Cd ir Cu sulaikymą dirvožemyje.

Singh ir kt. tyrinėjo kalkinimo poveikį metalų tirpumui ir biologiniam pasisavinamumui natūraliai metalų turtingame dirvožemyje (sulfidinių skalūnų tipo) [54]. Metalų Cd, Cu, Ni ir Zn kiekiai moreniniame priemolio dirvožemyje, turinčiame 15 % molio, buvo atitinkamai 1,8, 53, 59 ir 187 mg/kg. Šių metalų kiekiai alūno skalūnų priemolio dirvožemyje, turinčiame 28 % molio, buvo 2,8, 97, 115 ir 217 mg/kg. Kalkinimas gerokai sumažino Cd tirpią frakciją (NH_4NO_3 ištraukoje) abiejuose dirvožemiuose, bet dirvožemio pH poveikis Cd ekstrakcijai buvo didesnis moreniniame, nei alūno skalūno priemolio dirvožemyje. Nustatyta, kad metalų Cd, Ni, Zn ir Cu koncentracijos kviečiuose (*Triticum aestivum*) ir morkose (*Daucus carota*), augusiose moreniniame priemolio ir alūno skalūnų priemolio dirvožemyje, sumažėjo, padidinus dirvožemio pH kalkinimo būdu. Apskritai, metalų koncentracijos abiejuose pasėliuose buvo didesnės morenoje, nei jiems augant alūno skalūnų dirvožemiuose, nepaisant fakto, kad pirmajame dirvožemyje buvo mažesnės metalų koncentracijos, nei antrajame.

Medžiagos, turinčios Fe/Mn junginių. Ši grupė apima grynus metalų oksidus, atliekų produktus, tokius kaip plieniniai šratai (dažniausiai metalinės geležies) ir vandens valymo nuosėdas (naudotas ruošiant geriamą vandenį, turintį Fe/Mn).

Geležies oksidai yra gana svarbūs sunkiuosius metalus dirvožemyje risantys komponentai. Keletas geležies tipo medžiagų buvo tyrinėtos prancūzų mokslininkų darbe [55]. Paaiškėjo, kad geležies hidroksidai sumažino Cd kiekį, kuris pašalinamas naudojant $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Tačiau tiriant Cd patekimą į augalą, paaiškėjo, kad šaknų išskyros gali ištirpinti geležies hidroksidus ir dėl to, augalai jį lengvai pasisavina. Ainsworth ir kt. parodė, kad Cd ir Co,

priešingai nei Pb, įdėti į geležies hidroksido suspensiją, pateko į augalą jo senėjimo metu [56]. Buvo tirtas ir kitų geležies turinčių medžiagų poveikis sunkiųjų metalų migracijai dirvožemyje. Eksperimentai buvo atliekami į dirvožemį įdėjus geležies sulfato ir metalinės geležies. Plieninių šratų (99 % metalinės geležies) naudojimas aprašomas ir kituose darbuose [55, 57]. Be to, buvo atlikti tyrimai ir su kitais geležies kilmės produktais [58–60] ir pakartotinai panaudotais geležies adsorbentais [61, 62]. Manoma, kad geležies turintys adsorbentai sumažino biologiškai pasisavinamo Zn kiekį, tačiau tai gali būti susiję ir su tuo pačiu metu atsiradusiu pH padidėjimo efektu [58].

Žinoma, kad Mn, esantis dirvožemyje, yra svarbus elementas augalams ir gyvūnams. Dirvožemio pH ir redukcinis potencialas lemia jo biologinį pasisavinamumą. Mangano oksidai (hidroksidai) taip pat yra svarbūs mikroelementų sorbcijai [63]. Reaktyviausia forma yra sintetinis birnesitas (dar vadinamas delta-mangano oksidu) [64]. Mench ir kt. tyrinėjo birnesito naudojimą metalams sulaikyti [65]. Lyginant su kitais priedais (geležies hidroksidais, baziniu šlaku, beringitu ir kalkėmis), birnesitas turėjo įtakos Cd ir Pb biologinio pasisavinimo sumažėjimui. Tačiau anaerobinėmis sąlygomis Mn oksidai redukuojasi į Mn^{2+} , kuris gali būti toksiškas gyviems organizmams. Temperatūra ir OM gali stimuliuoti Mn oksidų sumažėjimą užliejamuosiuose dirvožemiuose [66]. Mangano sumažėti gali ir aerobinėmis sąlygomis, esant žemam dirvožemio pH. Keletas kitų mokslinių darbų taip pat atskleidė, kad geležies hidroksidų ir Mn naudojimas gali sumažinti ištirpusio Cd ar Pb kiekius užterštame dirvožemyje [64, 65, 67, 68].

Organinės medžiagos. Pasak mokslininkų Singh ir Oste, organinės medžiagos (OM) gali pakeisti kietos/skystos fazės pusiausvyrą, veikdamos sorbciją, tirpumą ar disociacijos kinetiką, todėl gali daryti poveikį ir metalų mobilumui bei jų sulaikymui, priklausomai nuo dirvožemio pH [69].

Brummer ir Herms teigė, kad OM sulaiko metalus ir sulaikymo efektas priklauso nuo dirvožemio reakcijos ir mineralų, esančių dirvožemyje, tipo [70]. Kadmio ir Zn koncentracijos tirpale, esant rūgštinei dirvožemio reakcijai, yra mažesnės, kai OM kiekis didesnis, lyginant su dirvožemiu, turinčiu mažiau OM. Tačiau esant pH 6–8, metalų kiekiai dirvožemyje didesni esant didesniam OM kiekiui.

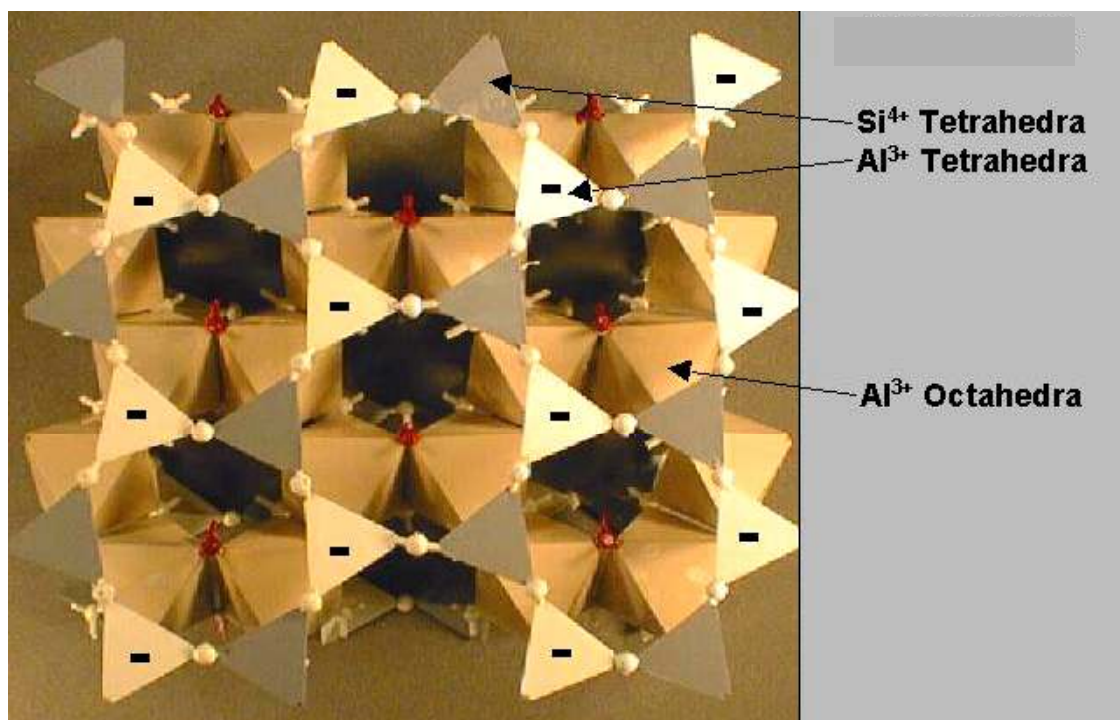
Narwal ir Singh tyrinėjo Cd koncentracijos priklausomybę nuo molio, organinės medžiagos kiekio ir dirvožemio pH [71]. Jie nustatė, kad Cd, esančio mainų formoje, kiekis yra didesnis moreniniame dirvožemyje, kai pH žemas (6,2), ir mažesnis – priemolio dirvožemyje, kai pH yra 7,2.

He ir Singh tyrinėjo Cd koncentracijas augaluose, augančiuose dirvožemiuose, kuriuose yra skirtingas OM kiekis [72]. Kadmio daugiametėse žolėse svidrėse sumažėjo, padidėjus OM kiekiui (durpingas dirvožemis) trijuose skirtingos struktūros dirvožemiuose. Ypač tai pasireiškė smėlingame dirvožemyje. Tačiau pridėjus 320 g/kg OM, Cd augale sumažėjo per pusę smėlingame dirvožemyje ir trečdaliu – priesmėlio ir priemolio dirvožemyje. Tai rodo, kad OM sumažina Cd biologinį pasisavinamumą.

Aliumosilikatai. Ši grupė susideda iš gamtinių medžiagų, pvz. molių, ceolitų ir vermikulito. Sintetiniai ceolitai ir atliekų deginimo pelenai taip pat priskiriami šiai grupei. Lakieji pelenai ir šlakai, susidarantys deginant atliekas, yra antrinės anglies deginimo žaliavos. Priklausomai nuo anglies kilmės ir krosnies darbo sąlygų, pelenai skiriasi fizine, chemine ir mineraline sudėtimi [73]. Metalų sorbcijai naudojami įvairūs pelenai. Lakieji pelenai apibūrinami kaip „liekaninis smulkintos ar milteliais paverstos anglies degimo produktas; anglies, kuri transportuojama iš ugnies bokso per boilerių dujomis“. Schende ir kt. nustatė, kad sunkiųjų metalų pasisavinimas kukurūzuose, augančiuose kalkiniuose dirvožemiuose (pH=7,9), mažėjo tol, kol lakiųjų pelenų kiekis buvo mažesnis nei 5 % [74]. Lakiųjų pelenų poveikis kukurūzams rūgščiuose dirvožemiuose buvo neaiškus. Pagal daugelį tyrimų buvo pateiktos išvados, jog lakiųjų pelenų poveikis metalų sulaikymui lygintinas su kalkių poveikiu [73, 75].

Modifikuotas aliumosilikatas – beringitas, kilęs iš anglies gavybos atliekų, suskystėjusių dėl degimo. Pirmą kartą gautas Beringene, Belgijoje. Ši medžiaga naudota metalų kiekių dirvožemio tirpale ir metalų biologiniam pasisavinamumui mažinti [65, 76–78], taip pat metalų iš gilesnių dirvožemio sluoksnių išplovimui mažinti [79]. Didelė metalo sulaikymo beringite geba (200 cmol/kg) siejama su cheminiu nusodinimu ir jonų kaita [80]. Šių trijų sorbcijos mechanizmų kombinacija gali paaiškinti beringito didelę sorbcinę gebą. Mench ir kt. eksperimentais nustatė, kad pridėjus 5 % beringito į Zn užterštą dirvožemį, padidėjo pupelių (*Phaseolus vulgaris*) ūglių ilgis ir lapų plotas, be to, labai sumažėjo Zn kiekis lapuose (nuo 350 mg/kg užterštuose dirvožemiuose iki 146 mg/kg 5 % beringitu praturtintame dirvožemyje) [68].

Vermikulitas. Vermikulitas yra hidratuotas sluoksniuotas Mg-Al-Fe silikatas ($\text{Mg, Fe, Al}_3(\text{Al, Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2+4\text{H}_2\text{O}$), kuris iš išvaizdos primena žėručius [81]. Vermikulitas turi pirminę žėručio struktūrą ir yra dviejų tipų: dioktaedrinio bei trioktaedrinio (1.2 pav.) [83]. Vermikulite yra Al^{3+} ar Mg^{2+} ir Fe^{2+} oktaedrų jonai ir tetraedriniai sluoksniai, kuriuose Al^{3+} atsiranda kaip pavaduojantis Si^{4+} jonas. Al^{3+} keičia Si^{4+} tetraedro sluoksnyje, kuris yra neigiamo krūvio ir didelės katijonų mainų gebos – 100 cmol/kg. Vermikulitas nuo žėručių skiriasi tuo, kad jame yra daugiau hidratuotų nei nehidratuotų K^+ katijonų tarp sluoksninėje erdvėje [83].



1.2 pav. Vermikulito struktūra [83]

Silpni šių jonų ryšiai leidžia drėkinamam vermikulitui išsiplėsti. Vermikulitas susidaro ne kristalizacijos iš tirpalo būdu, bet deformacijos ar jonų kaitos struktūroje jos nesuardant pasekoje (pvz., žėručiai deformuojasi į vermikulitus). Tarpai tarp sluoksnių kinta nuo 1,0 iki 1,5 nm ir daugiau.

Vermikulito randama įvairiose pasaulio šalyse: Australijoje, Brazilijoje, Kinijoje, Kenijoje, Pietų Afrikoje, JAV, Zimbabvėje ir Rusijoje [81]. Kaitinamas vermikulitas sluoksniuojasi ar išsiplečia į kirminų formos gabalėlius, padidindamas savo tūrį nuo 8–12 iki 30 kartų (vermikulito pavadinimas kilęs iš lotyniško žodžio „vermiculare“ – veisti kirminus). Ši susisluoksniavimo savybė yra mechaninio sluoksnių atskyrimo, staiga keičiant jame esantį vandenį į garus, rezultatas. Plečiamo vermikulito spalva kinta, priklausomai nuo jo sudėties ir temperatūros krosnyje. Vermikulitas naudojamas įvairiose pramonės šakose, statybose, žemės ūkyje, sodininkystėje jau daugiau nei 80 metų.

Pasaulyje gana daug kur yra atliekami vermikulito naudojimo sunkiesiems metalams iš tirpalų valyti tyrimai. Airolidi ir kt. tyrinėjo vermikulito gebą sorbuoti Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ir Co^{2+} iš vandeninių tirpalų [84]. Eksperimento metu naudoti minėtų metalų nitratų tirpalai. Atliekant metalų mainų vermikulite eksperimentą, ilgiausiai užtrukusios reakcijos metu gauta tokia metalų seka: $\text{Pb}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Co}^{2+}$, kuri atitinka 12, 24, 48 ir 72 val. Kiekvienos mainų reakcijos trukmė priklausė nuo laiko, pH ir katijonų koncentracijos.

Kiti veiksniai, lemiantys reakcijos intensyvumą, yra jonų spindulys ir katijonų hidratacija. Autoriai mano, kad vermikulitas galėtų būti naudojamas sunkiesiems metalams iš vandeninių tirpalų šalinti.

Kiti mokslininkai tyrinėjo pH, jonų sudėties ir huminių rūgščių įtaką Cd^{2+} ir Pb^{2+} sorbcijai vermikulite [85]. Eksperimentas atliktas esant 0,002 ir 0,02 mol/l KNO_3 , kai pH 5,0, 6,0 ir 7,0. Tam, kad būtų įvertinta gamtinės organinės medžiagos įtaka adsorbcijos procesui vermikulite, molio mineralas buvo apdorotas humine rūgštimi esant anksčiau minėtoms sąlygoms, tai yra skirtingam pH ir jonų sudėčiai (pridedant Cd^{2+} ir Pb^{2+}). Švinas buvo geriau pašalintas iš tirpalo nei Cd, esant beveik visiems keičiamiems parametrams. Kadmio sorbcijos procesas labiausiai priklausė nuo pH ir intensyviausiai vyko esant pH = 7,0 ir 0,002 mol/l KNO_3 .

Vermikulitas naudojamas ne tik metalams, bet ir naftos produktams šalinti iš vandeninių tirpalų. Brazilijos mokslininkai atliko laboratorinį eksperimentą, kurio metu tyrinėjo žaliavinės naftos sorbcijos iš tirpalų skirtingai apdorotame vermikulite procesus [86]. Eksperimente naudotas dviejų tipų vermikulitas: išpūstas ir hidrofobintas su *Copernicia Cerifera* vašku. Sorbcijos tyrimai atlikti naudojant užpildytą vermikulitu kolonėlę, leidžiant pro ją žaliavinę naftą, o kitu atveju – paskleidžiant vermikulito mėginius nafta užteršto vandens emulsijoje (50 mg/l naftos) ir maišant magnetine maišykle. Išpūstas (bevandenis) ir hidrofobinis vermikulitas parodė didelę sorbcinę gebą. 10 % hidrofobinis vermikulitas, lyginant su išpūstuoju, sorbavo 50 % teršalų daugiau. Esant nafta užteršto vandens emulsijos sorbcijai, hidrofobinio vermikulito prisotinimas užtruko 60 min.

Vermikulito naudojimas naftos produktams surinkti pateiktas 1.2 lentelėje [87]. Duomenys 1.2 lentelėje rodo, kad vermikulitas gerai sorbuoja įvairius naftos produktus (pvz., 1 l vermikulito $1\pm 0,63$ mm frakcijos sorbuoja 580 ml mazuto).

1.2 lentelė. Vermikulitinio sorbento naudojimas naftos produktų sorbcijai [87]

Naftos produktai	1 litras vermikulito sugeria (ml)				
	Tankis, kg/m ³				
	120–130	110–120	90–110	75–100	65–85
	Frakcijos, mm				
	0,5±0,18	1±0,63	2±0,71	4±1,4	8±2,8
Dyzelinis kuras	310	320	200	230	90
Dyzelinis tepalas	290	350	400	250	120
Techninis tepalas	290	380	390	280	100
Nafta (mazutas)	270	580	420	250	180
Toluenas	-	320	280	230	90
Vaitspiritas	-	480	450	-	-

Atsižvelgiant į literatūroje pateiktus tyrimų rezultatus, galima būtų analizuoti, kaip vermikulitas sorbuoja lengvuosius naftos produktus – benziną ir dyzeliną iš lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus.

Gamtiniai ceolitai. Gamtiniai ceolitai yra kristaliniai natūraliai susidarantys mineralai aliumosilikatai. Jie gali būti ir sintetiniai. Gardelė sudaryta iš sujungtų visuose kampuose $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ir $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedrų. Gardelė yra atvira ir turi kanalus bei ertmes, kuriose yra katijonai ir vandens molekulės [88]. Ceolitų kanalų struktūra atlieka molekulinį sietų funkciją bei yra svarbi selektyvinių katijonų mainams. Ceolitai dažniausiai susiformuoja gamtoje, kai vandens pH aukštas ir yra druskos sąveika su vulkaniniais pelenais, kas lemia staigų kristalų susidarymą. Skirtingų jonų sorbcija priklauso nuo keleto faktorių [88]: dydžio ir jonų pritraukimo būvio; gardelės krūvio (Si:Al santykio) ir geometrijos; katijoninių vietų, tinkamų užimti gardelės viduje, skaičiaus; temperatūros. Gamtiniai ceolitai (1.3 ir 1.4 pav.) yra antriniai mineralai ir priskiriami trimatės karkasinės struktūros kristalinių aliumosilikatų klasei su atvirąja gardele, sudaryta iš (Si, Al) O_4 tetraedrų [89–91].

Ceolito struktūroje yra kanalai ir poros, užpildyti tam tikru vandens ir mainų katijonų kiekiu. Šis vanduo išgaruoja ceolitą kaitinant 250 °C temperatūroje (dehidratacija) ir atgaunamas kambario temperatūroje (rehidratacija) [92]. Ceolito mineralas atrastas švedų mineralogo Alex'o Fredrick'o Cronstedt'o 1756 metais [93]. Pavadinimas kilęs iš dviejų graikų kalbos žodžių, kurie reiškia „verdantis akmuo“ (zein – verdantis, lithos – akmuo) ir toks pavadinimas gerai apibūdina molekulinio vandens pasišalinimą iš gamtinio ceolito tuštumų.



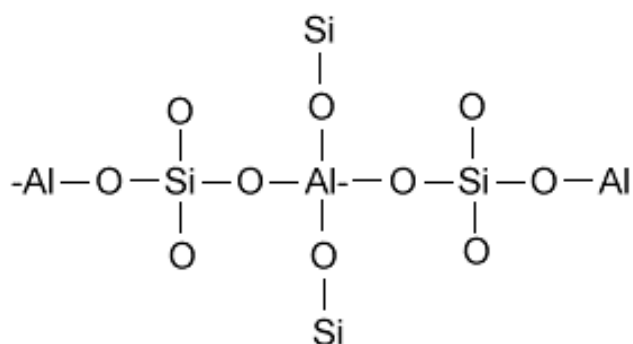
1.3 pav. Gamtinis ceolitas – klinoptilolitas, frakcija 3,0–10,0 mm



1.4 pav. Gamtinis ceolitas – klinoptilolitas, frakcija 1,0–3,0 mm. Vaizdas padidintas 10 kartų

Nuo to laiko aprašyta daugiau nei 50 gamtinio ceolito rūšių. Nuo 1940 metų pradėta plėtoti ceolitų sintezę ir iki šio meto susintetinta daugiau nei 200 jo rūšių, neturinčių analogų gamtoje.

Ceolitų struktūra. Ceolitai sudaryti iš dviejų sudedamųjų dalių – pagrindinės ir antrinės. Pagrindinė sandaros dalis yra paprastesnė – 4 deguonies jonų (TO_4) tetraedras supa centrinį Si^{4+} arba Al^{3+} joną (1.5 pav.) [94]. Šios pagrindinės sandaros dalys, susijungusios tarpusavyje, sudaro trimatį karkasą ir beveik visi deguonies jonai yra padalinti dviejų tetraedrų [92, 95, 96]. Šis išsidėstymas redukuoja deguonį: jei tetraedrai sucentruoti pagal Si, tuomet šio karkaso cheminė formulė bus $\text{Si}_n\text{Al}_{2n}$ ir struktūra bus elektriškai neutrali, kaip ir kvarco (SiO_2).



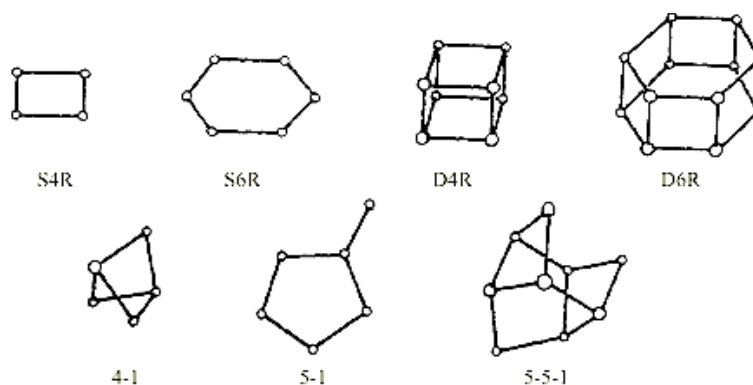
1.5 pav. Pagrindinė gamtinių ceolitų struktūra [94]

Kai kurie ceolituose esantys divalenčiai silicio jonai Si^{2+} , pakeisti trivalenčiais; $(\text{Al}_m\text{Si}_n\text{O}_{2n})^{m-}$, sukelia teigiamo krūvio stygių ceolito karkase, kurį subalansuoja vienvalenčiai ir divalenčiai katijonai, tokie kaip Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ir Mg^{2+} , išsidėstę tetraedro išorėje, kanaluose ir porose.

Idealizuota ceolitų formulė, išreikšta moliniais oksidų santykiais, yra tokia: $\text{XM}_2\text{D}_0(1-\text{X})\text{MOAl}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, čia X – koeficientas; M – vienvaleintis metalas; n – SiO_2 molekulių kiekis; m – apytikris vandens molekulių kiekis (n kinta nuo 2 iki 12).

Ceolitai sudaryti iš antrinių sandaros dalių, kurios suformuotos iš tarpusavyje susijungusių pagrindinių ceolitų sandaros dalių tetraedrų. Jie sudaryti iš viengubų arba dvigubų tetraedrų žiedų, suformuojančių trimatę ceolito struktūrą [95].

Antrinės sandaros dalys gali būti susijungusios skirtingais būdais ir sudaryti skirtingus karkasų tipus (1.6 pav.).



1.6 pav. Pagrindinės antrinės gamtinio ceolito sandaros dalys [95]

Pagal Gottardi [92] pagrindinės antrinės sandaros dalys yra:

- a) – 4 žiedų silikatas, viengubas arba dvigubas (S4R ir D4R),
- b) – 6 žiedų silikatas, viengubas arba dvigubas (S6R ir D6R),
- c) – pluoštinių ceolitų vienetas (4–1),
- d) – mordenito vienetas (5–1),
- e) – stilbito vienetas (5–5–1).

Ceolito mineralų formavimasis bei paplitimas. Ceolitai yra pakankamai mažo tankio (nuo 1,9 iki 2,3 g/cm³), jie labai jautrūs temperatūros ir slėgio pokyčiams. Dėl ceolitų kristalizacijos esant sumažintai temperatūrai ir slėgiui, vyksta mažavandenių ir daugiavandenių mineralų susidarymas. Tačiau toks supaprastintas vaizdas gamtoje yra retai sutinkamas, kadangi ceolito formavimosi procesui įtakos turi vandens slėgis, pratakumas, poringumas, osmosiniai efektai ir silicio kiekis uolienose. Gamtinių ceolitų klodai slūgso vulkaninėse bei nuosėdinėse uolienose ir gali būti klasifikuojami į klotus [97], susiformavusius:

- iš vulkaninių medžiagų, nusėdusių druskingų ir šarmingų ežerų sistemose;
- atvirose gėlo vandens telkiniuose ar požeminio vandens sistemose;
- jūrinėje aplinkoje;
- veikiant žemo laipsnio metamorfizmui;
- veikiant hidroterminei energijai;
- iš vulkaninės medžiagos šarminėse uolienose.

Pakankamai gerai susiformavę ceolitų kristaliniai dariniai randami efuzinių uolienų ertmėse ir tuštumose, dažniausiai bazaltuose. Jie susidaro iš fluidų, kurie patenka iš bazaltų po uolienų kristalizacijos. Ši hipotezė patvirtinta tyrinėjant lavas Šiaurinėje Airijoje, kur ceolitų zonas kerta bazaltų sluoksniai. Šių zonų susidarymas susijęs su temperatūrų ir tirpalų pokyčiais tuštumose. Ceolitai mažesniu Si/Al santykiu buvo gauti laboratorinėmis sąlygomis iš tirpalų su

didesniu pH. Tai rodo, kad tirpalo šarmingumas yra svarbus veiksnys ceolitų susidarymo procesui.

Fluidų įeinančių į ceolitų sudėtį, atsiradimas daugeliu atvejų neaiškus. Galimi du mechanizmai. Pirmas, kai hidroterminiai tirpalai, atsirandantys paskutinėse magmos kristalizacijos stadijose, sunkiasi į supančias uolienas. Antras, kai hidroterminiai tirpalai patenka į vandeningų uolienu poras. Šios kombinacijos gali būti ir abi kartu.

Ceolitų daugiausia yra vulkaninėse uolienose. Nuosėdinėse uolienose jie yra labai mažo dydžio ir gali būti identifikuojami tik rentgeno difrakciniais ir elektroninės mikroskopijos metodais.

Ceolitų pasiskirstymas nuosėdinėse uolienose priklauso nuo pagrindinių uolienu sudėties, kuriose jie susidaro. Labiausiai paplitę nuosėdinės kilmės ceolitai yra šabazitas, klinoptilolitas, erionitas, mordenitas, filipsitas.

Druskingose, šarmingose, žemyninėse radimvietėse ceolitai randami kaip vulkaninio stiklo kitimo produktai, kurie gali būti pagrindinė masė arba tik dalis pradinių nuosėdų. Jie gali sudaryti švarius sluoksnius visose ežeringose sankaupose, kurios būna iki 5000 km² ploto. Yra žinoma, kad ceolitai taip pat formuojasi druskingų šarmingų nuosėdų paviršiuose. Šios uolienos apibūdinamos aukštu pH rodiklio dydžiu (dažniausiai 9,7) ir labai dideliu druskingumu. Dabartiniu metu ceolitai susidaro druskinguose ežeruose Jungtinių Amerikos Valstijų vakaruose (Kinijos ežeras, Kalifornija) ir Rytų Afrikoje (Magadi ežeras, Kenija) [97].

Pelenų radimvietėse jūriniuose ir gėlavandeniuose baseinuose ceolitai randami kaip vulkaninio stiklo skilimo produktai. Didžiausi klodai būna tufuose. Filipsitas pirmą kartą buvo rastas Ramiojo vandenyno dugno nuosėdose „Čelendžerio“ ekspedicijos metu 1981 m. [98]. Daugelio povandeninių tyrinėjimų metu ceolitai buvo rasti visuose vandenynuose. Filipsitas randamas visose viršutinėse Ramiojo vandenyno dalyse, kai tuo tarpu klinoptilolitas randamas gilesnėse zonose. Jis dominuoja Atlanto vandenyno nuosėdose. Indijos vandenyno nuosėdose klinoptilolitas ir filipsitas randamas vienodomis proporcijomis.

Ceolitai taip pat randami cheminės ir biogeninės jūrinės kilmės uolienose. Klinoptilolitas ir heilanditas labiausiai paplitę mezozojaus klintyse ir karbonatuose (kreida ir kreidos mergeliai) Vakarų Europoje ir Ukrainoje.

JAV vulkaninių pelenų nuogulose ceolitai randami peleninguose tufų sluoksniuose, kurių storis siekia keletą kilometrų. Klinoptilolitas randamas John Day formacijoje (Centrinis Oregonas) [99]. Požeminiai vandenys persisunkia per pagrindines uolienas ir pakeičia vulkaninį stiklą, paversdami jį montmorilonitu. Paskui didėja tirpalo pH, kuris sudaro palankias sąlygas ceolitui formotis. Ceolitų sudėtis priklauso nuo slūgsojimo gylio. Vakarų Nevados zona turtinga

klinoptilolitų, išsidėsčiusių tarp vulkaninio stiklo zonos su lokalinėmis šabazito koncentracijomis, ir apatinės zonos, turtingos mordenito ir analcimo.

Ceolitų radimvietės. Pasaulyje yra daugybė ceolitų telkinių:

Austrijoje, Bulgarijoje, Čekijoje, Graikijoje, Gruzijoje, Indonezijoje, Ispanijoje, Italijoje, Japonijoje, JAV, Jordanijoje, Jungtinėje Karalystėje, Kanadoje, Kazachstane, Kinijoje, Pietų Korėjoje, Kuboje, Lenkijoje, Madagaskare, Meksikoje, Naujojoje Zelandijoje, Pietų Afrikoje, Prancūzijoje, Rumunijoje, Rusijoje, Slovakijoje, Slovėnijoje, Sirijoje, Turkijoje, Ukrainoje, Vengrijoje, Vokietijoje.

Ukrainos Užkarpatės rajone esančių gamtinių ceolitų telkinio vieta parodyta 1.7 pav.



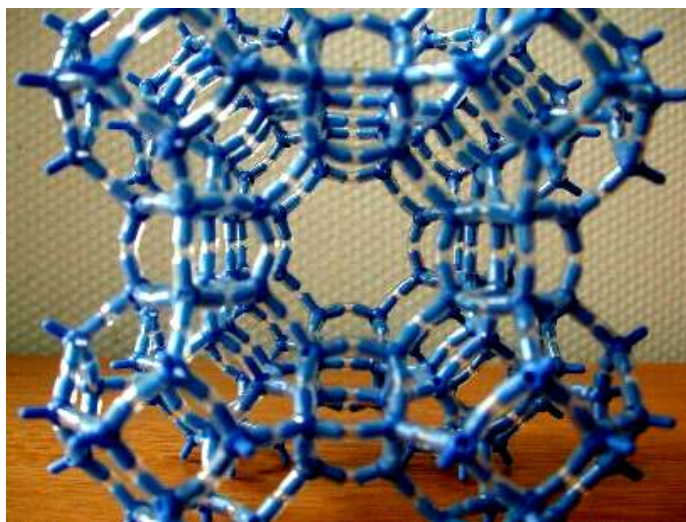
1.7 pav. Gamtinių ceolitų telkinys Ukrainoje

Gamtinius ceolitus į Lietuvą importuoja UAB „Elega“. Tolimesniems tyrimams naudoti Ukrainos gamtiniai ceolitai.

Gamtinių ceolitų savybės. Ceolitų mineralai pasižymi unikaliomis savybėmis:

- *adsorbcinėmis* – gerai adsorbuoja įvairias medžiagas iš dujų mišinių ir tirpalų;
- *molekulinių sietų* – sorbuoja tik tam tikro dydžio molekules;
- *katijoninėmis* – silpnai prijungti katijonai vidiniuose porų ir atvirų kanalų paviršiuose gali būti pakeičiami kitais katijonais ir kt.

Šios savybės priklauso nuo kristalų struktūros įvairovės, nuo vidinių tuštumų tipo, porų, jų dydžių ir formų [100] (1.8 pav.).



1.8 pav. Kanalai gamtiniame ceolite – klinoptilolite [100]

Daugelis iš šių savybių, pvz., katijonų mainų pajėgumas, rūgščių stabilumas, sorbcinės savybės ir atsparumas trinčiai, ypač tinkamos aplinkos apsaugai.

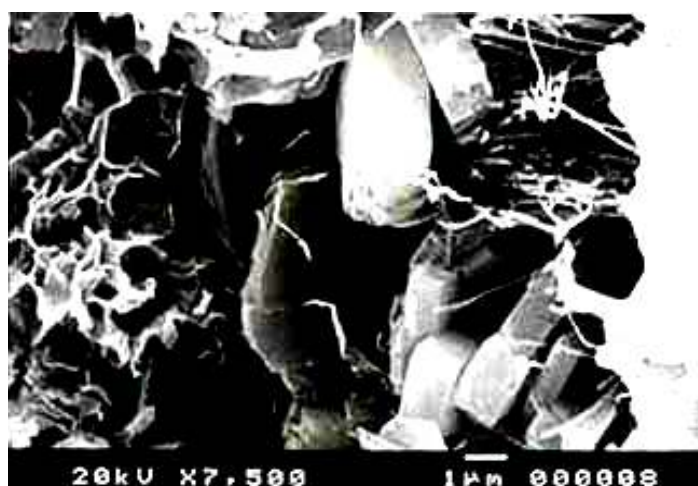
Jonų mainai. Ceolitai yra plačiai naudojami jonų mainams. Jonų mainai yra vienas iš metodų, taikomų įvairioms toksišioms medžiagoms šalinti iš pramoninių ir buitinių nuotekų, tarp jų ir sunkiesiems metalams [101, 102]. Jonų mainai vyksta tarp skystosios ir kietosios fazių. Kietoji fazė turi krūvį ir šis krūvis yra subalansuotas priešingo krūvio jonų, vadinamų kontr-jonais. Kai jonų „mainytojas“, turintis A jonus, patenka į skystąją fazę, turinčią B jonus, tuomet prasideda difuzijos procesas, tai yra A jonai difunduoja iš kietosios fazės, o B jonai difunduoja į kietosios fazės struktūrą. Ši difuzija yra didelio koncentracijų tarp fazių skirtumo pasekmė [101]. Jeigu jonai neturėtų elektros krūvio, koncentracijų skirtumai būtų išlyginti dėl difuzijos. Tačiau toks procesas trikdytų elektroneutralumą, kadangi iš tikrųjų jonai turi krūvį. Galiausiai, nusistovi pusiausvyra, kuriai esant galimybė jonams išlyginti esančius koncentracijų skirtumus įmanoma dėl kietosios fazės elektrinio lauko poveikio [101]. Todėl, svarbiausia kietosios fazės savybė yra veikiantis krūvis, kuris paprastai yra susijęs su jonų mainų geba.

Difuzijos proceso metu ceolito gardelės krūvis formuoja nelokalizuotą elektros lauką, kuris veikia mainų procesą, nepaisant liekamųjų katijonų visiškų ar dalinių mainų.

Esant toms pačioms sąlygoms, molekulės, kurių didesnis poliškumas, gali būti adsorbuotos pirmiau nei kitos. Molekulės, mažesnės už ceolito poras, gali būti adsorbuotos, o didesnės – ne [103]. 1.9 paveiksle matomas ceolito – klinoptilolito vaizdas gautas grūdelių

padidinus 7500 kartų skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Paveiksle matyti įvairių dydžių kanalai ir poros [104]. Gamtiniame ceolite – klinoptilolite yra trijų tipų kanalai, kurie tarpusavyje skiriasi dydžiu. A tipo kanalų dydis kinta nuo 3,0 iki 7,6 nm, B tipo – maždaug nuo 3,3 iki 4,6 nm, C tipo kanalai – 2,6–4,7 nm [95].

Ceolito – klinoptilolito porų dydis kinta nuo 3,0 iki 10 nm. Kadangi metalų jonų spinduliai skirtingi, vykstant metalų jonų mainų procesui, tai ir skirtingi metalai sorbuojami skirtingai.



1.9 pav. Gamtinio ceolito – klinoptilolito nuotrauka padaryta elektroniniu mikroskopu. Vaizdas padidintas 7 500 kartų [104]

Katijonų mainų geba. Bendras katijonų mainų pajėgumas yra viena iš reikšmingų charakteristikų naudojant ceolitus pramonėje ir aplinkosaugoje. Katijonų mainų geba yra jonų, išreikštų ceolito svorio ar talpos vienetu, skaitinė išraiška, rodanti katijonų, tinkamų mainams, skaičių [105]. Katijonų mainų gebos ir Si/Al santykio ryšys kai kuriuose gamtiniuose ceolituose pateiktas 1.3 lentelėje [91].

1.3 lentelė. Kai kurių gamtinių ceolitų Si/Al santykio ir katijonų mainų gebos ryšis [91]

Ceolitas	Katijonų mainų galia, Mkv/g	Si/Al santykio intervalas
Šabazitas	3,84	1,43–4,18
Klinoptilolitas	2,16	2,92–5,04
Erionitas	3,12	3,05–3,99
Feriaritas	2,33	3,79–6,14
Heulanditas	2,91	2,85–4,31
Laumonitas	4,25	1,95–2,25
Mordenitas	2,29	4,19–5,79
Filipsitas	3,31	1,45–2,87
Fožazitas	3,39	–

Veiksniai, turintys įtakos katijonų mainams:

- Ceolitų porų dydis, kuris gali būti mažesnis nei kai kurių elementų joninis spindulys, ir tai lemia visišką arba dalinį katijonų pašalinimą iš mainų reakcijų.
- Mainuose dalyvaujančių katijonų joninis spindulys. Kai jis yra didesnis už ceolitų poras ir /arba kanalus, tai veikia jonų filtravimo procesą [105].
- Katijonai, patekę į tam tikrą poziciją ceolito struktūroje (sodalito vienetai), negali dalyvauti mainuose [91].

Katijonų mainų gebos duomenys pateikti 1.4 lentelėje [106].

1.4 lentelė. Gamtinių ceolitų sorbuojami katijonai (mekv/g) [106]

Metalo katijonas	Mekv/g	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50	2,75	3,00	3,25	3,50	3,75	4,00
Na ⁺	0,0230	0,034	0,040	0,046	0,052	0,057	0,063	0,069	0,075	0,080	0,086	0,092
K ⁺	0,0391	0,057	0,068	0,078	0,088	0,098	0,108	0,117	0,127	0,136	0,147	0,156
Mg ²⁺	0,0122	0,018	0,021	0,024	0,027	0,030	0,033	0,036	0,040	0,043	0,046	0,049
Ca ²⁺	0,0200	0,030	0,035	0,040	0,045	0,050	0,055	0,060	0,065	0,070	0,075	0,080
NH ⁴⁺	0,0187	0,028	0,033	0,037	0,042	0,047	0,051	0,056	0,061	0,065	0,070	0,075
Cs ⁺	0,0329	0,049	0,058	0,066	0,074	0,082	0,091	0,099	0,107	0,115	0,123	0,132
Cu ²⁺	0,0318	0,048	0,056	0,064	0,071	0,079	0,087	0,095	0,103	0,111	0,119	0,127
Pb ²⁺	0,1036	0,155	0,181	0,207	0,233	0,259	0,285	0,311	0,337	0,363	0,389	0,414
Sr ²⁺	0,0438	0,066	0,077	0,088	0,099	0,110	0,120	0,131	0,143	0,153	0,164	0,175

Tarkim, išmatuota ceolitinės medžiagos katijonų mainų geba yra 2,25 mekv/g, vadinasi teoriškai 1 g ceolito iš tirpalo galėtų sorbuoti 0,233 g Pb²⁺. Apskritai, visiškas katijonų mainų pajėgumas priklauso nuo sorbcijos tipo ir katijoninės talpos ceolite, mainuose dalyvaujančių katijonų rūšies, joninio spindulio ir katijonų krūvio tirpale [107].

Adsorbcija. Vidinė ceolitų mineralų struktūra, kurią suformuoja ertmės ir kanalai, daugiausia yra užpildyta vandens molekulių, kurios sudaro hidratinę sferą aplink mainuose dalyvaujančius katijonus (pvz.: Ca, Na, K ir Mg) [91]. Daug vandens molekulių pasišalina iš ertmių ir kanalų ceolito mineralus keletą valandų pakaitinus skirtingose 200–350°C temperatūrose (ceolitų dehidratacija ir aktyvacija). Tai sudaro galimybę tinkamo skersmens molekulėms patekti į ertmes ir poras (pvz.: vanduo iš atmosferos drėgmės dalyvauja ceolito

rehidratacijoje). Kitu atveju didesnio skersmens molekulė gali būti neįtraukta (molekulinių sietų savybės). Be to, polinės dujos yra tinkamesnės adsorbuoti nei nepolinės molekulinės [96]; pvz.: CO₂ yra tinkamesnis nei CH₄.

Yra daugybė veiksnių, turinčių įtakos ceolito sorbcinėms savybėms: Si/Al santykis ceolito sandaroje, porų tūris ir dydis, sorbcijos vietos tipas, ceolitų struktūros kanalų ir ertmių dydis, bei ceolito forma. Gamtiniai ceolitai (pvz.: klinoptilolitas) dėl sorbcinių ir jonų mainų savybių yra plačiai taikomi gamtiniams rūgštiniais srautams valyti, orui sausinti ir separuoti, siekiant išgauti deguonį ir azotą [108].

Ceolitas – klinoptilolitas yra viena iš ceolitų atmainų, gausiai randamų daugelyje radimviečių visame pasaulyje. Klinoptilolitas priklauso heilanditų grupei, turi trimatę gardelę, sudarytą iš silicio ir aliuminio tetraedrų, o jo tipinė cheminė formulė yra Na₆[(Al₂O₃)(SiO₂)₃₀]•24H₂O [109].

Pasaulyje atlikta nemažai tyrimų, rodančių kaip klinoptilolitas sorbuoja sunkiuosius metalus ir kitus cheminius junginius iš tirpalų. Nustatytos įvairios cheminių elementų sorbcinės eilės (1.5 lentelė).

1.5 lentelė. Klinoptilolito sorbuotų elementų iš vandeninių tirpalų sorbcinės eilės

Sorbcinės eilės	Šaltinis
Pb ²⁺ >Ag ⁺ >Cd ²⁺ >Zn ²⁺ >Cu ²⁺ >Na ⁺	[102]
Pb ²⁺ >NH ₄ ⁺ >Ba ²⁺ >Cu ²⁺ >Zn ²⁺ >Cd ²⁺ >Co ²⁺ >Ni ²⁺ >Hg ²⁺	[110]
Pb>Cu>Cd>Zn>Cr>Co>Ni	[111]
Pb ²⁺ >Ba ²⁺ >Cd ²⁺ >Sr ²⁺ >Cs ²⁺ >Ni ²⁺	[112]
Pb>Cu>Zn>Ni>Fe>Cr	[113]
Pb ²⁺ >Cd ²⁺ >Cu ²⁺ >Zn ²⁺ >>Na ⁺	[114]
Cd > Ni ≥ Pb > Fe > Zn > Cu > Cr > Mn	[115]
Na ⁺ >K ⁺ >Ca ²⁺ >Mg ²⁺	[116]

Daugelio tyrėjų duomenys akivaizdžiai rodo, kad klinoptilolitas geriausiai sorbuoja šviną. Kitų elementų vieta sorbcinėse eilėse priklauso nuo to, kokie cheminiai elementai naudoti eksperimentuose. Kadangi skirtingi cheminiai elementai skirtingai sorbuojami, todėl sorbciniame procese jie gali konkuruoti tarpusavyje.

Keletas autorių atliko tyrimus mėgindami gamtinį ceolitą – klinoptilolitą pritaikyti lietaus nuotekoms nuo kelio paviršiaus valyti [102, 117]. Jie mano, kad tinkamiausias gamtinio ceolito naudojimo lietaus nuotekoms nuo kelio paviršiaus valyti būdas yra gamtinio ceolito talpinimas į tam tikrus filtrus, nes tai leistų lengviau ceolitą periodiškai regeneruoti. Dėl praktiškumo, turėtų būti naudojami didesni ceolito grūdėliai (ne smulkiosios frakcijos <1 mm). Kartu buvo išreikšta nuomonė, kad naudojant bet kurio tipo ceolitą (sintetinį ar gamtinį), į lietaus nuotekas

periodiškai patenkantis didelis Na kiekis gali pakeisti ceolite sorbuotus sunkiuosius metalus. Detaliau tai nebuvo analizuota ir šio proceso mechanizmas liko neaiškus.

Išanalizavus literatūroje aprašytus ceolito sorbcijos tyrimus, matyti, kad gamtinį ceolitą lietaus nuotekoms nuo kelio paviršiaus valyti galima naudoti, tačiau pirmiausia svarbu nustatyti, koku būdu jį galima pritaikyti konkrečioje vietovėje, ir kokia turėtų būti filtro konstrukcija.

Išanalizavus kalkinimo, medžiagų, turinčių Fe/Mn oksidų, organinių medžiagų bei aliumosilikatų naudojimą dirvožemiui valyti nuo sunkiųjų metalų, galima teigti, kad vertėtų detaliau paanalizuoti aliumosilikato – gamtinio ceolito naudojimo kelio aplinkos dirvožemiui valyti galimybes Lietuvoje. Taip pat būtų tikslinga atlikti vermikulito naudojimo naftos produktams iš lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus valyti tyrimus.

1.4. Teršalų sklaidos dirvožemyje modeliavimas

Matematinis modeliavimas – tai tiriamojo proceso ar reiškinių, aprašyto diferencialinėmis lygtimis ir apriboto vienareikšmiškumo sąlygomis, skaitinis ar analizinis sprendimas, tai yra matematinio modelio sudarymas ir jo realizavimas, uždavinio sprendimo suradimas [118]. Atlikus matematinį modeliavimą, uždavinio sprendinius gauname dažniausiai skaitiniu būdu. Uždaviniams spręst naudojamos galingos skaičiavimo mašinos, taikomi skaitiniai diferencialinių lygčių dalinėmis išvestinėmis sprendimo metodai, naudojama techninė ir programinė įranga. Per sekundę galima atlikti šimtus milijonų matematinių operacijų, galimas tiesioginis gamtos procesų modeliavimas, kuris iki šiol buvo įmanomas tik eksperimentuojant.

Toliau pateikiami kompiuterinio modeliavimo programų, kuriomis galima modeliuoti teršalų sklaidą, pavyzdžiai.

PHOENICS programa yra gana plačiai naudojama skysčių dinamikai modeliuoti [119]. Ja galima skaičiuoti koncentracijas trimatėje erdvėje. Modelis pagrįstas baigtinių tūrių skaitiniu metodu. Galima pasirinkti gaunamo sklaidos brėžinio laiko momentą bei vietą: tai gali būti ir horizontalus pjūvis laisvai pasirinktame aukštyje, ir laisvai pasirinktas vertikalus pjūvis. Pagal šį modelį atsiranda galimybė taikyti „skaičiavimų žingsnį“, t. y. pasirinkti laiką, po kurio pateikiami skaičiavimų rezultatai.

VS2DTI modelis skirtas teršalų sklaidai dirvožemyje modeliuoti [120]. Užterštų medžiagų judėjimas grunte ir vandenyje (įskaitant ir augalų šaknų sistemą) vyksta veikiant konvekcijai, molekulinei difuzijai ir mechaninei dispersijai, kurias apsunkina fizikiniai, cheminiai ir biologiniai procesai. Skysčių judėjimas dirvožemyje iš esmės priklauso nuo dirvos tipo, jos struktūros, tekstūros, stiprio, dirvoje esančio drėgmės kiekio, tūrinių savybių,

absorbcijos lygio ir pan. Svarbią vietą užima ir augalų dangos tipas, ypač jų šakninė sistema. Dirvos savybės gerėja didėjant šaknų sistemos pajėgumui ir mikroorganizmų kiekiui. Skaičiuoti sukurta daug skaitinių metodų. Šių metodų jautrumui, stabilumui ir galimoms tyrimų klaidoms didelę įtaką turi hidrogeologiniai parametrai: vandens praleidžiamumas ir vandens atidavimo koeficientas.

SURFER 6.0 programos naudojimas dirvožemio taršai modeliuoti [121]. SURFER 6.0 interpoliavimo metodai suteikia galimybę sukurti tikslius horizontalius ir trijų dimensijų reljefo vaizdavimo žemėlapius, turint pradinis duomenis. Galima pasirinkti net keletą interpoliavimo metodų, tačiau reikia žinoti ir jų parametrus. Galima nustatyti gardelių dydį, taip pat gardelių skaičių. Jeigu turimi pradiniai duomenys jau išdėstyti stačiakampiais, tai galima kurti žemėlapi tiesiog iš šių duomenų. Su šia programa galima: braižyti horizontales, interpoliuoti aukščio taškus, sukurti gardeles, vaizduoti žemės paviršių, išvesti horizontales pagal turimus pirminius duomenis, kurti trijų dimensijų žemės paviršiaus žemėlapi. Šis žemėlapis gali būti parodomas visais norimais aspektais. Interpoliavimo galimybės: interpoliavimas iš neriboto skaičiaus x , y , z duomenų taškų; bet kokio dydžio gardelių kūrimas, interpoliavimo būdo pasirinkimas; galima reguliuoti interpoliavimo linijų ribas, padėti erdvėje ir linijų skaičių; galima atlikti matematinius veiksmus su tinkleliais.

SURFER 6.0 programos išdėstymo kvadratais (toliau gridinimo) metodai yra pagrindiniai veiksniai interpoliacijos procedūroje. Skirtingi metodai naudoja skirtingą algoritmą skaičiuojant interpoliacijos matricos taškų krūvius.

Inverse Distance yra pakankamai geras, bet generuoja „buliaus akis“, tai yra koncentriškas izolinijas aplink duomenų tašką.

Kriging yra vienas lanksčiausių geostatistinių gridinimo metodų ir taikytinas daugeliui tipo duomenų gridinti.

Minimum Curvature generuoja nugludintą paviršių ir yra priimtinas daugeliui duomenų gridinti.

Nearest Neighbor – yra gridinimo metodas, nustatantis kiekvienam tinklelio susikirtimui artimiausio dydžio taško reikšmę. Šis metodas tinka tuomet, kai duomenys jau yra tinklelyje, bet juos reikia konvertuoti į Surfer tinklelio bylą. Arba, kai duomenys yra beveik tinklelyje ir trūksta tik kelių reikšmių, tada šis metodas yra pats efektyviausias, užpildant duomenų spragas.

Polynomial Regresion – tinka nustatant didelio mastelio tendencijas ir duomenų modelius. *Polynomial Regresion* vis dėlto nėra tikrasis interpoliavimo metodas, kadangi šiuo metodu nemėginama numatyti nežinomų Z reikšmių.

Radial Basis Functions yra gana lankstus metodas. Jį galima palyginti su *Kriging* metodu.

Shepard's Method – panašus į *Inverse Distance*, bet negeneruoja „buliaus akies“ efekto, ypač kai naudojamas glodinimo faktorius.

Triangulation with Linear Interpolation – tinka, kai tiriamame lauke turima mažai duomenų. Šis metodas taškų erdvėje generuoja trikampus vaizdus. Pirminių duomenų taškai sujungiami taip, kad nei viena trikampo kraštinė nesikerta su kito trikampo kraštine. Vienas iš metodo pranašumų yra tas, kad stokojant duomenų, trianguliacija gali užpildyti likusią erdvę.

1.5. Išvados

1. Apibendrinę dirvožemio taršos kelio aplinkoje tyrimus, galima teigti, kad sunkiųjų metalų susikaupimas dirvožemiuose yra lemiamas daugelio veiksnių: transporto eismo intensyvumo ir galingumo, reljefo, dirvožemio granulimetrinės sudėties, organinės medžiagos kiekio dirvožemyje bei rūgštinių-šarminių sąlygų, atstumo nuo kelio, augmenijos, vyraujančių vėjų krypties ir kt.
2. Autotransporto taršą sudaro platus teršalų spektras, kurių didelė dalis yra sunkieji metalai: Pb, Zn, Cu, Ba, Sc, Ag, Mn, Sn, Mo, Ni, Sr, Cr, Cd ir kt. bei naftos produktai.
3. Įvertinus turimus Lietuvos kelių aplinkos dirvožemio užterštumo publikuotus tyrimų duomenis, matyti, kad šiuo metu trūksta informacijos apie dirvožemio užterštumo kaitos tendencijas laike.
4. Išanalizavus atliekamus lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus darbus įvairiose pasaulio šalyse, matyti, kad šiai problemai būtina skirti daugiau dėmesio. Kadangi Lietuvoje nėra sukurta lietaus nuotekų valymo sistemos, todėl svarbu rasti efektyvų ir lengvai pritaikomą Lietuvos sąlygomis lietaus nuotekų valymo būdą. Šiuo metu skelbtų duomenų apie lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus užterštumo lygį nėra. Tačiau, išanalizavus Lietuvoje atliktus dirvožemio taršos kelio aplinkoje tyrimus, galima teigti, kad Lietuvoje lietaus nuotekose nuo kelio paviršiaus vyrauja automobilių transporto teršalai.
5. Išanalizavus kalkių, medžiagų, turinčių Fe/Mn oksidų, organinių medžiagų bei aliumosilikatų naudojimo galimybes dirvožemiui valyti nuo sunkiųjų metalų, galima teigti, kad vieni iš geriausių sorbentų būtų aliumosilikatai – gamtiniai ceolitai, tačiau jų naudojimo kelio aplinkos dirvožemiui valyti galimybės Lietuvoje nėra tirtos.
6. Išanalizavus literatūroje aprašytus gamtinio ceolito ir vermikulito sorbcijos tyrimus, matyti, kad gamtinį ceolitą ir vermikulitą lietaus nuotekoms nuo kelio paviršiaus valyti

galima naudoti, tačiau reikia ištirti, koku būdu tai galima daryti, ir kokia turėtų būti filtro konstrukcija.

7. Išanalizavus publikuotus kelio aplinkos dirvožemio užterštumo tyrimus, nuspręsta, taikant tuos pačius analizės metodus, įvertinti laiko bei transporto eismo intensyvumo įtaką kelio aplinkos dirvožemio užterštumui. Surasti dirvožemio bei lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus taršos mažinimo būdus. Tam būtina atlikti sunkiųjų metalų sorbcijos iš dirvožemio ir vandeninių tirpalų gamtiniu ceolitu bei naftos produktų valymo iš vandeninių tirpalų gamtiniu ceolitu ir vermikulitu eksperimentinius tyrimus, taip pat sukonstruoti lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus valymo filtrą, naudojant gamtinį ceolitą bei vermikulitą.

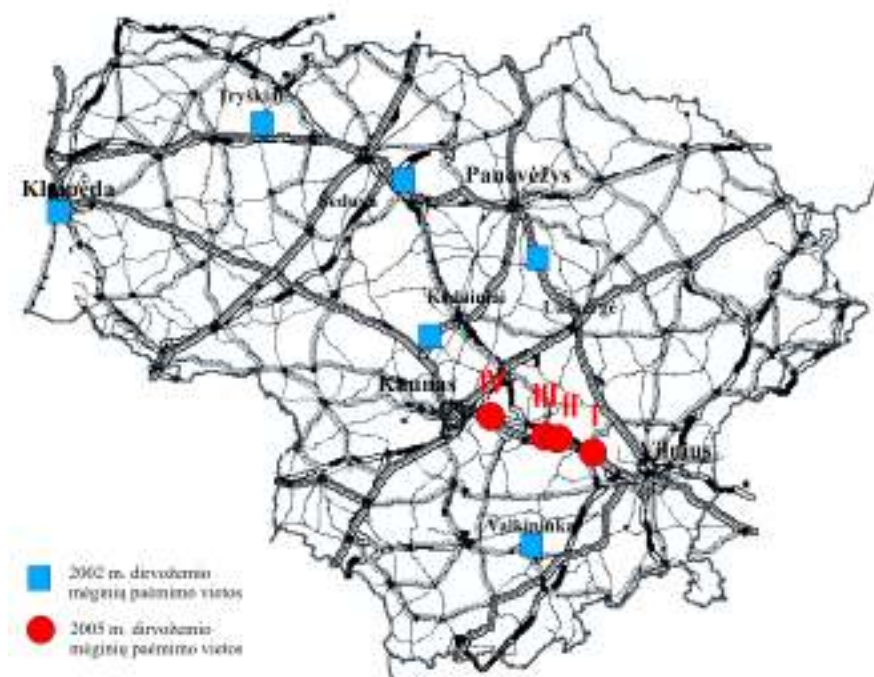
2. SUNKIŲJŲ METALŲ KELIO APLINKOS DIRVOŽEMYJE TYRIMAI

Šiame skyriuje pateikti dirvožemio užterštumo tyrimai, atlikti 2002 ir 2005 m. Dirvožemio mėginius disertacijos autorė paėmė Lietuvos teritorijoje 2002 m. kartu su VGTU Aplinkos apsaugos katedros I kurso magistrantais. Dirvožemio mėginiai išanalizuoti Aplinkos apsaugos katedros laboratorijoje, o tyrimų rezultatų analizę atliko autorė. 2005 m. dirvožemio mėginiai paimti magistraliniame kelyje Vilnius–Kaunas tose pačiose vietose kaip ir 1991 m. dirvožemio mėginius 1991 m. magistraliniame kelyje Vilnius–Kaunas paėmė Geologijos instituto Geochemijos skyriaus mokslininkai. 2005 m. dirvožemio mėginius paėmė autorė kartu su Geologijos ir Geografijos instituto Geochemijos skyriaus mokslininkais dr. R. Zinkute ir dr. R. Taraškevičiumi. 1991 m. dirvožemio tyrimų rezultatai panaudoti lyginant dirvožemio užterštumą 1991 ir 2005 m.

Šio skyriaus pagrindinė medžiaga paskelbta mokslinėje spaudoje [155–161].

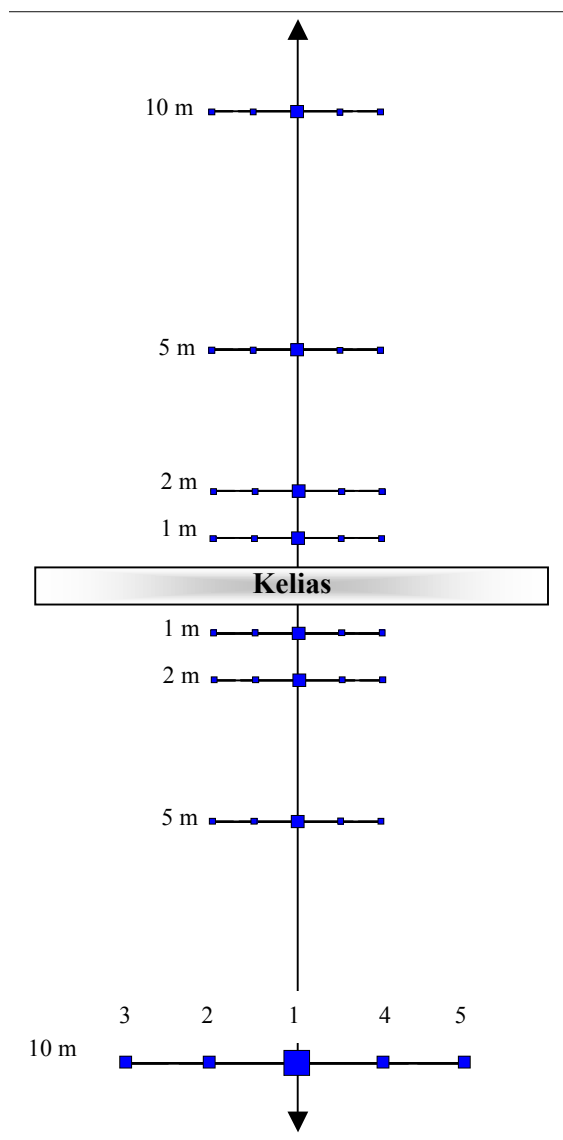
2.1. Dirvožemio mėginių paėmimo ir tyrimų metodika

Dirvožemio mėginiai paimti magistraliniame kelyje Vilnius–Kaunas 2005 m., o 2002 m. – Lietuvos teritorijoje, intensyvaus bei labai mažo eismo intensyvumo keliuose (2.1 pav.).



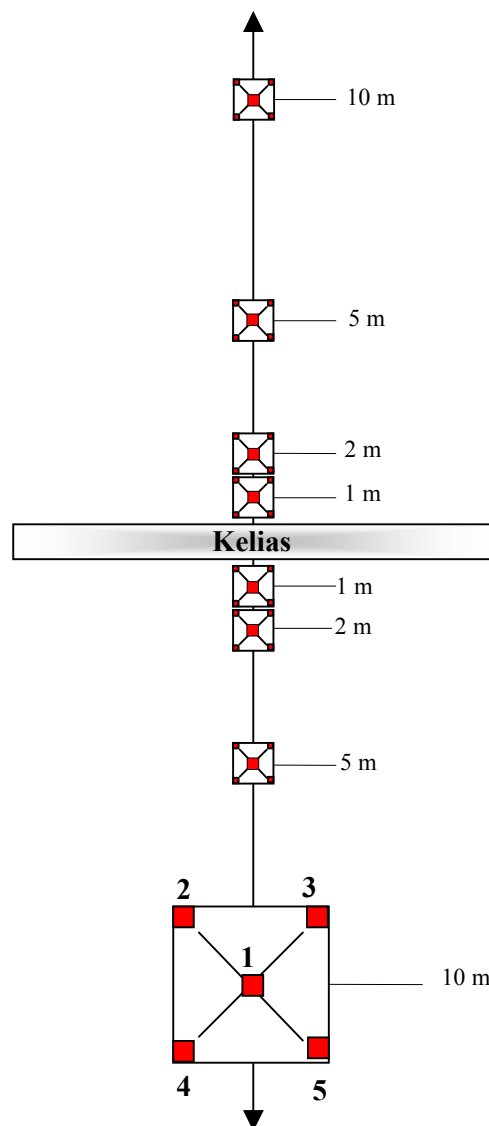
2.1 pav. Dirvožemio mėginių paėmimo vietos

Mėginiai 2002 ir 2005 m. (1991) buvo paimti pagal skirtingas metodikas. 2002 m. mėginys buvo sudarytas iš 5 submėginių, paimtų „voko“ principu, o 2005 m. (1991) – iš 5 lygiagrečiai esančių submėginių (2.2 ir 2.3 pav.).



2.2 pav. Mėginių paėmimo 1991 ir 2005 m. schema:

1–5 – dirvožemio submėginiai; 1–10 m – atstumas nuo kelio briaunos



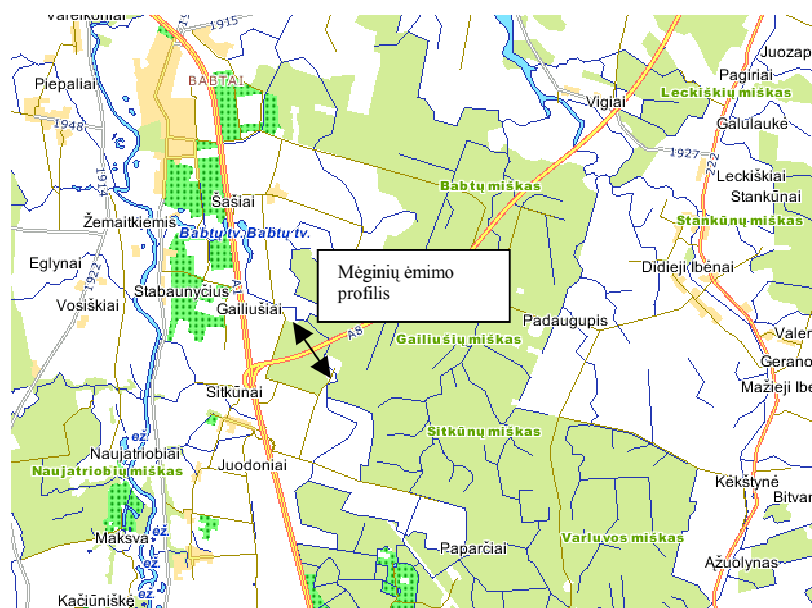
2.3 pav. Mėginių paėmimo 2002 m. schema:

1–5 – dirvožemio submėginiai; 1–10 m – atstumas nuo kelio briaunos

2.1.1. Dirvožemio mėginių paėmimo ir analizės metodika 2002 m.

Mėginių paėmimas. Mėginiai paimti iš 0–20 cm gylio abiejose kelio pusėse 1; 2; 5; 10; 15; 25; 50; 75 ir 100 metrų atstumu nuo kelio briaunos. Kiekvienas mėginys buvo paimtas iš 5 submėginių, paimtų iš 1x1 m ploto aikštelės „voko“ principu (2.3 pav.).

Automagistralė Via Baltica. Dirvožemio mėginiai paimti 5 km nuo automagistralės Kaunas–Klaipėda Via Baltica kelyje (2.4 pav.).



2.4 pav. Dirvožemio mėginių paėmimo vieta automagistralėje Via Baltica

Abiejose kelio pusėse auga mišrus lapuočių-spygliuočių (eglių) Gailiūšių miškas. Iš abiejų pusių, 6 m atstumu nuo kelio briaunos, kelias aptvertas cinkuota tvora, skirta žvėrių migracijai sustabdyti. Vyrauja priesmėlio užmirkęs durpingas dirvožemis.

Šiame profilyje paimta 14 mėginių. Kelyje 2002 m. vidutinis eismas buvo 4 000 automobilių per parą.

Magistralinis kelias Vilnius–Druskininkai. Dirvožemio mėginiai imti miške, kur vyrauja smėlingi dirvožemiai. Netoli mėginių ėmimo vietų tyvuliuoja Lynelio ežeras, vyrauja mišrūs medynai (2.5 pav.).

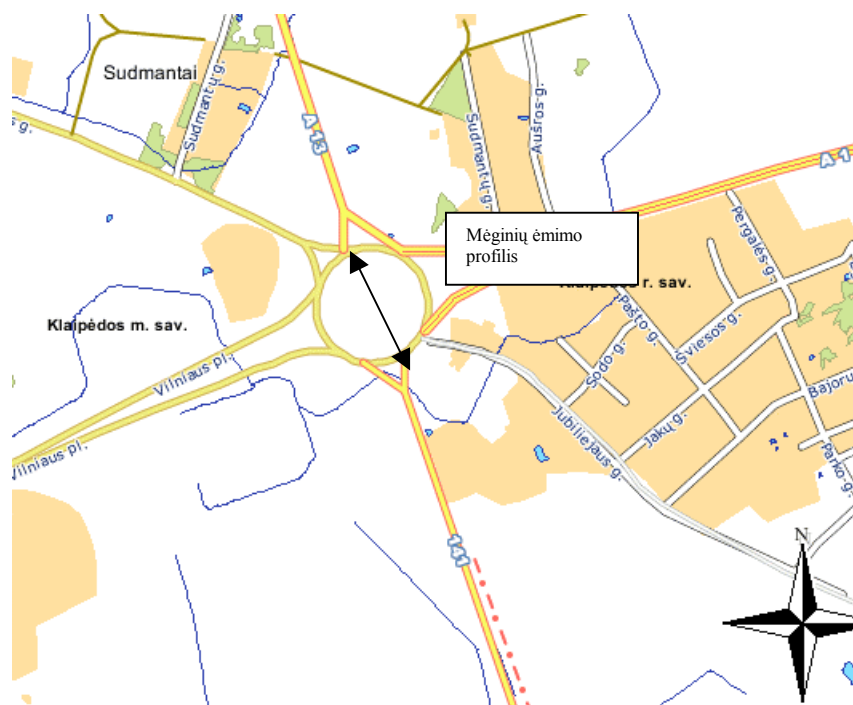
Šiame profilyje surinkta 14 mėginių. Kelyje 2002 m. vidutinis eismas yra 3 000 automobilių per parą.

Automagistralė Kaunas–Klaipėda. Prieš pagrindinį įvažiavimą į Klaipėdą automagistralė įsilieja į automobilių žiedą, kurio skersmuo – 250 metrų (2.6 pav.).

Šiame profilyje paimta 10 mėginių. Mėginiai imti per visą žiedo plotį. Visame žiede auga žolė, vyrauja priesmėlis, žiedo viduryje yra keli medžiai ir krūmai. Kelyje 2002 m. vidutinis eismas yra apie 10 000 automobilių per parą.

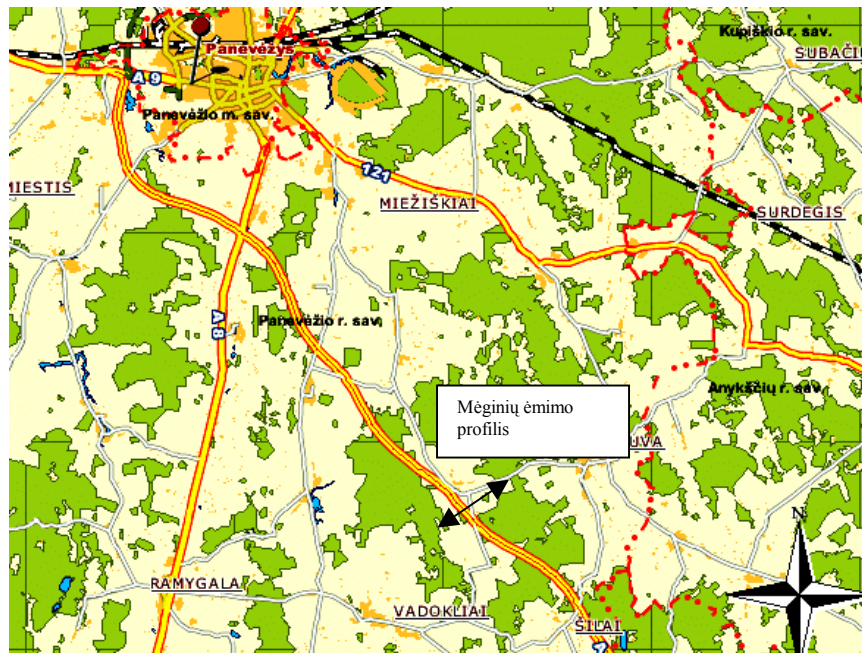


2.5 pav. Dirvožemio mėginių paėmimo vieta magistraliniame kelyje Vilnius–Druskininkai



2.6 pav. Dirvožemio mėginių paėmimo vieta prie pagrindinio įvažiavimo kelio į Klaipėdą

Magistralinis kelias Vilnius–Panevėžys. Magistralinis kelias Vilnius–Panevėžys yra vienas iš judriausių Lietuvoje. Mėginiai paimti profilyje, nutolusiame 110 km nuo Vilniaus (2.7 pav.). Šiose vietovėse vyrauja priemolio dirvožemiai. Mėginiai buvo paimti ne tik abiejose magistralinio kelio pusėse arimuose, bet ir skiriamosioje juostoje. Šiame profilyje paimta 15 dirvožemio mėginių.



2.7 pav. Dirvožemio mėginių paėmimo vietos automagistralėje Vilnius–Panevėžys

Kelio Ukmergė – Panevėžys atkarpoje 2002 m. eismo intensyvumas buvo apie 4 500 automobilių per parą.

Magistralinis kelias Panevėžys–Šiauliai. Kelyje Panevėžys–Šiauliai mėginiai buvo imami ties Šeduva (2.8 pav.).

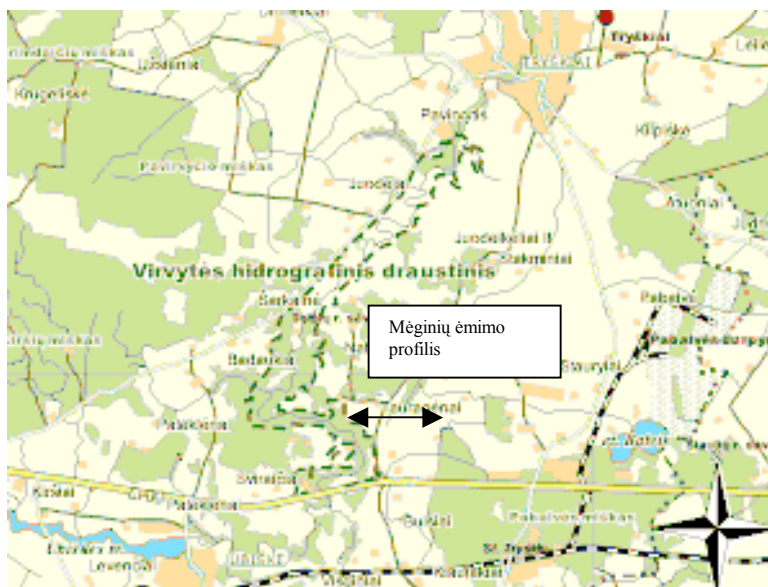


2.8 pav. Dirvožemio mėginių paėmimo vietos kelyje Panevėžys–Šiauliai, ties Šeduva

Vyrauja priesmėlio dirvožemis, miške auga vidutinės brandos lapuočiai ir spygliuočiai medžiai. Mėginiai imti abiejose kelio pusėse iki 100 metrų atstumu nuo kelkraščio. Šiame

profilyje paimta iš viso 18 dirvožemio mėginių (9 ariamame lauke bei 9 – miške). Kelyje 2002 m. vidutinis eismas buvo 7 500 automobilių per parą.

Magistralinis kelias Šiauliai–Palanga. Dirvožemio mėginiai buvo imami kelyje į Tryškius, esančius apie 0,5 km nuo magistralinio kelio Šiauliai–Palanga (2.9 pav.).



2.9 pav. Dirvožemio mėginių paėmimo vieta prie kelio Šiauliai–Palanga, netoli Tryškių

Mėginiai imti ariamame lauke (18 mėginių). Visose mėginių ėmimo vietose vyravo priesmėlis. Šiame kelio Šiauliai–Palanga ruože eismo intensyvumas 2002 m. buvo 3500 automobilių per parą.

Sunkiųjų metalų kiekio nustatymas. Mėginiai buvo imami nerūdijančio plieno kastuvėliais ir pilami į medžiaginius maišelius (apie 500 g svorio), kurie buvo pristatyti į VGTU Aplinkos apsaugos katedros Aplinkos chemijos laboratoriją ir tiriami atominės absorbcijos spektrometrijos analizės metodu (AAS), nustatant Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ir Zn kiekius. Surinkti mėginiai buvo džiovinami, išrenkamos stambesnės šaknys, kiti organiniai intarpai bei akmenėliai. Dirvožemio mėginiai buvo homogenizuojami persijojant per kaproninį sietelį, kurio akutės dydis – 1 mm². Išdžiovintas 105 °C temperatūroje 20 g svorio dirvožemio mėginys užpilamas 100 ml 20 % HNO₃ ir 15 min. virinamas. Taip paruoštas mėginio tirpalas buvo analizuojamas atominiu absorbciniu spektrometru Buck 210 VGP VGTU, Aplinkos apsaugos laboratorijoje. Mėginius analizavo D. Kaziukonienė ir dr. D. Paliulis. 2002 m. dirvožemio užterštumo lygiui nustatyti buvo naudoti paskaičiuoti sunkiųjų metalų medianiniai kiekiai, kadangi atliekant minėtąją analizę buvo nustatytas ne bendras metalo kiekis mėginyje, o tik – dalinis.

Statistinis duomenų apdorojimas. Duomenų statistinė analizė atlikta STATISTICA programa. Apskaičiuoti tokie statistiniai parametrai: *vidurkis* (X), *mediana* (Md), *minimalus*, *maksimalus*, *standartinis nuokrypis* (S) (2.1 lentelė).

2.1 lentelė. Statistiniai sunkiųjų metalų parametrai 2002 m. mėginiuose, mg/kg

Sunkieji metalai	X	Md	Min	$Maks$	S
Cu	6,72	5,98	1,91	17,10	3,48
Cr	5,59	3,98	0,85	20,98	4,38
Zn	30,61	22,50	1,18	89,10	24,99
Mn	183,0	170,2	21,2	513,3	94,5
Ni	15,77	13,40	4,13	36,66	7,57
Pb	26,12	19,60	9,50	122,77	19,02

Dirvožemio taršos kelio aplinkoje vaizdavimas SURFER programa. Dirvožemio taršos kelio aplinkoje grafiniam vaizdavimui naudota SURFER 6.0 programa. Taškų interpoliavimui ir gardelių bylos sukūrimui naudotas *Kriging* metodas, kuris yra vienas lanksčiausių geostatistinių gardelių sukūrimo metodų, ir naudotinas daugelio tipo duomenų gridinimui. Iš turimų pradinių duomenų sukurama gardelių byla. Gardelių sudarymo metodai skiriami į dvi pagrindines grupes: tiksliai ir sušvelnintam interpoliavimui. Naudojant tikslius interpoliatorius, duomenų taškai atitinka gardelės dviejų linijų susikirtimo tašką. Tačiau duomenų taškai retai kada būna tiksliai ant gardelės linijų susikirtimo taško. Jei parinksime tokius gardelių matmenis, kad kiekvienas atskiras taškas papultų į atskirą gardelę, tuomet interpoliavimas bus tiksliausias. Tad visuomet tenka ieškoti „aukso vidurio“. Interpoliavimo metodų yra keletas, tačiau žemės paviršiaus aukščių interpoliavimui dažniausiai naudojamas *Kriging*. *Kriging* yra geostatinis gardelių sukūrimo metodas, kuris yra pakankamai populiarus ir gerai žinomas. Šio metodo pagalba kuriami patrauklūs horizontaliniai ir paviršiaus žemėlapiai iš pradinių duomenų. Jis gali būti pritaikytas įvairiems duomenims išsidėstyti.

Sunkiųjų metalų pasiskirstymas kelio aplinkos dirvožemyje vaizduotas atskirais mėginių paėmimo profiliais. Izolinijų skalė parinkta pagal medianinius sunkiųjų metalų kiekius.

2.1.2. Dirvožemio mėginių paėmimo ir analizės metodika 2005 m.

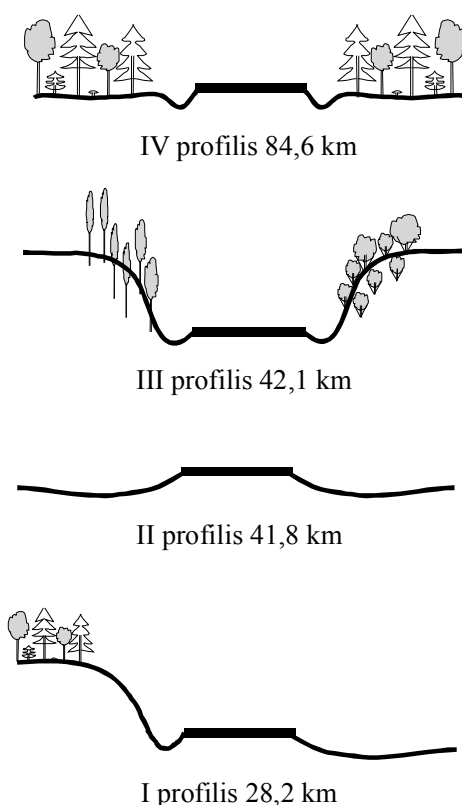
Mėginių paėmimas. 2005 m. dirvožemio mėginių paėmimas bei analizė vyko pagal tą pačią metodiką kaip 1991 m. Mėginiai paimti iš dirvožemio paviršinio sluoksnio (0–10 cm gylio) abiejose kelio pusėse profiliuose, orientuotuose statmenai kelio kryptčiai. Ėmimo taškai nuo kelio nutolę 1; 2; 5; 10; 15; 25; 50; 75 ir 100 metrų. Mėginiai imti minėtais atstumais nuo

kelio briaunos 4 m juostos plotyje. Jie sudaryti iš 5 submėginių (2.2 pav.). Mėginiai buvo imti nerūdijančio plieno kastuvėliu ir pilami į polietileningus styginius maišelius.

Mėginių paėmimo profiliai magistraliniame kelyje Vilnius–Kaunas parinkti atsižvelgiant į skirtingas reljefo sąlygas (2.10 pav.).

I profilis (28,2 km nuo Vilniaus). Kelias orientuotas pietryčių–šiaurės vakarų (PR–ŠV) kryptimi ir eina kalvos šlaitu. Stačios kalvos šlaito aukštis nuo kelio dangos yra apie 6 m, kitoje kelio pusėje (į šiaurės rytus (ŠR)) magistralinio kelio sankasos aukštis dirvos paviršiaus atžvilgiu siekia apie 3 m. Toliau į pietvakarius kelio reljefas labiau raižytas, kalvotas, pietvakarinėje (PV) kelio pusėje ant kalvos yra mišrus miškas (drebulės, eglės ir kt.). Šiame profilyje paimta 17 dirvožemio mėginių abiejose kelio pusėse ir 1 mėginys skiriamosioje kelio juostoje. Vyraujantis dirvožemio tipas – smėlis. Vidutinis eismo intensyvumas apie 14 000 automobilių per parą.

II profilis (41,8 km nuo Vilniaus). Šis profilis parinktas skirtingomis nuo ankstesniojo, reljefo sąlygomis – uždaroje dauboje. Abiejose kelio pusėse plyti dirbami laukai. Pietinėje kelio pusėje auginamos bulvės, runkeliai, 40 m atstumu nuo kelio briaunos plyti kultūrinė pieva, o šiaurinėje – auginamos grūdinės kultūros (kviečiai). Sankasa iškelia kelio dangos paviršių 3 m virš dirbamų laukų. Taigi būdu abiejose kelio pusėse susidaro palankios autotransporto ir kitiems teršalams kauptis sąlygos – aerodinaminė gaudyklė.



2.10 pav. Dirvožemio mėginių paėmimo profilių schematinis vaizdas

Šiame profilyje paimta 17 mėginių, kurių vienas – skiriamojėje juostoje. Dirvožemio tipas šiame profilyje kinta, priklausomai nuo reljefo sąlygų: kelio griovio zonoje – durpingas smėlis bei dumblas griovio dugne, o pietinėje kelio pusėje, kur tuo metu buvo auginamos daržovės, vyrauja durpingas dirvožemis. Vidutinis eismo intensyvumas apie 8 000 automobilių per parą 1991 m. ir apie 15 000 automobilių per parą 2005 m.

III profilis (42,1 km nuo Vilniaus). Profilis parinktas labai raižyto kalvoto reljefo zonoje. Magistralinis kelias nutiestas iškasoje. Šiaurės rytinės kelio briaunos atžvilgiu iškasos gylis siekia apie 10,5 m, o iš priešingos pusės – apie 8 m. ŠR iškasos šlaitas apaugęs lapuočiais krūmais (šaltalankiais), priešingo šlaito viršuje yra lapuočių medžių juosta, o už jos netoliese – sodyba. Maždaug už 30 m auginamos bulvės, o 70–80 m atstumu nuo magistralinio kelio briaunos – kultūrinė pieva. Šiame profilyje paimta 18 mėginių, tarp jų vienas – skiriamojėje juostoje. Vyraujantis dirvožemio tipas kalvos šlaituose – smėlis, o kultūrinės pievos zonoje – priemėlis. Eismo intensyvumą žr. II profilyje.

IV profilis (84,6 km nuo Vilniaus). Abiejose kelio pusėse mišrus lapuočių-spygliuočių (eglių) miškas. 1991 metais šiame kelio ruože cinkuotos tvoros, skirtos žvėrių migracijai tam tikruose kelio ruožuose sustabdyti, nebuvo. Ši tvora įrengta 2005 metais ŠR kelio pusėje 6 m atstumu, o pietvakarinėje – 9 m atstumu nuo kelio briaunos. Šiame profilyje paimta 15 mėginių, tarp jų vienas – skiriamojėje juostoje. Vyraujantis dirvožemio tipas – smėlis su padidintu organinės medžiagos kiekiu. Vidutinis eismo intensyvumas apie 13 500 automobilių per parą 1991 m. ir 16 500 automobilių per parą – 2005 m.

Cheminių elementų nustatymas. Dirvožemio mėginiai analizuoti Geologijos ir geografijos instituto Geochemijos sektoriaus laboratorijoje. Analizę atliko D. Gasiūnaitė ir A. Tamošiūnienė. Atvežti mėginiai laboratorijoje džiovinti kambario temperatūroje ir sijoti per kaproninį sieta, išskiriant < 1 mm frakciją. Mėginiams analizuoti naudotas emisinės spektrinės analizės metodas (DC Arc ES, spektrografas DFS–13, mikrodensitometras MD–100). Mėginiai iškaitinti 450 °C temperatūroje, nustatant kaitinimo nuostolį, kuris apytikriai atitinka organinės medžiagos kiekį. Šios analizės patikimumui įvertinti naudoti tarptautiniai standartiniai dirvožemio mėginiai (etalonai): OOKO 151, 152 ir 153. Emisinės spektrinės analizės rezultatai perskaičiuoti orasausei medžiagai. Nustatyti tokie cheminiai elementai: Ag, B, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, Y, Yb, Zn ir Zr.

Technogeninės cheminių elementų asociacijos. Vertinant technogeninį užterštumą, svarbus rodiklis yra šių procesų suformuotos *cheminių elementų asociacijos* [122]. Technogeniškai cheminiais elementais užterštuose gamtinės aplinkos komponentuose suyra gamtiniai elementų tarpusavio ryšiai ir susiformuoja nauji. Vietoje gamtinių cheminių elementų

asociacijų susiformuoja technogeninės asociacijos. Jų sudėtis labiausiai priklauso nuo technogeniškai paskleidžiamo cheminių elementų spektro [122].

Asociacijos nustatomos dviem būdais. Pirmasis, kai į asociaciją įtraukiami cheminiai elementai, kurių kiekiai tiriamajame objekte statistiškai patikimai skiriasi nuo foninio lygio (dažniausiai daugiau kaip 1,5 ar 2 kartus). Šiuo atveju elementai asociacijoje grupuojami koncentracijos koeficientų mažėjimo tvarka. Pvz., $Hg_{40}-Bi_{32}-Pb_{14}-Sn_{12}-Cr_8-Ni_3$, vadinamos *kaupimosi asociacijomis* [122]. Šiame darbe naudotas antrasis cheminių elementų asociacijų nustatymo būdas matematinės statistikos metodais, naudojant specialias programas. Šiam tikslui gali būti naudojama cheminių elementų tarpusavio koreliacinių ryšių matrica bei išrūšiuota faktorinių apkrovų matrica (faktorinė analizė), gauta pagrindinių komponentų metodą ir pasukta varimakso metodą, naudojant šiame darbe STATISTICA programą. Paprastai technogeniškai užterštose cheminiuose elementais zonose technogeninės asociacijos formuoja reikšmingiausių faktorių (1–3-ojo) apkrovas, tuo tarpu technogeniškai neteršiamose zonose šie elementai išsisklaido po įvairius faktorius arba formuoja mažai svarbių (4–7) faktorių apkrovas. Cheminių elementų asociacijų nustatymas yra labai svarbus tuo, kad pagal jas galima atsekti taršos židinio įtakos zoną ir atskirti vienos rūšies taršą nuo kitos.

Statistinis duomenų apdorojimas. Duomenų statistinė analizė atlikta STATISTICA programa. Apskaičiuoti tokie statistiniai parametrai: *minimalus* (*Min*), *maksimalus* (*Maks*), *mediana* (*Md*), *vidurkis* (*X*), *standartinis nuokrypis* (*S*) (2.2 lentelė), atlikta *faktorinė* ir *klasterinė* analizės. Emisinės spektrinės analizės duomenų daugiamečių stebėjimų absoliutines paklaidas pateikė Geologijos ir geografijos instituto Geochemijos sektoriaus laboratorija. Foninis sunkiųjų metalų kiekis įvairiuose dirvožemio tipuose paimtas iš HN 60:2004 ir Lietuvos geocheminio atlaso (tų sunkiųjų metalų, kurių foniniai kiekiai nėra pateikti higienos normoje) [123, 151]. Apskaičiuoti koncentracijos koeficientai K_k ir suminis užterštumo rodiklis Z_d [123, 151].

Koncentracijos koeficientai apskaičiuoti kiekvienam nustatytam mėginio metalui:

$$K_k = K_i / K_f \quad (2.1)$$

čia K_i – elemento i kiekis mėginyje; K_f – foninis elemento i kiekis.

Suminis užterštumo rodiklis Z_d apskaičiuojamas taip:

$$Z_d = \sum K_k - (n-1), \quad (2.2)$$

čia n – cheminių elementų skaičius.

2.2 lentelė. Cheminių elementų statistiniai parametrai magistralinio kelio Vilnius–Kaunas aplinkos dirvožemyje

Cheminiai elementai	1991 metais, mg/kg					2005 metais, mg/kg				
	<i>X</i>	<i>Md</i>	<i>Min</i>	<i>Maks</i>	<i>S</i>	<i>X</i>	<i>Md</i>	<i>Min</i>	<i>Maks</i>	<i>S</i>
Ag	0,063	0,058	0,046	0,129	0,014	0,051	0,048	0,029	0,126	0,017
B	27,1	26,3	18,2	41,0	5,2	27,0	26,1	16,5	49,6	6,2
Ba	290	297	92	582	86,4	326	320	208	453	52,6
Co	4,2	4,3	2,1	6,4	0,9	5,76	5,94	2,33	8,48	1,69
Cr	27,8	26,2	17,8	42,3	5,4	37,7	35,0	19,0	143,2	15,5
Cu	10,2	7,7	2,9	35,0	6,8	8,05	6,78	1,70	26,9	5,84
Ga	3,6	3,5	1,9	6,2	0,9	6,74	6,47	3,50	10,9	1,78
Li	7,8	7,7	3,0	19,4	2,1	10,7	9,7	4,2	20,3	3,7
Mn	667	446	177	4290	571	509	504	225	1165	169
Mo	0,8	0,8	0,7	1,8	0,2	0,70	0,62	0,45	1,58	0,20
Nb	11,0	11,0	3,3	17,1	3,1	12,5	11,9	4,4	21,1	3,6
Ni	15,0	13,5	6,1	35,1	6,3	16,1	16,6	5,6	27,7	5,6
Pb	28,4	17,0	8,1	123,2	24,3	30,8	23,4	10,2	152,5	26,7
Sc	4,5	4,1	1,9	9,7	2,0	4,73	3,89	1,72	10,49	2,33
Sn	1,8	1,7	0,9	4,8	0,5	2,23	2,17	1,55	4,09	0,42
Sr	118,2	106,0	54,0	339,0	57,4	103,7	96,2	63,6	188,4	31,1
Ti	1789	1841	676	4095	791,2	2153	2127	793	3405	549
V	32,9	30,8	12,5	86,0	16,0	43,1	40,9	23,2	76,3	12,4
Y	15,3	15,5	7,7	25,3	3,4	18,6	18,3	6,9	30,0	4,3
Yb	1,33	1,26	0,77	2,62	0,4	1,94	1,94	0,86	3,28	0,41
Zn	49	33	19	251	37,0	53	33	10	251	46
Zr	273	230	59	678	148,7	255	234	86	582	106

2.3 lentelėje pateiktas dirvožemio taršos įvertinimas pagal suminį užterštumo rodiklį Z_d .

2.3 lentelė. Dirvožemio taršos įvertinimas pagal suminį užterštumo rodiklį Z_d [123]

Užterštumo kategorija – laipsnis	Z_d	Gyventojų sveikatos rodiklių pasikeitimas užterštumo židiniuose
I. Leistas	<16	Mažiausias vaikų sergamumas ir minimalus funkcinių nuokrypių dažnis
II. Vidutinio pavojingumo	16–32	Didėja bendras suaugusiųjų ir vaikų sergamumas
III. Pavojingas	32–128	Didėja bendras suaugusiųjų ir vaikų sergamumas, daugėja vaikų, sergančių chroniškais ligomis, turinčių širdies ir kraujagyslių funkcionavimo sutrikimų
IV. Ypač pavojingas	>128	Vaikų sergamumo didėjimas, moterų reprodukcinės funkcijos pažeidimai (nėštumo intoksikacija, priešlaikinių gimdymų, negyvų naujagimių, naujagimių hipotrofijos skaičiaus didėjimas)

Suminis užterštumo rodiklis Z_d rodo bendrą pakelės dirvožemio užterštumo laipsnį arba pavojingumą.

2.2. Sunkiųjų metalų kelio aplinkos dirvožemyje tyrimų rezultatai ir jų analizė

2.2.1. 2002 m. paimtų kelio aplinkos dirvožemio mėginių tyrimų rezultatų analizė

Kiekvieno dirvožemio mėginių profilio nustatytiems sunkiųjų metalų kiekiams apskaičiuoti medianiniai kiekiai (2.4 lentelė).

2.4 lentelė. Sunkiųjų metalų medianiniai kiekiai, mg/kg

Dirvožemio mėginių paėmimo profiliai keliuose	Cu	Cr	Zn	Mn	Ni	Pb
Via Baltica	4,6	2,9	2,9	116,4	15,3	23,2
Vilnius–Druskininkai	2,9	1,7	13,2	160,5	9,2	23,2
Kaunas–Klaipėda	11,7	7,0	65,7	124	25,2	42,6
Vilnius–Panevėžys	6,8	7,8	22,8	185	9,5	12,3
Panevėžys–Šauliai	7,3	4,2	42,5	142,8	21,9	18,5
Šiauliai–Palanga	4,8	4,9	20,5	321	23	29

Kelio aplinkos dirvožemio užterštumas tirtas prie automagistralės Via Baltica. Mėginių paėmimo profilyje, kuris nuo automagistralės su skiriamąja juosta Kaunas–Klaipėda nutolęs 5 km, vyrauja priesmėlis, o toliau nuo kelio esančiame miško plote – užmirkęs durpingas dirvožemis. Durpingame užmirkusiame dirvožemyje, kuriame yra daugiau organinės medžiagos, daugelio sunkiųjų metalų kiekiai didesni nei priesmėlyje. Išimtį sudaro Mn, kurio kiekiai priesmėlyje yra didesni, nei durpingame dirvožemyje. Didžiausi Pb kiekiai nustatyti mėginyje, paimtame iš durpingo dirvožemio 25 metrų atstumu nuo kelio briaunos (57,5 mg/kg), mažiausi – mėginyje, paimtame iš priesmėlio dirvožemio 2 m atstumu nuo kelio briaunos (11,6 mg/kg). Nustatyti Pb kiekiai maksimaliai 1,1 karto viršija medianinį kiekį. Mažiausi Ni kiekiai nustatyti priesmėlyje (6,1 mg/kg), didžiausi (21,4 mg/kg) – durpingame dirvožemyje, 15 metrų atstumu nuo kelio. Medianinis Ni kiekis viršytas 15 m atstumu nuo kelio briaunos. Vario daugiausia rasta 5 m atstumu nuo kelio briaunos, kur medianinį kiekį viršija iki 1,5 karto. Chromo kiekiai viršija medianinį kiekį 2 kartus (5,75 mg/kg) 50 m atstumu nuo kelio briaunos. Mn kiekiai 1 m atstumu nuo kelio briaunos viršija medianinį kiekį 2 kartus, o užmirkusiame dirvožemyje, tolstant nuo kelio, Mn pamažu mažėja (nuo 242 iki 49,8 mg/kg). Cinko mažiausi kiekiai nustatyti mėginyje, paimtame iš durpingo užmirkusio dirvožemio 15 metrų atstumu nuo kelio briaunos (11,8 mg/kg), o didžiausi (38,8 mg/kg) – mėginyje, kuris nuo briaunos nutolęs 5 metrus. Medianinio kiekio Zn neviršija.

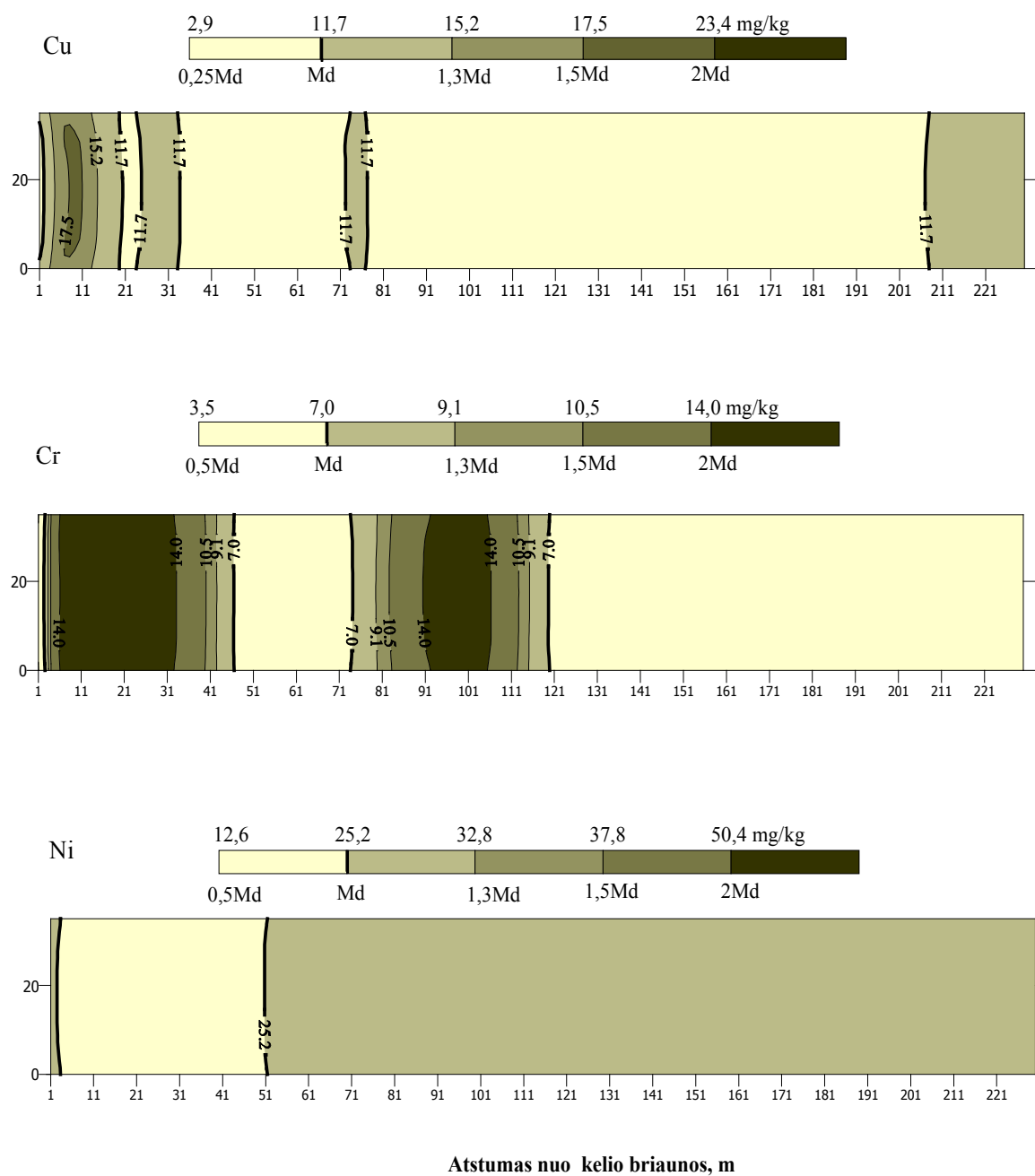
Kelias Vilnius–Druskininkai priskiriamas magistraliniams keliams. Šiaurinėje kelio pusėje Cu rasta prie kelio Vilnius–Druskininkai smėlio dirvožemyje nuo 1,9 iki 5,2 mg/kg. Didžiausias Cu kiekis (5,2 mg/kg), viršijantis medianinį kiekį beveik 2 kartus, yra 1 metro atstumu nuo kelio briaunos. Cinko kiekiai svyruoja intervale nuo 6,3 iki 21,2 mg/kg. Didžiausias Zn kiekis, rastas 1 m atstumu, viršija medianinį kiekį 1,6 karto. Tolstant nuo kelio Zn kiekis mažėja. Chromo kiekiai svyruoja nuo 0,9 iki 2,9 mg/kg. Didžiausias Cr kiekis (2,9 mg/kg) šiame profilyje rastas 15 m atstumu nuo kelio briaunos, viršijantis medianinį kiekį 1,7 karto. Nikelio kiekiai šioje vietovėje kinta nuo 4,1 iki 11,6 mg/kg. Didžiausias Ni kiekis 25 m atstumu nuo

kelio briaunos užmirkusiame durpingame dirvožemyje medianinį kiekį viršija 1,3 karto. Mangano kiekiai šio kelio aplinkos dirvožemyje yra nuo 111,6 mg/kg iki 513 mg/kg. Didžiausi Mn kiekiai rasti 50 m atstumu nuo kelio ir viršija medianinį – 3,2 karto. Švino yra nuo 11,0 iki 66,89 mg/kg. Taigi didžiausi Pb kiekiai viršija medianinį kiekį beveik 3 kartus. Šioje vietoje yra reljefo pažemėjimas (sankasos griovio dugnas) ir Pb čia susikaupė daugiau. Taigi kelio Vilnius–Druskininkai ruože smėlio dirvožemiai nėra užteršti sunkiaisiais metalais, išskyrus Cu ir Pb.

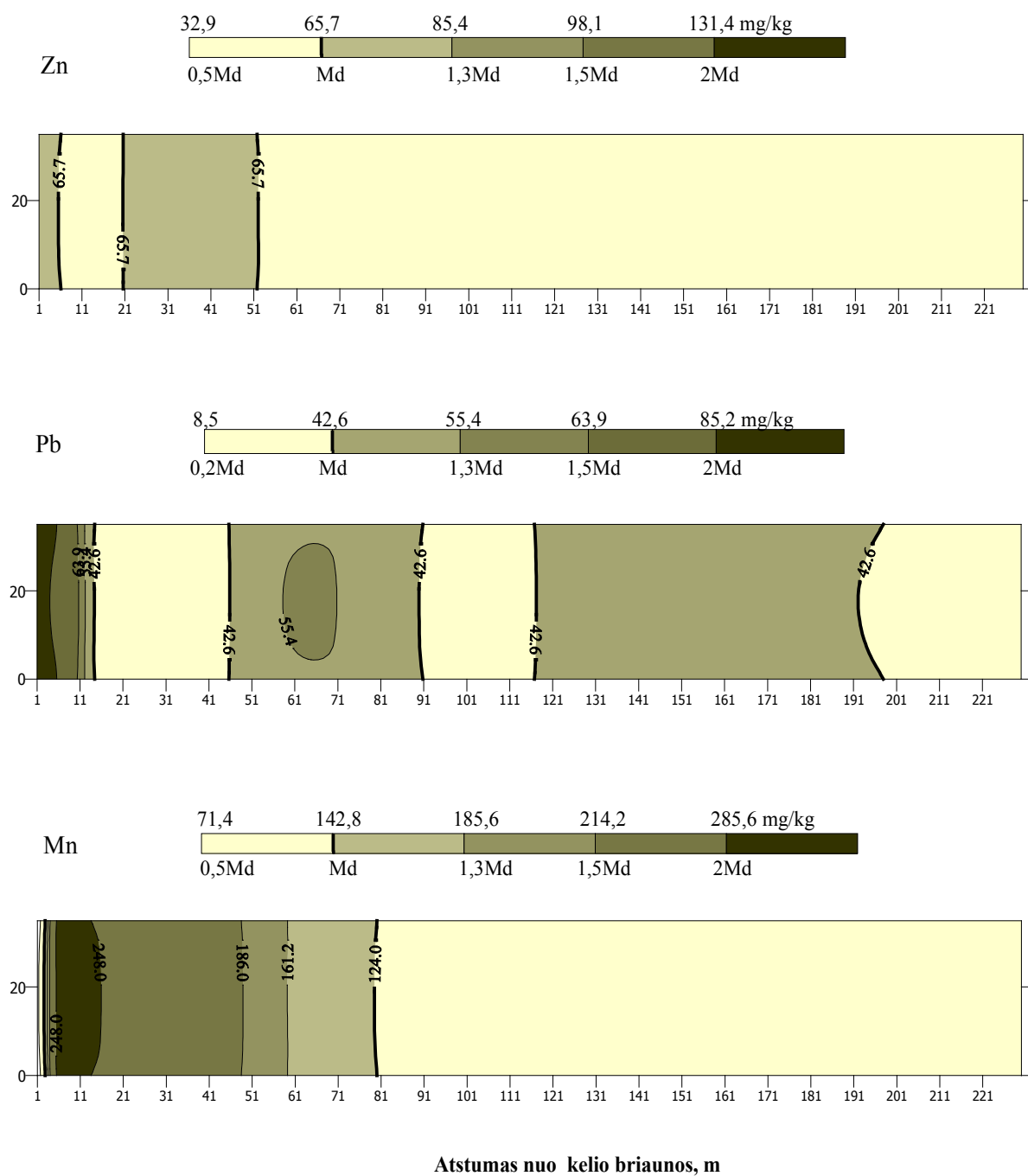
Magistraliniame kelyje Kaunas–Klaipėda mėginiai imti ties įvažiavimu į Klaipėdą transporto žiede. Šiame profilyje Cu rasta nuo 4,4 iki 17,1 mg/kg. Didžiausias šio metalo kiekis (17,1 mg/kg) rastas 5 metrų atstumu nuo žiedo pietinio krašto ir viršija medianinį kiekį 1,5 karto (2.11 pav.).

Chromo nustatyta nuo 3,3 iki 16,2 mg/kg. Taigi Cr viršija medianinį kiekį 2,3 kartus mėginyje, paimtame maždaug žiedo viduryje. Nikelio rasta nuo 13,4 iki 32,1 mg/kg. Didžiausia Ni reikšmė viršija medianinį kiekį 1,1 karto. Cinko nustatyta nuo 43,5 iki 72,5 mg/kg. Didžiausias Zn kiekis nustatytas 1 m atstumu nuo žiedo pietinio krašto ir viršija medianinį kiekį 1,1 karto (2.12 pav.). Tyrimų metu nustatyta, kad Mn kiekiai Klaipėdos transporto žiedo dirvožemyje kinta nuo 21,2 mg/kg iki 252 mg/kg. Didesni Mn kiekiai randami arčiau važiuojamosios kelio dalies krašto (2.12 pav.). Klaipėdos transporto žiedo priemėlio dirvožemyje Pb yra nuo 11,8 iki 16,3 mg/kg. Didžiausi Pb kiekiai yra arti važiuojamosios dalies ir 1 m atstumu nuo kelio važiuojamosios dalies pietinėje pusėje, nes medianinį kiekį viršija beveik 3 kartus.

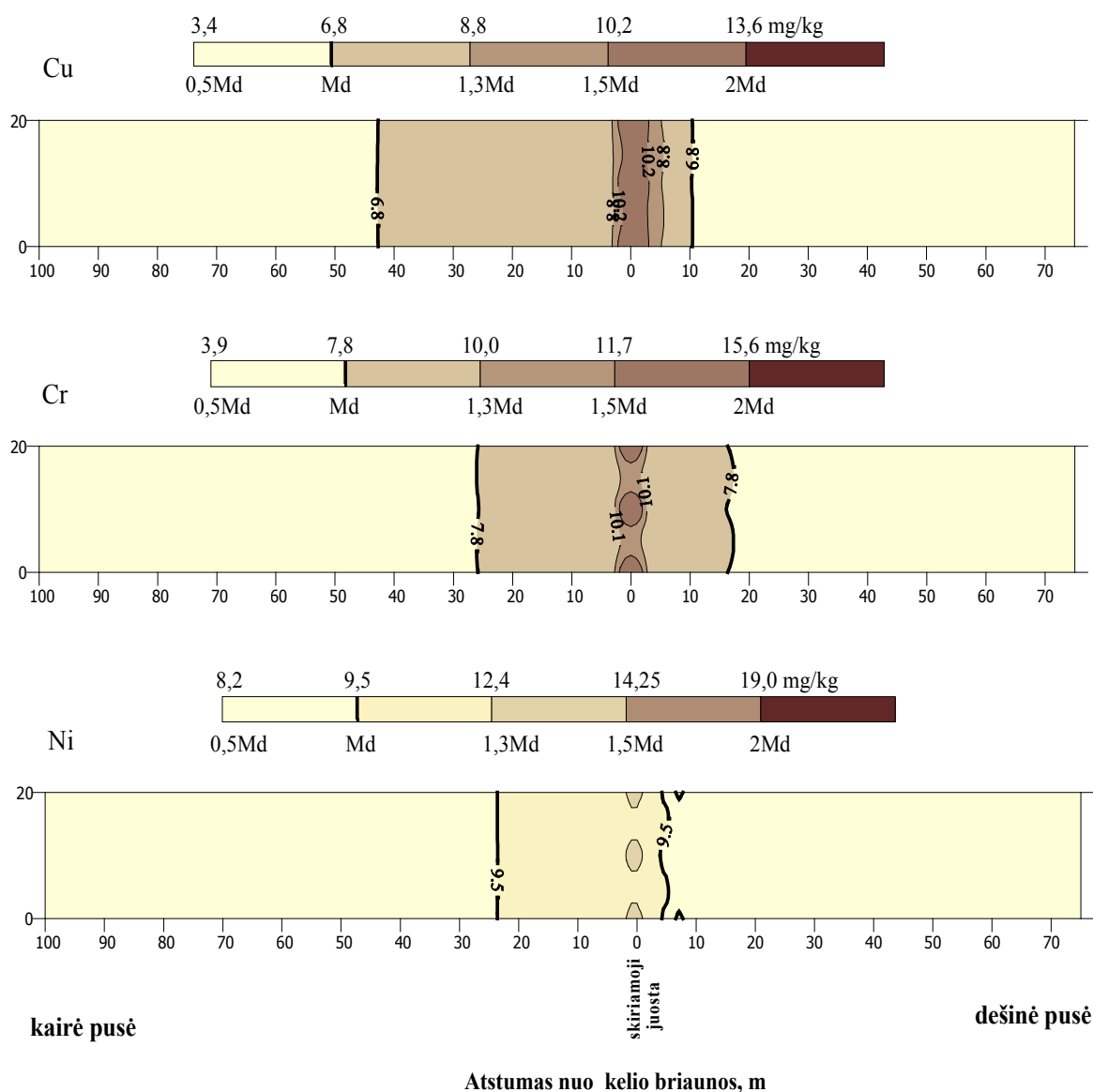
Tais pačiais metais magistraliniame kelyje Vilnius–Panevėžys dirvožemio mėginiai imti 110 km nuo Vilniaus ties posūkiu į Raguvą. Vario rasta nuo 5,0 iki 13,1 mg/kg (2.13 pav.). Didžiausi Cu kiekiai rasti skiriamajoje juostoje ir viršija medianinį kiekį beveik 2 kartus. Tolstant nuo kelio briaunos, Cu kiekiai mažėja. Nikelio kiekis svyruoja tarp 8,2 ir 11,32 mg/kg. Didžiausias Ni kiekis arti medianinės reikšmės nustatytas kelio skiriamajoje juostoje. Chromo nustatyta nuo 6,78 iki 14,5 mg/kg, foninis Cr kiekis šio rajono dirvožemiuose siekia 12,5 mg/kg. Didesni Cr kiekiai taip pat rasti skiriamajoje juostoje ir viršija medianinį kiekį 1,8 karto.



2.11 pav. Vario, chromo ir nikelio kiekiai Klaipėdos transporto žiedo dirvožemyje, iš pietų į šiaurę kryptimi, Md – medianinis kiekis



2.12 pav. Cinko, švino ir mangano kiekiai Klaipėdos transporto žiedo dirvožemyje, iš pietų į šiaurę kryptimi, Md – medianinis kiekis

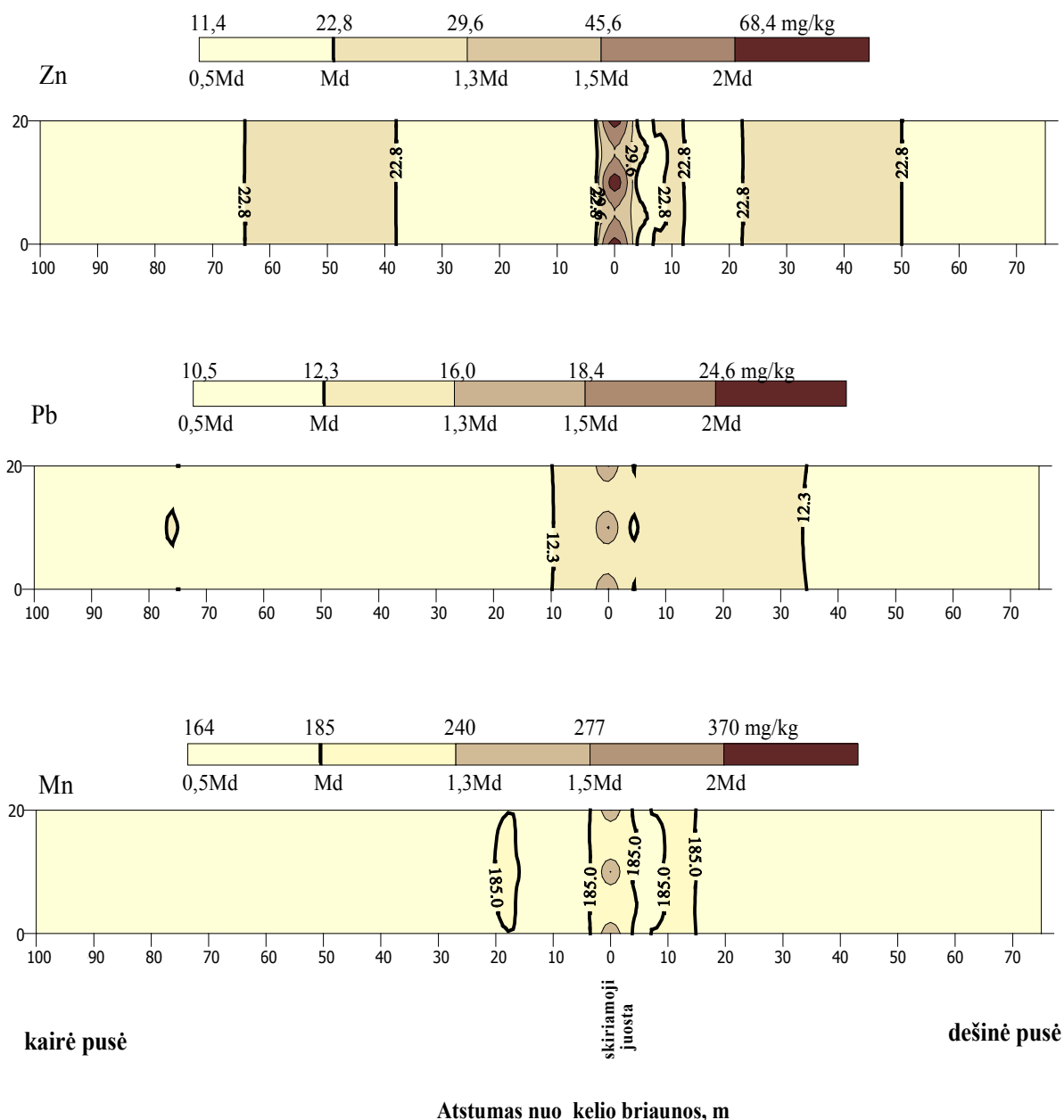


2.13 pav. Vario, chromo ir nikelio kiekiai kelio

Vilnius–Panevėžys 110-ajame km dirvožemyje, Md – medianinis kiekis

Cinko yra nuo 19,3 iki 79,1 mg/kg (2.14 pav.). Skiriamojame juostoje Zn kiekis viršija medianinę reikšmę 3,5 kartus. Švino nustatyta nuo 10,5 iki 18,5 mg/kg. Didžiausias Pb kiekis (18,5 mg/kg) rastas skiriamojame juostoje ir viršija medianinį kiekį 1,5 karto.

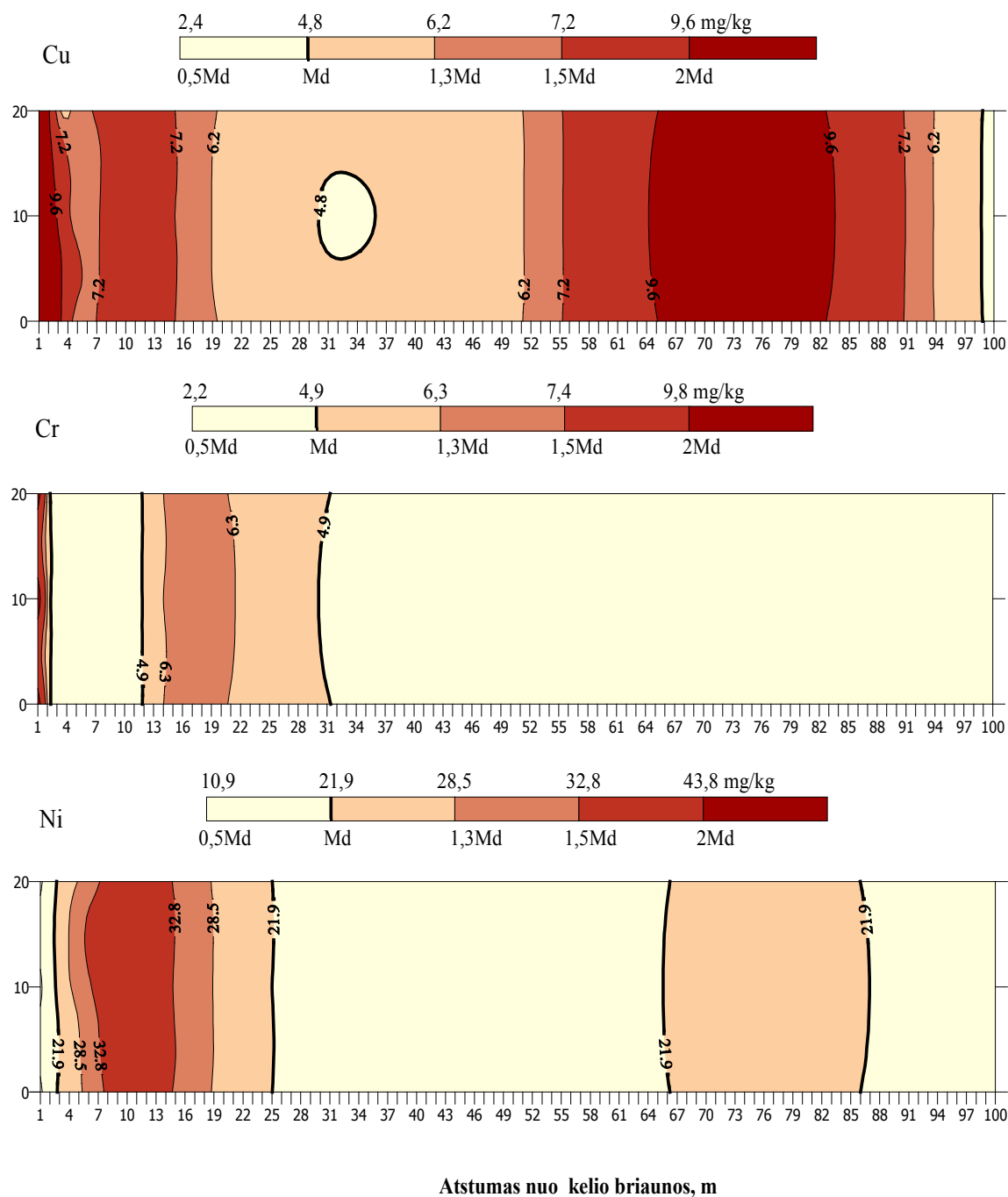
Mangano rasta nuo 164,3 mg/kg iki 275,6 mg/kg. Skiriamojame juostoje Mn kiekis svyruoja nuo 271 mg/kg iki 275,6 mg/kg ir medianinį kiekį viršija 1,5 karto.



2.14 pav. Cinko, švino ir mangano kiekiai kelio

Vilnius–Panevėžys 110 km dirvožemyje (kairė pusė), Md – medianinis kiekis

Kelyje Panevėžys–Šiauliai mėginiai imti ties Šeduva, ariamame lauke (vyrauja priesmėlis) ir miške (priesmėlio dirvožemis), kuriame vyrauja lapuočiai ir spygliuočiai medžiai. Gauti rezultatai lauko ir miško vietovėse skiriasi. Šiuo atveju akivaizdu, kad miškas turi įtakos sunkiųjų metalų pasiskirstymui. Miške esantys priesmėlio dirvožemiai turi OM, kuri galėjo turėti įtakos didesnei kai kurių metalų akumuliacijai dirvožemyje. Taip pat miškas riboja teršalų dekoncentraciją. Ariamame lauke sunkiųjų metalų kiekiai gali būti mažesni dar ir dėl to, kad kiekvienais metais vyksta arimo darbai, kurių metu paviršinis grunto sluoksnis suariamas, gilesni sluoksniai iškeliami į paviršių, taip suardant vertikalų sunkiųjų metalų pasiskirstymą. Vario ariamo lauko priesmėlio dirvožemyje rasta nuo 4,48 iki 14,3 mg/kg (2.15 pav.).

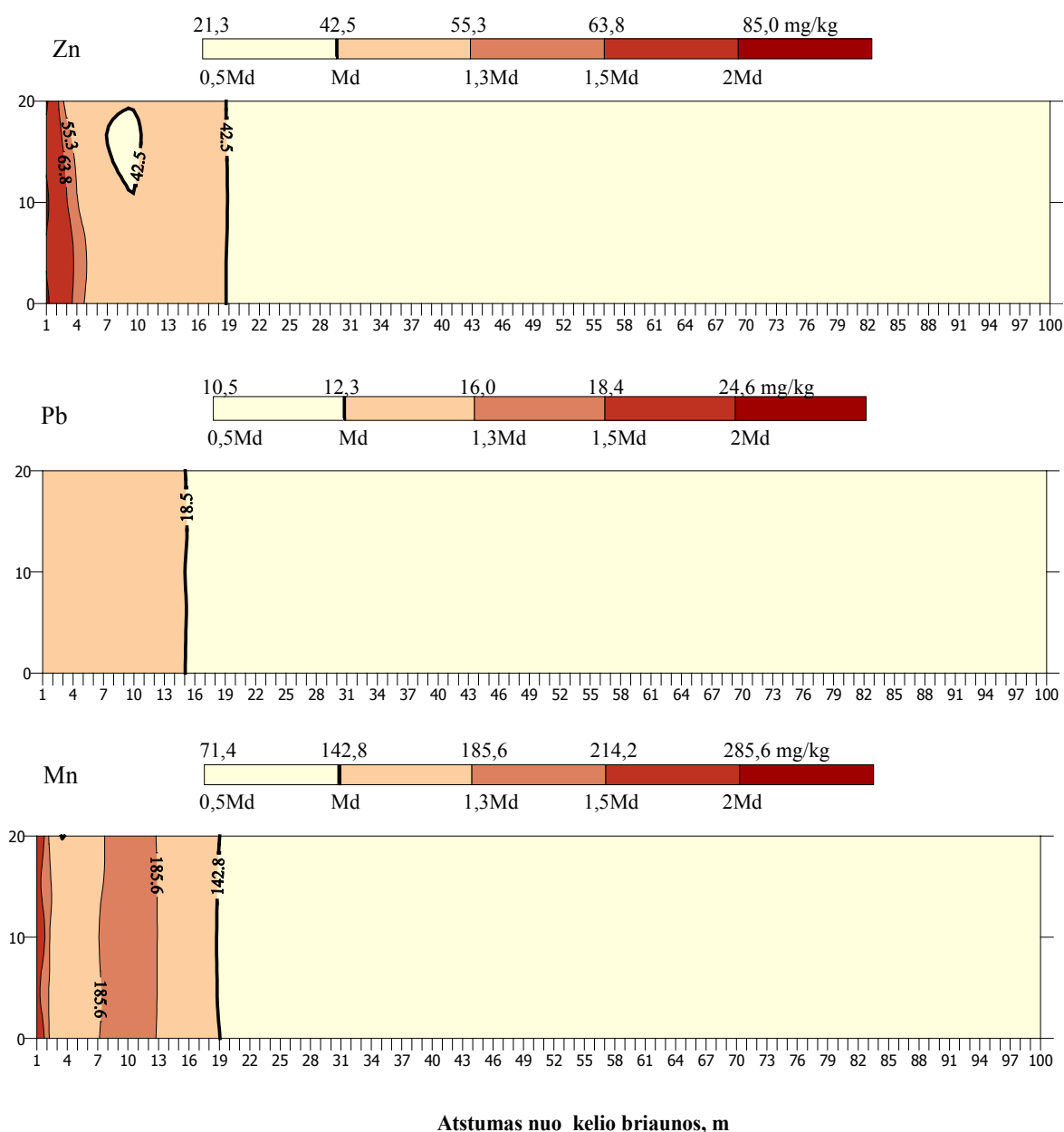


2.15 pav. Vario, chromo ir nikelio kiekiai kelio
Panevėžys–Šiauliai dirvožemyje, Md – medianinis kiekis

Vario pasiskirstymas šiame profilyje nėra tolygus. Netoli kelio važiuojamosios dalies briaunos (1–2 metrų atstumu) šio metalo kiekis siekia 14 ir 12,2 mg/kg. Einant tolyn nuo kelio briaunos, Cu kiekis mažėja. Vario kiekis šiame profilyje viršija medianinį kiekį 2 kartus 1 m atstumu nuo kelio briaunos bei 1,6 karto – 75 m atstumu nuo kelio briaunos. Chromo rasta nuo 2,6 iki 11 mg/kg. Daugiausia Cr susikaupę 1 m atstumu nuo kelio briaunos ir medianinį kiekį

viršija 2,6 karto. Nikelio rasta nuo 9,5 iki 36,7 mg/kg. Didžiausias Ni kiekis dirvožemio mėginyje, paimtame 10 m atstumu nuo kelio briaunos, viršija medianinį kiekį 1,7 karto.

Cinko rasta nuo 26,8 iki 88 mg/kg. Daugiausia Zn rasta 1 m atstumu nuo kelio briaunos, kur medianinis kiekis viršytas 2,1 karto. Nutolus 75 metrus nuo kelio važiuojamosios dalies krašto, Zn kiekis beveik lygus medianiniam kiekiui (2.16 pav.).



2.16 pav. Cinko, švino ir mangano kiekiai kelio

Panevėžys–Šiauliai dirvožemyje, Md – medianinis kiekis

Mangano kiekis kelio Panevėžys–Šiauliai ariamo lauko dirvožemyje medianinį kiekį viršija 1,7 kartus mėginyje, paimtame 10 m atstumu nuo kelio briaunos. Mangano kiekis šio

kelio aplinkos dirvožemyje svyruoja nuo 61,4 iki 262 mg/kg. Švino šiame kelyje buvo nuo 10,6 iki 23,9 mg/kg. Artimiausioje kelio zonoje Pb kiekiai medianinį kiekį viršija iki 1,3 karto.

Magistraliniame kelyje Šiauliai–Palanga mėginiai imti ties Tryškių miesteliu atviroje vietovėje – laukuose. Vario kiekis kelio Šiauliai–Palanga aplinkos dirvožemyje rastas nuo 4,3 iki 6,4 mg/kg ir medianinį kiekį daugiausia – 1,3 karto viršija 2 m ir 10 m atstumu nuo kelio briaunos. Nikelio šiame mėginių ėmimo profilyje nustatyta nuo 11,4 iki 32,8 mg/kg. Didžiausias Ni kiekis medianinį kiekį viršija 1,4 karto. Chromo rasta nuo 1,7 iki 21,0 mg/kg. Didžiausias Cr kiekis viršija medianinį kiekį 4,3 karto 5 m atstumu nuo kelio briaunos. Cinko šiame profilyje rasta nuo 1,8 iki 28,3 mg/kg. Didžiausi Zn kiekiai medianinį kiekį viršija 1,4 karto 1–2 m atstumu nuo kelio briaunos. Mangano kiekis šioje vietovėje kinta nuo 201 (100 metrų atstumu nuo kelio) iki 475 mg/kg (2 metrų atstumu), taigi medianinis Mn kiekis daugiausia 1,5 karto viršijamas 2 metrų atstumu nuo kelio briaunos paimtuose dirvožemio mėginiuose. Švino yra nuo 25,7 iki 40,3 mg/kg. Didžiausias Pb kiekis nustatytas 2 metrų atstumu nuo kelio (40,3 mg/kg) ir medianinį kiekį viršija 1,4 karto.

Lyginant tarpusavyje vietas, kuriose buvo imti mėginiai, matyti, kad didžiausios Cu koncentracijos (17,1 mg/kg) nustatytos Klaipėdos transporto žiede intensyviausiai transporto teršiamoje zonoje, nutolusioje nuo kelio briaunos iki 100 m, o mažiausi Cu kiekiai (1,91 mg/kg) – Vilnius–Druskininkai magistraliniame kelyje. Chromo daugiausia rasta magistraliniame kelyje Šiauliai–Palanga (21 mg/kg) bei Klaipėdos žiede (16,2 mg/kg), o mažiausiai (0,85 mg/kg) – magistraliniame kelyje Vilnius–Druskininkai. Cinko didžiausi kiekiai (88 mg/kg) rasti kelyje Panevėžys–Šiauliai ties Šeduva atviros vietovės dirvožemyje, mažiausi (1,2 mg/kg) – automagistralėje Via Baltica. Nors didžiausi Zn kiekiai užfiksuoti kelyje Panevėžys–Šiauliai, palyginus šio ir Klaipėdos transporto žiedo dirvožemyje nustatytus didžiausius minimalius Zn kiekius, didžiausias minimalus (43,5 mg/kg) rastas Klaipėdos transporto žiedo dirvožemyje. Maksimalus Zn kiekis – 72,5 mg/kg nustatytas Klaipėdos transporto žiedo dirvožemyje. Didžiausi Mn kiekiai rasti kelyje Vilnius–Druskininkai (513,3 mg/kg), o mažiausi – Klaipėdos žiede (21,24 mg/kg). Mažiausias Ni kiekis (4,13 mg/kg) rastas kelio Vilnius–Druskininkai smėlingame dirvožemyje, o didžiausias (36,6 mg/kg) – rastas kelio Panevėžys–Šiauliai priesmėlyje. Švino daugiausia (66,9 mg/kg) nustatyta kelio Vilnius–Druskininkai reljefo pažemėjime, dirvožemyje, turinčiame organinių medžiagų. Mažiausi Pb kiekiai (6,04 mg/kg) rasti magistraliniame kelyje Panevėžys–Šiauliai.

2.2.2. 2005 m. magistraliniame kelyje Vilnius–Kaunas paimtų dirvožemio mėginių tyrimų rezultatų analizė

Faktorinė analizė pagal 1991 ir 2005 m. duomenis. Dirvožemio mėginių tyrimų rezultatų interpretacijai buvo taikomas faktorinės analizės metodas, parodantis statistiškai susijusių arba koreliuojančių parametru (pvz., cheminių elementų) tiesiogiai nepastebimą sąvaybę ar faktorių.

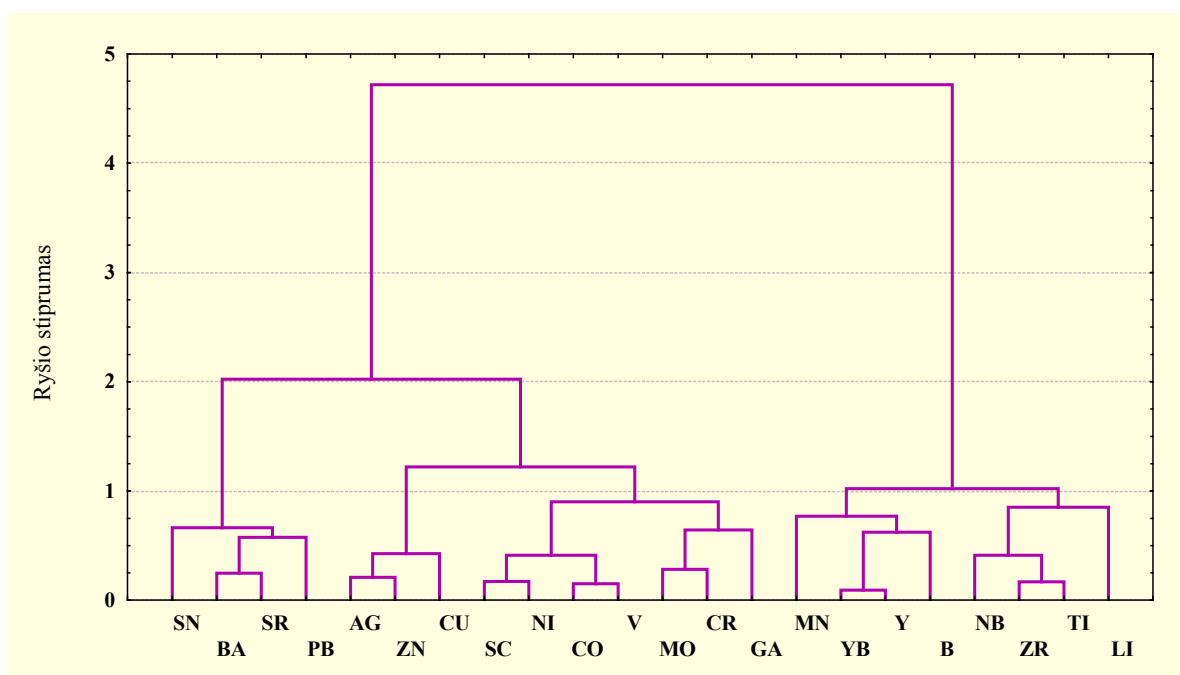
Nustačius bendras sunkiųjų metalų kaupimosi kelio aplinkos dirvožemyje tendencijas 2002 m., matyti, kad teršalai, susiję su autotransporto tarša, kaupiasi artimoje kelio zonoje iki 10 m nuo kelio briaunos. Todėl buvo atlikta faktorinė analizė kelio zonoje iki 10 m nuo kelio briaunos pagal 1991 ir 2005 m. duomenis. Faktorinei analizei buvo naudojami 22 mikroelementai (Ag, B, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, Y, Yb, Zn ir Zr), nustatyti 1991 ir 2005 m. mėginiuose (2.5 lentelė).

2.5 lentelė. Faktorinės analizės rezultatai dirvožemio mėginiuose, paimtuose zonoje iki 10 m nuo kelio briaunos

1991 m.					2005 m.				
	F22-1	F22-2	F22-3	F22-4		F22-1	F22-2	F22-3	F22-4
Co	0,848	0,037	0,029	0,292	Yb	0,848	0,037	0,029	0,292
V	0,820	0,360	0,206	0,034	V	0,820	0,360	0,206	0,034
Sc	0,798	0,166	-0,286	0,160	Y	0,798	0,166	-0,286	0,160
Ni	0,794	0,189	-0,092	0,497	Co	0,794	0,189	-0,092	0,497
Cr	0,785	0,345	-0,091	0,354	Ni	0,785	0,345	-0,091	0,354
Ga	0,757	0,291	-0,104	-0,022	Li	0,757	0,291	-0,104	-0,022
Mn	0,711	-0,085	0,573	-0,043	B	0,711	-0,085	0,573	-0,043
Zr	0,687	0,304	-0,172	0,453	Ga	0,687	0,304	-0,172	0,453
Ti	0,643	-0,208	0,035	0,465	Sc	0,643	-0,208	0,035	0,465
Yb	0,113	0,897	0,113	0,091	Cu	0,113	0,897	0,113	0,091
Nb	0,216	0,850	-0,065	0,208	Pb	0,216	0,850	-0,065	0,208
Y	0,270	0,817	-0,100	0,121	Zn	0,270	0,817	-0,100	0,121
B	0,369	0,637	-0,281	-0,211	Sr	0,369	0,637	-0,281	-0,211
Zn	0,009	0,514	0,160	0,593	Sn	0,009	0,514	0,160	0,593
Cu	0,407	0,417	-0,196	0,234	Mo	0,407	0,417	-0,196	0,234
Ag	-0,090	-0,477	0,774	0,178	Zr	-0,090	-0,477	0,774	0,178
Pb	-0,128	0,056	0,753	-0,206	Nb	-0,128	0,056	0,753	-0,206
Sn	-0,164	0,490	0,664	0,170	Ag	-0,164	0,490	0,664	0,170
Sr	0,348	-0,432	0,622	0,368	Ti	0,348	-0,432	0,622	0,368
Ba	0,383	-0,006	0,057	0,782	Mn	0,383	-0,006	0,057	0,782
Mo	0,120	0,062	0,041	0,784	Ba	0,120	0,062	0,041	0,784
Li	0,290	0,187	-0,094	0,401	Cr	0,290	0,187	-0,094	0,401

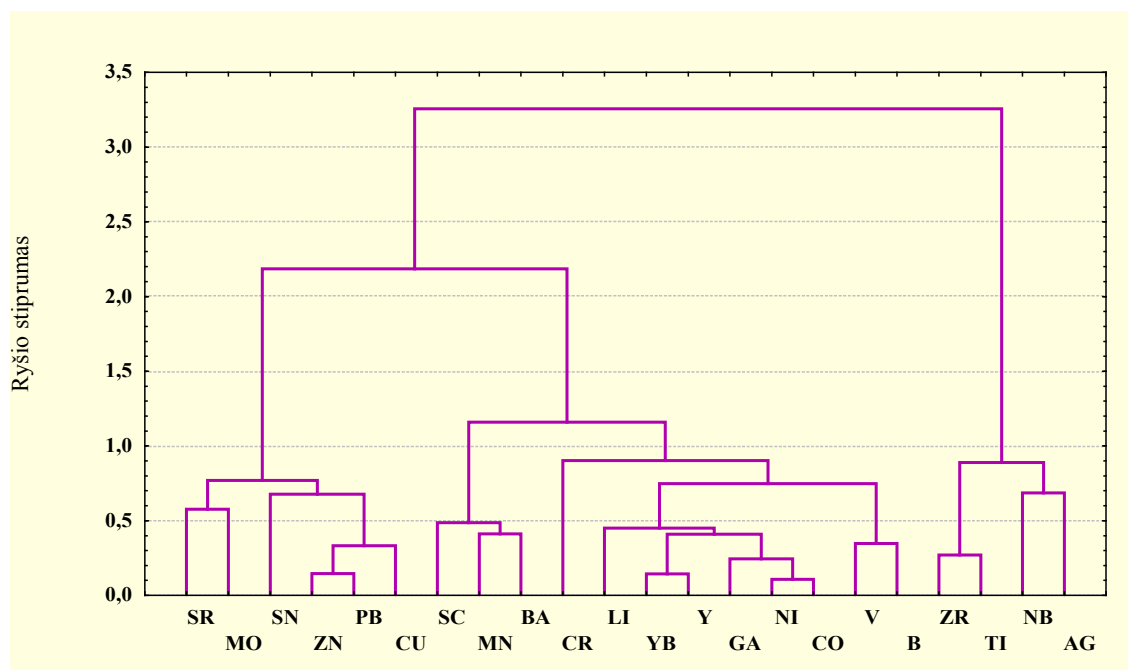
Pastaba: F22-1 – F – faktorius; 22 – atliekant faktorinę analizę naudotas cheminių elementų skaičius; 1 – pirmasis faktorius. 0,848 – cheminio elemento ryšio stiprumas su faktoriumi koeficientas, kurį automatiškai suskaičiuoja kompiuterinė programa STATISTICA

Atlikus faktorinę analizę, išskirtos 4 mikroelementų asociacijos dirvožemio mėginiuose, surinktuose 1991 m. 1-ojo (F22-1) ir 2-ojo (F22-2) faktoriaus krūvius formuoja mišrios klastogeninės-litogeninės (alotigeninės-akcesorinės) mikroelementų asociacijos (Co, V, Sc, Ni, Cr, Ga, Mn, Zr ir Ti) ir (Yb, Nb, Y, B, Zn, Cu). Trečiojo ir ketvirtojo pagal svarbą faktorių (F22-3 ir F22-4) krūvius formuoja technogeninė mikroelementų (Ag, Pb, Sn, Sr, Mo, Ba, Zn), būdingų autotransporto taršai, asociacija. Kadangi šie mikroelementai formuoja ne pačius svarbiausius faktorius, tai galima teigti, kad 1991 m. dirvožemio tarša autotransportui būdingais teršalais nebuvo esminė zonoje iki 10 m nuo kelio briaunos. Tai rodo ir atlikta klasterinė analizė (2.17 pav.).



2.17 pav. 22 mikroelementų klasterinė diagrama zonoje iki 10 m nuo kelio briaunos (1991 m.)

2005 m. technogeninė mikroelementų (Cu, Pb, Zn, Sr, Sn ir Mo) asociacija formuoja 2-ojo faktoriaus (F22-2) krūvius, o ne 3-iojo, kaip 1991 m. Tai reiškia, kad tarša šiais mikroelementais pastaraisiais metais padidėjo, kadangi jie formuoja svarbesniojo faktoriaus krūvius. Sudarytoje klasterinės analizės diagramoje matyti, kad technogeninės asociacijos mikroelementai formuoja atskirą grupę, kurioje mikroelementų tarpusavio ryšiai labai stiprūs (2.18 pav.).



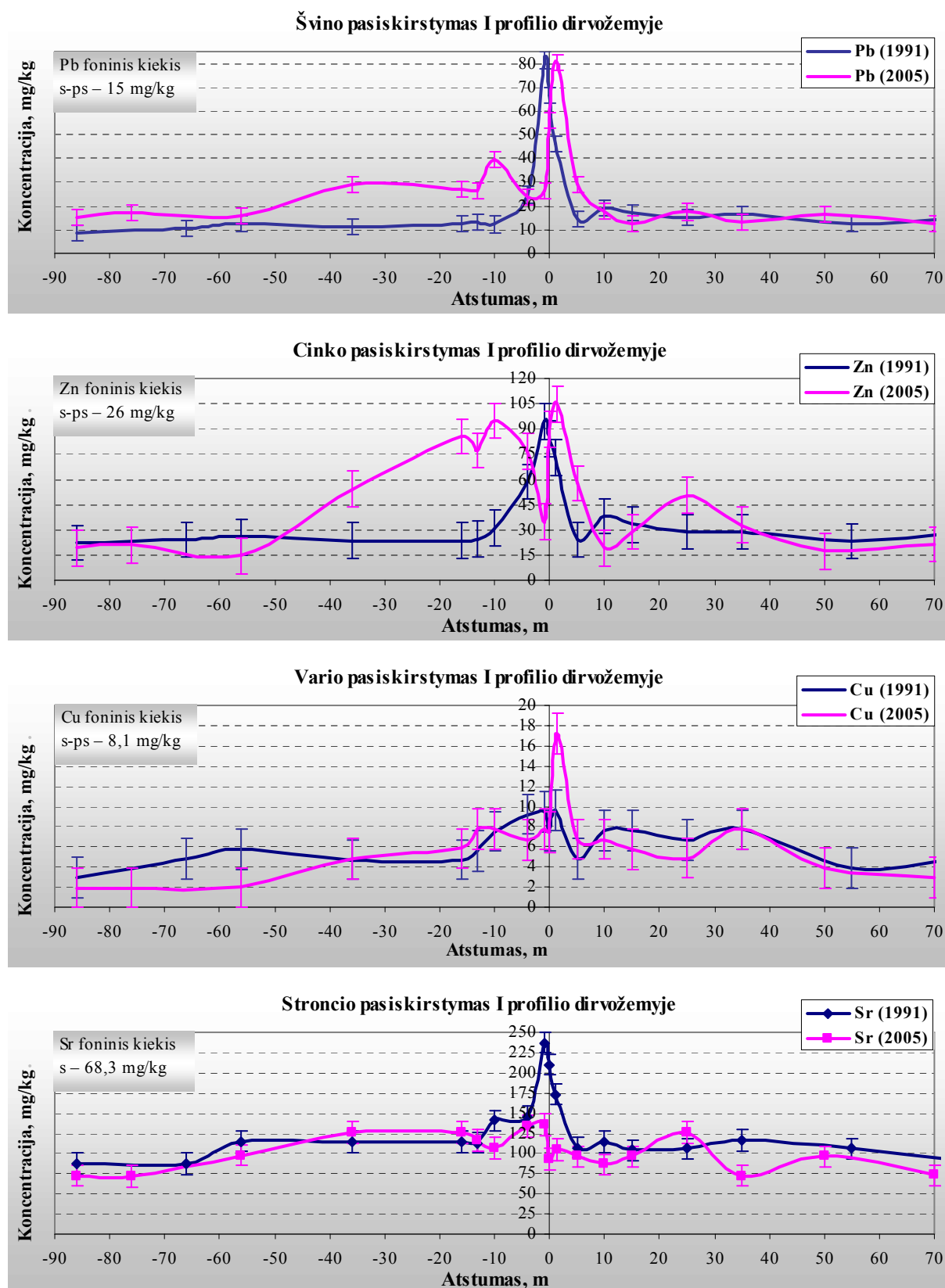
2.18 pav. 22 mikroelementų klasterinė diagrama zonoje iki 10 m nuo kelio briaunos (2005 m.)

1-ojo ir 3-ojo faktorių krūvius formuoja mišrios klastogeninės-litogeninės (alotigeninės-akcesorinės) mikroelementų asociacijos (Yb, V, Y, Co, Ni, Li, B, Ga, Sc,) bei (Zr, Nb, Ag, Ti, Mn ir Ba).

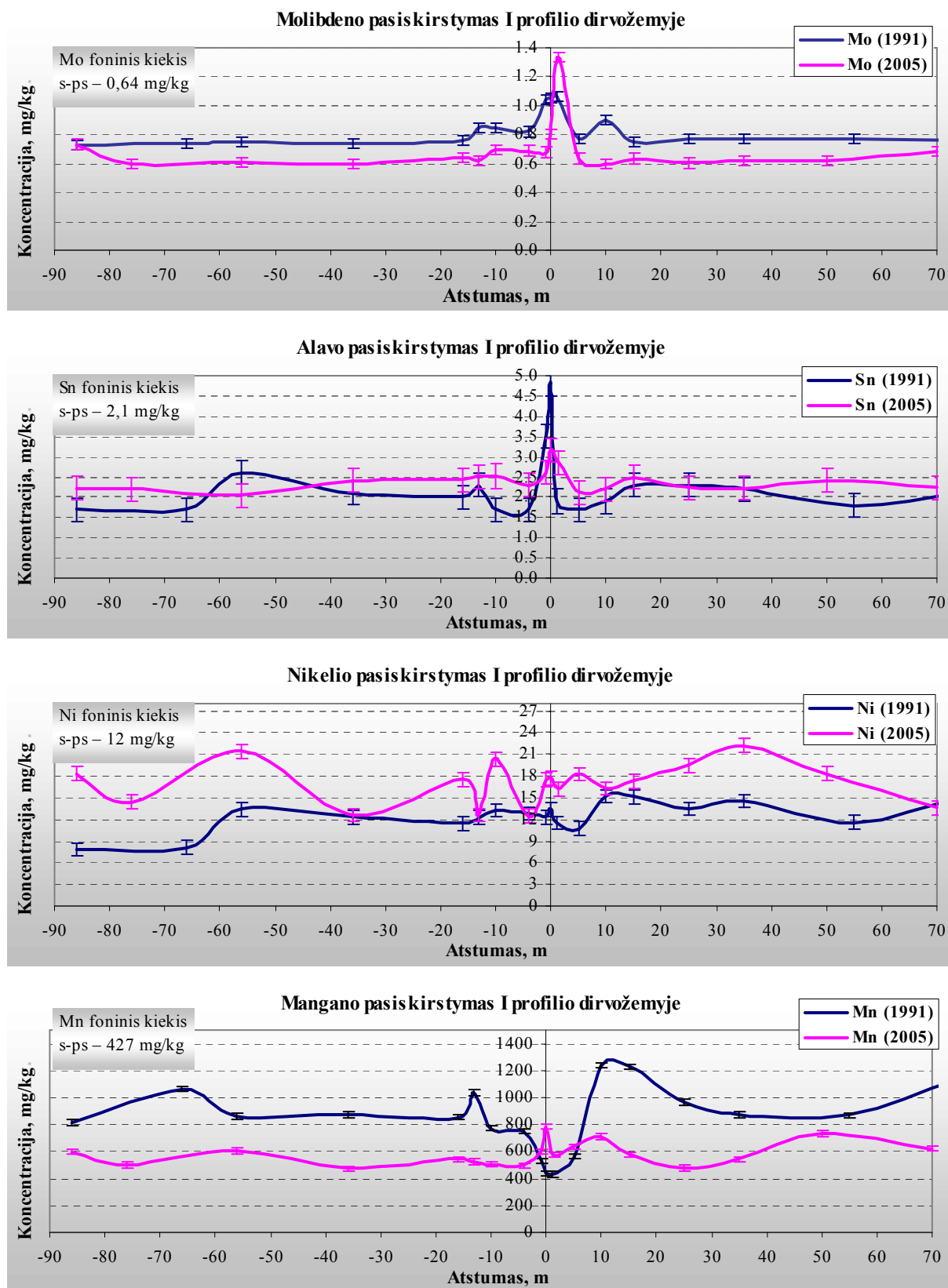
2.3. Sunkiųjų metalų pasiskirstymas magistralinio kelio Vilnius–Kaunas paviršiniame dirvožemio sluoksnyje 1991 ir 2005 m.

Šiame poskyryje detaliau išanalizuoti 2-ąjį faktorių F22-2 formuojantys autotransporto skleidžiami sunkiųjų metalų technogeninės asociacijos cheminiai elementai Pb, Zn, Cu, Mo, Sn, Sr. Taip pat šiame poskyryje detaliau analizuojami Ni ir Mn kiekiai dirvožemyje, kadangi yra žinoma, kad šiuo metu Mn dedamas į kūrą. Dėl to Mn kiekiai kelio aplinkos dirvožemyje gali būti pakitę. Nikelio taip pat randama autotransporto išmetimuose (1.1 lentelė) [35, 122].

I profilis (28,2 km). Tyrimų metu nustatyta, kad skiriamosiose juostose 2005 m. paimtuose mėginiuose lyginant su mėginiais, paimtais 1991 m., padidėjo Ni nuo 13,4 (1991 m.) iki 17,7 (2005 m.), Zn – nuo 84 iki 90 ir Mn – nuo 439 iki 783 mg/kg (2.19 ir 2.20 pav.). Vario kiekiai skiriamosios zonos dirvožemio mėginiuose nepakito (7,6–7,5 mg/kg). Švino, Mo, Sr ir Sn kiekiai sumažėjo atitinkamai nuo 66,8 iki 56; nuo 1,05 iki 0,8; nuo 210 iki 93 ir nuo 4,8 iki 3,17 mg/kg. Pietvakarinėje (PV) ir šiaurės rytinėje (ŠR) kelio pusėse, 1 m atstumu nuo kelio briaunos, I profilyje Ni kiekiai padidėjo nuo 12,3 iki 17,4 bei nuo 11,5 iki 16,2 mg/kg. Mangano PV pusėje padidėjo nuo 530 iki 600 mg/kg ir ŠR pusėje – nuo 432 iki 572 mg/kg. Vario ŠR pusėje padidėjo nuo 9,6 iki 17,2 mg/kg. Šiaurės rytų pusėje padidėjo ir kitų elementų kiekiai, išskyrus Sr.



2.19 pav. Švino, cinko, vario bei stroncio pasiskirstymas magistralinio kelio Vilnius–Kaunas 27,2 km I profilio dirvožemyje, (s – smėlis, ps – priesmėlis; neigiamas atstumo ženklas (-10 m) – PV kelio pusė, atstumas be ženklo (10 m) – ŠR kelio pusė)



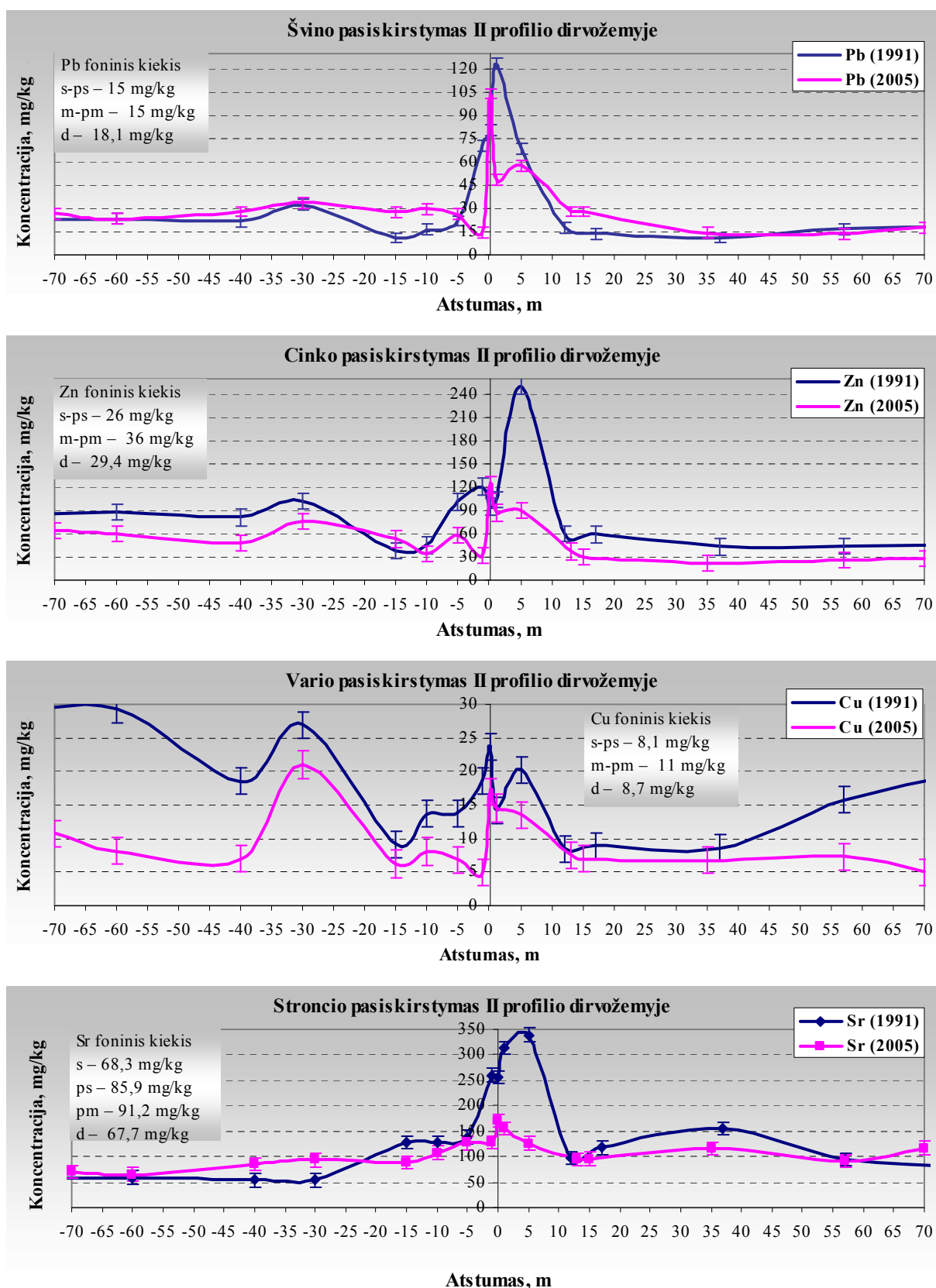
2.20 pav. Molibdeno, alavo, nikelio bei mangano pasiskirstymas magistralinio kelio Vilnius–Kaunas 27,2 km I profilio dirvožemyje, (s – smėlis, ps – priemėlis; neigiamas atstumo ženklas (-10 m) – PV kelio pusė, atstumas be ženklo (10 m) – ŠR kelio pusė)

Tai galima būtų paaiškinti tuo, kad PV pusėje kelias apribotas kalva ir teršalai tiesiog nupučiami į ŠR pusę. Tai patvirtina ir elementų kiekiai, rasti 5 m atstumu nuo kelio briaunos. Pietvakarinėje kelio pusėje, 5 m atstumu nuo kelio briaunos, Zn padidėjo nuo 58,6 iki 77, bei Sn – nuo 1,7 iki 2,3 mg/kg, ŠR pusėje – Pb – nuo 14,5 iki 28,9, Zn – nuo 24,2 iki 58, Cu – nuo 4,8 iki 6,7, Sn – nuo 1,7 iki 2,12, Ni – nuo 10,7 iki 18,3 mg/kg kiekiai. Pietvakarių pusėje 10 m atstumu kalvos šlaite matyti elementų kiekių didėjimo tendencija. Švino padaugėjo nuo 12,2 iki 39,7 mg/kg, Ni – nuo 13,2 iki 20,4 mg/kg, Sn – nuo 1,7 iki 2,52 mg/kg, Zn – nuo 31 iki 95 mg/kg. Tai galėtų būti paaiškinta tuo, kad pučiant vėjui ŠR pusėje teršalai dekoncentruojasi, o PV pusėje kalva apriboja teršalų išsisklaidymą ir teršalai nusėda kalvos šlaite. Pietvakarinėje kelio pusėje, dirvožemio mėginiuose, paimtuose miške 86 m atstumu nuo kelio, nustatyti Pb – nuo 8,7 iki 15,4, Sn – nuo 1,7 iki 2,21 ir Ni – nuo 7,8 iki 18,3 mg/kg didesni kiekiai, negu 1991 m. Šiaurės rytinėje kelio pusėje rasta daugiau tik Sn nuo 2,1 iki 2,23 mg/kg. Pastebėta tendencija, jog kuo toliau nuo kelio, tuo netolygiau pasiskirstę teršalai, tačiau jų pasiskirstymui gali turėti įtakos ir kiti veiksniai. ŠR pusėje dirva ariama, todėl teršalų pasiskirstymas dirvožemio profilyje suardomas kiekvienais metais. PV pusėje – ant kalvos viršūnės augantis mišrus miškas sąlygoja organinės medžiagos padidėjimą, o taip pat ir skirtingų elementų sorbcinius ypatumus.

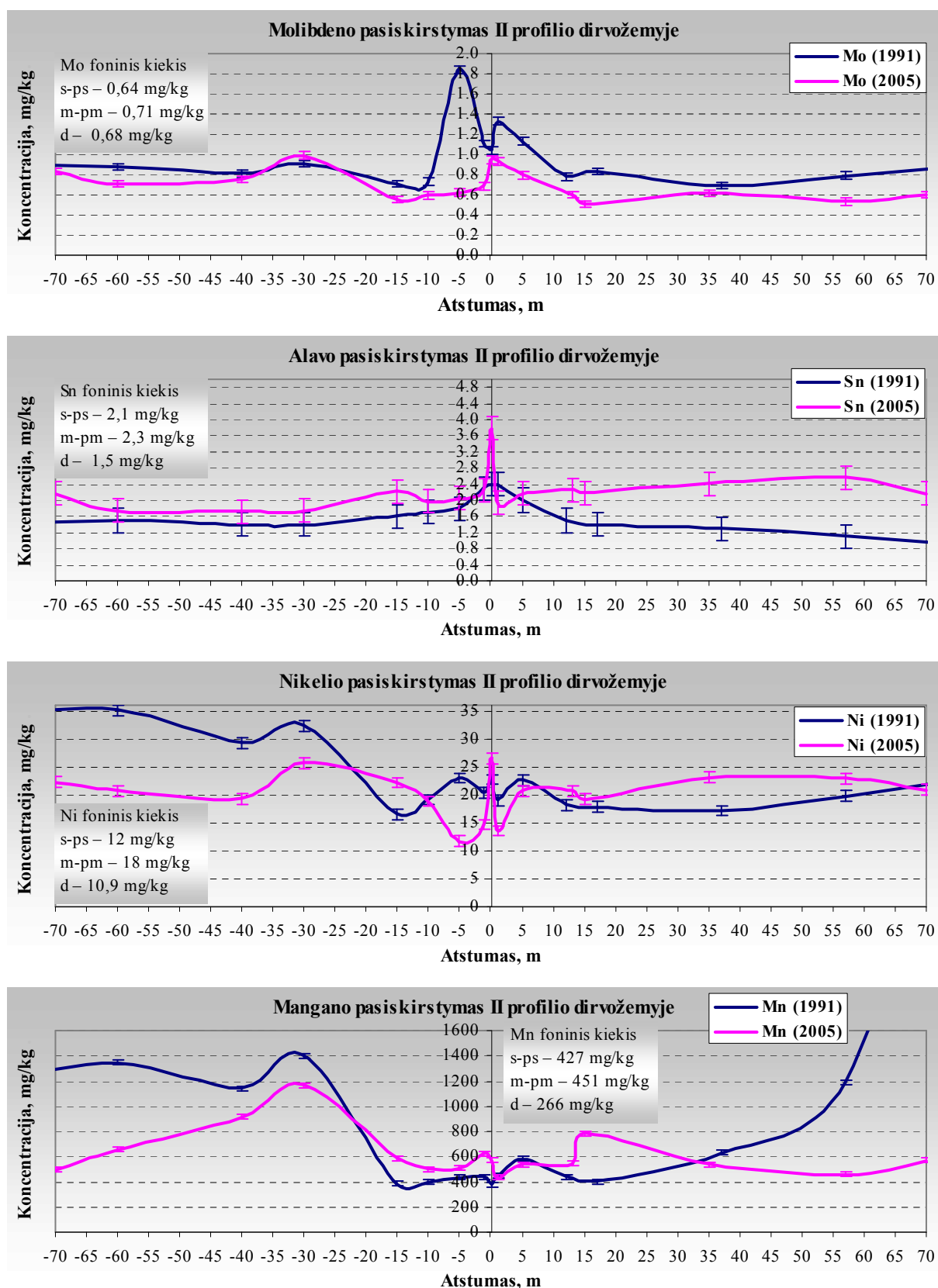
Lyginant gautus dirvožemio tyrimų 2005 m. rezultatus su HN 60:2004 pateiktais foniniais kiekiais matyti, kad tik 3 mėginiai neviršija Pb foninį kiekį, o didžiausi Pb kiekiai nustatyti dirvožemio mėginiuose viršija jį apie 5,3 kartus. Cinko apie 67 % mėginių viršija foninį kiekį, o didžiausi nustatyti Zn kiekiai I profilyje foninį viršija apie 4 kartus. Tik viename mėginyje viršytas foninis Cu kiekis apie 1,8 karto. Molibdeno foninis kiekis viršytas 39 % dirvožemio mėginiuose, o daugiausiai apie 2 kartus. Alavo, Ni ir Mn foniniai kiekiai viršyti visuose mėginiuose, atitinkamai apie 1,5, 1,9 karto ir 1,83 karto.

Visuose I profilio dirvožemio mėginiuose sunkiųjų metalų kiekiai neviršija DLK.

II profilis (41,8 km). Nustatyta, kad skiriamosioje juostoje grunto mėginiuose Pb padidėjo nuo 80,5 (1991 m.) iki 104 mg/kg (2005 m.), Zn – nuo 97,4 (1991 m.) iki 123 mg/kg (2005 m.), Sn – atitinkamai nuo 2,4 iki 3,79 mg/kg, Ni – 227–26,5 mg/kg, bei Mn – 379–568 mg/kg, o Cu, Mo ir Sr kiekiai sumažėjo atitinkamai nuo 23,7 iki 17, nuo 1,04 iki 0,95 bei nuo 256 iki 170 mg/kg (2.21 ir 2.22 pav.). Pietvakarių kryptimi, 1 m atstumu nuo kelio briaunos, padidėjo tik Mn kiekiai nuo 437 iki 626 mg/kg, o ŠR pusėje – elementų kiekiai sumažėjo. Analizuojant dirvožemio užterštumo lygį tolimesnėje nuo kelio zonoje, konstatuota, kad visumoje tirtų elementų kiekiai sumažėjo, lyginant su 1991 m. Pietvakarių kryptimi nežymiai padidėjo tik Pb (22,3–26,7), Sn (1,4–2,16) ir Sr (57–70 mg/kg) kiekiai. Šiaurės rytinėje kelio dalyje padidėjo tik Sn (0,9–2,17) ir Sr (79–117 mg/kg) kiekiai.



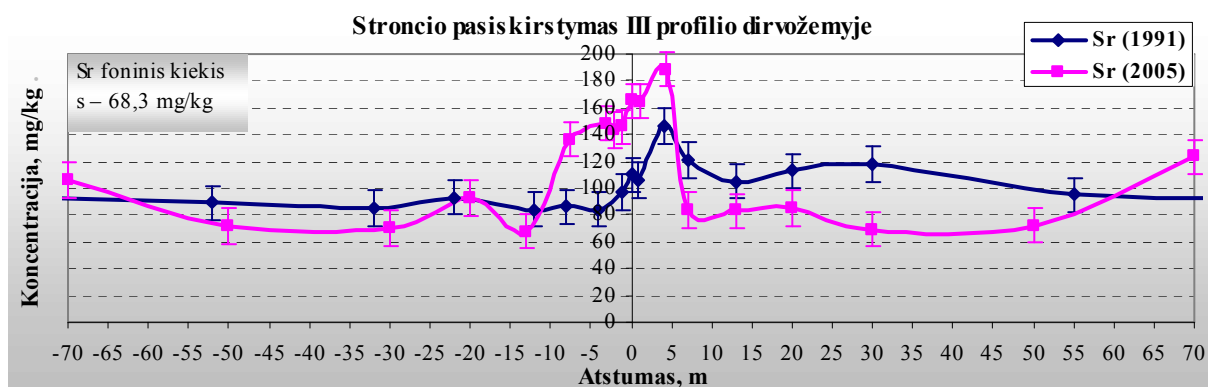
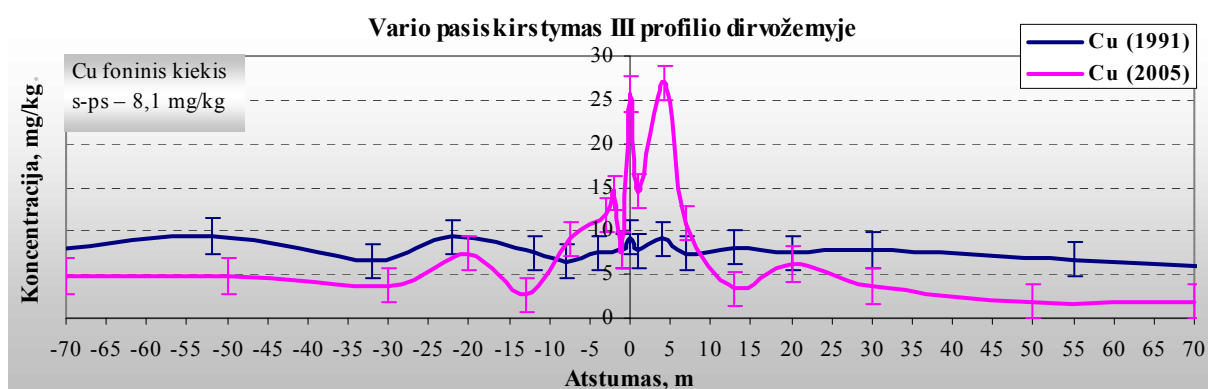
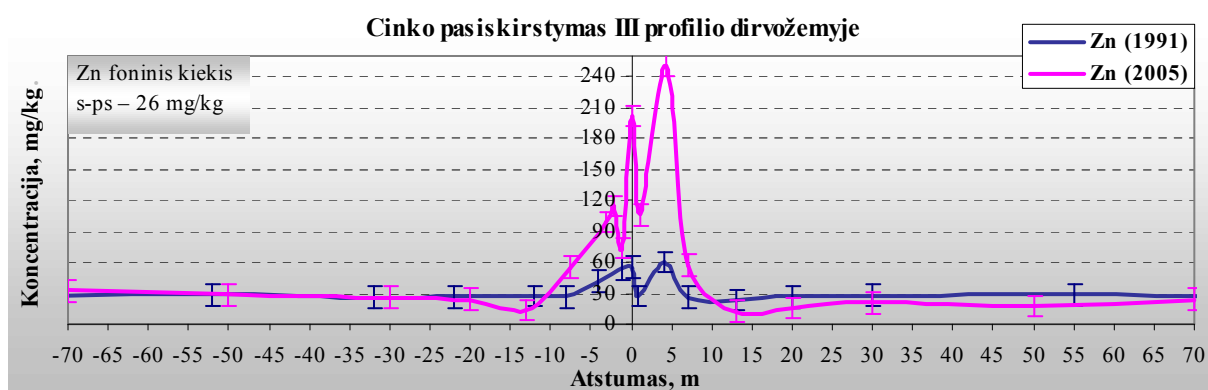
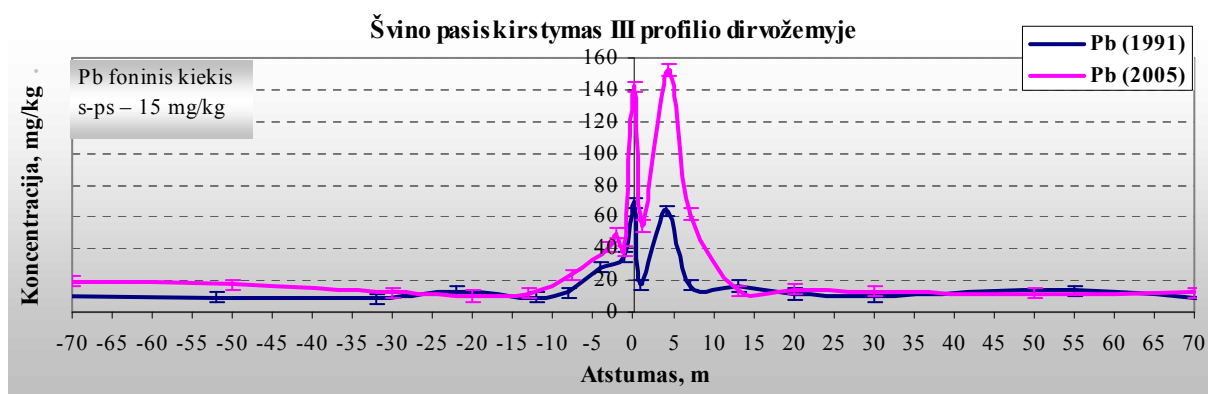
2.21 pav. Švino, cinko, vario bei stroncio pasiskirstymas magistralinio kelio Vilnius–Kaunas 41,8 km II profilio dirvožemyje, (s – smėlis, ps – priesmėlis, pm – priemolis, m – molis, d – durpė; neigiamas atstumo ženklas (-10 m) – PV kelio pusė, atstumas be ženklo (10 m) – ŠR kelio pusė)



2.22 pav. Molibdeno, alavo, nikelio bei mangano pasiskirstymas magistralinio kelio Vilnius–Kaunas 41,8 km II profilio dirvožemyje (s – smėlis, ps – priesmėlis, pm – priemolis, m – molis, d – durpė; neigiamas atstumo ženklas (-10 m) – PV kelio pusė, atstumas be ženklo (10 m) – ŠR kelio pusė)

Tai, kad teršalai dirvožemyje pasiskirstę netolygiai galima būtų paaiškinti tuo, kad atviroje vietovėje (abiejose pusėse atvira erdvė ir dirbami laukai) teršalai nesikaupia, o taip pat ir tuo, kad autotransporto įtaka šiame mėginių paėmimo profilyje neįtampa. Dar kita paminėtina aplinkybė yra ta, kad dirvožemio mėginiai rinkti 2005 rugpjūčio mėn. 22 d., kai prieš tai visoje Lietuvoje ilgą laiką lijo, todėl teršalus, susikaupusius reljefo pažemėjimuose, galėjo tiesiog išplauti ir jie galėjo migruoti į gilesnius dirvožemio sluoksnius. Lyginant gautus dirvožemio tyrimų 2005 m. rezultatus su HN 60:2004 pateiktais foniniais kiekiais matyti, kad tik 3 mėginiai neviršija Pb foninį kiekį, o didžiausi Pb kiekiai nustatyti dirvožemio mėginiuose viršija jį apie 7 kartus. Cinko apie 88 % mėginių viršija foninį kiekį, o didžiausi Zn kiekiai nustatyti I profilio dirvožemio mėginiuose viršija foninį apie 4,7 kartus. Tik 35 % mėginių viršytas foninis Cu kiekis, o didžiausi nustatyti Cu kiekiai foninį viršija apie 2,6 karto. Molibdeno ir Sn foniniai kiekiai viršyti atitinkamai 53 % ir 65 % dirvožemio mėginiuose, daugiausia apie 1,5 ir 1,8 karto. Nikelio foninis kiekis neviršytas tik 1 mėginyje. Didžiausias Ni kiekis nustatytas dirvožemio mėginiuose foninį kiekį viršijo 2,2 karto. Mangano foniniai kiekiai viršyti visuose mėginiuose, o daugiausiai – apie 2,7 karto. Visuose II profilio dirvožemio mėginiuose sunkiųjų metalų kiekiai neviršija DLK, išskyrus Pb kiekį skiriamosioje juostoje (104 mg/kg).

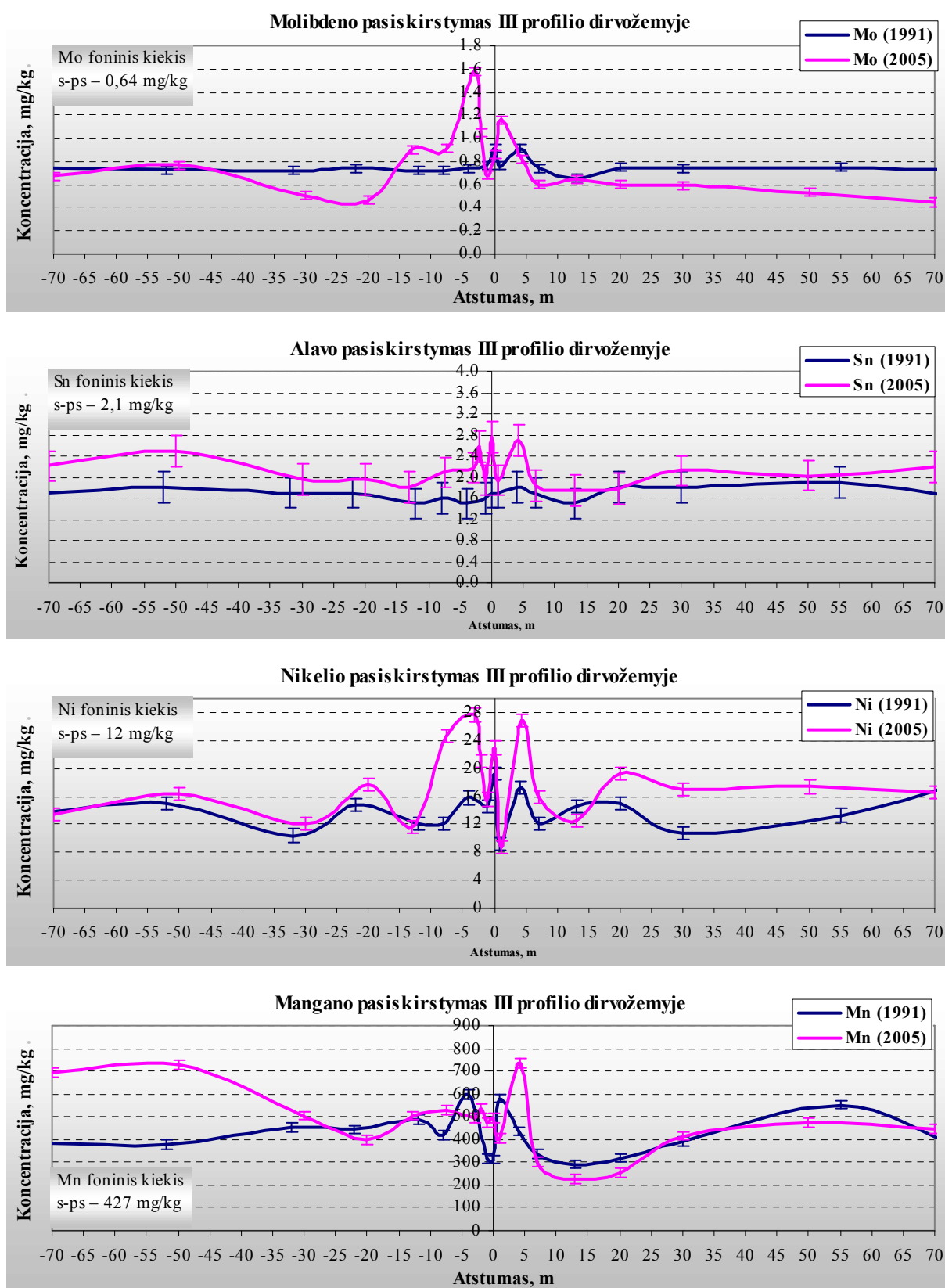
III profilis (42,1 km). Šis dirvožemio profilis labai skiriasi nuo kitų dviejų profilių, kadangi kelias apribotas kalvomis. Nustatyta, kad skiriamosioje juostoje 2005 m. padidėjo visų elementų Pb – nuo 68,9 iki 142,1, Zn – nuo 55,1 iki 202, Cu – nuo 9,2 iki 25,7, Sn – nuo 1,7 iki 2,75, Ni – nuo 19,3 iki 22,9, Mn – nuo 312 iki 495 ir Sr – nuo 110 iki 165 mg/kg, o Mo sumažėjo nuo 0,92 iki 0,86 mg/kg, lyginant su 1991 m. (2.23 ir 2.24 pav.). Pietvakarių pusėje 1 m atstumu nuo kelio briaunos taip pat padidėjo visų elementų kiekiai Pb – nuo 34,7 iki 38,8, Zn – nuo 54 iki 74, Cu – nuo 7,7 iki 7,8, Sn – nuo 1,6 iki 1,94, Ni – nuo 14,5 iki 15,5, Mn – nuo 318 iki 475 ir Sr – nuo 97 iki 146, o Mo sumažėjo nuo 0,77 iki 0,68 mg/kg. Šiaurės rytinėje kelio pusėje 1 m atstumu nuo kelio briaunos padidėjo visų elementų Pb atitinkamai nuo 17,4 (1991 m.) iki 54,2 (2005 m.), Zn (27,1–107), Cu (7,7–14,5), Mo (0,76–1,16), Sn (1,7–1,94) ir Sr (106–165 mg/kg), išskyrus Mn (580–407) ir Ni (9,2–8,7 mg/kg) kiekiai. 5 m atstumu nuo kelio, lietaus vandens surinkimo griovių dugne PV kelio pusėje, padidėjo visų elementų kiekiai Pb (28–40,5), Zn (41–99), Cu (7,5–11,9), Mo (0,74–1,58), Sn (1,5–2,18), Ni (15,8–27,7) ir Sr (84–148 mg/kg), išskyrus Mn, kurio sumažėjo (596–494 mg/kg). Šiaurės rytinėje kelio pusėje taip pat padidėjo visų elementų kiekiai Pb (63,8–152,5), Zn (60,1–251), Cu (9,1–26,9), Sn (1,8–2,69), Ni (17,3–26,9), Mn (437–736) ir Sr (146–188 mg/kg), išskyrus Mo, kurio kiekis sumažėjo nuo 0,91 iki 0,83 mg/kg.



2.23 pav. Švino, cinko, vario bei stroncio pasiskirstymas magistralinio

kelio Vilnius–Kaunas 42,1 km III profilio dirvožemyje, (s – smėlis, ps – priemėlis;

neigiamas atstumo ženklas (-10 m) – PV kelio pusė, atstumas be ženklo (10 m) – ŠR kelio pusė)



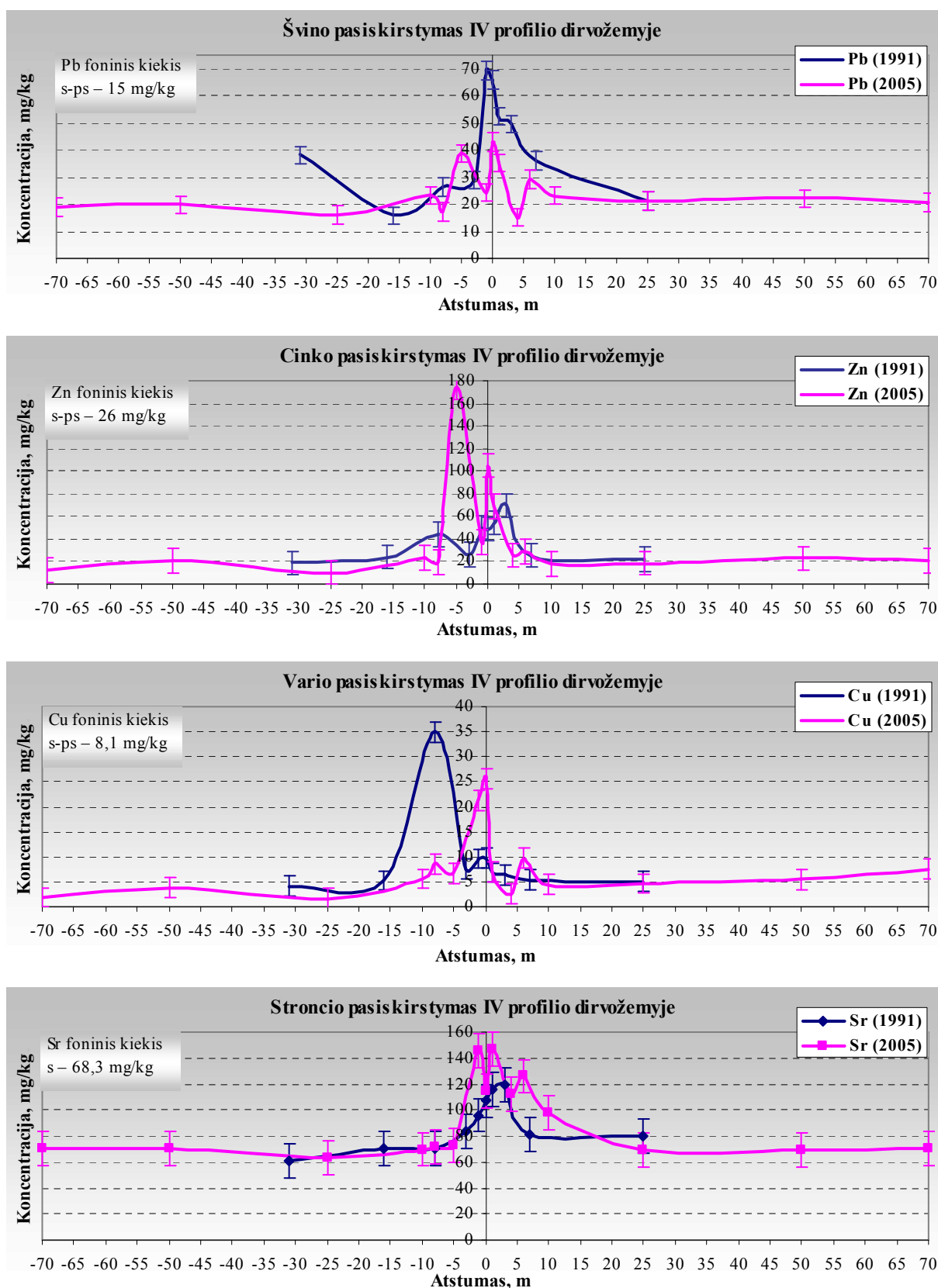
2.24 pav. Molibdeno, alavo, nikelio bei mangano pasiskirstymas magistralinio kelio Vilnius–Kaunas 42,1 km III profilio dirvožemyje, (s – smėlis, ps – priesmėlis; neigiamas atstumo ženklas (-10 m) – PV kelio pusė, atstumas be ženklo (10 m) – ŠR kelio pusė)

Analizuojant kalvos šlaituose paimtų dirvožemio mėginių tyrimų rezultatus matyti, kad PV kelio pusėje padidėjo Pb nuo 9,3 iki 11,7, Mo nuo 0,72 iki 0,9, Sn nuo 1,5 iki 1,8 ir Mn nuo 486 iki 504 mg/kg kiekiai, o sumažėjo Zn nuo 27,1 (1991 m.) iki 14 (2005 m.), Cu nuo 7,5 iki 2,7, Ni nuo 12,1 iki 11,7 ir Sr nuo 84 iki 68 mg/kg kiekiai.

Šiaurės rytinėje kelio pusėje padidėjo tik Sn nuo 1,5 iki 1,75 mg/kg kiekis, o kitų elementų sumažėjo. Mėginiuose, paimtuose abiejuose kelio pusių šlaituose, teršalų kiekiai taip pat padidėjo. Pietvakarinėje kelio pusėje 70 m atstumu padidėjo Pb atitinkamai nuo 10,6 iki 19,2, Zn nuo 27,1 iki 33, Sn nuo 1,7 iki 2,2, Mn nuo 387 iki 692 ir Sr nuo 93 iki 106 mg/kg kiekiai. Šiaurinėje kelio pusėje dirvožemyje padidėjo Pb nuo 8,1 iki 12,4, Sn nuo 1,6 iki 2,19, Mn nuo 354 iki 447 ir Sr nuo 92 iki 124 mg/kg kiekiai. Švino foninis kiekis viršytas 10-yje dirvožemio mėginių, o didžiausi nustatyti Pb kiekiai foninį kiekį viršijo daugiau nei 10 kartų. Vario foninis kiekis (8,1 mg/kg) viršytas 7-iose dirvožemio mėginiuose, daugiausiai viršytas 3,3 karto. Molibdeno foninis kiekis viršytas 61 % visų dirvožemio mėginių, o daugiausiai iki 2,5 karto. Alavo, Ni ir Mn foninius kiekius viršijo atitinkamai 50 %, 89 % ir 67 % dirvožemio mėginių, iš kurių didžiausi nustatyti kiekiai foninius kiekius viršijo atitinkamai 1,3, 2,3 ir 1,7 kartų. Visuose III profilio dirvožemio mėginiuose sunkiųjų metalų kiekiai neviršija DLK, išskyrus Pb. Švino kiekiai skiriamos juostoje DLK viršijo 1,4 karto, o 5 m atstumu nuo kelio ŠR pusėje – 1,5 karto.

Išanalizavus III profilio dirvožemio mėginių tyrimo rezultatus, aiškiai matyti, kad autotransporto intensyvumo didėjimas lemia užterštumo padidėjimą. Taip pat buvo nustatyta, kad teršalams išsisklaidyti trukdo statūs kalvos šlaitai, kuriuose teršalai akumuliuojasi.

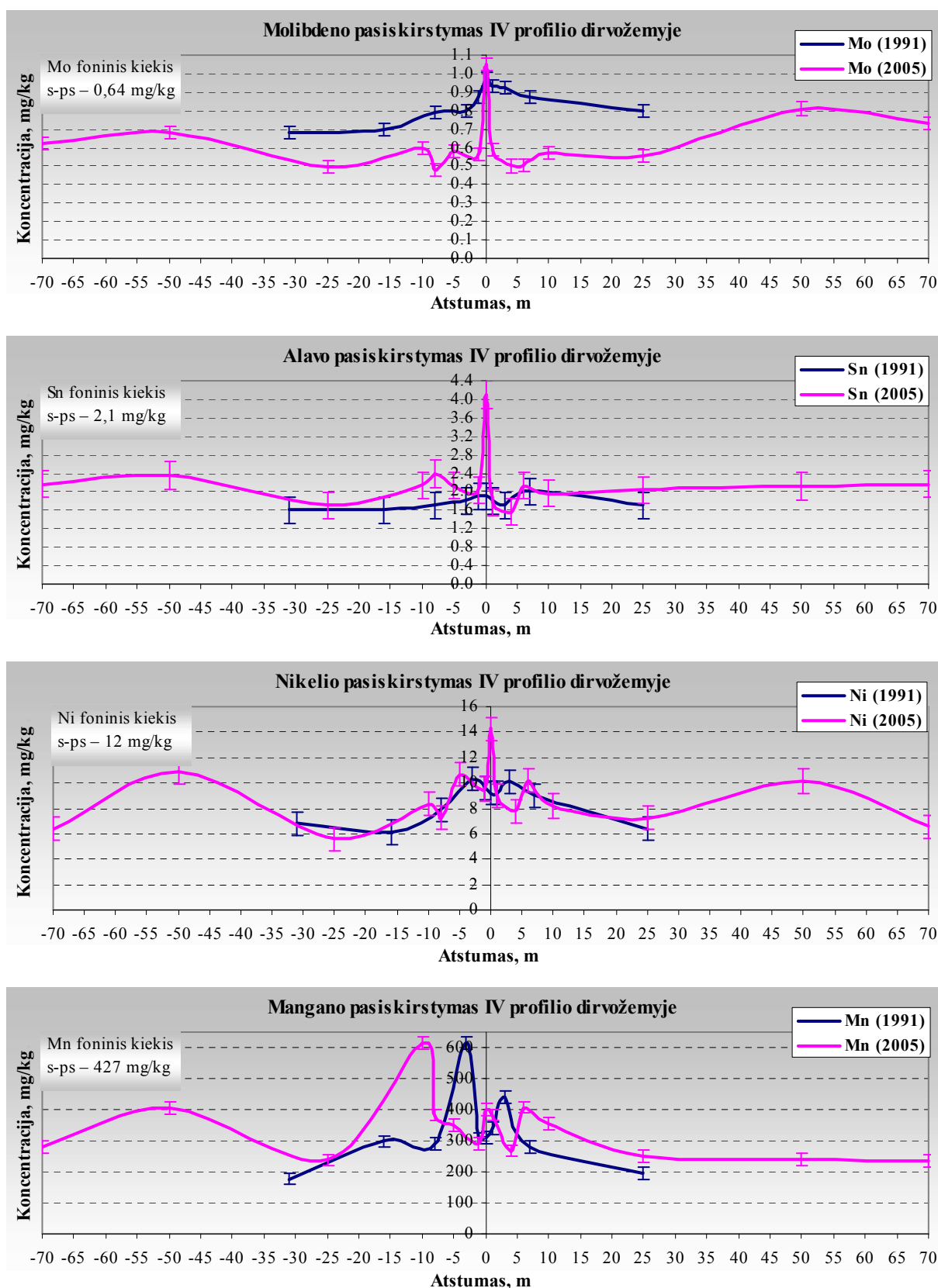
IV profilis (84,6 km). Skiriamos juostoje nustatyta, kad 2005 m. elementų Zn (48,5–105), Cu (9,7–25,7), Mo (0,97–1,05), Sn (1,9–4,09), Ni (9,2–14,3), Mn (310–400) ir Sr (107–114 mg/kg), išskyrus Pb (66–42,8 mg/kg) kiekis padidėjo, lyginant su 1991 m. (2.25 ir 2.26 pav.). Šiame profilyje abiejose kelio pusėse auga mišrus miškas. Pietvakarinėje kelio pusėje, 1 m atstumu nuo kelio, padidėjo Cu nuo 9,6 iki 21,4, Sn (1,9–2,04) ir Sr (96–146 mg/kg) kiekiai, ŠR kelio pusėje padidėjo Zn nuo 54,2 iki 69, Mn (339–382) ir Sr (116–147 mg/kg) kiekiai. Lietaus nuotekų surinkimo griovio dugne PV kelio pusėje, padidėjo Zn (69,8–174 mg/kg) kiekis. Tai paaiškinama tuo, kad šiuo metu ties miško pakraščiu pastatyta cinkuota tvora, ribojanti laukinių žvėrių migraciją per kelią. Dirvožemio mėginiuose, paimtuose iš karto už cinkuotos tvoros (8 m PV kelio pusėje ir už 6 m – ŠR kelio pusėje) PV kryptimi nustatyti Sn – nuo 1,7 iki 2,39, Mn – nuo 289 iki 382 ir Sr – nuo 70 iki 72, o ŠR kelio pusėje – Zn – nuo 25,3 iki 29, Cu – nuo 5,4 iki 9,7, Sn (2–2,13), Ni (9–10,2), Mn (280–407) ir Sr (81–126 mg/kg) didesni kiekiai.



2.25 pav. Švino, cinko, vario bei stroncio pasiskirstymas magistralinio kelio Vilnius–Kaunas

84,6 km IV profilio dirvožemyje, (s – smėlis, ps – priesmėlis;

neigiamas atstumo ženklas (-10 m) – PV kelio pusė, atstumas be ženklo (10 m) – ŠR kelio pusė)



2.26 pav. Molibdeno, alavo, nikelio bei mangano pasiskirstymas magistralinio kelio

Vilnius–Kaunas 84,6 km IV profilio dirvožemyje, (s – smėlis, ps – priesmėlis;
neigiamas atstumo ženklas (-10 m) – PV kelio pusė, atstumas be ženklo (10 m) – ŠR kelio pusė)

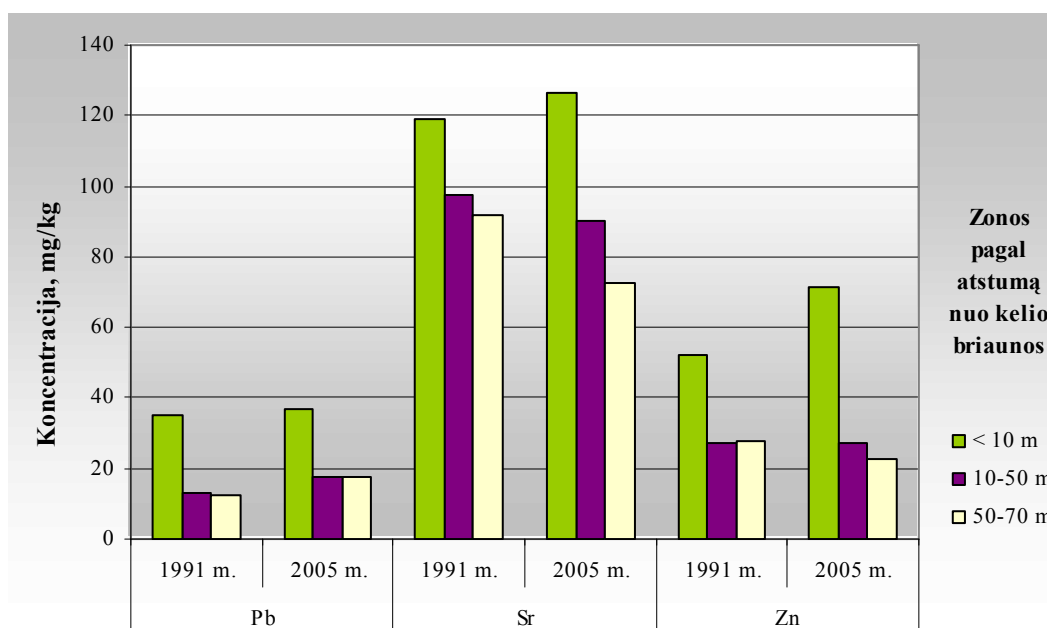
Miške paimtuose dirvožemio mėginiuose, 25 m atstumu nuo kelio briaunos, PV kelio pusėje padidėjo Mn – nuo 177 iki 238 ir nežymiai Sr – nuo 61 iki 64 mg/kg, o ŠR kryptimi – šiek tiek Sn – nuo 1,7 iki 2,04 ir Mn – nuo 195 iki 250 mg/kg.

Lyginant nustatytus elementų kiekius dirvožemyje su jų foninėmis reikšmėmis, pateiktomis HN 60:2004, matyti, kad visuose IV profilio dirvožemio mėginiuose buvo viršytas Pb foninis kiekis. Didžiausias Pb foninis kiekis viršytas apie 2,8 karto. Cinko foninis kiekis viršytas 33,3 % dirvožemio mėginių, daugiausia – apie 6,7 karto. Vario ir Mo foniniai kiekiai viršyti 27 % dirvožemio mėginių, o didžiausi Cu ir Mo nustatyti kiekiai foninius kiekius viršija atitinkamai apie 3 kartus ir 1,6 karto. Alavo foninis kiekis viršytas 60 % dirvožemio mėginių, daugiausia – 2 kartus. Nikelio foninis kiekis viršytas apie 1,2 karto tik dirvožemio mėginyje, paimtame skiriamosios juostos. Mangano didžiausias kiekis rastas 10 m atstumu nuo kelio PV kryptimi, kur foninis kiekis viršytas apie 1,4 karto. Nė viename IV profilio dirvožemio mėginyje nerasta elementų, kurių kiekis viršytų DLK.

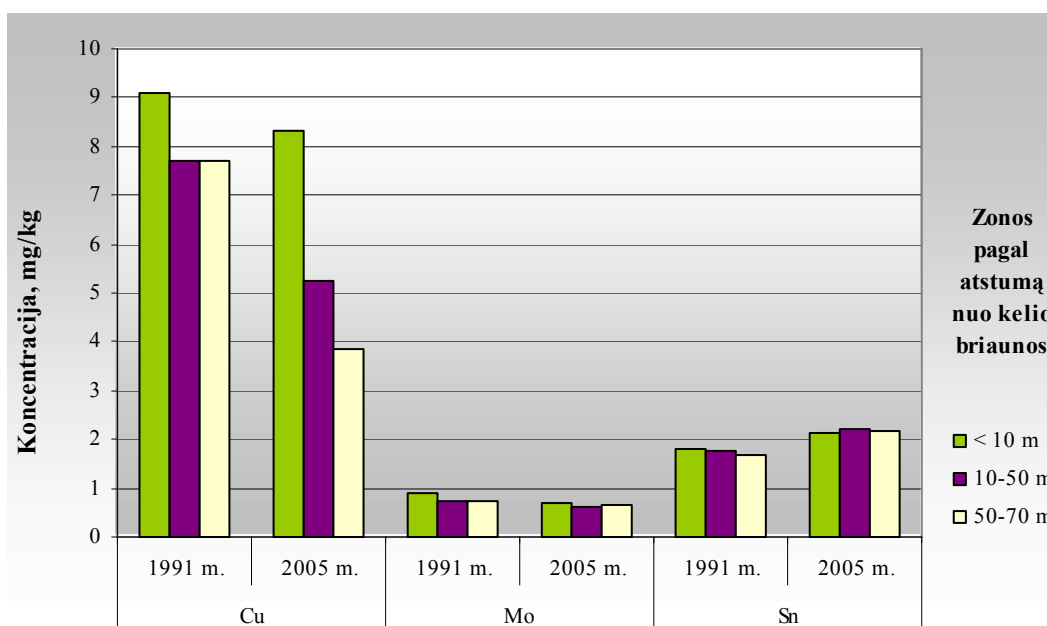
2.4. Kelio aplinkos dirvožemio užterštumo kaitos tendencijos 1991 ir 2005 m.

Kelio aplinkos dirvožemio užterštumo kaitos tendencijos 1991 ir 2005 m ištirtos pasitelkiant technogeninės sunkiųjų metalų (Cu, Pb, Zn, Sr, Sn ir Mo), susijusių su autotransporto tarša, asociacijos, formuojančios 2-ojo faktoriaus (F22-2) krūvius, medianinius kiekius. Apskaičiuoti sunkiųjų metalų medianiniai kiekiai visos kelio aplinkos dirvožemyje (< 10 m, 10–50 m ir > 50 m nuo kelio briaunos) 1991 ir 2005 m. atskleidžia autotransporto įtakos dirvožemio taršai kelio aplinkoje kaitos tendenciją (2.27 ir 2.28 pav.).

Tyrimų duomenys rodo, kad 2005 m. Pb, Sr, Zn ir Sn medianiniai kiekiai padidėjo zonoje iki 10 m nuo kelio briaunos atitinkamai nuo 35,4 iki 37,0, nuo 119 iki 126,3, nuo 52,1 iki 71,2 ir nuo 1,8 iki 2,1 mg/kg. Šių sunkiųjų metalų medianiniai kiekiai artimiausioje kelio zonoje 1991 ir 2005 m. gerokai didesni nei tolimesnėse kelio zonose, o tai akivaizdžiai patvirtina autotransporto įtaką dirvožemio užterštumui. Vario medianiniai kiekiai kelio aplinkos dirvožemyje 2005 m. sumažėjo nuo 9,1 iki 8,3 mg/kg zonoje iki 10 m nuo kelio briaunos, nuo 7,7 iki 5,3 mg/kg – 10–50 m nuo kelio briaunos ir nuo 7,7 iki 3,9 mg/kg toliausiai nuo kelio. Molibdeno medianiniai kiekiai atitinkamai beveik nepakito (nuo 0,9 iki 0,7, nuo 0,7 iki 0,6 ir nuo 0,8 iki 0,6 mg/kg).



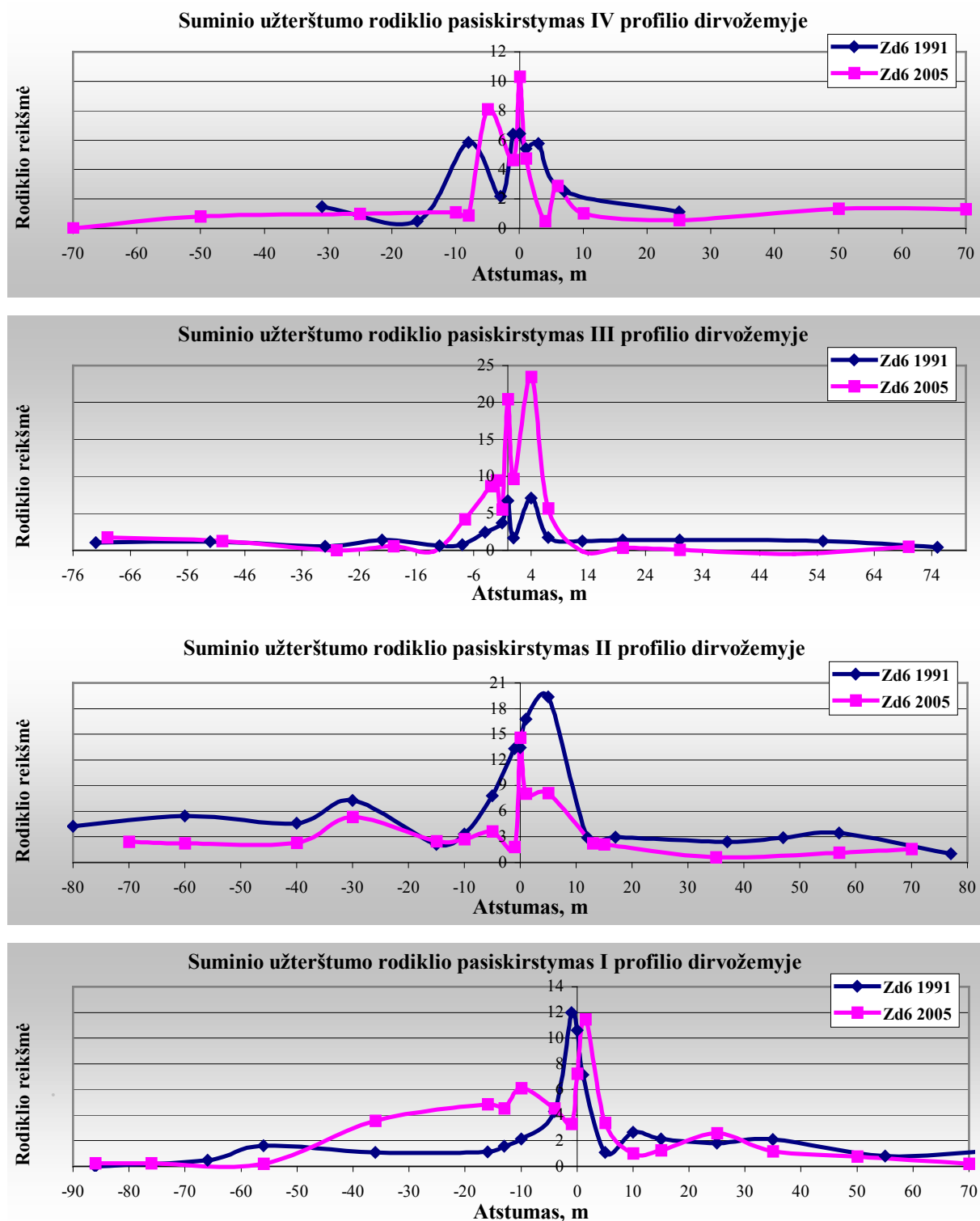
2.27 pav. Švino, stroncio ir cinko medianinių kiekių palyginimas 1991 ir 2005 m.



2.28 pav. Vario, molibdeno ir alavo medianinių kiekių palyginimas 1991 ir 2005 m.

2.5. Suminio užterštumo rodiklio pasiskirstymas dirvožemio mėginiuose 1991 ir 2005 m.

Apibendrinus atliktus dirvožemio kelio aplinkoje 1991 ir 2005 m. tyrimus, buvo palyginti suminiai užterštumo rodikliai, apskaičiuoti šešiems teršiantiesiems cheminiams elementams (2.29 pav.).



2.29 pav. Suminio užterštumo rodiklio pasiskirstymas magistralinio kelio

Vilnius–Kaunas dirvožemio mėginių paėmimo profiliuose

(neigiamas atstumo ženklas (-10 m) – PV kelio pusė, atstumas be ženklo (10 m) – ŠR kelio pusė)

Suminio užterštumo rodikliui skaičiuoti pasirinkti technogeninės asociacijos, formuojančios 2-ojo faktoriaus (F22-2) krūvius, šeši sunkieji metalai (Pb, Zn, Cu, Sr, Mo, Sn), susiję su autotransporto veikla. Sunkieji metalai Mn ir Ni į suminio užterštumo rodiklio skaičiavimus įtraukti nebuvo. Kadangi šiuo atveju jie nėra teršalai, todėl į suminio užterštumo rodiklio skaičiavimus jie nepateko.

I profilio dirvožemio mėginiai patenka į leistino užterštumo zoną. Lyginant 1991 ir 2005 m. suminio užterštumo rodiklių Z_{d6} vidurkius, matyti, kad 2005 m. dirvožemio užterštumas šiek tiek padidėjo (nuo 3,0 iki 3,2).

II profilio dirvožemio mėginiuose dirvožemio užterštumas pagal suminio užterštumo rodiklio vidurkį sumažėjo nuo 6,9 (1991 m.) iki 3,8 (2005 m.). III profilio dirvožemio mėginiai, 2005 m. surinkti artimiausioje kelio aplinkos zonoje, priskiriami vidutiniam pavojingumo laipsniui. Lyginant 1991 ir 2005 m. suminio užterštumo rodiklių Z_{d6} vidurkius, matyti, kad 2005 m. dirvožemio užterštumas padidėjo 2,3 karto – nuo 2,0 iki 4,8. IV profilio dirvožemio mėginiai patenka į leistino užterštumo zoną. Lyginant 1991 ir 2005 m. suminio užterštumo rodiklių Z_{d6} vidurkius, matyti, kad 1991 m. dirvožemio užterštumas buvo šiek tiek didesnis (1991 – 3,8, o 2005 m. – 2,7). Apibendrinant galima pasakyti, kad dirvožemio užterštumas per pastaruosius 14 m. nežymiai pasikeitė, tačiau išlieka dirvožemio užterštumo didėjimo tendencija dėl autotransporto eismo intensyvumo didėjimo. Tai parodė dirvožemio mėginių, paimtų magistralinio kelio Vilnius–Kaunas II profilyje (42,3 km), kur kelias apribotas kalvomis, neleidžiančiomis teršalams išsisklaidyti, tyrimų rezultatai. Būtent toje vietoje, kur kelias eina įškasa, nustatytas didžiausias dirvožemio užterštumo lygis.

2.6. Išvados

1. 2002 m. atliktų tyrimų metu nustatyta, kad didžiausi sunkiųjų metalų Pb, Cu, Cr, Zn, Ni, Mn kiekiai susikaupę skiriamosioje kelio juostoje bei artimiausioje kelio zonoje iki 10 m atstumu nuo kelio briaunos.
2. Kelio aplinkos dirvožemio mėginiuose, pagal didžiausią nustatyto sunkiojo metalo ir medianinio kiekio santykį 2002 m., sudaryta tokia sunkiųjų metalų kaupimosi kelio aplinkos dirvožemyje seka: $Cr (4,3) > Zn (3,5) > Mn (3,2) > Pb (2,9) > Cu (2,0) > Ni (1,7)$.
3. Nustatyta, kad 2005 m. technogeninė sunkiųjų metalų (Cu, Pb, Zn, Sr, Sn ir Mo) asociacija, būdinga automobilių transporto taršai, formuoja svarbesniojo 2-ojo faktoriaus (F22-2) krūvius (ne 3-ojo, kaip 1991 m.), tai rodo, kad tarša šiais sunkiaisiais metalais pastaraisiais metais padidėjo.

4. Dirvožemio mėginių, paimtų magistralinio kelio Vilnius–Kaunas III skersiniame profilyje (42,1 km), kur kelias eina iškasa, neleidžiančia teršalams išsisklaidyti, tyrimais nustatyta, kad per pastaruosius 14 metų dirvožemio užterštumas sunkiaisiais metalais vertinant pagal vidutinius suminio užterštumo rodiklius Z_{d6} padidėjo apie 2,3 karto – nuo 2,0 iki 4,8 kartus. Vertinant dirvožemio užterštumo padidėjimą tik zonoje iki 10 m nuo kelio briaunos, suminio užterštumo rodiklio Z_{d6} vidurkis padidėjo daugiau nei 3 kartus per pastaruosius 14 metų.
5. Visuose dirvožemio mėginių paėmimo profiliuose cheminių elementų kiekiai neviršijo DLK, išskyrus II ir III profilių dirvožemio mėginius. II-ajame profilyje skiriamosios juostos dirvožemyje Pb kiekis DLK viršija 1,04 karto. III-ajame profilyje skiriamosios juostos dirvožemyje Pb kiekis DLK viršija 1,4 karto, o 5 m atstumu nuo kelio ŠR profilio pusėje – 1,5 karto.
6. Dirvožemio užterštumas per pastaruosius 14 metų pasikeitė nedaug, tačiau dėl autotransporto intensyvumo didėjimo išlieka dirvožemio užterštumo didėjimo tendencija. Tai parodė dirvožemio mėginių, paimtų magistralinio kelio Vilnius–Kaunas III profilyje (42,3 km), tyrimų rezultatai. Būtent tokioje vietoje, kur kelias eina iškasa, neleidžiančia teršalams išsisklaidyti, nustatytas didžiausias dirvožemio užterštumo lygis.

3. SUNKIŲJŲ METALŲ IR NAFTOS PRODUKTŲ SORBCIJOS, NAUDOJANT GAMTINĮ CEOLITĄ IR VERMIKULITĄ, EKSPERIMENTINIAI TYRIMAI

Metalai dirvožemyje ar nuosėdose yra įvairių migracinių formų: adsorbcinės, mainų, karbonatinės, oksidinės, organinės ir mineralinės arba liekaninės [124]. Metalų formos dirvožemyje yra nevienodo tirpumo, kuris yra tiesiogiai susijęs su migracijos procesu, gruntinio vandens užterštumo rizika ir biologiniu metalų pasisavinamumu [125]. Sunkiųjų metalų sorbcijos iš dirvožemio, atliekant nuoseklios ištraukos eksperimentą, tikslas ištirti, kaip pridėjus į dirvožemį gamtinio ceolito pasikeičia metalų formų tarpusavio santykis. Eksperimentas atliktas Lulėjo technikos universiteto (LTU) mokslinėje laboratorijoje, Švedijoje.

Sunkiųjų metalų sorbcijos iš smėlio, priklausomai nuo procentinio ceolito kiekio bei metalų koncentracijos smėlyje, tyrimų tikslas – nustatyti, kaip gamtinis sorbentas – ceolitas veikia dirvožemio užterštumo sunkiaisiais metalais Pb, Cu ir Zn lygį. Šiuo eksperimentu buvo nustatytas procentinis gamtinio ceolito kiekis, kuris labiausiai sumažina sunkiųjų metalų kiekį smėlio dirvožemyje.

Sunkiųjų metalų sorbcijos iš tirpalų eksperimentinių tyrimų tikslas – ištirti gamtinio ceolito sorbcinę gebą, sorbuojant metalus iš tirpalų. Šiam tikslui įgyvendinti atlikti šie eksperimentai: trijų sunkiųjų metalų – Pb, Zn ir Cu – sorbcijos ceolitu iš tirpalų eksperimentas, penkių sunkiųjų metalų Pb, Zn, Cu, Ni ir Mn sorbcijos ceolitu iš tirpalų eksperimentas, bei kolonėlės, užpildytos gamtiniu ceolitu, eksperimentas naudojant penkis sunkiuosius metalus. Trijų sunkiųjų metalų sorbcijos iš tirpalų eksperimentas atliktas Lulėjo technikos universitete, Švedijoje, o penkių sunkiųjų metalų – VGTU Aplinkos apsaugos katedros mokslinėje laboratorijoje.

Naftos produktų (NP) sorbcijos eksperimento tikslas buvo nustatyti, ar gamtinis ceolitas bei vermiculitas sorbuoja naftos produktus iš vandeninių tirpalų.

Pagrindinė šio skyriaus medžiaga paskelbta [166–170].

3.1. Eksperimentinių tyrimų metodika

3.1.1. Sunkiųjų metalų sorbcija iš dirvožemio

Sunkiųjų metalų formų nuosekliosios ištraukos eksperimentas. Šiam eksperimentui naudoti trys skirtingi dirvožemio mėginiai, paimti 2003 m. iš skirtingų vietų

bei skirtingų taršos šaltinių (visi šie grunto mėginiai užteršti ne tik autotransporto skleidžiamais sunkiaisiais metalais, bet ir sunkiaisiais metalais, kurių gausu medienos impregnavimo medžiagose, taip pat gamtinės kilmės sunkiaisiais metalais, esančiais vario rūdoje):

- Robertsfors mėginys (R) paimtas Švedijoje, Västerbotten apygardoje Robertsfors medienos impregnavimo stotyje: R – dirvožemio mėginys be priedų; R+Z5 – dirvožemio mėginys su 5 % ceolito priedu.
- Slagnäs mėginys (S) paimtas Švedijoje, Norbotten apygardoje, Slagnäs vario rūdos perkrovimo stotyje: S – dirvožemio mėginys be priedų; S+Z5 – dirvožemio mėginys su 5 % ceolito priedu.
- Grigiškių mėginys (G) paimtas Lietuvoje, 4 m atstumu nuo magistralinio kelio Vilnius–Kaunas briaunos PV pusėje ties Grigiškėmis: G – dirvožemio mėginys be priedų; G+Z5 – dirvožemio mėginys su 5 % ceolito priedu.

Dirvožemio mėginiai po 100 g buvo sumaišyti su 5 % ceolito. Mėginiai palikti vienam mėnesiui dėžutėse. Paskui atlikta nuoseklioji metalų ištrauka iš dirvožemio ir mėginiai analizuoti ICP-OES (induktyviai sužadintos plazmos atominės emisijos spektrometrijos) metodu Švedijos Lulėjo technikos universiteto mokslinėje laboratorijoje.

Nuosekliajai metalų ištraukai iš dirvožemio buvo taikytas A. Tessier metodas [6]. Naudotas 1 g dirvožemio mėginys, o nuosekliosios ištraukos etapai buvo tokie:

1) *Metalo mainų formos išskyrimas*. Metalų ištrauka buvo atliekama kambario temperatūroje 1 val. su 8 ml magnio chlorido tirpalu (1 M MgCl₂, kai pH=7,0) nenutrūkstamai kratant. Toliau mėginys centrifuguojamas, tirpalas atskiriamas nuo nuosėdų ir filtruojamas pro 0,45 μm filtrą. Filtratas iki analizės buvo konservuojamas ir laikomas 4°C temperatūroje.

2) *Metalo formos, susijusios su karbonatais, išskyrimas*. Nuosėdos, likusios po pirmojo etapo kambario temperatūroje išplaunamos 8 ml 1 M NaOAc, acetato rūgštimi (HOAc) sureguliuojant pH iki 5,0, ir nepertraukiamai kratomos 5 val. Mėginys centrifuguojamas, tirpalas atskiriamas nuo nuosėdų ir filtruojamas pro 0,45 μm filtrą. Filtratas iki analizavimo konservuojamas ir laikomas 4°C temperatūroje.

3) *Metalo formos, susijusios su Fe-Mn oksidais, išskyrimas*. Nuosėdos, likusios po antrojo etapo, užpilamos 20 ml 0,04 M NH₂OH-HCl 25 % HOAc (pH ~ 2). Eksperimentas buvo atliekamas 96 ± 3°C temperatūroje mėginį kratant 6 val. Toliau mėginys centrifuguojamas, tirpalas atskiriamas nuo nuosėdų ir filtruojamas pro 0,45 μm filtrą. Filtratas iki analizės konservuojamas ir laikomas 4°C temperatūroje.

4) *Metallų formos, susijusios su organinėmis medžiagomis, išskyrimas.* Nuosėdos, likusios po trečiojo etapo, užpilamos 3 ml 0,02 M HNO_3 ir 5 ml 30 % H_2O_2 , sureguliuojant pH iki 2 su HNO_3 , ir mišinys kaitinamas iki $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 2 val., retkarčiais kratant. Paskui dar užpilus 3 ml 30 % H_2O_2 (pH 2 su HNO_3) vėl kaitinamas iki $65 \pm 2^\circ\text{C}$ 3 val., kratant su pertraukomis. Mėginys atšaldomas. Į mėginį pridedamas 5 ml 3,2 M NH_4OAc 20 % HNO_3 , dar atskiedžiama 20 ml distiliuoto vandens ir nepertraukiamai kratoma 30 min.

5) *Liekaninė.* Nuosėdos, likusios po ketvirtąjo etapo, užpilamos HF- HClO_4 mišiniu. Bendram metalų kiekiui ar liekaninei metalų formai išskirti buvo naudojama tokia procedūra: dirvožemio mėginys užpiltas hidrofluoro ir perchloro rūgšties 5:1 mišiniu. Vienas g (išdžiovinto) mėginio platininiame tiglyje užpiltas koncentruota HClO_4 (2 ml) ir HF (10 ml), išgarintas beveik iki sausos medžiagos, o tada įpilta HClO_4 (1 ml) ir HF (10 ml) ir vėl išgarinta iki sausos medžiagos. Galiausiai įpilta HClO_4 (1 ml) ir išdžiovinta iki baltų putų pasirodymo. Nuosėdos užpiltos 12 N HCl ir atskiestos 25 ml distiliuoto vandens.

Kiekvienas ekstraktas centrifuguotas (polipropileno tūbelėse, 50 ml) siekiant išvengti kietosios medžiagos nuostolių. Kietoji medžiaga ir tirpalas atskirtas centrifuguojant 30 min 10 000 apm (apsisukimų per minutę) greičiu. Atskirtasis tirpalas (visuose etapuose) pašalintas pipete ir supiltas į rūgštimi perplautus polipropileno butelius. Mėginių buteliai sunumeruoti ir laikyti šaltoje patalpoje 4°C temperatūroje iki analizės. Nuosėdos plautos 8 ml dejonizuotu vandeniu ir 30 min. centrifuguota. Atskirtojo tirpalo nenaudota analizei. Praplovimo vandens kiekis buvo minimalus, tam kad būtų išvengta pernelyg didelio kietosios medžiagos tirpumo, ypač organinės medžiagos. Eksperimentas ir mėginių analizė atlikti LTU mokslinėje laboratorijoje, Švedijoje.

Sunkiųjų metalų sorbcija iš smėlio, priklausomai nuo procentinio ceolito kiekio bei metalų koncentracijos smėlyje. Smėlio mėginys džiovintas $103\text{--}105^\circ\text{C}$ temperatūroje 6 val. Keturi smėlio dirvožemio mėginiai po 0,5 kg atskirai užteršti Cu(II), Pb(II) ir Zn(II) nitratų mišiniu 3 skirtingomis koncentracijomis: 50, 100 ir 500 mg/kg kiekvieno metalo. Išdžiovinti smėlio dirvožemio mėginiai atskirai sumaišyti su trijų metalų nitratų tirpalais vienkartinėse plastikinėse dėžutėse. Mėginiai gerai išmaišyti ir išdžiovinti $103\text{--}105^\circ\text{C}$ temperatūroje 6 val. Į mėginius, užterštus 3 skirtingomis 3 metalų tirpalų koncentracijomis, pridėta 5, 10 ir 20 % ceolito (procentinis pridėto į mėginį gamtinio ceolito kiekis – smėlio svorio atžvilgiu). Taip paruošti dirvožemio mėginiai užpilti 200 ml distiliuoto vandens ir palikti vienam mėnesiui kambario temperatūroje ($18\text{--}20^\circ\text{C}$). Iš viso buvo 16 mėginių, iš kurių 4 kontroliniai (neužterštas metalais ir be ceolito, 3 neužteršti metalais, bet pridėta 5, 10 ir 20 % ceolito), 4 mėginiai su 5 % ceolito, bet su skirtingomis metalų koncentracijomis

(vienas neužterštas metalais), 4 mėginiai su 10 % ceolito, bet su skirtingomis metalų koncentracijomis, ir atitinkamai likusieji 4 mėginiai – su 20 % ceolito bei skirtingomis metalų koncentracijomis. Mėginiai palikti vienam mėnesiui tam, kad įvyktų sunkiųjų metalų sorbcija gamtiniu ceolitu.

Eksperimente naudotas gamtinis ceolitas – klinoptilolitas iš Sokirnicos telkinio Ukrainoje. Gamtinis ceolitas persijotas, gaunant 1–3 mm frakcijos grūdėlius tam, kad vėliau būtų paprasčiau juos išrinkti iš mėginių tolesnei analizei. Gamtinis ceolitas išplautas distiliuotu vandeniu ir išdžiovintas 103–105°C temperatūroje 6 val.

Eksperimentas atliktas VGTU, Aplinkos apsaugos katedroje.

Mėginių analizė. Siekiant gauti kuo tikslesnius dirvožemio mėginių analizės rezultatus, sunkiųjų metalų formų nuosekliosios ištraukos ir sunkiųjų metalų sorbcijos iš smėlio, priklausomai nuo procentinio ceolito kiekio bei metalų koncentracijos smėlyje, bei eksperimentų mėginiai analizuoti induktyviai palaikomos plazmos atominės emisijos spektrometrijos metodu (ICP-OES) LTU mokslinėje laboratorijoje, Švedijoje. Analizę atliko dr. J. Kumpienė. Eksperimentų mėginiai analizuoti po vieno mėnesio nuo eksperimento pradžios. Toliau 0,5 g svorio mėginiai buvo analizuojami į mėginį pridedant 20 ml koncentruotos (65 %) HNO₃ rūgšties.

3.1.2. Sunkiųjų metalų sorbcija iš tirpalų

Sunkiųjų metalų Pb, Zn ir Cu sorbcijos gamtiniu ceolitu eksperimentas. Šis eksperimentas buvo atliktas esant skysčio ir kietosios medžiagos santykiui $(L/S) = 2 \text{ l/kg}$ [126]. Ceolito mėginys, kurio bendra masė M atitinka sausą masę $MDW = 100 \text{ g} \pm 5 \text{ g}$, buvo įdėtas į butelį. M , išmatuotas 0,1 g tikslumu. Ceolitas prieš naudojimą distiliuotu vandeniu nebuvo plaunamas. Pasirinkti 0,5 litro talpos buteliai, pagaminti iš polipropileno/polietileno. Šiame eksperimente naudoti tirpalai: švino nitratas Pb(NO₃)₂; cinko chloridas ZnCl₂ ir vario chloridas CuCl₂·2H₂O. Naudotos dvi ceolito frakcijos: 1–2 ir 2–10 mm. Buvo naudota 200 ml tirpalo (L_1) ir 100 g kietosios medžiagos proporcija, atitinkanti skysčio ir kietosios medžiagos santykį $(L/S) = 2 \text{ l/kg} \pm 2 \%$. 12 butelių (trys metalai, dvi frakcijos – 6 buteliai ir 6 dublikatai) su užsukamais dangteliais, užpildyti ceolitu bei metalų tirpalais, lakyti maišymo prietaise $24 \pm 0,5 \text{ val.}$ Suspenduotos kietosios dalelės buvo paliktos nusėsti $15 \pm 5 \text{ min.}$ Buvo išmatuotas eliuato pH. Eliuatas perfiltruotas per 0,45 μm membraninį filtrą naudojant vakuuminę filtravimo sistemą.

Filtratas analizuotas ICP-OES analizės metodu, LTU mokslinėje laboratorijoje, Švedijoje. Analizę atliko dr. J. Kumpienė.

Sunkiųjų metalų Pb, Zn, Cu, Ni ir Mn sorbcijos gamtiniu ceolitu eksperimentas.

Kadangi pirmuoju atveju eksperimentas atliktas tik su trijų metalų Pb, Cu ir Zn pavieniais tirpalais, kurių koncentracijos siekė 5 g/l, bei naudotos dvi ceolito frakcijos 1–2 ir 2–10 mm, o automobilių transporto pagrindiniai teršalai yra ne tik minėtieji trys, bet dar ir Mn bei Ni (2002 m. atliktų kelio aplinkos dirvožemio taršos sunkiaisiais metalais tyrimų rezultatų duomenimis), todėl nuspręsta papildomai atlikti dar vieną eksperimentą, kuris skirtųsi nuo pirmojo: imti penkių pavienių metalų Pb, Cu, Zn, Ni ir Mn nitratų skirtingų koncentracijų tirpalus ir taip pat skirtingų penkių koncentracijų šių metalų mišinius; naudota tik viena ceolito 1–3 mm frakcija. Kadangi eksperimento, aptarto 4 skyriaus 4.2 dalyje, rezultatai parodė, jog didelio skirtumo tarp gamtinio ceolito frakcijų sorbcinės gebos nėra, todėl buvo naudota 20 ml tirpalo (L_1) ir 1g kietosios medžiagos proporcija, atitinkanti skysčio ir kietosios medžiagos santykį (L/S) = 20 l/kg $\pm$ 2 %; eliuatas perfiltruotas per 0,45 μ m membraninį filtrą, užmautą ant švirkšto.

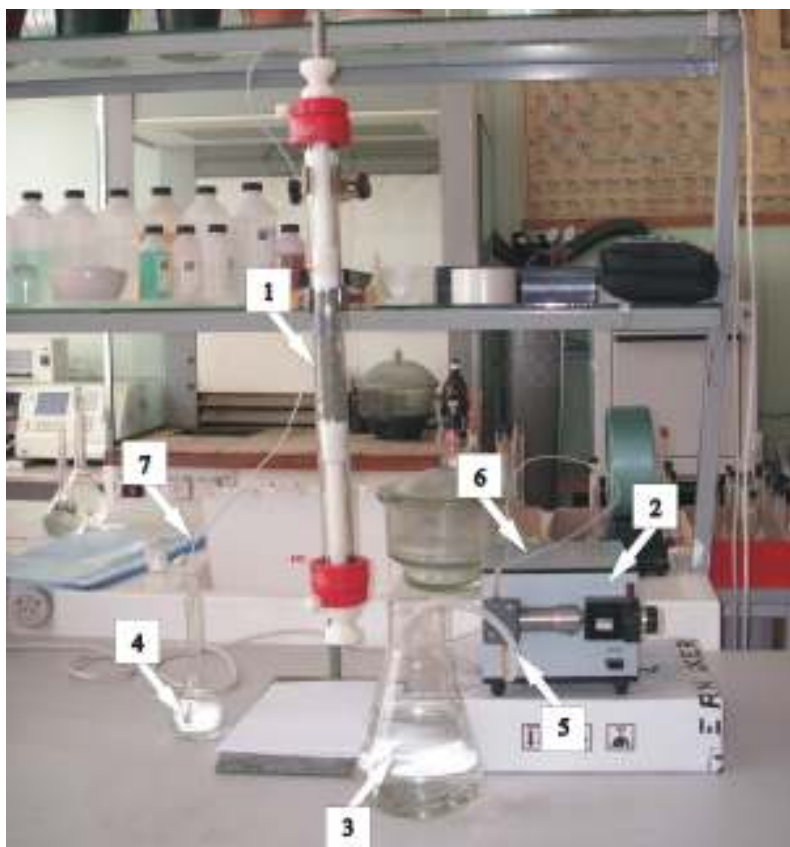
Visa procedūra atlikta tokia pačia seka, kaip ir per pirmąjį eksperimentą. Mėginiai analizuoti AAS analizės metodu VGTU Aplinkos apsaugos katedros mokslinėje laboratorijoje. Analizę atliko šios disertacijos autorė.

Sunkiųjų metalų sorbcijos iš tirpalų eksperimentas, naudojant kolonėlę, užpildytą gamtiniu ceolitu. Keletas autorių (paminėta 1 skyriaus 1.5 poskyryje) savo tyrimuose mėgino gamtinį ceolitą – klinoptilolitą pritaikyti lietaus nuotekoms nuo kelio paviršiaus valyti [102, 117]. Tačiau jie manė, kad gamtinio ceolito neigiamas aspektas yra tas, kad naudojant bet kurio tipo ceolitą (sintetinį ar gamtinį) į lietaus nuotekas periodiškai patenka Na koncentracija (Na chloridas įeina į ledą tirpinančios medžiagos sudėtį) gali pakeisti ceolite sorbuotus sunkiuosius metalus. Taigi buvo nuspręsta atlikti eksperimentą, kurio metu būtų ištirta, kaip Na ir Ca chloridų buvimas tirpaluose veikia sunkiųjų metalų sorbciją naudojant gamtinį ceolitą.

Šiam eksperimentui atlikti VGTU Aplinkos apsaugos katedros laboratorijoje buvo sumontuotas eksperimentinis stendas (3.1 pav.). Sunkiųjų metalų sorbcijos iš tirpalų, naudojant kolonėlę užpildytą gamtiniu ceolitu, eksperimentui (toliau bus vadinama kolonėlės eksperimentu) naudotas gamtinis ceolitas. Gamtinis ceolitas persijotas ir gauta 1–3 mm grūdelių frakcija, kuri paskui perplauta distiliuotu vandeniu ir džiovinta 105°C temperatūroje 6 val. Gamtinio ceolito mėginiai (25 g kiekvienas) sudėti į 2 cm skersmens ir 8 cm aukščio stiklinę kolonėlę [127].

Paruošti 3 skirtingų koncentracijų bei sudėčių tirpalai: metalų Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} ir Ni^{2+} nitratų tirpalai iš aukštos grynumo klasės reagentų ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 96 % grynumo; $Cu(NO_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$, 98 %; $Pb(NO_3)_2$, 99 %; $N_2O_6Zn \cdot 6H_2O$, 98%; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 96 % grynumo). Metalų Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} ir Ni^{2+} nitratų mišinys M1 – pirmasis, kuriame metalų koncentracija tirpale yra 1 g/l ir M2 – antrasis, kai metalų koncentracija tirpale – 2 g/l; trečiasis – metalų Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} ir Ni^{2+} nitratų bei NaCl ir $CaCl_2$ mišinys MD, kuriame metalų ir chloridų koncentracija yra 500 mg/l. Tirpalų pH nekeistas. Metalų Pb^{2+} , Cr^{3+} ir Zn^{2+} sorbcijos iš vandeninių tirpalų, esant skirtingiems pH lygiams, eksperimentas buvo atliktas anksčiau ir jo rezultatai buvo publikuoti Aplinkos inžinerijos žurnale, todėl detaliau nebus aptariamas [164].

Eksperimentinis tirpalas (0,5 l) siurbtas iš apačios į viršų peristaltiniu siurbliu (MINIPUMP MMC tipas Nr. 8002128) per kolonėlę, užpildytą ceolitu (3.1 pav.).



3.1 pav. metalų sorbcijos iš tirpalų, naudojant kolonėlę, užpildytą gamtiniu ceolitu, eksperimentinis stendas. 1 – stiklinis cilindras su ceolito įkrova; 2 – peristaltinis siurblys; 3 – indas su eksperimentiniu tirpalu; 4 – filtrato mėginio kolba; 5 – lanksti žarna, kuria eksperimentinis tirpalas siurbiamas siurbliu; 6 – lanksti žarna, kuria eksperimentinis tirpalas patenka į stiklinį cilindrą; 7 – lanksti žarna, kuria filtratas patenka į filtrato mėginio kolbą

Filtratas surinktas į plastikinius 100 ml butelius. Kiekvieno ciklo metu paimta po 5 mėginius.

Mėginių analizė. Filtrato mėginiams konservuoti ir rūgštinti iki 1–2 pH reikšmės naudota koncentruota (65 %) HNO_3 rūgštis. Mėginiai iki analizės buvo laikomi 4°C temperatūroje. Mėginiai analizuoti atominės absorbcijos spektrometrijos metodu (Buck 210 VGP), nustatant Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} ir Ni^{2+} koncentraciją (analizę atliko šios disertacijos autorė). Cl^- koncentracija nustatyta titrimetrijos metodu, naudojant sidabro nitrato tirpalą, Aplinkos apsaugos katedros mokslinėje laboratorijoje (analizę atliko dokt. A. Kazlauskienė). Termoizoliacijos instituto laboratorijoje liepsnos fotometrijos metodu (analizatorius ПАЗ-2) taikytas Na^+ ir Ca^{2+} koncentracijoms nustatyti. Išmatuotas visų mėginių pH, naudojant pH matuoklį WTW pH 538 (matavimus atliko autorė). Visi kolonėlės eksperimento etapai pakartoti tris kartus. Kolonėlės eksperimento metodika paremta Šiaurės šalių standartu NORDTEST „Kietosios atliekos; granuliuotos medžiagos kolonėlės testas“ [127] ir remiantis literatūroje aprašytų panašių eksperimentų metodikomis [128]. Metalų sorbcijos gamtiniu ceolitu efektyvumas skaičiuotas pagal formulę:

$$\text{Sorbuotas metalas \%} = [(C_r - C_m)/C_r] \times 100, \quad (3.1)$$

čia C_r – pirminė metalo koncentracija eksperimentiniame tirpale ir C_m – metalo koncentracija po kontakto su ceolitu.

3.1.5. Naftos produktų sorbcija iš tirpalų

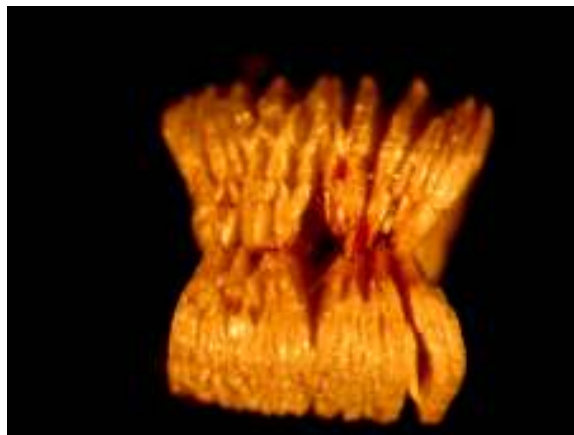
Vermikulitas – gamtinis mineralas iš hidrožėručių grupės, susidaręs iš biotito ar flogopito veikiant hidroterminiams procesams žemės plutoje. Putlus vermikulitas – biri, lengva, bekvapė, porėta medžiaga, su būdinga žvyneline struktūra (3.2 pav.).

Vermikulito mikroskopiniai tyrimai atlikti, naudojant mikroskopą „MOTIC“ B1223A su achromatiniais objektyvais, leidžiantį padidinti tyrinėjimo objektus 1000 kartų ir juos fotografuoti PENTAX firmos fotoaparatu.

Vermikulitas – netoksiška, atspari puvimui ir neleidžianti susidaryti pelėsiams medžiaga. Vermikulitinis sorbentas naudojamas pramoninėms ir buitinėms bei lietaus nuotekoms valyti, naftos produktams, organiniams junginiams ir toksinų išsiliojimams likviduoti. Kadangi iš literatūros šaltinių žinoma, kad vermikulitas sorbuoja naftos produktus [129–131], todėl buvo atlikti benzino bei dyzelino sorbcijos vermikulitu ir gamtiniu ceolitu palyginamieji laboratoriniai eksperimentiniai tyrimai.



a)

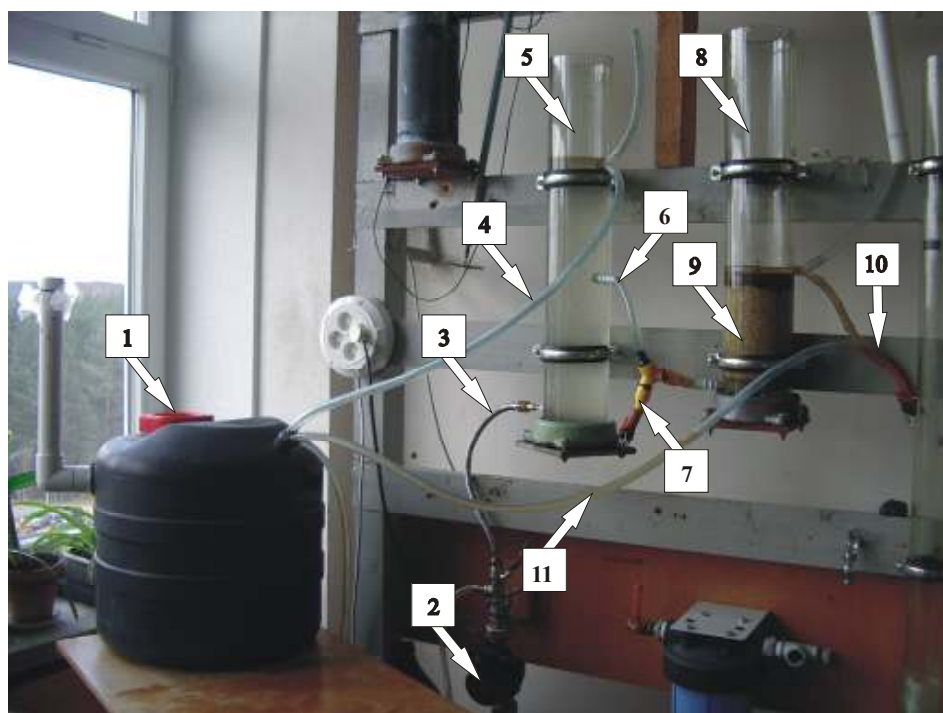


b)

3.2 pav. a) išpūstasis $2\pm 0,71$ mm frakcijos vermikulitas;

b) vermikulito grūdelis, padidintas 1000 kartų

Šių tyrimų rezultatai buvo naudoti konstruojant lietaus nuotekų nuo kelių paviršių valymo filtrą. Gamtinio ceolito bei vermikulito NP sorbcinės gebos tyrimams VGTU Vandentvarkos katedros laboratorijoje buvo sumontuotas eksperimentinis stendas (3.3 pav.).



3.3 pav. Eksperimentinis stendas naftos produktų sorbcijai iš vandens: 1 – plastiko bakas; 2 – siurblys; 3 – lanksti žarna, kuria NP užterštas vanduo tiekiamas į nusodintuvą; 4 – lanksti žarna, kuria vandens su NP perteklius patenka atgal į baką; 5 – nusodintuvas; 6 – lanksti žarna jungianti nusodintuvą ir cilindą su filtravimo medžiaga; 7 – čiaupas vandens mėginiam iš nusodintuvo paimti; 8 – cilindras su filtravimo įkrova; 9 – ceolito frakcijos užpildas; 10 – čiaupas filtrato mėginiam paimti; 11 – filtrato tiekimas atgal į baką

Į 50 litrų talpos baką (1) buvo supilta 40 litrų sniego tirpsmo vandens ir 1 l benzino bei 1 l dyzelino. Šis mišinys, mechaniškai maišant, siurbliu (2) lanksčia žarna (4) tiekiamas į pirmąjį cilindrą ($\varnothing$ 105 mm) (5), kuriame vyksta NP nusodinimas. Kadangi vanduo, užterštas NP, valomas keliais etapais, t. y. atliekamas pirminis NP nusodinimas nusodintuvuose, o tik paskui – galutinis NP šalinimas iš vandens, naudojant įvairias medžiagas ar NP valymo įrenginių konstrukcijas. Todėl ir NP sorbcijos iš tirpalų eksperimento metu visų pirma naudotas nusodintuvas, o tik paskui tirpalas filtruotas per gamtinio ceolito ar vermikulito įkrovas. Iš pirmojo cilindro (nusodintuvo) (5) lanksčia žarna (6) per tam tikslui įrengtą čiaupą (7) buvo imami vandens iš nusodintuvo mėginiai, kuriuose nustatyta NP koncentracija. Antrajame cilindre ($\varnothing$ 105 mm) (8) vandens su NP tirpalas buvo filtruojamas per gamtinio ceolito arba vermikulito grūdelių 20 cm aukščio užpildo sluoksnį (9). Filtrato mėginiai NP kiekiui nustatymui buvo imami iš čiaupo (10). Filtratas lanksčia žarna (11) sugrąžinamas į plastiko baką (1) ir taip sukuriama uždara filtravimo procesas. Toks NP valymo iš vandens eksperimentinis stendas, buvo pasirinktas todėl, kad esant uždarai sistemai tarsi sukuriamos laboratorinio eksperimento sąlygos, artimos gamtinėms. Eksperimento metu naudotos dvi gamtinio ceolito 0,63–1,0 mm, ir 1,0–3,0 mm frakcijos bei $2,0 \pm 0,71$ mm dydžio vermikulito grūdeliai. Prieš atliekant eksperimentą gamtinio ceolito grūdeliai išplauti distiliuotu vandeniu bei išdžiovinti 105°C temperatūroje. Eksperimentiniams tyrimams naudoto sniego vandens savybės buvo tokios: skendinčių medžiagų kiekis – 700–800 mg/l; $\text{pH} \approx 7,0\text{--}7,5$; $t^{\circ}\text{C} \approx 18,5\text{--}20,0^{\circ}\text{C}$. Vienodą tūrį užimantys filtrų užpildai buvo pasverti. Jie svėrė: 1756 g (0,63–1,0 mm dydžio gamtinio ceolito grūdelių frakcijos), 1815 g (1,0–3,0 mm dydžio gamtinio ceolito grūdelių frakcijos) ir 190 g (vermikulito). Filtravimas pradėtas 5,0 m/val. greičiu, o filtravimo procesas buvo baigtas, pablogėjus filtrato kokybei ir sumažėjus filtravimo greičiui ($v = 3,0$ m/val.). Naftos produktų sorbcijos iš vandens eksperimentas pradėtas praėjus 2 val. po eksperimentinio tirpalo paruošimo, kai prisotintas tirpalas NP. Pirmasis mėginys NP analizei paimtas praėjus 4 val. nuo filtravimo proceso pradžios. To paties mėginio NP koncentracija vandenyje bake, nusodintuve bei filtrate išmatuota po penkis kartus. Šiai koncentracijai nustatyti naudotas TOG/TPH analizatorius.

NP sorbcijos gamtiniu ceolitu ir vermikulitu efektyvumas skaičiuotas pagal formulę:

$$\text{Sorbuoti NP \%} = [(C_r - C_m)/C_r] \times 100, \quad (3.2)$$

čia C_r – pirminė NP koncentracija eksperimentiniame tirpale; C_m – NP koncentracija po kontakto su gamtiniu ceolitu ar vermikulitu.

3.1.4. Eksperimentinių tyrimų absoliutinės paklaidos

Eksperimentų rezultatų absoliutinėms paklaidoms skaičiuoti buvo taikomas Stjudento skirstinys (kai $n < 30$, $n = 5$). Absoliutinė paklaida apskaičiuota pagal formulę:

$$\Delta x = t_{\alpha}(n) \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.3)$$

čia: x_i – i -tasis matavimo duomuo;

n – matavimų skaičius

$\bar{x}$ – matavimų rezultatų vidurkis

$t_{\alpha}(n)$ – Stjudento koeficientas.

Koeficientai $t_{\alpha}(n)$ vadinami Stjudento koeficientais. Juos galima rasti statistinėse lentelėse. Eksperimentinių tyrimų rezultatų patikimumo pasiklovimo tikimybė parenkama $P = 95 \%$. Kadangi šiuo atveju matavimai buvo atliekami po 5 kartus, o $\alpha = 0,95$, tai iš statistinių lentelių randama $t_{\alpha}(n) = 2,776$ [132].

AAS analizės metodu išanalizuotų eksperimentinių sunkiųjų metalų sorbcijos iš dirvožemio ir vandeninių tirpalų mėginių tyrimų duomenų absoliutinė paklaida yra $\pm 15 \%$, tai reiškia, kad eksperimentų rezultatai yra pakankamai tikslūs.

TOG/TPH analizatoriumi išanalizuotų eksperimentinių naftos produktų sorbcijos iš vandeninių tirpalų mėginių tyrimų duomenų absoliutinė paklaida – $\pm 20 \%$.

ICP-OES analizės metodo instrumentinės paklaidos nustatant sunkiuosius metalus Cu – $\pm 1,5 \%$, Pb – $\pm 1,2$, Zn – $\pm 1,3 \%$.

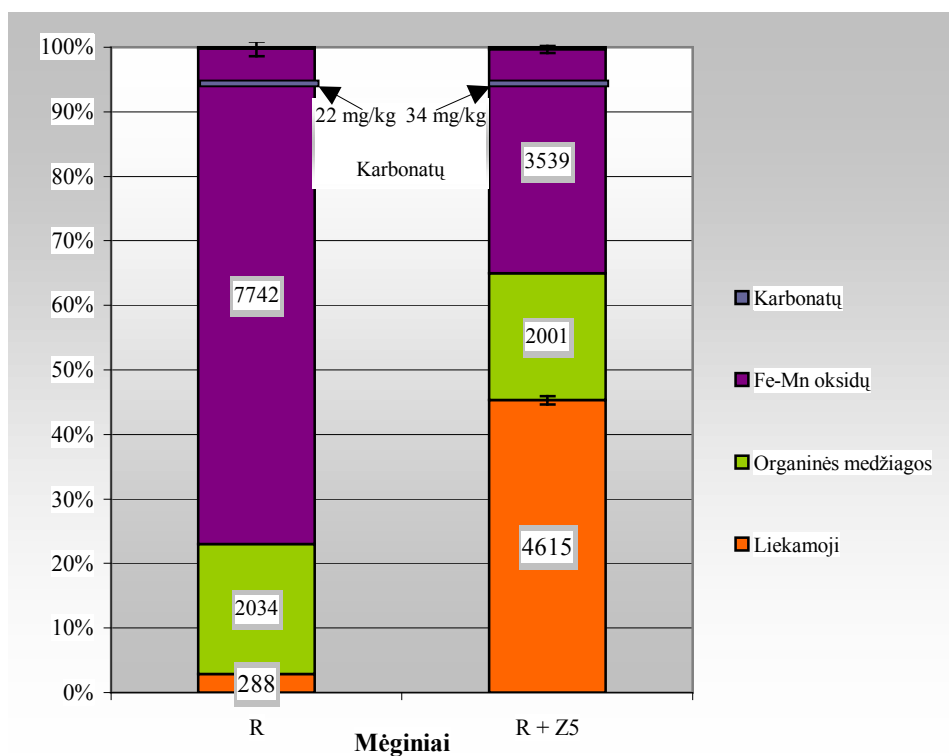
3.2. Eksperimentinių tyrimų rezultatų analizė

3.2.1. Sunkiųjų metalų sorbcija iš dirvožemio

Sunkiųjų metalų formų nuoseklosios ištraukos eksperimentas. Pagrindinis nuoseklosios ištraukos metodo tikslas yra nustatyti, kaip ceolitas keičia metalų migracines formas dirvožemyje. Manoma, kad jeigu padidėja metalų kiekis liekaninėje metalo formoje, tai ceolito naudojimas kelio aplinkos dirvožemyje būtų tikslingas, nes sumažintų mobiliųjų

metalų formų kiekį dirvožemyje [133]. Tai būtų iš esmės pagrindinis gamtinių ceolitų taikymo metalams sulaikyti dirvožemyje tikslas.

Chromo kiekis liekaninės metalo formos R mėginyje buvo 288 mg/kg, o po vieno mėnesio R+Z5 mėginyje padidėjo iki 4615 mg/kg, t. y. padidėjo apie 94 % (3.4 pav.).



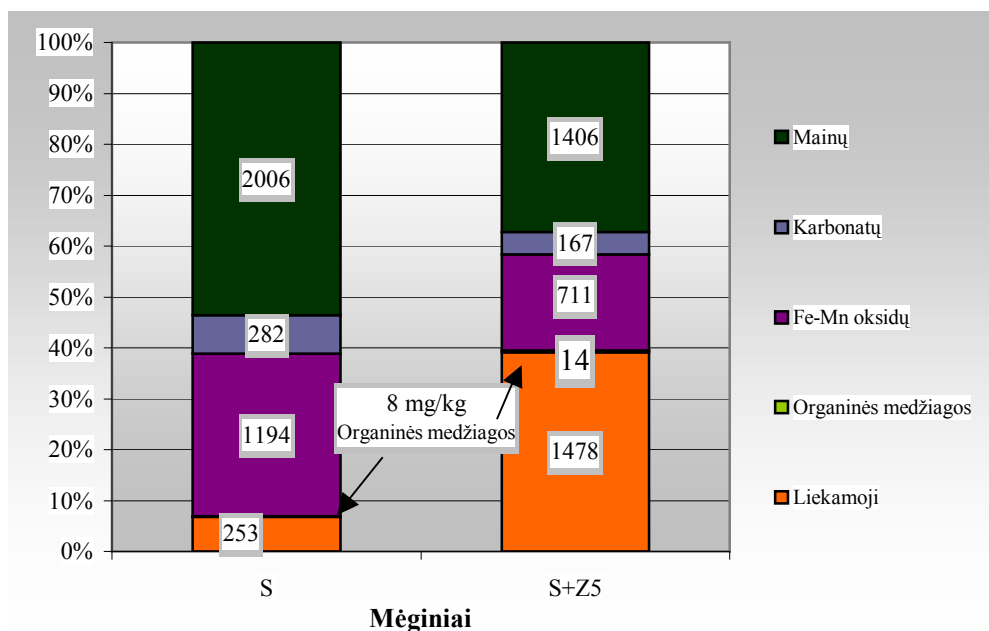
3.4 pav. Chromo kiekis, nustatytas atliekant nuosekliosios ištraukos analizę dirvožemio mėginyje (R), paimtame Robertsfors medienos impregnavimo stotyje (Švedijoje)

Chromo, susijusio su organine medžiaga, R mėginyje buvo 2034 mg/kg, o sumažėjo iki 2001 mg/kg R+Z5 mėginyje. Chromo, susijusio su Fe–Mn oksidais, sumažėjo nuo 7742 iki 3539 mg/kg. Chromo kiekis karbonatinėje metalo formoje pakito nedaug – nuo 22 iki 34 mg/kg.

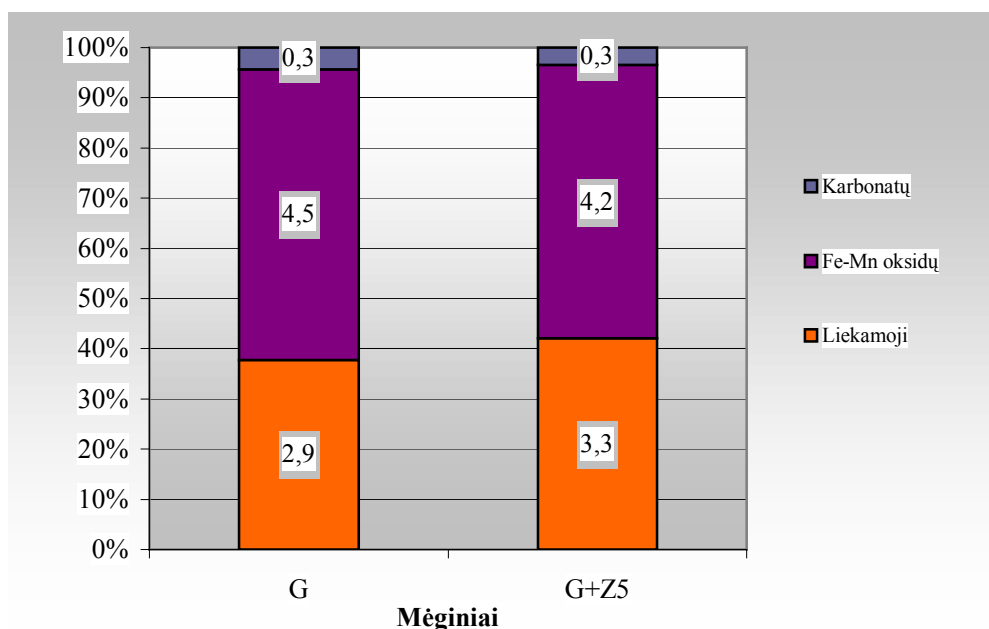
Švino kiekis liekaninės metalo formos S mėginyje padidėjo nuo 253 iki 1478 mg/kg S+Z5, t. y. apie 84 % (3.5 pav.). Švino, susijusio su organine medžiaga, padidėjo nedaug – nuo 8 iki 14 mg/kg. Švino, susijusio su Fe–Mn oksidais, sumažėjo nuo 1194 iki 711 mg/kg. Švino kiekis karbonatinės metalo formos, sumažėjo nuo 282 iki 167 mg/kg. Švino S mėginyje nustatyta ir mainų formos, kurios iš pradžių buvo 2006 mg/kg, o po vieno mėnesio sumažėjo iki 1406 mg/kg.

Vario G mėginyje, paimtame magistralinio kelio Vilnius–Kaunas aplinkos dirvožemyje ties Grigiškėmis, liekaninės formos nustatyta 2,9 mg/kg, o po 1 mėn. G+Z5

mėginyje Cu padidėjo iki 3,3 mg/kg (3.6 pav.). Vario, susijusio su Fe–Mn oksidais, G mėginyje buvo 4,5 mg/kg, o G+Z5 mėginyje sumažėjo iki 4,2 mg/kg. Vario kiekis karbonatinės formos nepakito.



3.5 pav. Švino kiekis, nustatytas atliekant nuosekliosios ištraukos analizę dirvožemio mėginyje, paimtame Slagnės vario rūdos perkrovimo stotyje (Švedijoje)

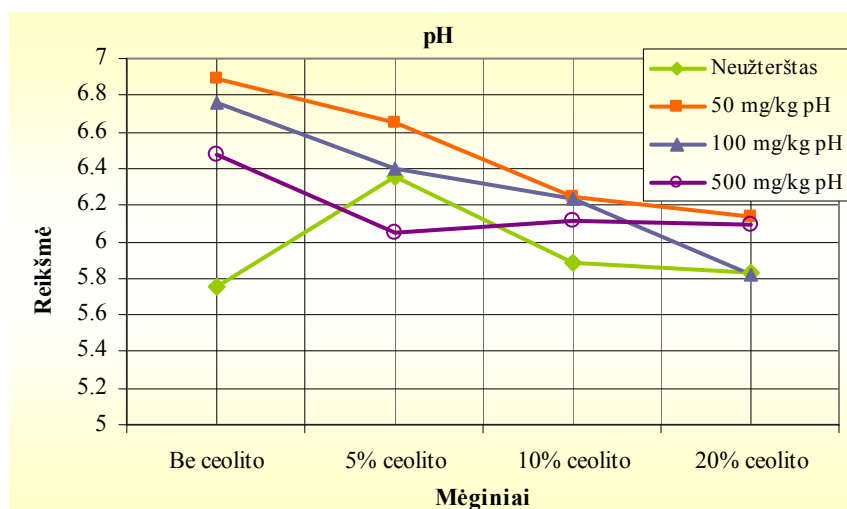


3.6 pav. Vario kiekis, nustatytas atliekant nuosekliosios ištraukos analizę dirvožemio mėginyje, paimtame ties Grigiškėmis magistralinio kelio Vilnius–Kaunas dešinėje pusėje 4m nuo kelio briaunos (Lietuvoje)

Vario, susijusio su OM ar metalo mainų forma, G mėginyje nerasta, nei pradėjus eksperimentą, nei praėjus vienam mėnesiui.

Sunkiųjų metalų formų nuosekliosios ištraukos eksperimento metu nustatyta, kad 5 % gamtinio ceolito buvimas dirvožemio mėginyje, lėmė Cr, Pb ir Cu persiskirstymą pagal metalo formas ir padidino jų liekaninės metalo formos kiekius.

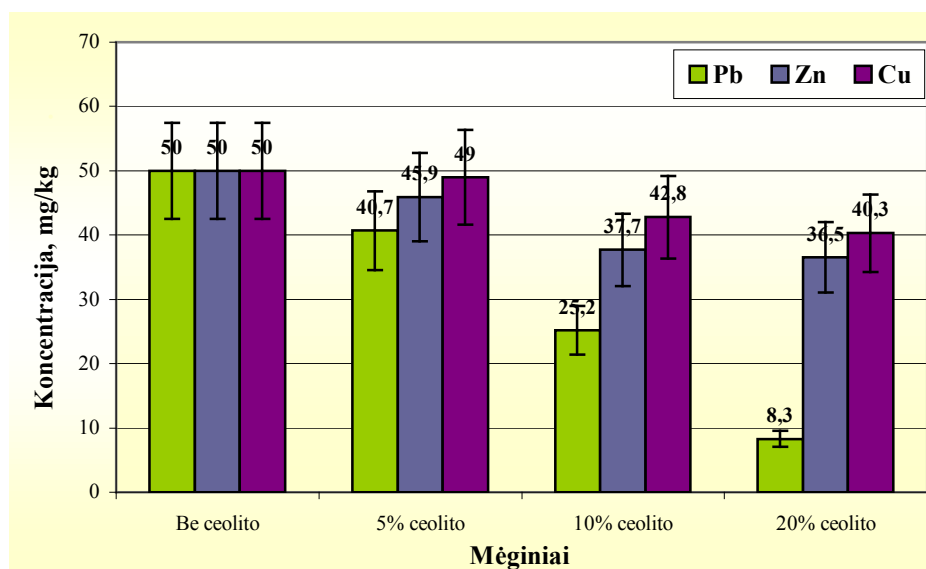
Sunkiųjų metalų sorbcijos iš smėlio, priklausomai nuo procentinio ceolito kiekio bei metalų koncentracijos smėlyje, tyrimų rezultatai. Buvo išmatuoti visų mėginių pH rodikliai ir nustatyta, kad 5 % gamtinio ceolito smėlyje padidina šarmingumą nuo 5,75 iki 6,35. Tačiau 10 ir 20 % gamtinio ceolito pH rodiklį padidino nedaug – atitinkamai iki 5,89 ir 5,83 (3.7 pav.).



3.7 pav. pH rodiklio reikšmės sunkiųjų metalų Pb, Zn ir Cu sorbcijos gamtiniu ceolitu iš smėlio mėginiuose

Smėlio mėginiuose, užterštuose sunkiaisiais metalais, kurių koncentracija buvo 50 mg/kg, po vieno mėnesio smėlio kontakto su gamtiniu ceolitu, pH rodiklis sumažėjo nuo 6,89 iki 6,65 (mėginyje su 5 % ceolito), 6,25 (mėginyje su 10 % ceolito) ir 6,14 (mėginyje su 20 % ceolito). Kai smėlio mėginiai buvo užteršti 100 mg/kg sunkiųjų metalų koncentracija, pH rodiklis sumažėjo nuo 6,76 iki 6,40, iki 6,23 bei iki 5,82, priklausomai nuo procentinio gamtinio ceolito kiekio mėginiuose. 500 mg/kg sunkiaisiais metalais užterštuose smėlio mėginiuose pradinė pH rodiklio reikšmė siekė 6,48, o po vieno mėnesio truputį sumažėjo – iki 6,05, 6,11 ir 6,06, priklausomai nuo procentinio gamtinio ceolito kiekio mėginiuose.

Eksperimento metu nustatyta, kad esant pradinei 50 mg/kg sunkiųjų metalų Pb, Zn ir Cu koncentracijai smėlio mėginiuose, po vieno mėnesio, kai į mėginį buvo įdėti 5 % gamtinio ceolito Pb sumažėjo iki 40,7, Zn – iki 45,9 ir Cu – iki 49,0 mg/kg (3.8 pav.).

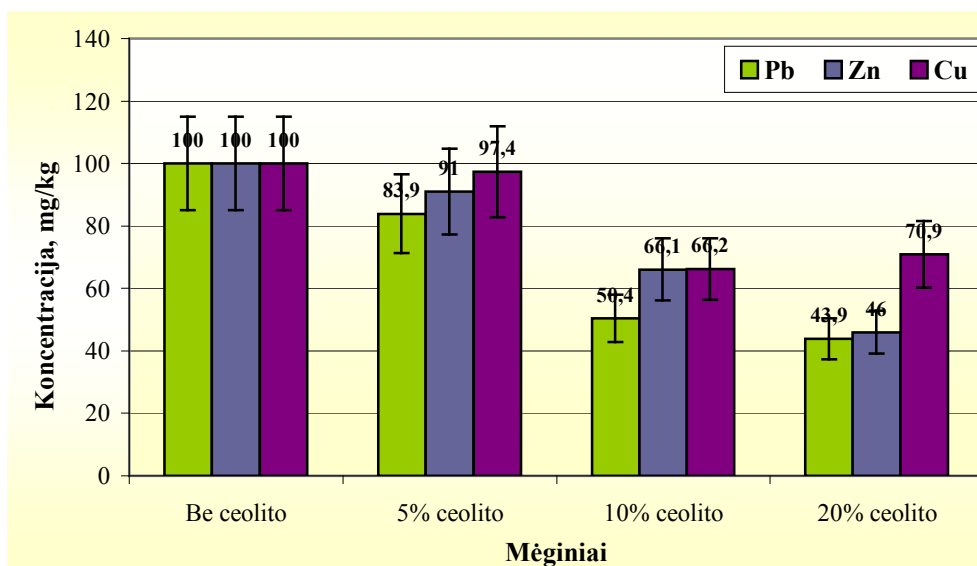


3.8 pav. Sunkiųjų metalų kiekis smėlyje pagal ceolito procentinį kiekį mėginiuose, kai pradinė sunkiųjų metalų koncentracija – 50 mg/kg

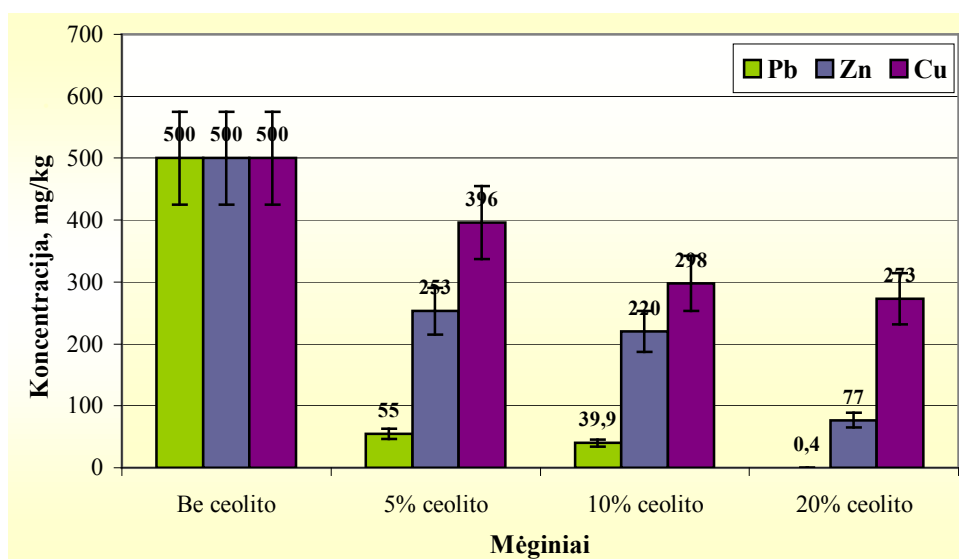
Kai mėginiuose buvo 10 % gamtinio ceolito, sunkiųjų metalų Pb, Zn ir Cu liko atitinkamai 25,2, 37,7 ir 42,8 mg/kg. Dar mažiau sunkiųjų metalų Pb – 8,3, Zn – 36,5 ir Cu – 40,3 mg/kg liko mėginyje, įdėjus 20 % gamtinio ceolito.

Kai smėlio mėginiai buvo užteršti didesniu sunkiųjų metalų kiekiu (100 mg/kg) ir juose buvo 5 % gamtinio ceolito, po 1 mėn. mėginiuose Pb liko 83,9, Zn – 91, o Cu – 97,4 mg/kg (3.9 pav.). Kuo didesnis procentinis gamtinio ceolito kiekis, tuo mažiau mėginiuose liko sunkiųjų metalų. Kai mėginiuose buvo 10 % gamtinio ceolito, Pb sumažėjo iki 50,4 mg/kg, Zn – iki 66,1, o Cu – iki 66,2 mg/kg. Esant didžiausiam 20 % gamtinio ceolito kiekiui mėginiuose, daugiausia liko Cu (70,9), mažiau – Pb (47,9), o mažiausiai – Zn (46 mg/kg).

Mėginius užteršus sunkiųjų metalų koncentracija 500 mg/kg, nustatyta, kad 5 % gamtinio ceolito nepakanka, tam, kad Cu mėginyje sumažėtų iki 100 mg/kg – DLK lygio [123], kadangi Cu mėginyje liko 396 mg/kg (3.10 pav.). Kitiems sunkiesiems metalams – Pb ir Zn – 5 % gamtinio ceolito kiekio pakanka, kad jų koncentracija mėginiuose sumažėtų iki leistinų dydžių. Švino sumažėjo iki 55, o Zn – iki 253 mg/kg, o jų DLK dirvožemyje atitinkamai – 100 ir 300 mg/kg.



3.9 pav. Sunkiųjų metalų kiekis smėlyje pagal ceolito procentinį kiekį mėginiuose, kai pradinė sunkiųjų metalų koncentracija – 100 mg/kg



3.10 pav. Sunkiųjų metalų kiekis smėlyje pagal ceolito procentinį kiekį mėginiuose, kai pradinė sunkiųjų metalų koncentracija – 500 mg/kg

Apskaičiavus sunkiųjų metalų sorbcijos iš smėlio efektyvumą procentais, nustatyta, kad gamtinis ceolitas geriausiai sorbavo Pb esant skirtingiems užterštumo lygiams ir procentiniams gamtinio ceolito kiekiams mėginiuose (3.1 lentelė). Mažiausiai Pb – 16,1 % sorbuota esant 100 mg/kg pradinei metalo koncentracijai ir 5 % gamtinio ceolito mėginiuose, o daugiausia – 99,9 %, kai pradinė metalo koncentracija siekė 500 mg/kg, o gamtinio ceolito mėginiuose buvo 20 %. Cinkas geriausiai – 84,6 % buvo sorbuotas, kai pradinė metalo koncentracija mėginiuose buvo 500 mg/kg, o gamtinio ceolito mėginiuose – 20 %.

3.1 lentelė. Sunkiųjų metalų sorbcijos gamtiniu ceolitu iš smėlio efektyvumas

Metalas	Pradinė koncentracija, mg/kg	Efektyvumas, %		
		5 % ceolito	10 % ceolito	20 % ceolito
Cu	50	2,0	14,4	19,4
Pb	50	18,6	49,6	83,4
Zn	50	8,2	24,6	27,0
Cu	100	2,6	33,8	29,1
Pb	100	16,1	49,6	56,1
Zn	100	9,0	33,9	54,0
Cu	500	20,8	40,4	45,4
Pb	500	89,0	92,0	99,9
Zn	500	49,4	56,0	84,6

Esant mažiausiam užterštumo lygiui ir gamtinio ceolito kiekiui, Zn sorbuota 8,2 %. Tik 2 % Cu buvo sorbuoti 5 % gamtinio ceolito, kai pradinė metalo koncentracija smėlyje siekė 50 mg/kg. Geriausiai (45,4 %) Cu buvo sorbuotas esant didžiausiam užterštumo lygiui, bei didžiausiam procentiniam gamtinio ceolito kiekiui.

Apibendrinant sunkiųjų metalų Pb, Zn ir Cu sorbcijos iš smėlio dirvožemio, kai gamtinio ceolito kiekis mėginiuose buvo 5, 10 ir 20 %, o sunkiųjų metalų koncentracija 50, 100 ir 500 mg/kg, eksperimento rezultatus, galima teigti, kad ceolitas geriausiai sorbuoja Pb, paskui Zn ir Cu. Eksperimento metu nustatyta, kad 10 % gamtinio ceolito pakanka pašalinti Pb ir Zn iš smėlio dirvožemio, esant 500 mg/kg pradinei sunkiųjų metalų koncentracijai. Didžiausias sunkiųjų metalų Pb, Zn ir Cu sorbcijos gamtiniu ceolitu efektyvumas siekė atitinkamai 99,9, 84,6 ir 45,4 %.

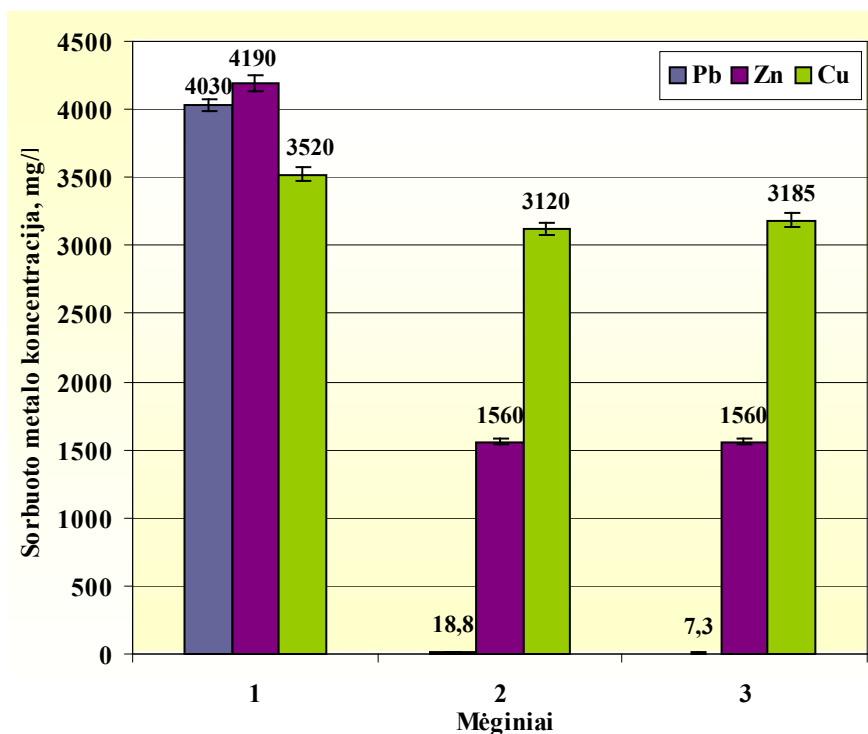
3.2.2. Sunkiųjų metalų sorbcija iš tirpalų

Sunkiųjų metalų Pb, Zn ir Cu sorbcijos eksperimento rezultatai. Buvo nustatyti sunkiųjų metalų tirpalų paruoštų eksperimentui ir mėginių po sorbcijos eksperimento pH rodiklis bei temperatūra (3.2 lentelė).

Geriausiai sorbcijos rezultatai gauti Pb (3.11 pav.). Nustatytas nedidelis Pb sorbcijos skirtumas tarp dviejų naudotų eksperimente ceolito frakcijų. Ceolito frakcija < 2 mm sorbavo 99,5 % Pb, o 99,8 % Pb buvo sorbuoti 2–10 mm gamtinio ceolito frakcijos. Metalų koncentracija tirpale buvo labai aukšta (5 g/l) ir natūraliomis sąlygomis tokia koncentracija nuotekose nuo kelių paviršių neegzistuoja. Ši koncentracija buvo pasirinkta todėl, kad būtų galima nustatyti sorbcinę gamtinio ceolito gebą. Varis buvo sorbuotas 11,4 % mažesnės nei 2 mm gamtinio ceolito frakcijos ir 9,5 % – frakcijos nuo 2 mm iki 10 mm (3.12 pav.).

3.2 lentelė. Sunkiųjų metalų sorbcijos eksperimento metu gauti parametrai

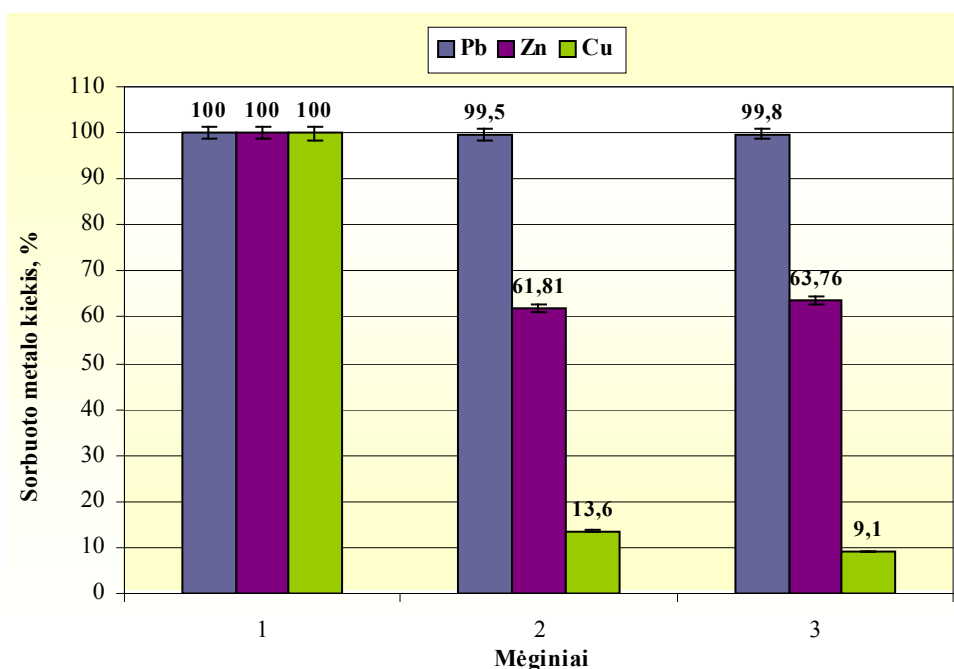
Metalas/ mėginio Nr.	Paaiškinimai	pH	Temperatūra, °C
Cu	pirminis tirpalas	4,0	20,0
Pb	pirminis tirpalas	4,0	20,0
Zn	pirminis tirpalas	4,0	20,2
Cu 1	ceolito frakcija <2 mm	4,2	19,4
Cu 2	ceolito frakcija 2–10 mm	4,0	20,2
Pb 1	ceolito frakcija <2 mm	4,5	20,0
Pb 2	ceolito frakcija 2–10 mm	4,4	19,9
Zn 1	ceolito frakcija <2 mm	4,3	19,1
Zn 2	ceolito frakcija 2–10 mm	5,0	19,5

**3.11 pav.** Švino, cinko ir vario sorbcija iš tirpalų gamtiniu ceolitu

(1 – pradinė metalo koncentracija tirpale, 2 – ceolito frakcija mažesnė kaip 2 mm,
3 – ceolito 2–10 mm frakcija)

Aiškaus skirtumo tarp dviejų frakcijų sorbcinės gebos nenustatyta. Cinko buvo sorbuota apie 62 ir 64 % atitinkamai pagal frakcijas (3.12 pav.). Atlikus sunkiųjų metalų Pb, Zn ir Cu sorbcijos iš tirpalų gamtiniu ceolitu eksperimentą, nustatyta, kad Pb ir Zn labiau sorbavo 2–10 mm gamtinio ceolito frakcija, o Cu – mažesni kaip 2 mm dydžio ceolito grūdėliai. Taigi vienareikšmiškai pasakyti, kad viena ar kita frakcija geriau sorbuoja sunkiuosius metalus, negalima.

Sunkiųjų metalų sorbcijos iš tirpalų gamtiniu ceolitu eksperimentas parodė, kad Pb sorbuojamas geriausiai. Gamtinis ceolitas sorbavo apie 99 % Pb abejomis gamtinio ceolito frakcijomis ir tarp jų nebuvo didelio sorbcinės gebos skirtumo.



3.12 pav. Sunkiųjų metalų sorbcijos iš tirpalų gamtiniu ceolitu efektyvumas, %

(1 – pradinė metalo koncentracija, 2 – ceolito frakcija mažesnė kaip 2 mm, 3 – ceolito frakcija 2–10 mm)

Vario sorbuota mažiau: 11,4 % mažesnėje nei 2 mm frakcijoje ir 9,5 % – 2–10 mm frakcijoje. Tačiau Zn sorbuota net apie 61,8 % mažesnės kaip 2 mm ir 63,8 % – 2–10 mm gamtinio ceolito frakcijų.

Sunkiųjų metalų Pb, Zn, Cu, Ni ir Mn sorbcijos eksperimentas ir jo rezultatai.

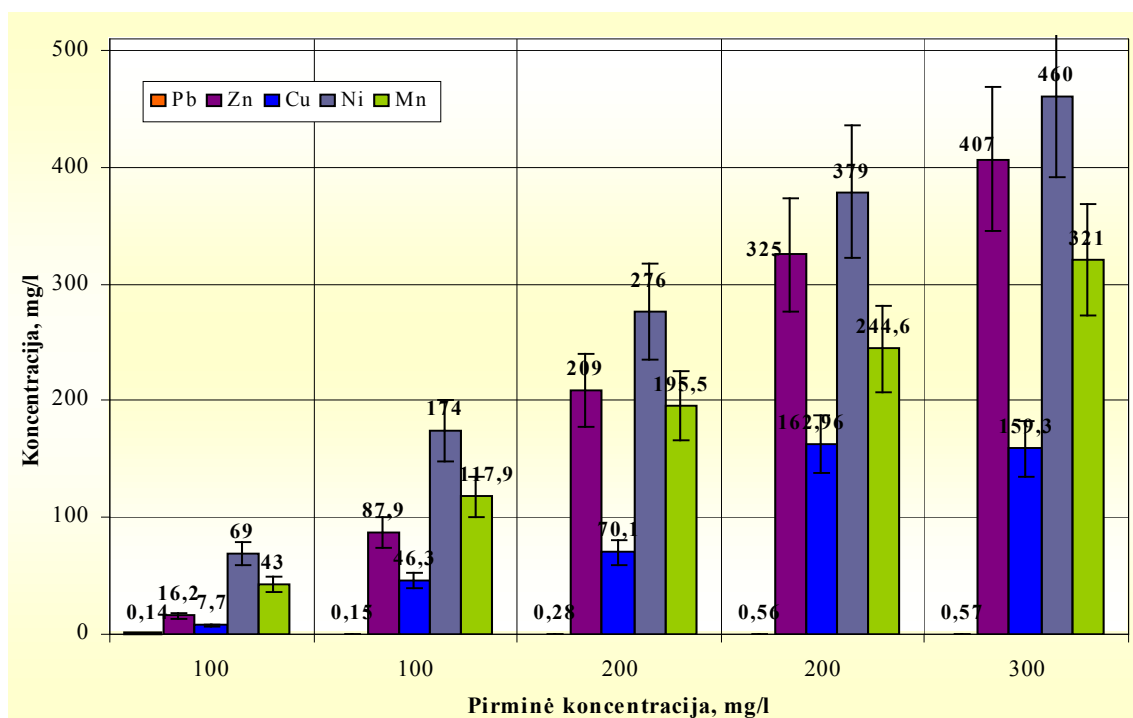
Sunkiųjų metalų sorbcijos iš pavienio sunkiojo metalo tirpalo. Visų pirma gamtinio ceolito sorbcinės gebos eksperimentas buvo atliktas su pavieniu metalo tirpalu (3.13 pav.). Užpylus skirtingų koncentracijų pavienio Pb tirpalo ant 1 g gamtinio ceolito nustatyta, kad esant pirminei 98,6 mg/l Pb koncentracijai tirpale po 24 val. Pb liko 0,28 mg/l (3.13 pav.).

Kai pirminė Pb koncentracija tirpale siekė 211 mg/l, po 24 val. kontakto su gamtiniu ceolitu tirpale liko 0,14 mg/l Pb. Kai pirminė Pb koncentracija tirpale buvo 293,0; 387,0 ir 493,0 mg/l, po 24 val. tirpaluose atitinkamai liko 0,28; 0,56 ir 0,56 mg/l. Taigi matyti, kad esant bet kuriai iš 5 skirtingų pradinių Pb koncentracijų tirpale, po kontakto su gamtiniu ceolitu tirpaluose lieko < 1 mg/l Pb.

Cinko sorbcijos gamtiniu ceolitu rezultatai parodė, kad esant 83; 196; 294; 417 ir 540 mg/l pirminėms Zn koncentracijoms tirpaluose po 24 val. eksperimentinių tirpalų kontakto su gamtiniu ceolitu Zn sumažėjo atitinkamai iki 16,2; 87,9; 209; 325 ir 407 mg/l.

Kai pirminė Cu koncentracija tirpale buvo 90,7 mg/l, jo liko 7,7 mg/l. Kai pirminė Cu koncentracija siekė 182,9 ir 298,6 mg/l, po 24 val. tirpalų kontakto su gamtiniu ceolitu juose

liko 46,3 ir 70,1 mg/l. Kai pirminiame tirpale Cu koncentracijos 389,7 ir 491 mg/l buvo didžiausios, tirpaluose Cu atitinkamai liko 163 ir 159,3 mg/l.



3.13 pav. Sunkiųjų metalų kiekis filtrate, atlikus sunkiųjų metalų sorbcijos gamtiniu ceolitu iš pavienio metalo tirpalo eksperimentą

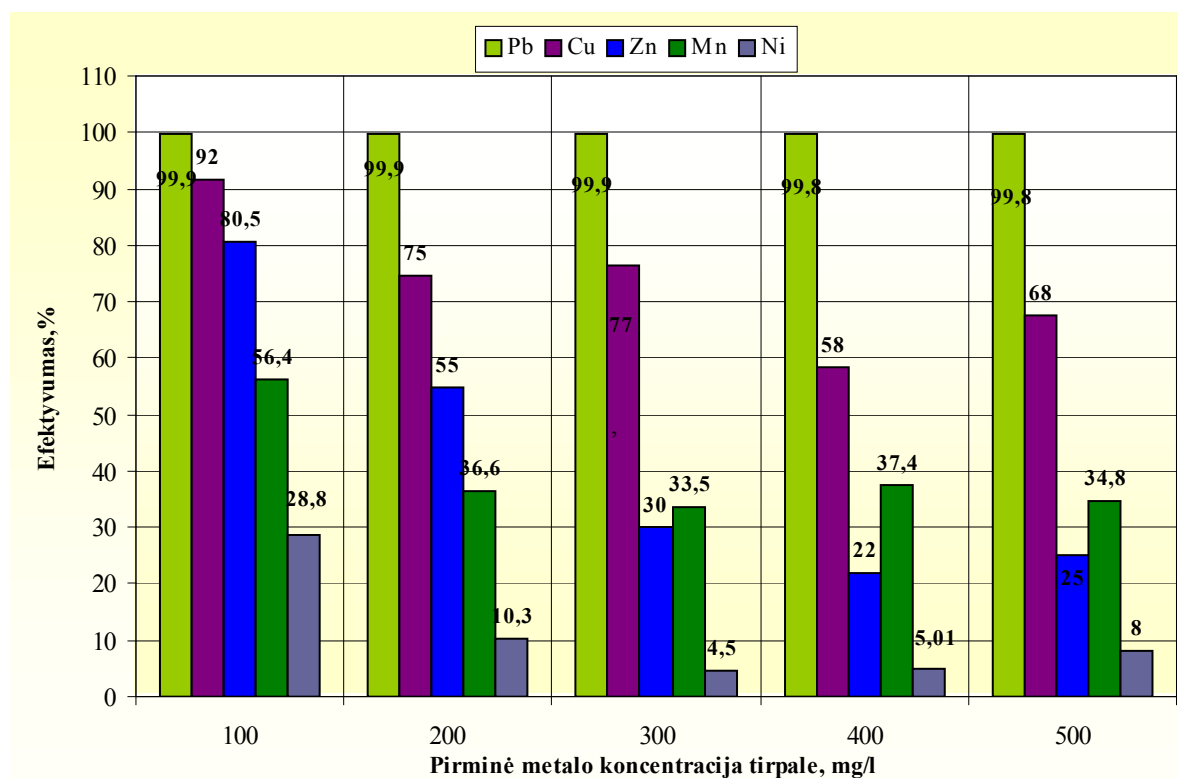
Nikelio sorbcijos gamtiniu ceolitu rezultatai parodė, kad esant 97; 194; 289; 399 ir 500 mg/l pirminėms jo koncentracijoms tirpaluose po 24 val. eksperimentinių tirpalų kontakto su gamtiniu ceolitu Ni sumažėjo atitinkamai iki 69; 179; 276; 359 ir 480 mg/l.

Kai pirminė Mn koncentracija tirpale buvo 98,7 mg/l, jo liko 43 mg/l. Kai pirminė Mn koncentracija siekė 186 ir 294 mg/l, po 24 val. tirpalų kontakto su gamtiniu ceolitu juose liko 118 ir 195,5 mg/l. Kai pirminiame tirpale Mn koncentracijos 391 ir 492 mg/l buvo didžiausios, tirpaluose Cu atitinkamai liko 244,6 ir 321 mg/l.

Atlikus sunkiųjų metalų Pb, Zn, Cu, Ni ir Mn sorbcijos gamtiniu ceolitu iš pavienio metalo tirpalo eksperimentą, apskaičiuotas sorbcijos efektyvumas procentais (3.14 pav.). Švino buvo sorbuota daugiausiai – 99,8–99,9 %, esant skirtingoms pirminėms metalo koncentracijoms tirpaluose. Kai pirminė Cu koncentracija tirpaluose buvo 100; 200; 300; 400 ir 500 mg/l, jo sorbcijos gamtiniu ceolitu efektyvumas atitinkamai siekė 92; 75; 77; 58 ir 68 %. Cinko buvo sorbuota mažiau nei Pb ir Cu bei sorbcijos efektyvumas siekė atitinkamai 80,5; 55; 30; 22 ir 25 %. Priklausomai nuo pirminės Mn koncentracijos tirpale, jo buvo sorbuota 56,4; 36,6; 33,5; 37,4 ir 34,8 %. Iš visų sunkiųjų metalų Ni buvo sorbuota

mažiausiai tik 28,8; 10,3; 4,5; 5,01 ir 8 % priklausomai nuo pirminės Ni koncentracijos tirpaluose.

Paskaičiavus sunkiųjų metalų sorbcijos gamtiniu ceolitu efektyvumą, buvo sudarytos tokios sorbcinės sekos: kai pirminė tirpalo koncentracija buvo 100 ir 200 mg/l – Pb > Cu > Zn > Mn > Ni; kai – 300 ir 400 mg/l – Pb > Cu > Mn > Zn > Ni; kai – 500 mg/l – Pb > Cu > Mn > Zn > Ni.



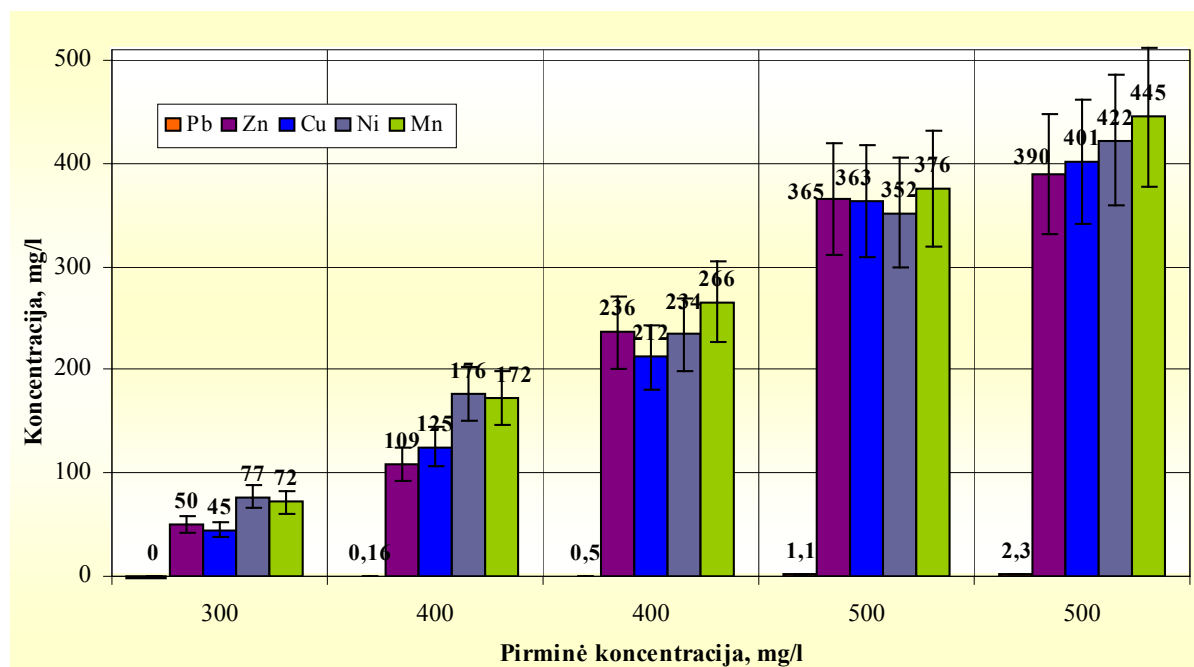
3.14 pav. Sunkiųjų metalų sorbcijos gamtiniu ceolitu efektyvumas (%), atlikus sunkiųjų metalų iš pavienio metalo tirpalų sorbcijos gamtiniu ceolitu eksperimentą, esant skirtingoms pirminėms metalo koncentracijoms tirpale

Skirtumai tarp sunkiųjų metalų Pb, Zn ir Cu sorbcijos (atlikta LTU, Švedijoje) ir sunkiųjų metalų Pb, Zn, Cu, Ni ir Mn sorbcijos (atlikta VGTU) eksperimentų rezultatų gali būti paaiškinami tuo, kad pirmojo (trijų metalų) eksperimento metu buvo naudotas 100 g gamtinio ceolito kiekis bei didesnė metalų koncentracija ir taip pat buvo naudotos skirtingos metalų druskos (žr. 3.1.2 poskyrį). Taip pat skiriasi ir mėginių analizės metodai (žr. 3.1.2 poskyrį). Kodėl metalų sorbcinė eilė skiriasi, priklausomai nuo metalų pirminės koncentracijos tirpale dydžio, galima paaiškinti, tuo, kad Mn ir Zn nustatyti kiekiai filtrate tiesiog skiriasi pagal AAS analizės metodo nustatymo paklaidas. Todėl, galima teigti, kad

sunkiųjų metalų išsidėstymas sorbcinėje eilėje, priklausomai nuo koncentracijos, nekinta ir yra tokia: $Pb > Cu > Zn > Mn > Ni$.

Eksperimentais nustatyta sunkiųjų metalų sorbcinė eilė su literatūros šaltiniuose randamais duomenimis šiuo atveju nesiskiria. Tačiau prisiminus pirmojo (trijų metalų) eksperimento duomenis (nustatyta sorbcinė eilė $Pb > Zn > Cu$), matyti, kad sunkiųjų metalų sorbcinė eilė skiriasi. Literatūros šaltiniuose randami abu sorbcinių eilių variantai, t. y. kai kurie autoriai nustatė, kad ceolitas geriau sorbuoja Cu, o kiti – Zn [102, 110, 111, 113, 114].

Sunkiųjų metalų sorbcija iš metalų mišinių tirpalų. Atlikus sunkiųjų metalų sorbcijos iš metalų mišinių tirpalų eksperimentą nustatyta, kad Pb gamtiniu ceolitu buvo sorbuotas geriausiai (3.15 pav.).

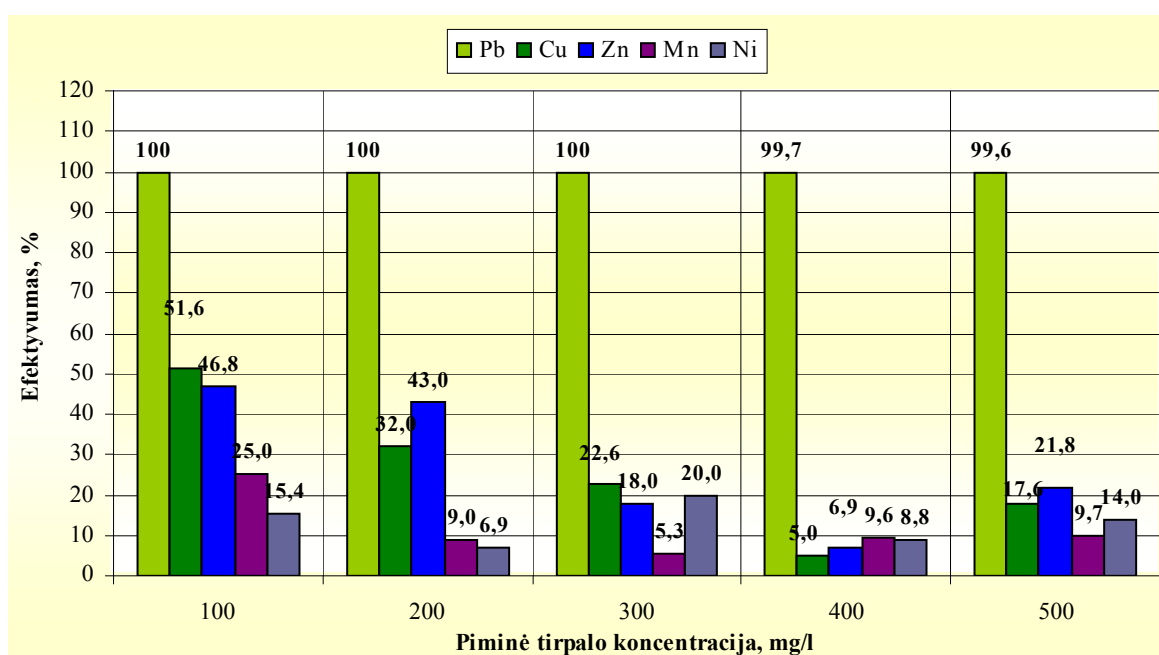


3.15 pav. Sunkiųjų metalų kiekis filtrate, atlikus metalų iš metalų mišinių tirpalų sorbcijos gamtiniu ceolitu eksperimentą

Kai Pb metalų mišinių tirpaluose buvo 100; 200; 300; 400 ir 500 mg/l, po 24 val. tirpalų kontakto su gamtiniu ceolitu atitinkamai liko žemiau AAS analizės nustatymo ribos – 0,16; 0,5; 1,1 ir 2,3 mg/l Pb mėginiuose. Cinko sumažėjo nuo 100 iki 50 mg/l, nuo 200 iki 109 mg/l, nuo 300 iki 236 mg/l, nuo 400 iki 365 mg/l ir nuo 500 iki 390 mg/l. Vario tirpaluose atitinkamai liko 45; 125; 212; 363 ir 401 mg/l. Nikelio tirpaluose liko daugiau nei Pb, Zn ir Cu. Priklausomai nuo pradinės Ni koncentracijos tirpaluose, jo sumažėjo iki 77; 176; 234; 352 ir 422 mg/l. Dar daugiau tirpaluose liko Mn: 72; 172; 266; 376 ir 445 mg/l.

Atlikus sunkiųjų metalų Pb, Zn, Cu, Ni ir Mn sorbcijos gamtiniu ceolitu iš pavienio metalo tirpalo eksperimentą, apskaičiuotas sorbcijos efektyvumas procentais (3.16 pav.).

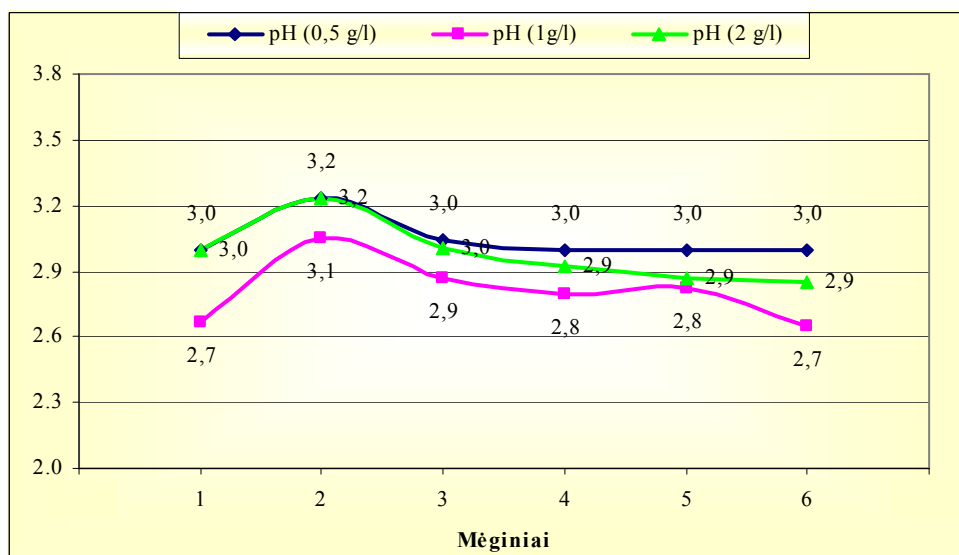
Švino buvo sorbuota daugiausiai – 99,6–100 %, esant skirtingoms pirminėms metalo koncentracijoms tirpaluose. Kai pirminė Cu koncentracija tirpaluose buvo 100, 200, 300, 400 ir 500 mg/l, jo sorbcijos gamtiniu ceolitu efektyvumas atitinkamai siekė 51,6; 32,0; 22,6; 5,0 ir 17,6 %. Cinko buvo sorbuota atitinkamai 46,8; 43,0; 18,0; 6,9 ir 21,8 %. Priklausomai nuo pirminės Mn koncentracijos tirpale, jo buvo sorbuota 25,0; 9,0; 5,3; 9,6 ir 9,7 %. Iš visų sunkiųjų metalų Ni buvo sorbuota mažiausiai – tik 15,4; 6,9; 20,0; 8,8 ir 14,0 %, priklausomai nuo pirminės Ni koncentracijos tirpaluose.



3.16 pav. Sunkiųjų metalų sorbcijos gamtiniu ceolitu efektyvumas (%), atlikus sunkiųjų metalų iš metalų mišinių tirpalų sorbcijos gamtiniu ceolitu eksperimentą, esant skirtingoms pirminėms metalo koncentracijoms tirpale

Apskaičiavus sunkiųjų metalų sorbcijos gamtiniu ceolitu efektyvumą, buvo sudarytos tokios sorbcinės sekos: kai pirminė tirpalo koncentracija buvo – 100 mg/l – Pb > Cu > Zn > Mn > Ni; kai – 200 mg/l – Pb > Zn > Cu > Mn > Ni; kai – 300 mg/l – Pb > Cu > Ni > Zn > Mn; kai – 400 mg/l – Pb > Ni > Cu > Zn > Mn; kai – 500 mg/l – Pb > Zn > Cu > Ni > Mn. Apskaičiavus sorbuotus gamtiniu ceolitu iš mišinių procentinius sunkiųjų metalų kiekius, matyti, kad labiausiai sorbuojamas Pb, paskui Cu, Zn ir galiausiai – Mn bei Ni. Taigi sunkiųjų metalų iš metalų mišinių tirpalų sorbcinė eilė tokia: $Pb^{2+} > Cu^{2+} \geq Zn^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$.

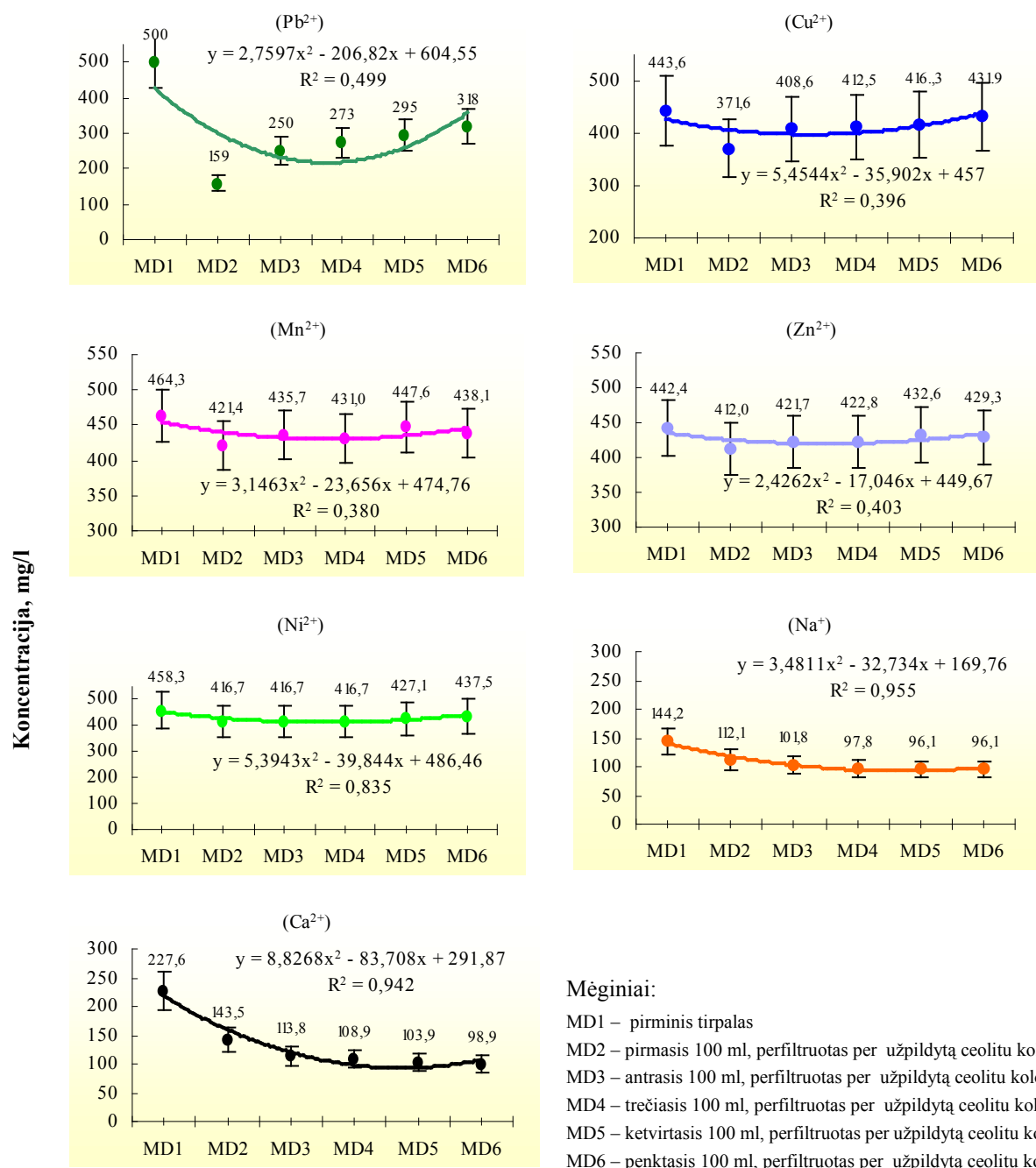
Sunkiųjų metalų sorbcijos iš tirpalų, naudojant kolonėlę užpildytą gamtiniu ceolitu, eksperimento rezultatai. Visų pirma buvo išmatuoti eksperimentinių tirpalų mėginių MD (metalų mišinys su Na ir Ca chloridais), M1 (metalų mišinys, kai koncentracija 1 g/l) ir M2 (metalų mišinys, kai koncentracija 2 g/l) pH rodikliai ir atitinkamai 3,0, 2,7 ir 3,0 (rūgštinės sąlygos) (3.17 pav.). Kitų mėginių pH kinta nuo 3,3 iki 2,7. Kai kurių autorių nuomone, gamtinis ceolitas šarmina vandeningą terpę [132], tačiau šio eksperimento metu ceolitas didelės įtakos pH rodiklio kitimui neturi. Paruošti eksperimentiniai tirpalai išanalizuoti ir nustatytos tokios pirminės metalų koncentracijos MD1, M1 ir M2 mėginiuose: Pb^{2+} – 500 mg/l (100 % ketintos paruošti tirpalo koncentracijos), Cu^{2+} – 444 mg/l (88,8 % ketintos paruošti tirpalo koncentracijos), Mn^{2+} – 464 mg/l (92,8 % ketintos paruošti tirpalo koncentracijos), Zn^{2+} – 442 mg/l (88,4% ketintos paruošti tirpalo koncentracijos), Ni^{2+} – 458 mg/l (91,6 % ketintos paruošti tirpalo koncentracijos).



3.17 pav. pH rodiklio reikšmės eksperimentiniuose kolonėlės mėginiuose

Kadangi NaCl ir $CaCl_2$ ketinta paruošti 500 mg/l tirpalo koncentraciją, tai išanalizavus mėginius nustatyta, kad: Cl^- koncentracija 620,5, Na^+ – 144,2, Ca^{2+} – 227,6 mg/l. NaCl yra daugiau priemaišų nei $CaCl_2$, todėl Na kiekis ledą tirpinančiose medžiagose mažesnis (maždaug 29 % NaCl) nei Ca, kuris sudaro apie 45,5 % $CaCl_2$.

Kolonėlės užpildytos gamtiniu ceolitu eksperimento rezultatai parodė, kad Pb^{2+} (visų trijų eksperimento pakartojimų) pirmame 100 ml filtrato MD2 mėginyje yra mažiausia (159 mg/l) ir kuo daugiau eksperimentinio tirpalo perfiltruoja kolonėlę, tuo labiau Pb koncentracija didėja ir MD6 mėginyje siekia 318 mg/l (3.18 pav.).



3.18 pav. Sunkiųjų metalų ir Na bei Ca chloridų kiekis mėginių tirpaluose, perfiltruotuose per užpildytą ceolitu kolonėlę, kai pirminė tirpalo koncentracija yra 500 mg/l

Visų kitų sunkiųjų metalų kiekiai filtrate kinta pagal tokią pačią tendenciją. Pirmuose 100 ml, perfiltruotų per kolonėlę, sunkiųjų metalų kiekis yra mažiausias ir didėja didėjant perfiltruoto per kolonėlę, užpildytą ceolitu, filtrato kiekiui. Tačiau Na^+ ir Ca^{2+} kiekių kitimas skiriasi. Na^+ ir Ca^{2+} koncentracijos filtrate pamažu mažėja visuose 5 išanalizuotuose filtrato mėginiuose. Vario kiekis filtrate kinta nuo 371,6 mg/l MD2 mėginyje iki 431,9 mg/l MD6 mėginyje.

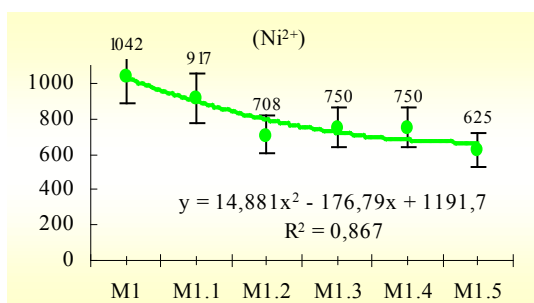
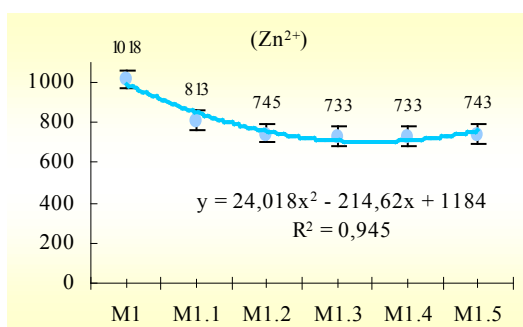
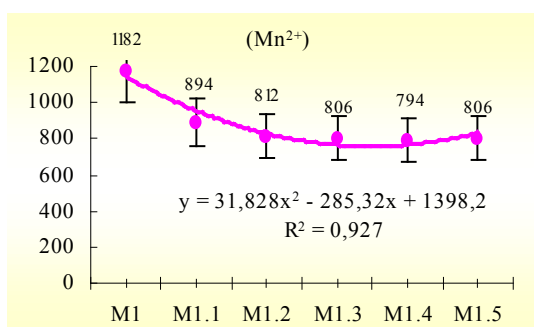
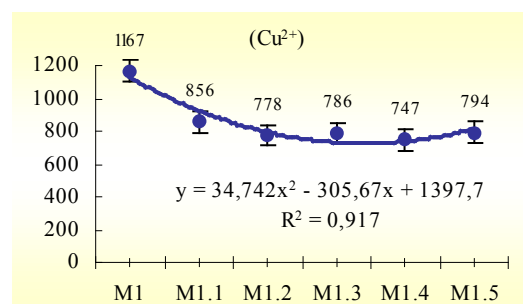
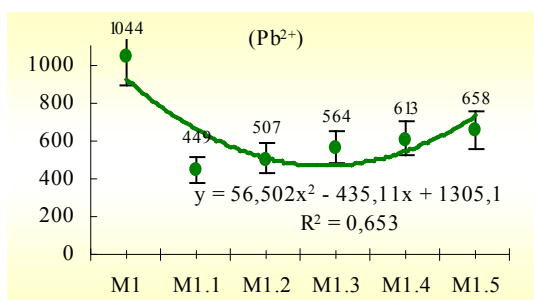
Mangano kiekis kinta nuo 421,4 mg/l MD2 mėginyje iki 438 mg/l MD6 mėginyje. Cinko koncentracija filtrate kinta nuo 412 mg/l MD2 iki 429,3 mg/l MD6 mėginyje. Nikelio kiekis svyruoja atitinkamai nuo 416,7 mg/l iki 437,5 mg/l. Chloro koncentracija filtrato mėginiuose svyruoja pagal analizės metodo paklaidas ir siekia apie 618,3 mg/l, o tai reiškia, kad ceolitas visai nesorbavo Cl^- . Natrio kiekis MD2 mėginyje svyruoja nuo 112,1 mg/l iki 96,1 mg/l MD6 mėginyje. Kalcio – atitinkamai nuo 143,5 mg/l iki 98,9 mg/l. Atlikus vien tik sunkiųjų metalų mišinio filtracijos per kolonėlę, užpildytą gamtiniu ceolitu, eksperimentą gauti rezultatai parodė, kad kuo daugiau metalų mišinio tirpalo perfiltruota per kolonėlę, tuo Pb sorbcija yra tolygiai mažėjanti, esant tiek 1 g/l, tiek 2 g/l metalo koncentracijai pirminiame tirpale (3.19 ir 3.20 pav.).

Eksperimento metu taip pat nustatyta, kad Pb kiekis filtratų mėginiuose didėja nuo 449 iki 658 mg/l ir nuo 1333 iki 1778 mg/l atitinkamai M1.1 ir M1.5, M2.1 ir M2.5 mėginiuose. Vario kiekis filtratų mėginiuose kinta nedėsniai, nes nėra aiškiai matomo kiekių mažėjimo ar didėjimo. Lyginant M1.4 ir M1.5 esančią Cu koncentraciją, Cu kiekis filtrate padidėja 47 mg/l, mėginiuose M2.4 ir M2.5 – 14 mg/l. Cinko koncentracija filtrate mažėja nedėsniai M1.1–M1.5 mėginiuose, o dėsniai – nuo 2058 iki 1667 mg/l, kai pirminė metalo koncentracija tirpale yra 2 g/l.

Kai pirminė metalo koncentracija tirpale siekia 1 g/l, Ni kiekis filtrate mažėja dėsniai nuo 917 M1.1 iki 625 mg/l M1.5 mėginyje, tačiau kai Ni koncentracija pirminiame tirpale siekia 2 g/l, kitimo dėsningumų nenustatyta. Mangano kiekis filtrate taip pat dėsniai mažėja nuo 894 M1.1 iki 794 mg/l M1.4 mėginyje, o paskutiniame M1.5 filtrato mėginyje vėl padidėja iki 806 mg/l. Toks palyginti nedidelis metalo kiekio mažėjimas ar didėjimas gali būti siejamas su AAS analizės metodo metalų nustatymo paklaidomis. Mangano filtrato mėginiuose daugėja atitinkamai nuo 1929 iki 1993 mg/l M2.1 ir M2.5 mėginiuose. Dėsnias metalų kiekių didėjimas filtrate rodo, kad ceolitas vis mažiau ir mažiau metalus sorbuoja, todėl jų kiekis filtrate pamažu didėja.

Procentinis metalo sorbcijos gamtiniu ceolitu efektyvumas skaičiuotas po to, kai eksperimentinis tirpalas persifiltravo per kolonėlę, užpildytą ceolitu (3.21–3.23 pav.).

Koncentracija, mg/l



Mėginiai:

M1 – palyginamasis pirminis tirpalas

M1.1 – pirmasis 100 ml, perfiltruotas per užpildytą ceolitu kolonėlę

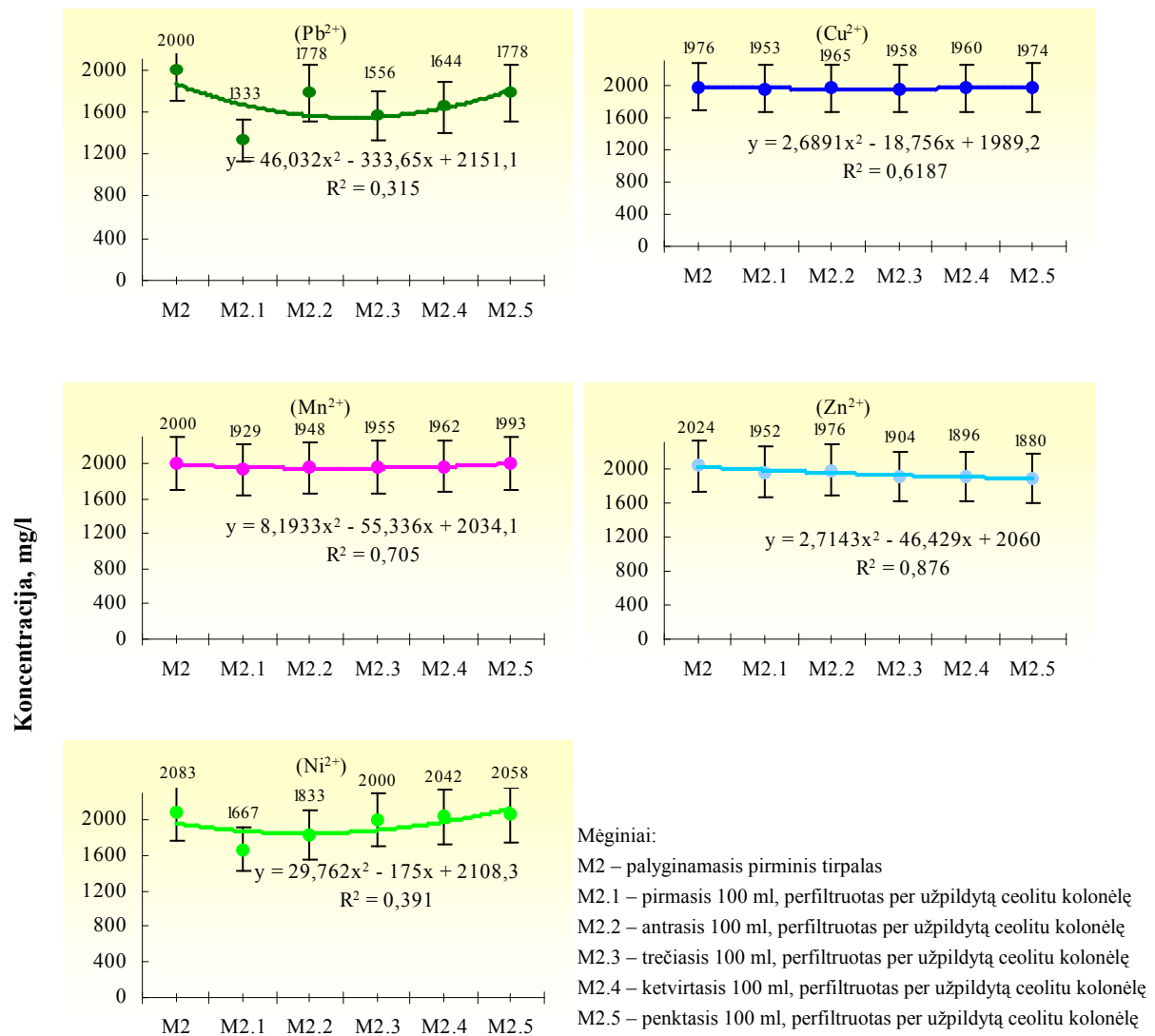
M1.2 – antrasis 100 ml, perfiltruotas per užpildytą ceolitu kolonėlę

M1.3 – trečiasis 100 ml, perfiltruotas per užpildytą ceolitu kolonėlę

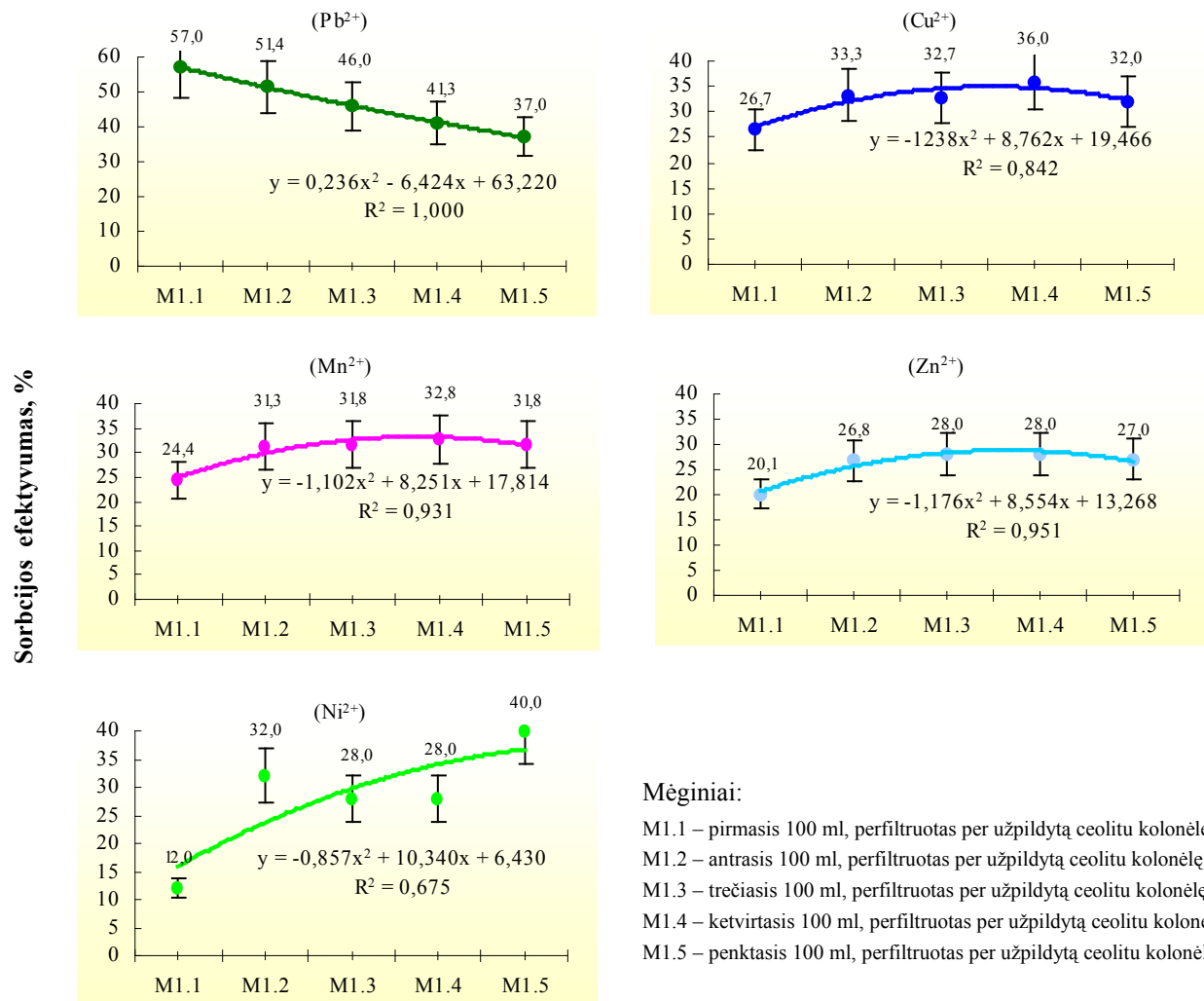
M1.4 – ketvirtasis 100 ml, perfiltruotas per užpildytą ceolitu kolonėlę

M1.5 – penktasis 100 ml, perfiltruotas per užpildytą ceolitu kolonėlę

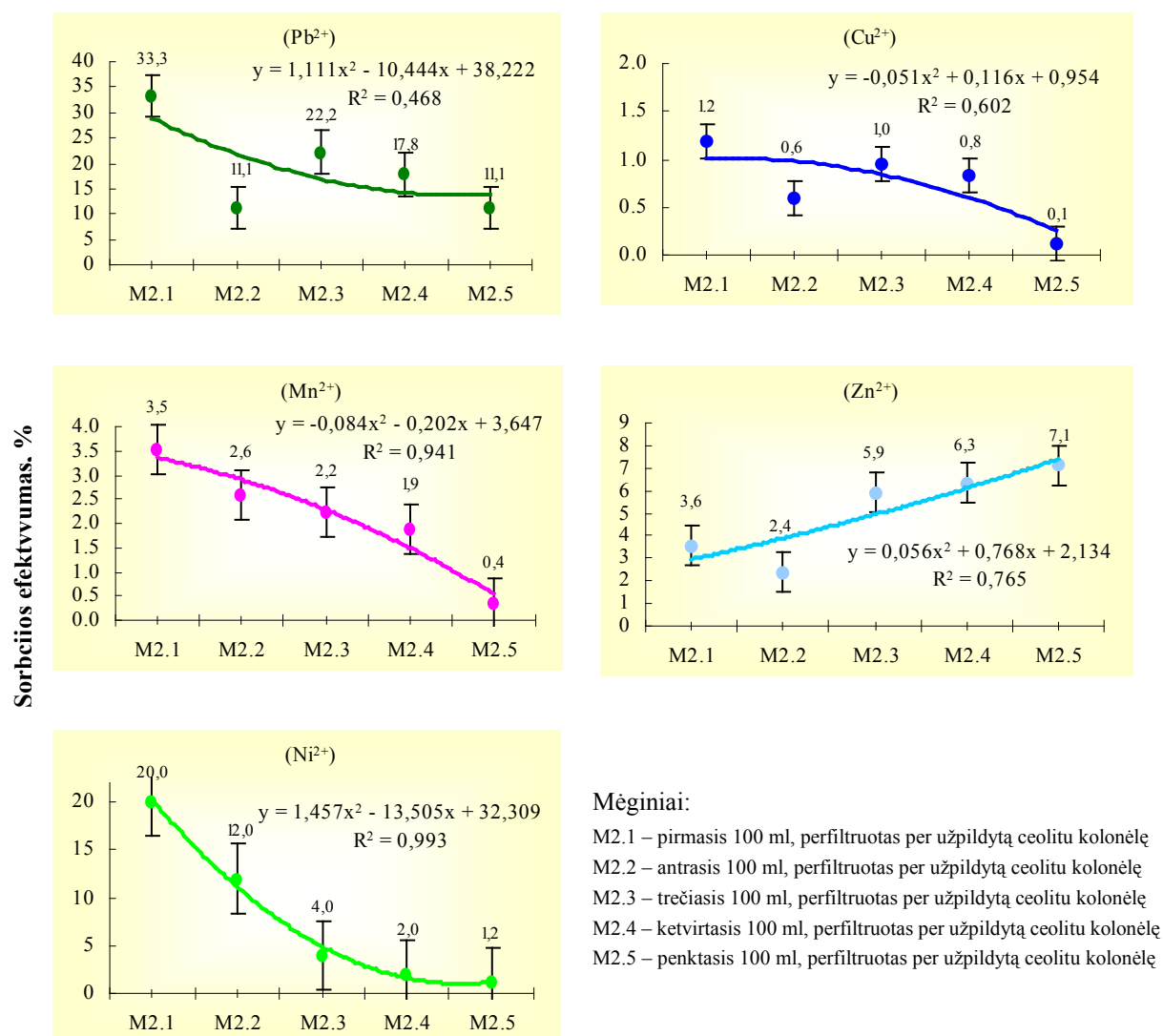
3.19 pav. Sunkiųjų metalų kiekis tirpaluose, perfiltruotuose per užpildytą ceolitu kolonėlę, kai pirminė tirpalo koncentracija yra 1 g/l



3.20 pav. Sunkiųjų metalų kiekis tirpaluose, perfiltruotuose per užpildytą ceolitu kolonėlę, kai pirminė tirpalo koncentracija yra 2 g/l



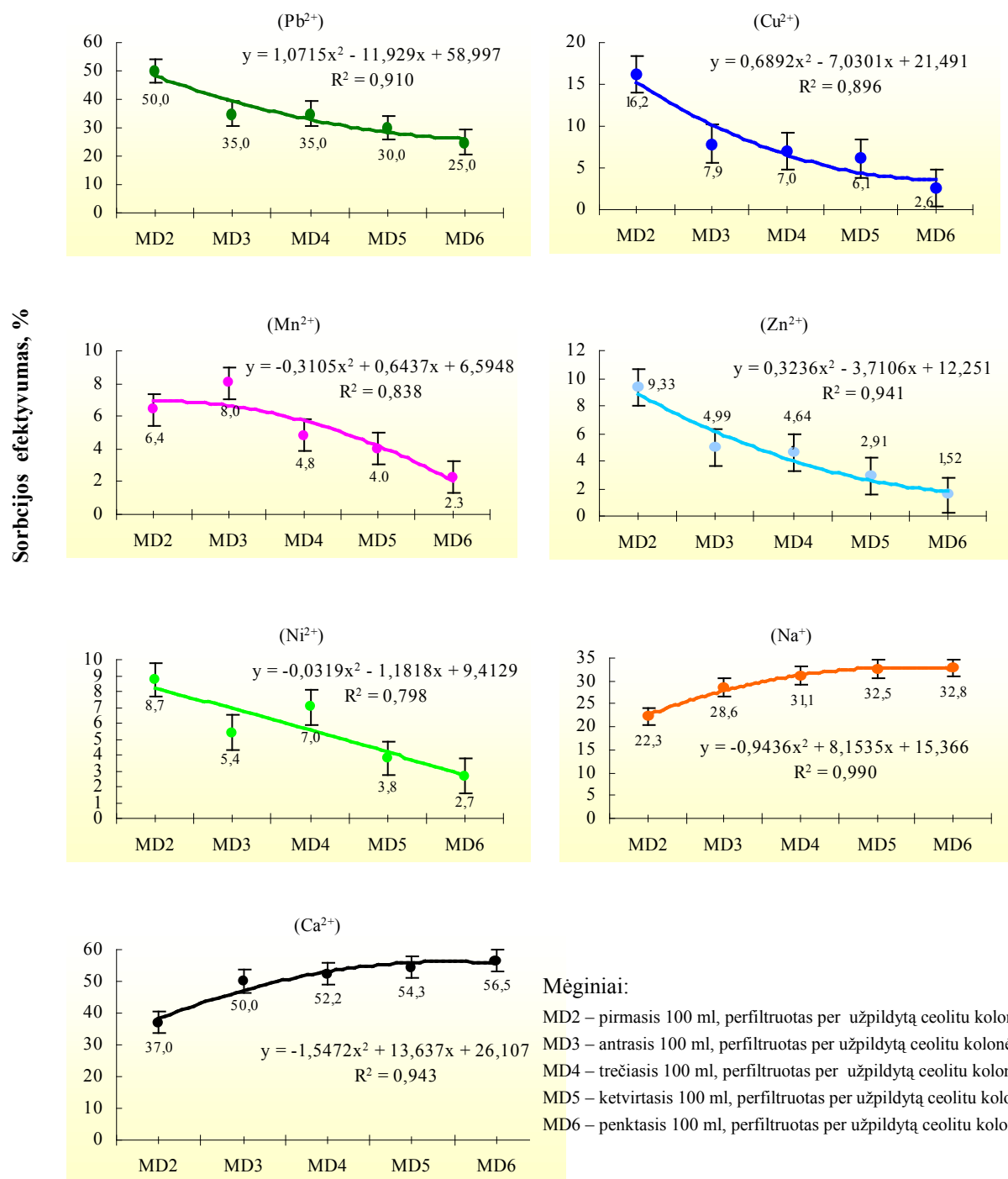
3.21 pav. Sunkiųjų metalų sorbcijos gamtiniu ceolitu efektyvumas (%), kai sunkiųjų metalų pirminė koncentracija eksperimentiniame tirpale 1 g/l



3.22 pav. Sunkiųjų metalų sorbcijos gamtiniu ceolitu efektyvumas (%), kai sunkiųjų metalų pirminė koncentracija eksperimentiniame tirpale 2 g/l

Skaiciuojant vidutinius sorbuoto metalo iš sunkiųjų metalų ir ledą tirpinančių druskų mišinio eksperimentinio tirpalo kiekius, galima tokia metalų sorbcinė eilė: $\text{Ca}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. Tačiau, atsižvelgiant tik į metalų sorbuotus kiekius pirmame 100 ml perfiltruoto tirpalo MD2 mėginyje, sorbcinė metalų eilė Ni, Mn ir Zn šiek tiek skirtųsi: $\text{Ca}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Skaiciuojant procentinius sorbuoto sunkiojo metalo iš sunkiųjų metalų mišinio eksperimentinio tirpalo kiekius, kai pirminė metalo koncentracija tirpale yra 1 g/l, nustatyta tokia sunkiųjų metalų sorbcinė eilė: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \geq \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.



3.23 pav. Metalų sorbcijos gamtiniu ceolitu efektyvumas (%), kai metalų pirminė koncentracija eksperimentiniame tirpale yra 500 mg/l

Kai pirminė metalo koncentracija tirpale yra 2 g/l, sunkieji metalai sorbuojami šiek tiek kitokia tvarka: Pb²⁺ > Zn²⁺ > Cu²⁺ > Mn²⁺ > Ni²⁺.

Sunkiųjų metalų sorbcijos gamtiniu ceolitu iš tirpalų eksperimentinių tyrimų rezultatų apibendrinimas.

Palyginus sunkiųjų metalų sorbcijos gamtiniu ceolitu iš tirpalų bei metalų sorbcijos gamtiniu ceolitu užpildytos kolonėlės eksperimento rezultatus matyti, kad ceolitas geriausiai sorbuoja Pb, po to Cu ir Zn, blogiau Mn bei Ni (3.3 lentelė).

3.3 lentelė. Metalų sorbcinės eilės atlikus sunkiųjų metalų sorbcijos iš tirpalų eksperimentinius tyrimus

Metalų sorbcinė eilė	Eksperimento pavadinimas
$Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$	Sunkiųjų metalų Pb, Zn ir Cu sorbcija gamtiniu ceolitu iš tirpalų. Sunkiųjų metalų sorbcija iš <i>pavienio</i> metalo tirpalų. Eksperimentas atliktas Švedijoje
$Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+}$	Sunkiųjų metalų Pb, Zn, Cu, Ni ir Mn sorbcija gamtiniu ceolitu iš tirpalų. Sunkiųjų metalų sorbcija iš <i>pavienio</i> metalo tirpalų. Eksperimentas atliktas Lietuvoje
$Pb^{2+} > Cu^{2+} \geq Zn^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$	Sunkiųjų metalų Pb, Zn, Cu, Ni ir Mn sorbcija gamtiniu ceolitu iš tirpalų. Sunkiųjų metalų sorbcija iš metalų <i>mišinių</i> tirpalų. Eksperimentas atliktas Lietuvoje
$Ca^{2+} > Pb^{2+} > Na^{+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$	Metalų sorbcija iš tirpalų, naudojant užpildytą gamtiniu ceolitu kolonėlę, kai pirminė metalų koncentracija eksperimentiniame tirpale 500 mg/l. Eksperimentas atliktas Lietuvoje
$Pb^{2+} > Cu^{2+} \geq Zn^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+}$	Metalų sorbcija iš tirpalų, naudojant užpildytą gamtiniu ceolitu kolonėlę, kai pirminė metalų koncentracija eksperimentiniame tirpale 1 g/l. Eksperimentas atliktas Lietuvoje
$Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+}$	Metalų sorbcija iš tirpalų, naudojant užpildytą gamtiniu ceolitu kolonėlę, kai pirminė metalų koncentracija eksperimentiniame tirpale 2 g/l. Eksperimentas atliktas Lietuvoje

Tyrimų rezultatai rodo, kad metalų sorbcinės eilės skiriasi viena nuo kitos pagal Cu ir Zn padėtį sorbcinėse eilėse (3.3 lentelė). Vario ir Zn padėties sorbcinėse eilėse skirtumai galėtų būti susiję su tuo, kad Cu ir Zn, matyt, skirtingai sorbuojami ceolito, priklausomai nuo jų koncentracijos pirminiuose eksperimentiniuose tirpaluose, taip pat įtakos galėtų turėti ir kitų metalų buvimas tuose pačiuose tirpaluose. Vario ir Zn padėtis sorbcinėse eilėse irgi skiriasi, priklausomai nuo to, ar eksperimentas buvo atliekamas su pavienių metalų, ar metalų mišinių tirpalais. Taip pat galime teigti, kad Zn sorbuojamas geriau, kai metalo koncentracija pirminiame eksperimentiniame tirpale yra didesnė. Metalų sorbcijai tokį poveikį taip pat gali turėti ir pirminio eksperimentinio tirpalo pH. Cinkas geriau sorbuojamas, kai tirpalo pH siekė 4. Kaip jau minėta anksčiau, gamtiniu ceolitu užpildytos kolonėlės eksperimento metu tirpalų pH nebuvo keičiamas, o metalų sorbcijos iš tirpalų eksperimento metu pirminių eksperimentinių tirpalų pH buvo pakeltas iki 4.

Sunkiųjų metalų sorbcinių eilių skirtumus galima būtų paaiškinti ir atsižvelgiant į metalų jonų spindulių dydžius. Jau buvo minėta 1 skyriaus 1.4 poskyryje, gamtiniame ceolite – klinoptilolite yra įvairaus dydžio kanalai. Egzistuoja trijų tipų kanalai, kurie tarpusavyje

skiriasi dydžiu. A tipo kanalų dydis kinta nuo 3,0 iki 7,6 nm, B tipo – maždaug nuo 3,3 iki 4,6 nm, C tipo kanalai – 2,6–4,7 nm [95], o gamtinio ceolito porų dydis kinta nuo 3,0 iki 10 nm. Kadangi metalų jonų spinduliai skirtingi [135], todėl vykstant metalų jonų mainų procesui, skirtingi metalai sorbuojami skirtingai. Jau buvo minėta anksčiau, kad sunkieji metalai sorbuojami ne tik jonų mainų, bet molekulinį sietų ir kitų procesų būdu.

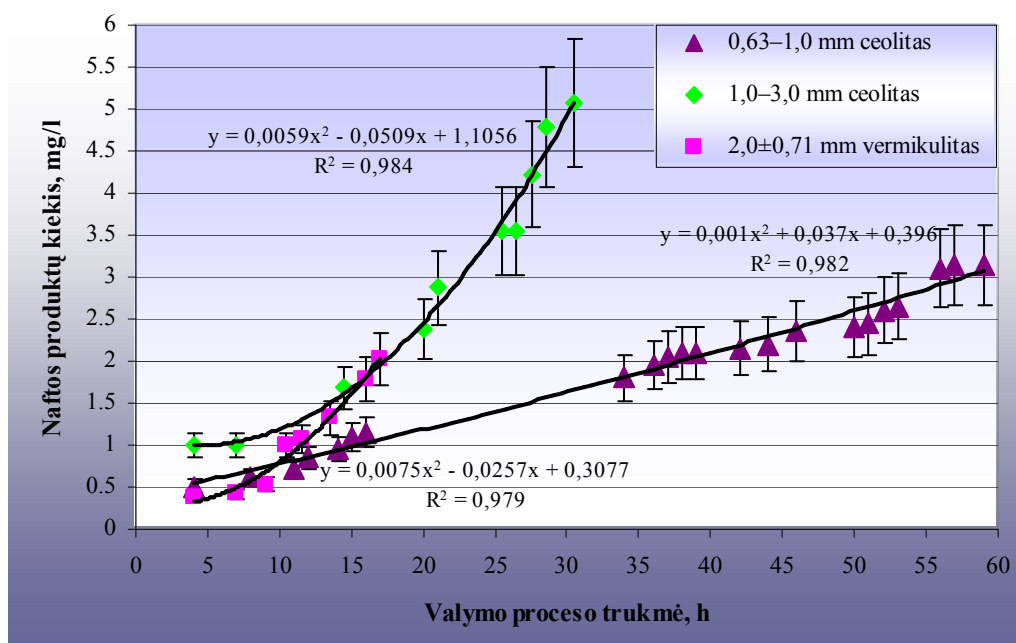
Apibendrinus šiuos teiginius galima konstatuoti, kad sunkiųjų metalų sorbcijos iš vandeninių tirpalų ceolitu sorbcinė eilė yra tokia: $Pb^{2+} > Cu^{2+} \geq Zn^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+}$. Bet kai eksperimentas atliekamas ne tik su sunkiųjų metalų tirpalais, bet ir su ledą tirpinančių druskų tirpalais, metalų sorbcinė eilė tokia: $Ca^{2+} > Pb^{2+} > Na^{+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$.

3.2.3. Naftos produktų sorbcija iš tirpalų

Naftos produktų (NP) sorbcijos iš vandens eksperimentams naudotos dvi gamtinės medžiagos: ceolitas ir vermikulitas. Naftos produktų sorbcijos iš vandens naudojant dviejų frakcijų gamtinį ceolitą bei vermikulitą eksperimentinių tyrimų schema aprašyta 3.13 poskyryje (3.3 pav.), o rezultatai pateikti 3.24 pav.

Atliekant NP sorbcijos 0,63–1,0 mm frakcijos gamtiniu ceolitu eksperimentą, filtracijos procesas truko 59 val. Kadangi pradinis filtravimo greitis buvo 5 m/val., o praėjus 59 val. nuo filtravimo proceso pradžios, greitis sumažėjo iki 3 m/val., todėl eksperimentas sustabdytas dėl filtravimo kokybės bei filtravimo proceso greičio sumažėjimo. Laikui bėgant NP koncentracija filtrate didėjo dėl filtracijos kokybės sumažėjimo. Kuo filtracijos procesas vyko ilgiau, tuo labiau kito NP koncentracija nusodintuve. Pradinė NP koncentracija bake nekito, todėl, kad užterštas naftos produktais vanduo buvo maišomas mechaniškai, neleidžiant susidaryti neištirpusių NP sluoksniui. O bake likę neištirpę NP, patekę į nusodintuvą, sudarė vandens paviršiuje NP sluoksnį, kuris laikui bėgant tirpo, todėl NP koncentracija nusodintuve didėjo.

Vandens valymo nuo naftos produktų tikslas – pasiekti, kad išvalytas vanduo, išleidžiamas į paviršinius vandenis, atitiktų LAND 9-2002 reikalavimus („Grunto ir požeminio vandens užteršimo NP valymo bei taršos apribojimo reikalavimai“) [136]. Taigi, esant pradinei 15 mg/l NP koncentracijai vandenyje, o filtracijos proceso trukmei – 14 val., filtrate liko mažiau kaip 1 mg/l NP, o tai atitinka LAND 9-2002 pateiktus išvalyto vandens normatyvus. Sustabdžius filtravimo procesą, filtrate NP koncentracija siekė 3,15 mg/l.

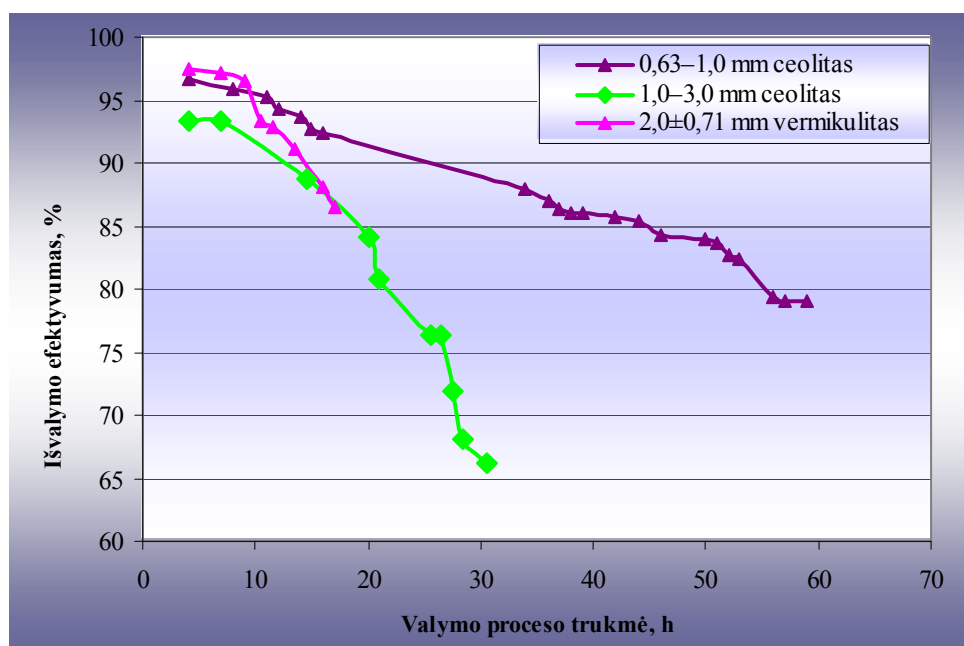


3.24 pav. NP koncentracija filtrate, naudojant 0,63–1,0 mm ir 1,0–3,0 mm ceolito frakcijas, bei 2,0±0,71 mm vermikulitą, kai pradinis NP kiekis talpoje 15 mg/l, pirminis filtravimo greitis $v_0=5\text{m/val.}$

3.24 pav. parodytas polinominis duomenų ryšys 0,63–1,0 mm gamtinio ceolito frakcijos duomenų kreivėje, kai NP kiekio filtrate determinacijos koeficientas $R^2 = 0,982$.

Palyginimui buvo paimta ir stambesnė ceolito frakcija 1,0–3,0 mm (3.24 pav.). Filtracijos proceso, naudojant 1,0–3,0 mm gamtinio ceolito frakciją, trukmė – 30,5 val. Eksperimentas sustabdytas po 30,5 val., filtracijos greičiui sumažėjus iki 3 m/val. Esant pradinei 15 mg/l NP koncentracijai vandenyje, filtracijos proceso trukmei 7 val., filtrate liko 1 mg/l NP, kuris atitinka LAND 9-2002 pateiktus išvalyto vandens normatyvus. Nutraukus NP sorbcijos eksperimentą, filtrate liko NP 5,07 mg/l. 3.34 pav. parodytas polinominis duomenų ryšys, kai determinacijos koeficientas $R^2 = 0,984$ (1,0–3,0 mm gamtinio ceolito frakcijos duomenų kreivėje).

NP sorbcijos, naudojant 2,0±0,71 mm vermikulitą, filtracijos proceso trukmė buvo tik 17 val., nes filtracijos greitis sumažėjo iki 3 m/val., tai yra anksčiau nei abiejų ceolito frakcijų atveju. Kai NP pradinė koncentracija vandenyje siekė 15 mg/l, esant 10,5 val. filtracijos proceso trukmei, NP filtrate liko 1 mg/l (3.25 pav.). Paveiksle parodytas polinominis duomenų ryšys, kai determinacijos koeficientas filtrate $R^2 = 0,979$.

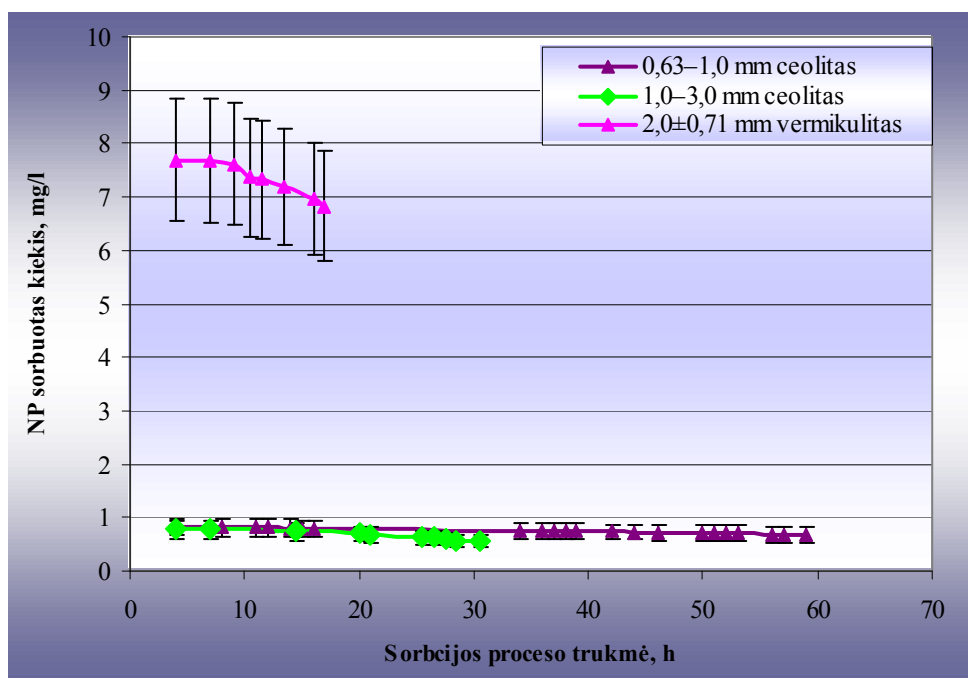


3.25 pav. NP išvalymo efektyvumas (%), naudojant 0,63–1,0 mm ir 1,0–3,0 mm ceolito bei 2,0±0,71 mm vermikulito frakcijas

Atsižvelgiant į eksperimentinių tyrimų duomenis, kai buvo naudojamos 0,63–1,0 mm ir 1–3 mm ceolito bei 2±0,71 mm vermikulito frakcijos, galima teigti, jog naftos produktai iš vandens efektyviau šalinami naudojant vermikulitą arba smulkesnę ceolito frakciją (3.25 pav.). Pirmajame filtrato mėginyje NP išvalymo efektyvumas buvo didžiausias ir siekė 97,5 % – vermikulito, 96,6 % – 0,63–1 mm ceolito ir 93,3 % – 1–3 mm ceolito frakcijoje. Eksperimento metu nustatyta, kad kuo ilgiau vyksta valymo procesas, tuo jo efektyvumas mažėja. NP sorbcijos eksperimento pabaigoje, naudojant 1–3 mm ceolito frakciją, NP išvalymo efektyvumas siekė tik 66 %, naudojant 1–3 mm ceolito frakciją – 79 %, o vermikulito atveju – 86,5 %. Norint, kad NP išvalymo lygis atitiktų LAND 9-2002 reikalavimus, keliamus išleidžiamam išvalytam vandeniui į paviršinius vandenis, reikia, kad NP išvalymo efektyvumas būtų ne mažesnis, nei maždaug 93,3 %.

Atlikus NP išvalymo iš vandens eksperimentą, buvo apskaičiuota, kiek 100 g gamtinio sorbento sorbuoja NP, kai pirminė jų koncentracija tirpale siekia 15 mg/l (3.26 pav.).

Eksperimento metu 100 g vermikulito sorbavo 7,69 mg/l NP, o tai buvo daugiausia lyginant su abejomis gamtinio ceolito frakcijomis.



3.26 pav. NP išvalymo efektyvumas 100 g gamtinio sorbento

Smulkesnės gamtinio ceolito frakcijos 100 g NP sorbcijos proceso metu sorbavo 0,83 mg/l, o stambesni gamtinio ceolito grūdėliai – 0,77 mg/l naftos produktų.

3.3. Išvados

- 1 Sunkiųjų metalų nuosekliosios ištraukos eksperimentas parodė, kad gamtinis ceolitas padidina sunkiųjų metalų liekamosios metalo formos kiekį, tai yra pridėjus 5 % 1,0–3,0 mm frakcijos gamtinio ceolito į smėlį sumažėja mobiliosios metalo formos kiekis.
- 2 Sunkiųjų metalų Pb, Zn ir Cu sorbcijos iš smėlio, kai gamtinio ceolito kiekis mėginiuose buvo 5, 10 ir 20 %, o pirminė sunkiųjų metalų koncentracija 50, 100 ir 500 mg/kg, eksperimento metu nustatyta, kad 10 % gamtinio ceolito geriausiai sorbuoja Pb (99,9 %), po to Zn (84,6 %) ir Cu (45,4 %).
- 3 Sunkiųjų metalų sorbcijos iš dirvožemio eksperimentinis tyrimas parodė, kad sunkiųjų metalų sorbcinė eilė sutampa su sunkiųjų metalų sorbcijos iš vandeninių tirpalų sorbcine eile: $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$.
- 4 Sunkiųjų metalų sorbcijos iš tirpalų gamtiniu ceolitu eksperimento metu nustatyta, kad gamtinis ceolitas sorbavo apie 99 % Pb abiejose ceolito frakcijose (mažesnėje nei 2mm ir 2–10 mm) ir tarp jų nebuvo didelio sorbcinės gebos skirtumo. Vario sorbuota mažiau –

tai sudarė 11,4 % mažesnėje nei 2 mm frakcijoje ir 9,5 % – 2–10 mm frakcijoje. Cinko abiejų ceolito frakcijų sorbuota 63 %.

- 5 Atlikus sunkiųjų metalų iš metalų mišinių tirpalų gamtiniu ceolitu sorbcijos eksperimentą, nustatyta, kad efektyviausiai sorbuojamas Pb (100 %), po to Cu (52 %), Zn (47 %) ir galiausiai Mn (25 %) bei Ni (15 %). Taigi sunkiųjų metalų iš metalų mišinių tirpalų sorbcinė eilė tokia: $Pb^{2+} > Zn^{2+} \geq Cu^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$.
- 6 Atlikus sunkiųjų metalų sorbcijos iš tirpalų, naudojant užpildytą ceolitu kolonėlę, eksperimentą, nustatyta sunkiųjų metalų sorbcinė eilė: $Pb^{2+} > Cu^{2+} \geq Zn^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+}$, kai pirminė sunkiųjų metalų koncentracija tirpale 1 g/l; $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+}$, kai pirminė sunkiųjų metalų koncentracija tirpale 2 g/l. Kai sorbcijos procese dalyvauja ir Na^+ bei Ca^{2+} chloridai, metalų sorbcinė eilė: $Ca^{2+} > Pb^{2+} > Na^+ > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$.
- 7 Laboratorinio eksperimento metu buvo nustatytas dviejų gamtinio ceolito 0,63–1,0 mm ir 1,0–3,0 mm bei $2,0 \pm 0,71$ mm vermikulito frakcijų NP sorbcijos efektyvumas, kuris atitinkamai siekė 96,6, 93,3 ir 97,5 %, kai pirminė NP koncentracija tirpale buvo 15 mg/l.
- 8 Atlikus NP sorbcijos iš vandens laboratorinius eksperimentinius tyrimus, nuspręsta, konstruojant lietaus nuotekų filtrą naftos produktams valyti, kaip užpildą naudoti vermikulitą.

4. SUKURTA ĮRANGA IR JOS NAUDOJIMAS

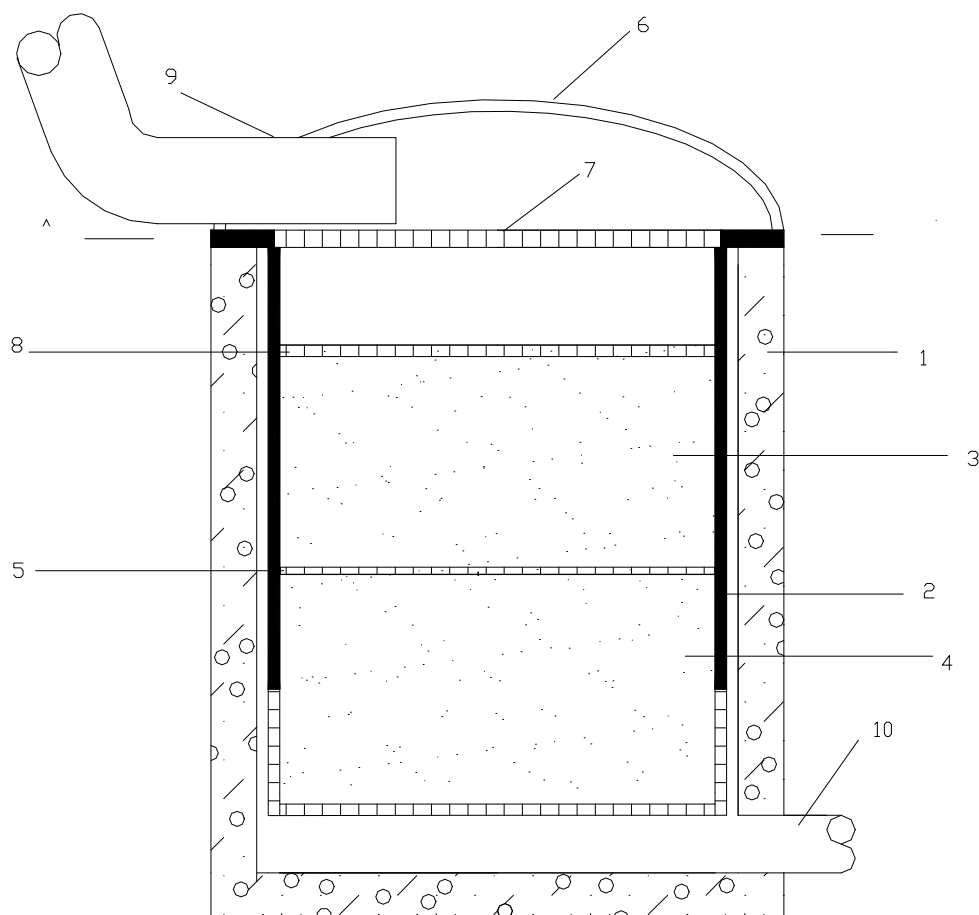
Šiame skyriuje analizuojamas lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus valymo metodas. Detaliai aprašomas sukurtas ir užpatentuotas lietaus nuotekų valymo filtras (patento Nr. LT 5292 B) bei lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus valymas nutekamuosiuose grioviuose [167–170].

Jau minėta 1 skyriaus 1.2 poskyryje, kad į lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus sudėtį įeina įvairūs teršalai: sunkieji metalai (Pb, Zn, Cu, Mn, Ni, Cr, Cd, Sn, Mo ir V), atsirandantys dėvintis automobilių detalėms, dylant padangoms ir kelių dangai, bei esantys alyvos ir kuro prieduose, taip pat naftos produktai [137, 138]. Lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus valymo metodai dažniausiai susieti su dideliu vandens kiekiu teršalų sulaikymo tvenkiniuose, leidžiant teršalams atsiskirti, prieš patenkant jiems į vandentakį. Tai leidžia sumažinti sunkiųjų metalų kiekį, susijusį su kietąja faze [39, 139], tačiau tai mažiau efektyvu valant metalus, esančius nuotekų tirpioje fazėje. Tirpių sunkiųjų metalų formoms pašalinti gali būti naudojamas molingas sluoksnis teršalų sulaikymo tvenkiniuose [140] ir tam tikros rūšies nendrės šlapžemių sistemose [141–143].

Yra keletas problemų, susijusių su lietaus nuotekose esančių sunkiųjų metalų pašalinimu, kai jos patenka į drenažo įrenginius. Pvz., nepakankamai prižiūrint teršalų sulaikymo tvenkinius, užterštos nuosėdos liūčių metu gali vėl patekti į lietaus nuotekas [144]. Taip pat sunkieji metalai gali būti išplauti iš nuosėdų keičiantis aplinkos sąlygoms, pvz., pH [145]. Gamtinės medžiagos, kuriose sorbcijos procesas vyksta jonų mainų būdu, galėtų būti naudojamos kaip papildoma lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus valymo priemonė, pakeičiant bet kurį toksinį sunkiojo metalo joną Na, Ca ir Mg katijonais. Tuomet ši technologija galėtų sumažinti sunkiųjų metalų kiekius lietaus nuo kelio paviršiaus nuotekose, praleidžiant jas per medžiagą, kurios sorbcijos procesas paremtas jonų mainais, vėliau ją regeneruojant tolesniam naudojimui. Tokiam lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus valymo būdui neturėtų įtakos sezoninis didelių ledų tirpinančių cheminių medžiagų kiekis. Gamtiniai ceolitai yra tam ypač tinkama medžiaga, turinti didelę jonų mainų sorbcinę gebą [102, 146].

4.1. Lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus valymo filtras

Jau buvo minėta 1 skyriaus 1.2 poskyryje, tinkamiausias lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus valymo būdas būtų įvairių filtrų įrengimas pakelėse. Todėl buvo nuspręsta suprojektuoti lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus valymo filtrą (4.1 pav.)



4.1 pav. Lietaus nuotekų valymo filtro schema: 1 – gelžbetoninis korpusas, 2 – išimama kasetė perforuotais šonais ir dugnu, 3 – gamtinio ceolito sluoksnis, 4 – gamtinio vermikulito sluoksnis, 5 – metalinis tinklelis (angų skersmuo < 1 mm), 6 – dangtis, 7 – metalinis tinklelis (angų skersmuo 30–50), 8 – metalinis tinklelis (angų skersmuo < 2 mm), 9 – vandens įleidimo vamzdis, 10 – vandens išleidimo vamzdis

Šis lietaus nuotekų valymo būdas gali būti taikomas įvairioms pramonės šakų gamybinio proceso metu susidarantioms nuotekoms bei lietaus nuotekoms, susidarantioms kelio aplinkoje, užterštoms metalų jonais ir organiniais junginiais (naftos produktais), valyti. Siūlomo lietaus nuotekų valymo filtro privalumas – teršalai sorbuojami ir „užrakinami“ gamtinėje mineralinėje terpėje, kuri neteršia aplinkos, ir teršalai iš jos nepasišalina.

Lietaus nuotekos nuo kelio paviršiaus subėga į pakelėse esančius vandens surinkimo šulinius. Vanduo, visų pirma tekėdamas pro groteles su didelėmis akutėmis, išvalomas nuo stambių šiukšlių (lapų, šakų ir t. t.), toliau teka per groteles su mažesnėmis akutėmis, įmontuotas virš filtro šulinio (7). Grotelių angų skersmuo – 30–50 mm. Toliau vanduo filtruojasi per gelžbetoniniame korpuse (1) įmontuotą išimamą kasetę perforuotais šonais (1/4 dalis) ir dugnu (2), užpildytą metalų jonus ir organinius junginius (naftos produktus) sorbuojančia sluoksniuota gamtinių mineralinių sorbentų įkrova (3, 4). Virš viršutinio įkrovos

sluoksnio įmontuotas metalinis tinklelis, kurio angų skersmuo < 2 mm (8). Viršutinį filtro įkrovos sluoksnį sudaro gamtinis ceolitas (3), kuris sorbuoja metalų jonus. Gamtinis ceolitas sorbuoja tokius metalų jonus iš vandeninių tirpalų: Pb, Zn, Cr, Ni, Mn ir kt. Apatinę filtro įkrovos dalį sudaro mineralinis sorbentas (vermikulitas) (4), valantis lietaus nuotekas nuo organinių junginių (naftos produktų). Abu sluoksniai atskirti metaliniu tinkleliu, kurio angų skersmuo < 1 mm (5).

Viršutinis įkrovos sluoksnis susideda iš gamtinio ceolito 1–3 mm skersmens grūdelių. (3). Gamtiniai ceolitai ir jų savybės detalčiai aprašyti 1 skyriaus 1.5 poskyryje. Apatinis įkrovos sluoksnis susideda iš vermikulito (4). Vermikulitas plačiau aprašytas 6 skyriuje. Įkrovai naudojama $2\pm 0,71$ mm vermikulito frakcija. Abu įkrovos sluoksniai yra vienodo storio (tūrio), kuris priklauso nuo lietaus nuotekų sudėties ir metalų jonų bei organinių junginių (naftos produktų) koncentracijos nuotekose.

Įrenginyje montuojami skirtingų angų dydžių metaliniai tinkleliai, skirti įvairiems tikslams. Metalinis tinklelis, kurio angų skersmuo yra 30–50 mm, įmontuotas virš filtro šulinio (7) padeda išvalyti lietaus nuotekas nuo mechaninių priemaišų. Metalinis tinklelis, kurio angų skersmuo mažesnis nei 2 mm, įmontuotas virš viršutinio įkrovos sluoksnio kasetėje (8), siekiant viršutinį įkrovos sluoksnį kasetėje išlaikyti stabilų, nes vanduo, tekėdamas dideliu srautu, gali išplauti įkrovos medžiagą, kurios dalelių dydis yra $2\pm 0,71$ mm. Tarp įkrovos sluoksnių įmontuotas metalinis tarp sluoksninis tinklelis, kurio angų skersmuo < 1 mm (5), kad įkrovos sluoksniai tarpusavyje nesusimaišytų, bei būtų lengviau juos atskirti keičiant kasetės įkrovą naujomis medžiagomis. Lietaus nuotekų valymo filtro kasetė su gamtinių mineralinių adsorbentų įkrova keičiama, priklausomai nuo magistralinio kelio eksploatavimo intensyvumo, bei pakelės zonos užterštumo lygio.

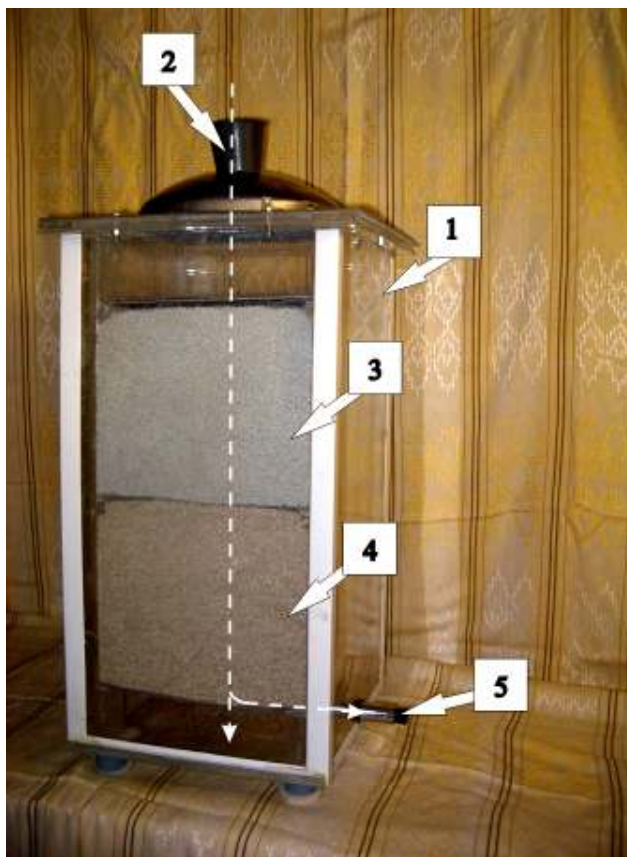
Lietaus nuotekų valymo filtre su gamtinių mineralinių sorbentų įkrova paliekamas tuščias tarpas, kad, esant dideliame vandens sraute ir sulėtėjus teršalų sorbcijai gamtinių mineralinių sorbentų įkrovoje, vanduo kauptųsi tam tikrame rezervuare virš filtro įkrovos kasetės.

4.1.1. Lietaus nuotekų valymo filtro efektyvumo nustatymas

Lietaus nuotekų filtro valymo efektyvumas buvo nustatytas laboratoriniu eksperimentu, naudojant lietaus nuotekų valymo filtro maketą.

Metodika. Lietaus nuotekų valymo filtro maketas skiriasi nuo suprojektuoto įrenginio pagal naudotas medžiagas bei filtro kasetės formą, kuri makete yra stačiakampis. Makete

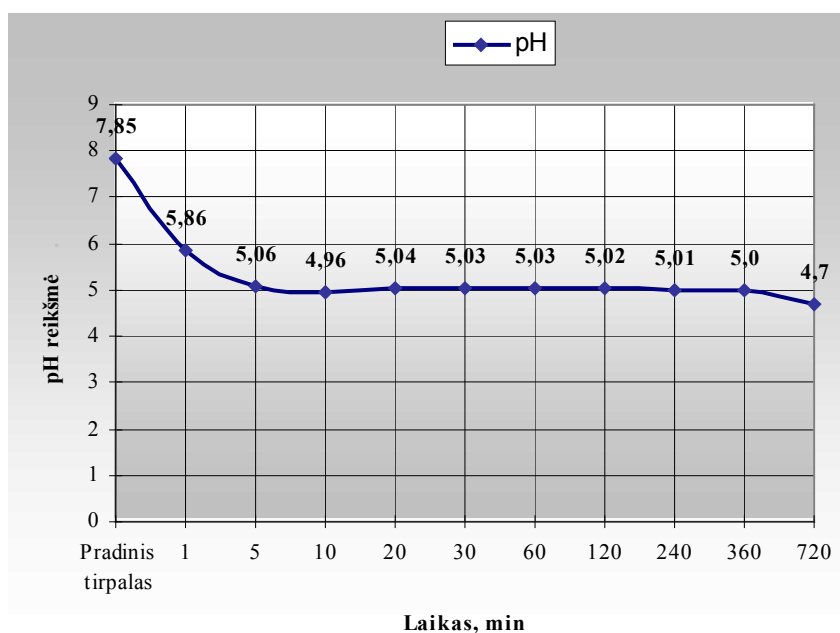
naudotas organinis stiklas, kad būtų aiškiai matyti įkrovos sudėtis. Filtrui sunaudota 25 kg ceolito (klinoptilolito) ir 2 kg vermikulito. (4.2 pav.).



4.2 pav. Lietaus nuotekų valymo filtro maketas bei eksperimento schema:

1 – filtro korpusas; 2 – piltuvėlis; 3 – gamtinis ceolitas; 4 – vermikulitas; 5 – čiarpas mėginiams paimti

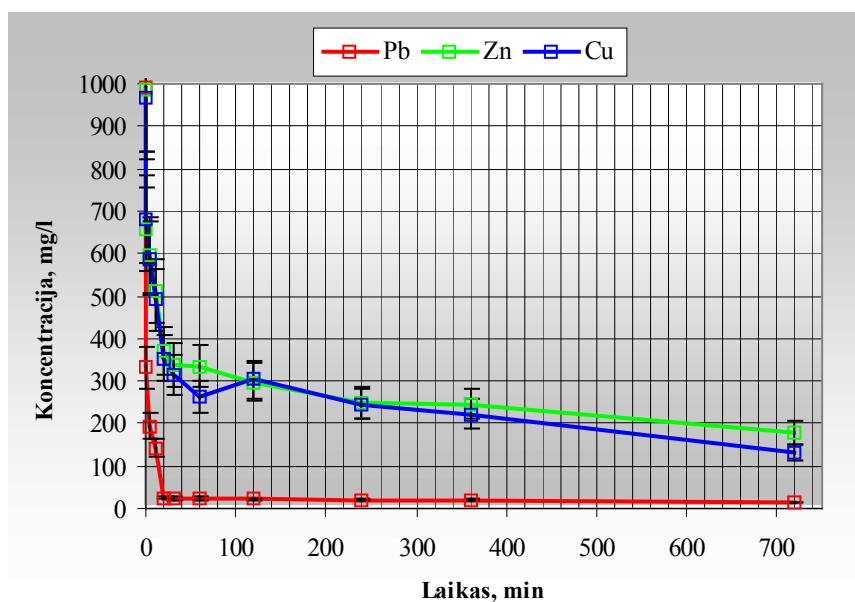
4.2 paveiksle pavaizduota eksperimentinio tyrimo principinė schema. Eksperimentui paruoštas tirpalas, į kurio sudėtį įeina po 1 g/l sunkiųjų metalų Cu, Pb, Zn, Ni ir Mn bei po 200 ml naftos produktų – benzino ir dyzelino. Eksperimentinio tirpalo paruošta 20 l. Šis tirpalas pilamas į filtrą (1) pro piltuvėlį (2), toliau teka per sorbuojančią medžiagą ceolitą (3) ir vermikulitą (4) (4.2 pav.). Pirmasis mėginys analizei paimtas iš čiarpų (5) iš karto po kontakto su sorbuojančia medžiaga, antras – po 5; 10; 20; 30; 60; 120; 240; 360 ir 720 min. Buvo matuojami visų 11 mėginių pH rodikliai (4.3 pav.).



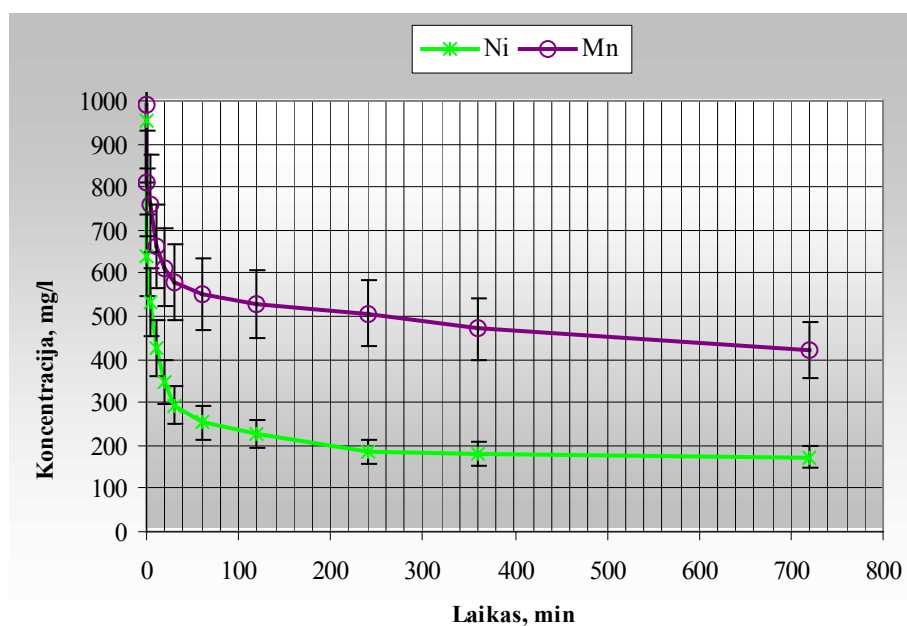
4.3 pav. pH rodikliai, nustatyti mėginiuose, paimtuose atliekant lietaus nuotekų valymo filtro efektyvumo eksperimentą

Literatūroje randama duomenų, teigiančių, kad gamtinis ceolitas padidina tirpalo šarmingumą, tačiau atlikus šį eksperimentą matyti, kad jog ceolitas šiek tiek sumažina pH reikšmes ir tirpalas rūgštėja.

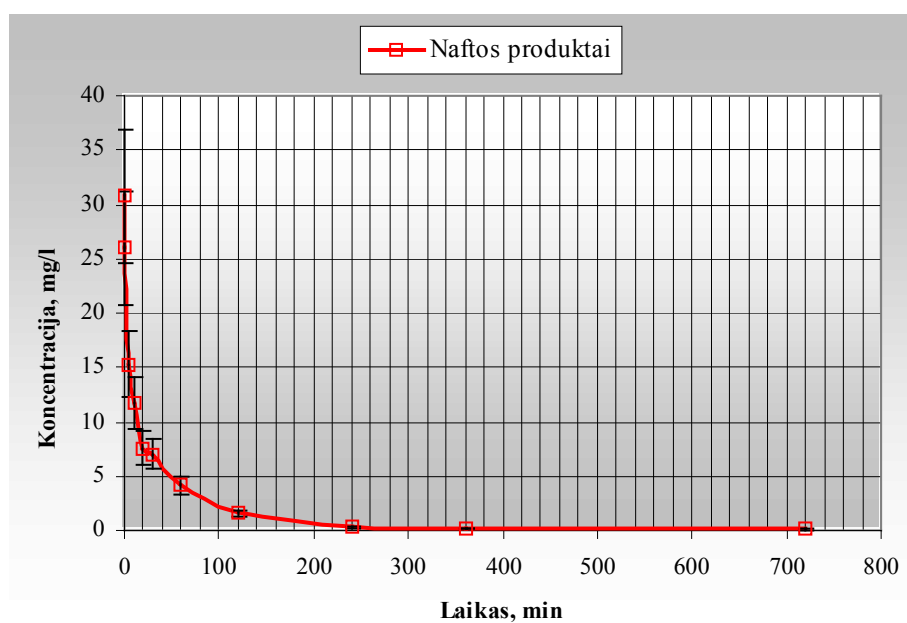
Sunkiųjų metalų ir NP sorbcijos rezultatai pateikti 4.4–4.6 pav.



4.4 pav. Švino, vario ir cinko koncentracija mėginiuose, paimtuose atliekant lietaus nuotekų valymo filtro efektyvumo eksperimentą



4.5 pav. Nikelio ir mangano koncentracija mėginiuose, paimtuose atliekant lietaus nuotekų valymo filtro efektyvumo eksperimentą



4.6 pav. Naftos produktų koncentracija mėginiuose, paimtuose atliekant lietaus nuotekų valymo filtro efektyvumo eksperimentą

Lietaus nuotekų valymo efektyvumas pateiktas 4.1 lentelėje.

4.1 lentelė. Lietaus nuotekų valymo nuo sunkiųjų metalų bei naftos produktų efektyvumas

Laikas, min	Mėginio Nr.	Pb, %	Zn, %	Cu, %	Ni, %	Mn, %	Naftos produktai, %
1	2	66,5	33,2	29,8	32,8	18,6	15,6
5	3	80,4	39,4	39,2	44,1	23,5	50,3
10	4	85,7	48,1	49,3	55,2	33,3	61,7
20	5	97,5	62,4	63,5	63,6	38,3	75,3
30	6	97,6	65,8	67,6	69,3	41,8	77,3
60	7	97,7	66,0	72,8	73,5	44,5	86,4
120	8	97,7	69,9	68,7	76,2	46,8	94,8
240	9	97,9	74,5	74,6	80,4	49,0	99
360	10	98,0	75,1	77,0	80,9	52,6	99,4
720	11	98,6	81,8	86,5	81,8	57,5	99,7

Iš lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad geriausiai lietaus valymo filtras pašalina Pb, Zn, Cu ir Ni, mažiausiai pašalina – Mn. Kuo ilgiau eksperimentinis tirpalas kontaktuoja su filtro įkrova, tuo labiau didėja valymo efektyvumas, tačiau net ir per pirmąją minutę pašalinama nemažai teršalų.

Lietaus nuotekų valymo filtrą su gamtinių mineralinių sorbentų įkrova siūloma montuoti pakelėse. Tuo tikslu turėtų būti įrengtas vandens nutekėjimo latakas, nukreipiantis vandens srautą į šulinį, grotelės, sulaikančios stambias šiukšles, bei šulinys su lietaus nuotekų valymo filtru. Vanduo, tekėdamas per filtre esančią gamtinių mineralinių adsorbentų įkrovą, valomas nuo organinių junginių (naftos produktų) bei metalų jonų.

Kitas variantas būtų, kai lietaus nuotekų filtrą reikėtų montuoti už nuotekų sulaikymo ir valymo tvenkinių, kuriuose vyksta pagrindinis teršalų bei kietųjų dalelių nusodinimas.

Laboratorinis lietaus nuotekų valymo įrenginys, sukurtas užpatentuoto lietaus nuotekų valymo filtro pagrindu, buvo eksponuojamas Lietuvos Respublikos patentų biuro 15 metų proga surengtoje parodoje.

4.2. Lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus valymas nutekamuosiuose grioviuose

Lietaus ir sniego tirpsmo vanduo, nuplaudamas nuo kelio paviršiaus naftos produktus ir kitus teršalus, nuteka į pakelės griovius. Lietuvoje šie grioviai nėra tinkamai apsaugoti nuo užterštų nuotekų patekimo į požeminius vandenis. Pakelės griovių nuotekų surinkimo sistemos yra techniškai bei morališkai pasenusios, todėl nepakankamai išvalytos nuotekos patenka į paviršinius vandenis.

Nerekonstruotose atkarpose kritulių vanduo, priklausomai nuo gamtinių sąlygų, pasišalina paprasčiausiu būdu: pakelės grioviais ir nuleidžiamaisiais grioviais, latakais arba

natūraliu vietovės nuolydžiu [147]. Atliekant kelio platinimo darbus, nuotekų nuleidimo ir surinkimo problema sprendžiama įrengiant drenažines sistemas. Išilginiam drenažui naudojamas plastmasinis gofruotas drenažo vamzdis su kokoso plaušo filtru. Virš vamzdžio klojama geotekstilė, kuri sulaiko dalį teršalų ir saugo drenažo vamzdžius nuo užnešimo smėliu [148].

Todėl siūlome tobulinti lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus valymo sistemą, įdiegiant naujos konstrukcijos lietaus nuotekų surinkimo ir valymo griovius.

Nuotekos nuo vienos krypties kelio pusės dėl nuolydžio surenkamos į pakelės griovį. Kad nuo kelio tekėdamos nuotekos nenuplautų nuo šlaitų grunto, kas 50 m įrengiami nutekėjimo vamzdžiai, kuriais vanduo nukreipiamas tiesiai ant griovio dugno. Taip pat kas 50 m įrengiami apžiūros šuliniai tam, kad būtų galima prižiūrėti ir išvalyti drenažo vamzdžius.

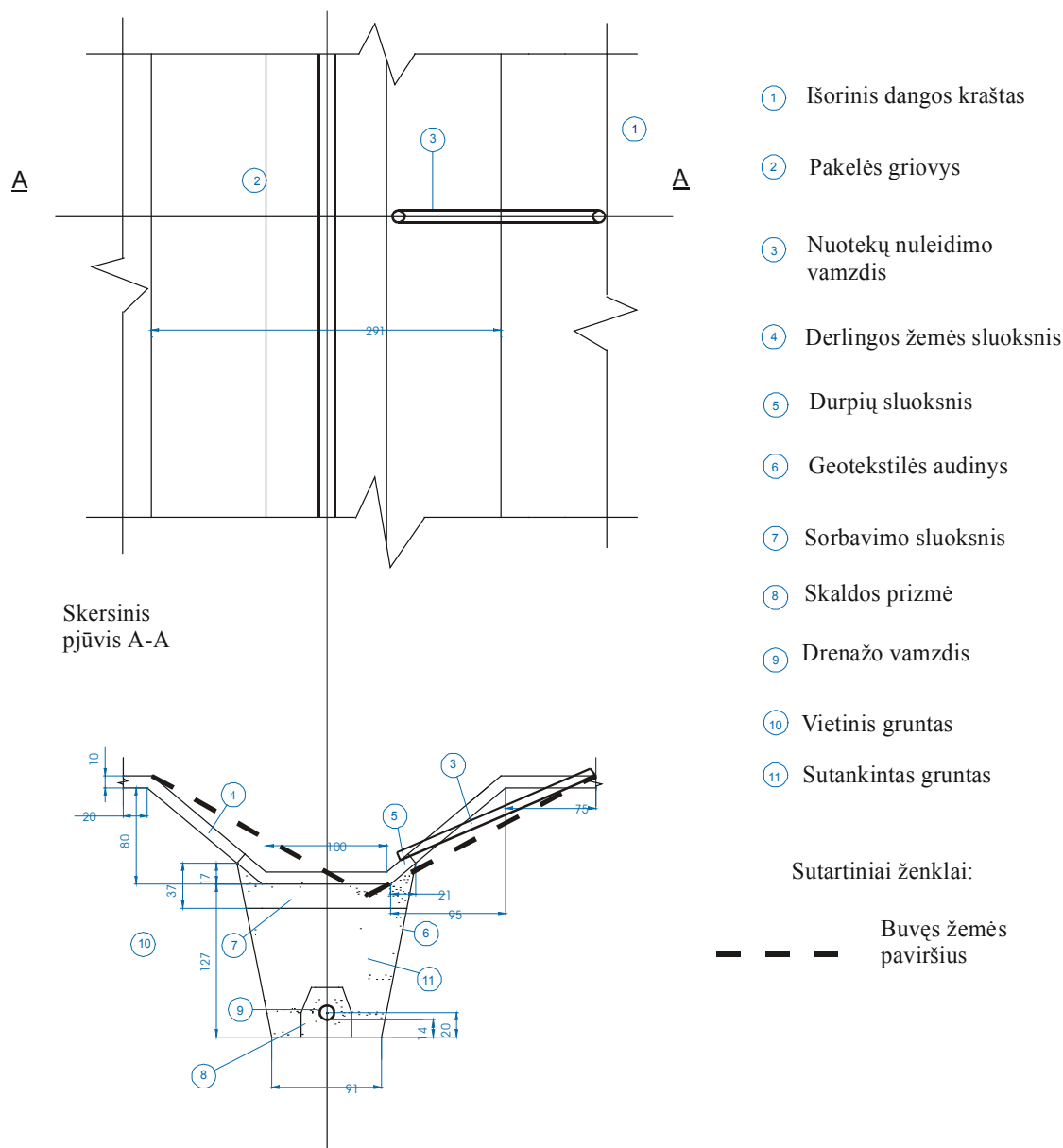
Nuotekos filtruojasi per 0,2 m storio ceolito ir smėlio sluoksnį (10 % ceolito), kuriame sorbuojami teršalai, ir į drenažo vamzdžius patenka jau išvalytos. Drenažo vamzdžiais nuotekos išleidžiamos į paviršinius vandenis arba į melioracines sistemas. Nuotekos, kurios nesusigeria, teka grioviu iki toliau nuo kelio įrengto tvenkinio. Tvenkinys šiuo atveju atlieka valymo įrenginio ir nuotekų rezervuaro funkciją.

Griovys parenkamas infiltracinis-žolinis-trapecinis [149]. Lietuvoje grioviai įrengiami plokščiu dugnu. Įrenginys projektuojamas 7 km ilgio ruože, nes magistralinio kelio rekonstrukcija vykdoma vidutiniškai tokio ilgio atkarpomis. Tačiau galima pasirinkti ir trumpesnę kelio atkarpą, priklausomai nuo reljefo sąlygų, bei iš kokio dydžio kritulių baseino nuotekos surenkamos į valymo įrenginį. Griovio matmenys (dugno plotis – 1,0 m, gylis – 0,8 m, derlingos žemės sluoksnis – 0,1 m) imami iš magistralinio kelio rekonstrukcijos projekto [148]. Taip realizavus siūlymą, tektų daryti mažiau pakeitimų įrenginėjamuose pakelės grioviuose (4.7 pav.).

Infiltracinis-žolinis-trapecinis lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus surinkimo ir valymo griovio įrenginys naudojamas prie užmiesčio kelių [149]. Minimalus įrenginio efektyvumas – apie 60 %. Jis gali veikti savarankiškai be kitų valymo įrenginių. Įrenginio veikimas priklauso nuo grunto ir vandens sąlygų.

Įrenginį reikia išdėstyti įprastiniame pakelės griovyje, atsižvelgiant į kritulių vandens nutekėjimo nuo kelio važiuojamosios dalies sąlygas. Vieta parenkama pagal važiuojamosios dalies ir greta esančios vietos lygius bei vandens nukreipimo į išorinius rezervuarus galimybę [149]. Pasirenkant įrenginio išdėstymo vietą, reikia užtikrinti priėjimą prie įrenginio, kad būtų galima jo priežiūra ir remontas, taip pat mechaninis žolės pjovimas.

Pagrindiniai konstrukciniai įrenginio komponentai yra: trapecijos formos dirbtinis išilginis vietovės išgilinimas, viršutinis grunto sluoksnis, sudarytas iš durpių ir smėlio mišinio tūrių santykiu 1:1, apsodintas žole ir išdėstytas apatinėje griovio dalyje.



4.7 pav. Patobulinto infiltracinio-žolinio-trapecinio lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus surinkimo ir valymo griovio schema [169]

Durpių sluoksnyje susigeria nuo kelio nutekančios kritulių nuotekos. Šis sluoksniš pasižymi nuotekų valymo savybėmis. Infiltruojamo vandens rezervuaras yra ceolito ir smėlio sluoksniš, padengtas požeminių instaliacijų audiniu.

Šiame sluoksnyje įrengtas drenažas, sudarytas iš plastmasinių gofruotų drenažo vamzdžių su kokoso plaušo filtru. Valymo įrenginys turi atlikti vandens nutekėjimo ir

valymo funkcijas. Tokia situacija būna tuo atveju, kai į griovio dugną sutekantis vanduo iki galo nesusigeria. Atsižvelgiant į išplovimo pavojų, išilginis griovio dugno nuolydis turi neviršyti 3 % [149].

Vandens įtekėjimo ir ištekėjimo iš griovio vietas reikia parinkti tokias, kad vandens pratekėjimo griovyje metu vyktų savaiminis vandenyje esančių teršalų nusėdimas ant griovio dugno.

Durpės, paskirstytos griovio dugne, turi būti švarios – durpėse neturi būti žvyro, akmenų ir kitų kietų priemaišų. Ši sąlyga yra esminė siekiant užtikrinti įrenginio infiltracinės savybės.

Pagrindiniai konstrukcijos privalumai:

- efektyvus nešvarumų sulaikymas,
- nedidelis nešvarumų sulaikymo sumažėjimas sniego tirpimo metu, kai gruntas išalęs,
- lengvai atliekamas konstrukcijos pažeidimų remontas bei priežiūros darbai. Tai lemia potencialiai nedideles naudojimo sąnaudas.

Potencialūs konstrukcijos trūkumai:

- apribotas įrenginio naudojimas vietovėse, kuriose žemas gruntinio vandens lygis,
- santykinai sudėtinga konstrukcija,
- papildomas užimamos teritorijos plotas (trikampių griovių atveju).

4.2.1. Valymo įrenginio efektyvaus veikimo laikas

Metinis paviršinio vandens nuotekų kiekis vienoje magistralinio kelio Vilnius–Kaunas 7-ojo km kelio ruožo pusėje yra maždaug 21 000 m³/metus.

Pirmų kelių minučių kritulių vanduo nuteka, nuplaudamas nuo kelio visus teršalus, todėl laikysime, kad iš viso kritulių kiekio kelio teršalais užsiteršia apie 10 % nuotekų, tai yra 2100 m³/metus = 2 100 000 l/metus.

Kadangi duomenų apie sunkiųjų metalų kiekius lietaus nuotekose nėra, todėl jų kiekiai imti kaip didžiausi leistini kiekiai pagal „Nuotekų užterštumo normos“ (LAND 10 - 96) [150].

Kadangi sunkiųjų metalų sorbcinė geba eksperimentiškai nustatyta bei aprašyta 4 skyriuje, todėl pagal šiuos rezultatus apskaičiuota, kiek kg ceolito praras sorbcinę gebą per metus. Tariaime, kad 1 l lietaus nuotekų yra 0,1 mg/l Pb, taigi 7 km ruožo nuotekose vidutiniškai per metus susikaupia 210 000 mg Pb. Žinome, kad 1 g ceolito sorbuoja 289 mg Pb, taigi metiniam Pb kiekiui sorbuoti reikės 726 g ceolito. Tokiu pačiu būdu apskaičiuotas ir

kitiems sunkiesiems metalams sorbuoti reikalingas gamtinio ceolito kiekis (kg) per metus: Pb – 0,42, Ni – 5,4, Cu – 2,1, Zn – 5,7, Mn – 38,2 kg/metus. Į skaičiavimus įtraukti tik 5 sunkieji metalai, todėl neatsižvelgta nei į naftos produktų kiekį lietaus nuotekose, nei į kitus organinius junginius ar teršalus. Taigi realus lietaus nuotekų surinkimo bei valymo infiltracinio-žolinio-trapecinio griovio eksploatacijos laikas sutrumpėtų. Infiltracinio-žolinio-trapecinio lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus surinkimo ir valymo griovio valymo minimalus efektyvumas, kaip jau minėta, be ceolito sluoksnio siekia apie 60 %, o patobulinto įrenginio valymo efektyvumas turėtų padidėti mažiausiai 10 %. Šis dydis atitinka ceolito procentinį kiekį įrenginyje. Taigi suprojektuoto infiltracinio-žolinio-trapecinio lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus surinkimo ir valymo griovio valymo efektyvumas siektų apie 70 %.

Atlikus 3 skyriuje aprašytus sunkiųjų metalų sorbcijos iš dirvožemio, eksperimentinius tyrimus, jų rezultatus galima taip pat naudoti skaičiuojant infiltracinio-žolinio-trapecinio lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus surinkimo ir valymo griovio valymo efektyvumą. Kai Pb, Cu ir Zn koncentracija dirvožemyje siekia net 500 mg/kg, 10 % gamtinio ceolito sorbcijos efektyvumas atitinkamai siekia 99,9, 84,6 ir 45,4 % sunkiųjų metalų. Kadangi suprojektuotame įrenginyje 20 cm 10 % ceolito ir 90 % smėlio mišinio sluoksnis yra griovio viršutinėje dalyje, todėl sunkiųjų metalų sorbcija iš dirvožemio vyks nuolat, nepriklausomai, ar tuo metu griovyje yra lietaus nuotekų. Tačiau sorbcijai vykti dirvožemis turi būti drėgnas, nes sausame dirvožemyje migracijos procesai nevyksta.

4.3. Išvados

1. Sukurtą lietaus nuotekų valymo filtrą su gamtinių mineralinių sorbentų įkrova pasiūlyta montuoti pakelėse, įrengiant vandens nutekėjimo lataką, nukreipiantį vandens srautą į šulinį, groteles, sulaikančias stambias šiukšles, bei šulinį su lietaus nuotekų valymo filtru. Vanduo, tekėdamas per filtre esančią gamtinių mineralinių sorbentų įkrovą, išsivalytų nuo organinių junginių (naftos produktų) bei metalų jonų. Kitas variantas būtų lietaus nuotekų filtrą montuoti už sulaikomųjų nuotekų tvenkinių, kuriuose vyksta pagrindinis teršalų bei kietųjų dalelių nusodinimas.
2. Pasiūlyta tobulinti lietaus nuotekų nuo kelio paviršiaus valymo sistemą, įdiegiant naujos konstrukcijos lietaus nuotekų surinkimo ir valymo infiltracinius-žolinius-trapecinius griovius su ceolito sluoksniu, kuris leistų padidinti valymo efektyvumą 10 %.

5. DARBO REZULTATŲ APIBENDRINIMAS IR REKOMENDACIJOS

1. Kelio aplinkos dirvožemio užterštumo tyrimai, atlikti 2002 m. Lietuvos teritorijoje intensyvaus ir mažo intensyvumo keliuose bei 2005 m. magistraliniame kelyje Vilnius–Kaunas, parodė, kad didžiausi sunkiųjų metalų Pb, Cu, Cr, Zn, Ni, Mn kiekiai *kaupiasi* skiriamosioje kelio juostoje bei artimiausioje kelio zonoje iki 10–15 m atstumu nuo kelio briaunos.
2. Visuose magistralinio kelio Vilnius–Kaunas aplinkos dirvožemio mėginių paėmimo 2005 m. skersiniuose profiliuose sunkiųjų metalų kiekiai *neviršijo* DLK, išskyrus II (41,8 km) ir III profilio (42,1 km) dirvožemio mėginius. II-ajame skersiniame profilyje skiriamosioje juostos dirvožemyje Pb kiekis viršija DLK 1,04 karto. III-ajame skersiniame profilyje skiriamosios juostos dirvožemyje Pb kiekis *viršija* DLK 1,4 karto, o 5 m atstumu nuo kelio ŠR profilio pusėje – 1,5 karto.
3. Dirvožemio mėginių, paimtų magistralinio kelio Vilnius–Kaunas III skersiniame profilyje (42,1 km), kur kelias eina iškasa, neleidžiančia teršalams išsisklaidyti, tyrimais nustatyta, kad dirvožemio užterštumas sunkiaisiais metalais, vertinant pagal suminio užterštumo rodiklį Z_{d6} vidurkius, *padidėjo* apie 2,3 karto – nuo 2,0 iki 4,8 karto per pastaruosius 14 metų. Vertinant dirvožemio užterštumo padidėjimą tik zonoje iki 10 m atstumu nuo kelio briaunos, suminio užterštumo rodiklio Z_{d6} vidurkis *padidėjo* daugiau nei 3 kartus per pastaruosius 14 metų.
4. Nustatyta, kad sunkiųjų metalų Cu, Pb ir Zn sorbcijos ceolitu iš smėlio dirvožemio seka yra $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$. Esant sunkiųjų metalų pirminei koncentracijai 500 mg/kg, o gamtinio ceolito kiekiui mėginiuose 10 %, Pb *sorbavo* 82 %, Zn – 47 %, o Cu – 30 %.
5. Sunkiųjų metalų sorbcijos gamtiniu ceolitu iš tirpalų eksperimentas parodė, kad Pb sorbuojamas *geriausiai*. Gamtinis ceolitas, nepriklausomai nuo frakcijos dydžio (< 2 mm ar 2–10 mm), sorbavo apie 99 % Pb. Abi ceolito frakcijos sorbavo apie 63 % Zn. Vario sorbuota mažiau ir tai sudarė 11,4 % mažesnėje nei 2 mm frakcijoje ir 9,5 % – 2–10 mm frakcijoje. Atlikus sunkiųjų metalų ir Na bei Ca chloridų sorbcijos iš tirpalų, naudojant kolonėlę pripildytą ceolitu, eksperimentą, nustatyta tokia sorbcinė eilė: $Ca^{2+} > Pb^{2+} > Na^{+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$.
6. Naftos produktų sorbcijos iš vandens laboratorinio eksperimento metu buvo nustatytas dviejų gamtinio ceolito 0,63–1,0 mm ir 1,0–3,0 mm bei $2,0 \pm 0,71$ mm vermikulito frakcijų NP sorbcijos *efektyvumas*, kuris atitinkamai siekė 96,6, 93,3 ir 97,5 %, kai pirminė NP koncentracija tirpale buvo 15 mg/l.

7. Kadangi transporto tarša sunkiaisiais metalais bei naftos produktais turi įtakos kelio aplinkos dirvožemiui bei vandens telkiniams, todėl reikia taikyti organizacines bei technines priemones.

Rekomendacijos

1. *Rekomenduojama*, remiantis dirvožemio mėginių kelio aplinkoje tyrimų rezultatais, žemės ūkio veiklai naudoti plotus, esančius kelio aplinkoje ne arčiau kaip 15 m atstumu nuo kelio briaunos, siekiant apsaugoti žmonių sveikatą. Atliktų tyrimų rezultatus pateikti Lietuvos Respublikos žemės ūkio, aplinkos bei susisiekimo ministerijoms, kad praktikoje būtų siekiama kelio apsaugos zonoje 15 m atstumu nuo įvairių kategorijų kelių briaunos į abi puses, nepriklausomai nuo eismo intensyvumo, riboti žemės ūkio veiklą.
2. *Rekomenduojama* kelius tiesti įvairiose teršalų aerodinaminėse gaudyklėse (pvz., kelio iškasose su stačiais šlaitais), kadangi jos neleidžia teršalams išsisklaidyti. Dirvožemio mėginių, paimtų 1991 ir 2005 m., tyrimų rezultatai patvirtina, kad kelio, einančio iškasa, aplinkoje teršalai neišsisklaido, o nusėda šlaituose. Visose jau esančiose intensyvaus eismo kelių teršalų aerodinaminėse gaudyklėse turi būti įrengtos lietaus nuotekų surinkimo ir valymo sistemos bei lietaus nuotekų valymo filtrai.
3. *Rekomenduojama*, kelio aplinkos dirvožemio bei paviršinių vandens telkinių taršai mažinti, naudoti sukurtą ir užpatentuotą (patento Nr. LT 5292 B) lietaus nuotekų valymo filtrą su gamtinių mineralinių sorbentų įkrova, kurį galima montuoti kelio aplinkoje. Lietaus valymo filtras montuojamas tose kelio vietose, kuriose yra įrengti latakai, nukreipiantys lietaus nuotekas į vandens surinkimo sistemas. Išvalytos lietaus nuotekos pašalinamos lietaus nuotekų surinkimo ir drenažo sistemomis. Lietaus nuotekų filtras taip pat gali būti montuojamas už sulaikomųjų nuotekų tvenkinių, kuriuose vyksta pagrindinis teršalų bei kietųjų dalelių nusodinimas.
4. *Rekomenduojama* naudoti patobulintą lietaus nuotekų nuo kelių paviršių valymo sistemą, įdiegiant naujos konstrukcijos lietaus nuotekų surinkimo ir valymo infiltracinius-žolinius-trapecinius griovius su gamtinio ceolito sluoksniu.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

Kitų autorių:

1. Zechmeister, H. G.; Hohenwallner, D.; Riss, A.; Hanus-Illnar, A. Estimation of element deposition derived from road traffic sources by using moss. *Environmental Pollution*, Vol 38, 2005, p 238–249.
2. Jaradat, Q. M.; Momani, K. A. Contamination of roadside soil, plants, and air with heavy metals in Jordan, a comparative study, *Turkish Journal of Chemistry*, Vol 23 1999, p 209–220.
3. Onianwa, P. C. Roadside topsoil concentrations of lead and other heavy metals in Ibadan, Nigeria, *Soil and Sediment Contamination*, Vol 10, 2001, p 577–591.
4. Banerjee, A. D. K. Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India, *Environmental Pollution*, Vol 123, 2003, p 95–105.
5. Leea, P-K.; Tourayb, J-C.; Baillifb, P.; Ildefonseb, J-P. Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. *The Science of The Total Environment*, Vol 201, Issue 1, 1997, p 1–15.
6. Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, Vol 51, 1979, p 844–851.
7. Becht, M.; Strahuber, R. Untersuchungen zu Seitenstreifenaltlasten an Beispielen aus dem Stadtgebiet Munchens. *Wasser + Boden*, 1998, p 19–23.
8. Schäfer, J. and Puchelt, H. Platinum-Group-Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils, *Journal of Geochemical Exploration*, Vol 64, Issue 1–3, 1998, p 307–314.
9. Zupancic, N. Lead contamination in the roadside soils of Slovenia. *Environmental Geochemistry and Health*, Vol 21, No 1, 1999, p 37–50.
10. Lytlea, C. M.; Smitha, B. N.; McKinnona, C. Z. Manganese accumulation along Utah roadways: a possible indication of motor vehicle exhaust pollution. *The Science of The Total Environment*, Vol 162, Issues 2–3, 1995, p 105–109.
11. Morton, O.; Puchelt, H.; Hernández, E.; Lounejeva, E. Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City, *Journal of Geochemical Exploration*, Vol 72, Issue 3, 2001, p 223–227
12. Olajire, A. A.; Ayodele, E. T. Contamination of roadside soil and grass with heavy metals. *Environment International*, Vol 23, Issue 1, 1997, p 91–101.

13. Fatokia, O. S. Trace zinc and copper concentration in roadside surface soils and vegetation—measurement of local atmospheric pollution in Alice, South Africa *Environment International*, Vol 22, Issue 6, 1996, p 759–762.
14. Chutkea, N. L.; Ambulkara, M. N.; Garga, A. N. An environmental pollution study from multielemental analysis of pedestrian dust in Nagpur city, Central India. *The Science of The Total Environment*, Vol 164, Issue 3, 1995, p 185–194.
15. Othman, I.; Al-Oudat, M.; Al-Masri, M. S. Lead levels in roadside soils and vegetation of Damascus city. *The Science of the Total Environment*, Vol 207, Issue 1, 1997, p 43–48.
16. Li, X.; Poon, Ch.; Liu, P.S. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong, *Applied Geochemistry*, Vol 16, Issue 11–12, 2001, p 1361–1368.
17. Baltakis, V. Automobilių keliai ir gamtinė aplinka. *Geologijos akiračiai*, Nr 2, 1993, p. 10–14.
18. Baltakis, V.; Radzevičius, A. Transporto įmonių teritorijų grunto užterštumo ekologinis-geocheminis įvertinimas. *Geologijos mokslo pasiekimai – gamtosaugai*. Vilnius, 1995, p. 14–18.
19. Kudaba, Č.; Skrinskas, S.; Milius, J. Lietuvos vietiniai keliai. *Mokslas ir gyvenimas* 11, 1992, p. 4–5.
20. Skrinskas, S. Kelias kaip jungtis tarp kultūros ir civilizacijos. *Mokslas ir gyvenimas* 2, 1993, p. 5–6.
21. Skrinskas, S. 1952–1982 m. Lietuvos vietinių kelių analizė. Vilniaus technikos universiteto mokslo darbai, Keliai 1, 1994, p. 73–79.
22. Dvareckas, V.; Skrinskas, S. Vidurio Lietuvos geomorfologinių sąlygų įtaka žvyrkeliams. 1997, T 31, p. 252–263.
23. Radzevičius, A.; Budavičius, R.; Kadūnas, V.; Katinas, V.; Tverkutė, Z.; Zinkutė, R. Panevėžio miesto geocheminis atlasas M 1:25 000 atlasas. Vilnius–Panevėžys. 1997. 18 p.
24. Pauliukevičius, G.; Masiliūnas, L. Landšaftų geocheminiai tyrimai Geografijos institute. *Geografijos metraštis*, T 31, 1998, p. 269–283.
25. Mažvila J., Adomaitis T. Intensyvaus karsto zonos dirvožemių agrocheminės savybės, jų užterštumas sunkiaisiais metalais ir pesticidais // Dirvotyros ir agrochemijos pasiekimai ir uždaviniai žemės reformos bei perėjimo į rinkos ekonomiką metu: mokslinės konferencijos, skirtos Lietuvos dirvožemininkų draugijos 40-mečiui, pranešimai. – Kaunas, 1997, p. 173–179.

26. Adomaitis, T.; Antanaitis, A. ir kt. Sunkieji metalai Lietuvos dirvožemiuose ir augaluose. Kaunas, 2001, p. 203–232.
27. Vaičys, M.; Armolaitis, A.; Raguotis, A. Pakelių dirvožemio užterštumas sunkiaisiais metalais. Agronomijos mokslo aktualijos: straipsnių rinkinys. Kaunas-Akademija, 1995, p. 139–143.
28. Vaičys, M.; Armolaitis, K.; Eitmanavičius, L.; ir kiti. Miškų dirvožemių užterštumas sunkiaisiais metalais. Regiono vystymosi ekologinis tvarumas istoriniame kontekste: Lietuvos pavyzdžiu. Vilnius, 1996, p. 48–50.
29. Rimšelis, J.; Greimas, G.; Ignatas, V. Intensyvaus tręšimo, kalkinimo ir transporto taršos įtaka sunkiųjų metalų kiekiui ir judrumui Pietryčių Lietuvos velėniniame jauriniame priesmėlio dirvožemyje. *Žemės ūkio mokslai*, Nr 4, 1997, p. 3–8.
30. Young, G. K.; Stein, S.; Cole, P.; Kammer, T.; Graziano, F.; Bank, F. Evaluation and Management of Highway Runoff Water Quality. Federal Highway Administration, Final Report FHWA-PD-96-032, 1996. 480 p.
31. Hanes, R. E.; Zelazny, L. W.; Blaster, R. E. *Effects of Deicing Salts on Water Quality and Biota*. National Cooperative Highway Research Program No. 91, Highway Research Board, Washington, D.C. 1970. 83 p.
32. Granato, G. E.; Church, P. E.; Stone, V. J. Mobilization of Major and Trace Constituents of Highway Runoff in Groundwater Potentially Caused by Deicing Chemical Migration. Highway Research Record No. 1483, Highway Research Board, Washington, D.C. 1995, p. 92–104.
33. Stormwater Best Management Practices in an Ultra-Urban Setting: Selection and Monitoring. Federal Highway Administration,
<http://www.fhwa.dot.gov/environment/ultraurb/index.htm>. 2005 03 09.
34. If highway is a serious problem? U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration, Research, Development, and Technology. Turner-Fairbank Highway Research Center, 1999. <http://www.tfhrc.gov/hnr20/runoff/runoff.htm>. 8 p. 2006 04 06.
35. http://www.dot.ca.gov/hq/env/stormwater/special/newsetup/_pdfs/monitoring/CTSW-RT-03-059.pdf. 172 p. 2005 09 06.
36. Walker, W. H.; Wood, F. O. *Road Salt Use and The Environment*. Highway Research Record No. 425, Highway Research Board, Washington, D.C. 1973, p 67–75.

37. Guidance Specifying Management Measures For Sources of Nonpoint Pollution in Coastal Waters. United States Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, D.C. 1993. <http://www.epa.gov/owow/nps/MMGI/>. 2005 11 02.
38. Yousef, Y. A.; Harper, H. H.; Wiseman, L. P.; Bateman, J. M. Consequential Species of Heavy Metals in Highway Runoff. Transportation Research Record No.1017, Transportation Research Board, Washington, D.C., 1985, p 56–62.
39. Yousef, Y. A.; Hvitved-Jacobsen, T.; Harper, H. H.; Lin, L. Y. Heavy metal accumulation and transport through detention ponds receiving highway runoff. *Sci Total Environ*, Vol 93, 1990, p 433–440.
40. Bank, F.G.; Young, G.K.; Kerri, K.D.; Stein, S.. National evaluation of water quality issues for highway planning. United States Department of Transportation - Federal Highway Administration. 1995 <http://www.fhwa.dot.gov/environment/wqnatevl.htm>. 6 p. 2006 04 06.
41. Chiu, S.Y.; Nebgen, J.W.; Aleti, A.; McElroy, A.D. Methods for identifying and evaluating the nature and extent of nonpoint sources of pollutants. U.S. Environmental Protection Agency EPA-430/9-73-014, 1973. 261 p.
42. Sylvester, R.O.; DeWalle, F.B. Character and significance of highway runoff waters, A preliminary appraisal: University of Washington, Washington State Highway Department, Research Program Report 7.1, 1972. 106 p.
43. Gupta, M. K. Constituents of highway runoff Volume VI, Executive summary: Federal Highway Administration Final Report FHWA/RD-81/047, 1981. 12 p.
44. Kobriger, N. K.; Geinopolos, A. Sources and migration of highway runoff pollutants, Volume III: Federal Highway Administration FHWA-RD-84-059, 1984. 358 p.
45. Dupuis, T. V.; Kreutzberger, W.; Kaster, J.; Harris, T. Effects of highway runoff on receiving waters, Volume V: Resource document for environmental assessments: Federal Highway Administration Final Report FHWA/RD-84/066, 1985. 228 p.
46. Kramme, A. D., Highway maintenance impacts to water quality–executive summary – Volume I: Federal Highway Administration Final Report FHWA-RD-85-057, 1985. 9 p.
47. Dorman, M. E.; Hartigan, J.; Johnson, F.; Maestri, B. Retention, detention, and overland flow for pollutant removal from highway stormwater runoff: Interim guidelines for management measures: Federal Highway Administration Final Report FHWA-RD-87/056, 1988. 200 p.

48. Driscoll, E. D.; Shelley, P. E.; Strecker, E. W. Pollutant loadings and impacts from highway stormwater runoff, Volume IV: Research report data appendix: Federal Highway Administration Final Report FHWA-RD-88-009, 1990. 143 p.
49. POLMIT project, Pollution of Groundwater and soil by Road and Traffic sources: dispersal mechanisms, pathways and mitigation measures. <http://www.cordis.lu/transport/src/polmit.htm>. 4 p. 2004 03 06.
50. Ma, Q. Y.; Traina, S. J.; Logan, T. J. In situ lead immobilization by apatite. *Environ. Sci. Technol.* Vol 27, 1993, p 1803–1810.
51. Andersson, A.; Siman, G. Levels of cadmium and some other trace elements in soils and crops as influenced by lime and fertiliser level. *Acta Agric. Scand.* Vol 41, 1991, p 3–11.
52. Hoods, P. S.; Alloway, B. J. The effect of liming on heavy metal concentrations in wheat, carrots and spinach grown on previously sludge-applied soils. *J. Agric. Sci.* Vol 127, 1996, p 289–294.
53. Garrido, F.; Illera, V.; García-González, M. T. Effect of the addition of gypsum- and lime-rich industrial by-products on Cd, Cu and Pb availability and leachability in metal-spiked acid soils. *Applied Geochemistry*, Vol 20, Issue 2, 2005, p 397–408.
54. Singh, B. R.; Narwal, R. P.; Jeng, A. S.; Almfis, T. A. Crop uptake and extractability of cadmium in soils naturally high in metals at different pH levels. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* Vol 26, 1995, p 2123–2142.
55. Mench, M.; Vangronsveld, J. D. V.; Clijsters, H. Evaluation of metal mobility, plant availability and immobilisation by chemical agents in a limed silty soil. *Environ. Pollut.* Vol 86, 1994, p 279–286.
56. Ainsworth, C. C.; Pilon, J. L.; Gassman, P. L.; Sluys, W. G. V. D. Cobalt, cadmium and lead sorption to hydrous oxide residence time effect. *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol 58, 1994, p 1615–1623.
57. Boisson, J.; Mench, M.; Sappin-Didier, V.; Solda, P.; Vangronsveld, J. Short-term in situ immobilization of Cd and Ni by beringite and steel shots application to long-term sludged plots. *Agronomie*, Vol 18, 1998, p 347–359.
58. Chlopecka, A.; Adriano, D. C. Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: Bioavailability and chemical form of zinc. *Environ. Sci. Technol.* Vol 30, 1996, p 3294–3303.
59. Chlopecka, A.; Adriano, D. C. Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops. *Sci. Total Environ.* Vol 207, 1997, p 195–206.

60. Berti, W. R.; Cunningham, S. D. In-place inactivation of Pb in Pb contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.* Vol 31, 1997, p 1359–1364.
61. Smith, E. H. Uptake of heavy metals in batch systems by a recycled iron-bearing material. *Water Res.* Vol 30, 1996, p 2424–2434.
62. Smith, E. H. Modeling batch kinetics of cadmium removal by a recycled iron adsorbent. *Separation. Sci. Technol.* Vol 33, 1998, p 149–168.
63. McKenzie, R. M. Manganese oxides and hydroxides. In Minerals in soil environments, 2nd ed. Edited by J.B. Dixon and S.B. Weed. Soil Science Society of America, Madison, Wisc., U.S.A. 1989, p. 181–192.
64. McKenzie, R. M. The surface charge on manganese dioxides. *Aust. J. Soil Res.* Vol 19, 1981, p 41–50.
65. Mench, M. J.; Didier, V.; Löffler, M.; Gomez, A.; Masson, P. A mimicked in-situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. *J. Environ. Qual.* Vol 23, 1994, p 58–63.
66. Meek, B. D.; MacKenzie, A. J.; Grass, L. B. Effects of organic matter, flooding time, and temperature on the dissolution of iron and manganese from soil in situ. *Soil Sci. Soc. Am.* Vol 132, 1968, p 634–638.
67. Tiller, K. G.; Gerth, J. U. Brümmer, G. The sorption of Cd, Zn and Ni by soil clay fractions: procedures for partition of bound forms and their interpretations. *Geoderma*, Vol 34, 1984, p 1–16.
68. Mench, M.; Vangronsveld, J.; Lepp, N. W.; Edwards, R. Physio-chemical aspects and efficiency of trace element immobilisation by soil amendments. In Metal contaminated soils: In situ inactivation and phytorestoration. Springer-Verlag and R.G. Edited by J. Vangronsveld and S.D. Cunningham. Landes Company, 1998, p. 151–182.
69. Singh, B. R.; Oste, L. *In situ* immobilization of metals in contaminated or naturally metal-rich soils. *Environmental Reviews*, Vol 9, Issue 2, 2001, p 81–97.
70. Brummer, G.; Herms, U. Influence of soil reaction and organic matter on the solubility of heavy metals in soils. In Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems. Edited by B. Ulrich and J. Pankrath. D. Reidel Publishing Co, Dordrecht, The Netherlands, 1983, p. 233–243.
71. Narwal, R. P.; Singh, B. R. Association of cadmium, zinc, copper and nickel with components in naturally metal-rich soils studies by parallel and sequential extractions. *Common. Soil Sci. Plant Anal.* Vol 30, 1999, p 1209–1230.

72. He, Q. B.; Singh, B. R. Cadmium distribution and extractability in soils and its uptake by plants as affected by organic matter and soil type. *J. Soil Sci.* Vol 44, 1993, p 641–650.
73. Bache, C. A, Lisk, D. J. Heavy-metal absorption by Perennial ryegrass and Swiss chard grown in potted soils amended with ashes from 18 municipal refuse incinerators. *J. Agric. Food Chem.* Vol 38, 1990, p 190–194.
74. Shende, A.; Juwarkar, A. S.; Dara, S. S. Use of fly ash in reducing heavy metal toxicity to plants. *Res., Conserv. Recycl.* Vol 12, 1994, p 221–228.
75. Marschner, B.; Henke, U.; Wessolek, G. Effects of meliorative additives on the adsorption and binding forms of heavy metals in a contaminated topsoil from a former sewage farm. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.* Vol 158, 1995, p 9–14.
76. Vangronsveld, J.; Sterckx, J.; Van Asche, F.; Clijsters, H. Rehabilitation studies on an old nonferrous waste dumping ground. Effect of revegetation and metal immobilisation by beringite. *J. Geochem. Explor.* Vol 52, 1995, p 221–229.
77. Vangronsveld, J.; Van Asche, F.; Clijsters, H. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals. In situ metal immobilisation and revegetation. *Environ. Pollut.* Vol 87, 1995, p 51–59.
78. Vangronsveld, J.; Ruttens, A.; Clijsters, H. The use of cyclonic ashes of fluidized bed burning of coal mine refuse for long-term immobilization of metals in soils. In: Biogeochemistry of trace elements in coal and coal combustion byproducts. Sajwan K.S. [edit.], e.a., New York, Plenum Press, 1999, p. 223–233.
79. Wessolek, G.; Fahrenhorst, C. Immobilization of heavy metals in a polluted soil of a sewage farm by application of a modified alumino-silicate: a laboratory and numerical displacement study. *Soil Technol.* Vol 7, 1994, p 221–232.
80. De Boodt, M. F. Application of the sorption theory to eliminate heavy metals from waste waters and contaminated soils. In interactions at the soil soil colloid – soil solution interfaces. Edited by G.H. Bolt, M.F. De Boodt, M.H.B. Hays and M.B. McBride. 1991, p. 293–320.
81. About vermiculite. <http://www.vermiculite.org/aboutvermiculite.htm>, 2 p. 2005 11 08.
82. Vermiculite.
<http://faculty.plattsburgh.edu/robert.fuller/370%20Files/Week6Mineralogy/Vermiculite.htm>. 2 p. 2005 11 08.
83. Silicates. www.soils.wisc.edu/courses/SS325/silicates.htm. 10 p. 2005 11 08.

84. Fonseca, M. G.; Oliveira, M. M.; Arakaki, L. N. H.; Espinola, J. G. P.; Airoldi, C. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 285, Issue 1, 2005, p 50–55.
85. Abate, G.; Masini, J.C. Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol 262, Issues 1–3, 2005, p 33–39.
86. Silva, U. G.; Melo, Jr. M. A. F.; Silva, A. F.; Farias, R. F. Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 260, Issue 2, 2003, p 302–304.
87. Vermikulitas. UAB „Elega“ informacija. www.elega.lt.
88. Dyer, A. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. John Wiley & Sons Ltd, Bath, U.K. 1988. 164 p.
89. Li, Z.; Alessi, D.; Allen, L. Influence of Quaternary Ammonium on Sorption of Selected Metal Cations onto Clinoptilolite Zeolite. *Journal of Environmental Quality*, Vol 31, 2002, p 1106–1114.
90. Kovatcheva-Ninova, V.; Nikolova, N.; Marinov, M. Investigation the adsorption properties of the natural adsorbents zeolite and bentonite towards copper ions. *Annual of the University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”* Vol 44–45, part II, Mining and Mineral Processing, Sofia, 2002, p 93–97.
91. Mumpton, F.A. Natural zeolites: In *Zeo-Agriculture: Use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*, W.G. Pond and F.A. Mumpton, eds., Westview Press, Boulder, Colorado. 1984, p. 33–45.
92. Gottardi, G.; Galli, E. *Natural Zeolites*, Springer-Verlag, 1985. 408 p.
93. Crönstedt, A. F. *Akad. Handl. Stockh.* 17, 1756. 120 p.
94. The Chemical Engineers Recourse. <http://www.cheresources.com/zeolitezz.shtml>, 2004. 3 p. 2006 04 06.
95. Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3rd ed., Butterworths, 1992. 200 p.
96. Flanigen, E. M. Adsorption properties of molecular sieve zeolites. Iš: *Zeo-Agriculture, use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*, W.G. Pond and F.A. Mumpton, eds., Westview Press, Boulder, Colorado, 1984, p. 55–69.
97. Eyde, T. H. Properties and applications of natural zeolites. Chemical and physical properties of natural zeolites and their potential industrial applications, Metallurgical Society of AIME. 1981, p 647–659.

98. Kastner, M. Oceanic minerals: Their origin, nature of their environment, and significance Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS), Vol 96, 1999, p 3380–3387.
99. Sheppard, R. A.; Simandl, G. J. Open-system Zeolites; in Selected British Columbia Mineral Deposit Profiles, Volume 3, Industrial Minerals, G.J. Simandl, Z.D. Hora and D.V. Lefebure, Editors, British Columbia Ministry of Energy and Mines, 1999. <http://www.em.gov.bc.ca/Mining/Geolsurv/MetallicMinerals/MineralDepositProfiles/profiles/d01.htm>, 7 p. 2006 04 06.
100. Kanalai ceolite. http://www.materialkemi.lth.se/course_projects/HT-2004/KK045/Zeilites%20and%20Mesoporous%20Materials/hemsida/ZeiliteA.htm, 3 p. 2005 09 09.
101. Helfferich, F. Ion Exchange, Dover, New York, 1995, p. 166–168.
102. Kesraoui-Ouki, S.; Cheeseman, C.R.; Perry, R. Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *J Chem Technol Biotechnol*, Vol 59, 1994, p 121–126.
103. Zeolites molecular sieve. http://www.gracedavison.com/eusilica/Adsorbents/product/zeolite_molecular_sieve.htm#Zeolite%20-%20Structure%20and%20Properties, 3 p. 2003 02 06.
104. Zeolite SEM. http://www.kimb.or.kr/gal5_1.htm, 10 p. 2005 11 06.
105. Semmens, M. J.; Martin, W. P. The influence of pretreatment on the capacity and selectivity of Clinoptilolite for metal ions. *Water Research*. Vol 22, No 5, 1988, p 537–542.
106. Mumpton, F. A. Cation Exchange capacity table. <http://www.gsaresources.com/cationexchange.htm>, 5 p. 2002 07 22.
107. Semmens, M. J.; Seyfarth, M. The selectivity of Clinoptilolite for certain heavy metals. In *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*, L.B. Sand and F.A. Mumpton, eds., Pergamon Press, Elmsford, New York, 1978, p. 517–526.
108. Ronald Miner, J. Use of natural zeolites in the treatment of animal wastes: In *Zeo-Agriculture, use of natural zeolites in agriculture and aquaculture*, W.G. Pond and F.A. Mumpton, eds., Westview Press, Boulder, Colorado, 1984, p. 257–263.
109. Tsitsishvili, G. V.; Andronikashvili, T. G.; Kirov, G. M.; Filizova, L. D. *Natural Zeolites*, London, Ellis Horwood, 1992. 295 p.
110. Blanchard, G.; Maunaye, M.; Martin, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* Vol 18, 1984, p 1501–1507.

111. Kesraoui-Ouki, S.; Kavannagh, M. Performance of Natural Zeolites for the Treatment of mixed Metal-Contaminated Effluent. *Waste Management and Research*, Vol 15, 1997, p 383–394
112. Faghihian, H.; Marageh, M. G.; Kazemian, H. The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater. *Applied Radiation and Isotopes*, Vol 50, 1999, p 655–660.
113. Obal, M.; Rozman, S.; Jader, R.; Kolenc, M.; Osojik, A.; *Kov. zvit. tehnol.* Vol 26, No 1–2, 1991, p 234–239.
114. Chelischev, N. F.; Bernshtein, B. G.; Smola, V. I. Ispolzovanie prirodnihi zeolitov dlia izvlechenia mislihi gazov, redkih i zvetnih metallov iz promishlennih othodov, M., VEEMS, 1977. 55 p.
115. Zorpas, A. A.; Constantinides, T.; Vlyssides, A. G.; Haralambous, I.; Loizidou, M. Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost. *Bioresource Technology*, Vol 72, Issue 2, 2000, p 113–119.
116. Watanabe, Yu.; Yamada, H.; Kokusen, H.; Tanaka, Yu.; Moriyoshi, Yu.; Komatsu, Yu. Ion exchange behavior of natural zeolites in distilled water, hydrochloric acid, and ammonium chloride solution. *Separation Science and Technology*, Vol 38, Issue 7, 2003, p 1519–1532.
117. Färm, C. Metal sorption to natural filter substrate for storm water treatment-column studies, *Sci. Total Environ.* Vol 298, 2002, p 17–24.
118. Matematinis modeliavimas. <http://www.techmat.vtu.lt/modeliavimas.html>, 2 p. 2006 02 14.
119. Phoenix overview.
http://www.cham.co.uk/phoenics/d_polis/d_docs/tr001/tr001.htm, 61 p. 2006 02 16.
120. Hsieh, P. A.; Wingle, W.; Healy, R. W. VS2DTI—A Graphical User Interface for the Variably Saturated Flow and Transport Computer Program VS2DT. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Water-Resources Investigations Report 99-4130. <http://uncert.mines.edu/wwingle/pubs/usgs/vs2dti.pdf>, 17 p. 2006 02 15.
121. SURFER 6.0 programos aprašymas. Surfer programos help byloje. 2006 02 14.
122. Kadūnas, V. Technogeninė geochemija Vilnius: VU ir GI, 1998, 145 p.
123. HN 60:2004. Pavojingų cheminių medžiagų didžiausios leidžiamos koncentracijos dirvožemyje“. Žin. 2004 Nr. 41-1357.

124. Leguédou, S.; Oort, F.; Jongmans, T.; Chevallier, P. Morphology, chemistry and distribution of neoformed spherulites in agricultural land affected by metallurgical point-source pollution, *Environmental Pollution*, Vol 130, Issue 2, 2004, p 135–148.
125. Harrison, R. M.; Laxen, D. P. H.; Wilson, S. J. Chemical association of lead, cadmium, copper and zinc in street dust and roadside soil. *Environ. Sci. Technol.*, Vol 15, 1981, p 1378–1383.
126. NT ENVIR 005. Solid waste, granular inorganic material: compliance batch leaching test. 1995. 12 p.
127. NT ENVIR 002. Solid waste, granular inorganic material: column test. 1995. 12 p.
128. Shanableh, A.; Kharabsheh, A. Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, Vol 45, Issues 2–3, 1996, p 207–217.
129. Mesyats, S. P.; Nesterova, M. P.; Gornitskiy, A. B. Sorbent preparations for oil pollution cleanup in Northern sea. *Oceanology*, Vol 24, Issue 6, 1984, p 692–694.
130. Mechanical Containment and Recovery of Oil Following a Spill. <http://www.epa.gov/oilspill/pdfs/chap2.pdf>, 4 p. 2006 04 06.
131. Deepa Mysore, Thiruvengkatachari Viraraghavan, Yee-Chung Jin. Treatment of oily waters using vermiculite. *Water Research*, Vol 39, 2005, p 2643–2653.
132. Pitcher, S. K.; Slade, R. C. T.; Ward, N. I. Heavy metal removal from motorway stormway using zeolites. *Science of the Total Environment*, Vol 334–335, 2004, p 161–166.
133. Chen, Z. S.; Lee, T. M. The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. *Chemosphere*, Vol 41, Issue 1–2, p 235–242.
134. Ionic radii and diameters from several sources. www.electrobiology.org/ionic_radii.pdf, 3p. 2005 10 28.
135. Sunkiųjų metalų atomų spinduliai. www.wikipedia.org. 2006 01 02.
136. LAND 9-2002. „Grunto ir požeminio vandens užteršimo NP valymo bei taršos apribojimo reikalavimai“. 2002. LR Aplinkos ministerija. 31 p.
137. Sansalone J. J.; Buchberger, S. G. Characterisation of solid and metal element distributions in urban highway stormwater. *Water Sci Technol*, Vol 36, Issue 8–9, 1997, p 155–160.
138. Davis, A. P.; Shokouhian, M.; Ni, S. Loading estimates of lead, copper, cadmium and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere*, Vol 44, 2001, p 997–1009.

139. Pontier, H.; May, E.; Williams, J. B. Constructed wetlands for the treatment of runoff from the Newbury bypass. *J CIWEM*, Vol 15, 2001, p 125–129.
140. Hares, R. J.; Ward, N. I. Comparison of the heavy metal content of motorway stormwater following discharge into wet biofiltration and dry detention ponds along the London Orbital (M25) motorway. *Sci Total Environ*, Vol 235, 1999, p 169–178.
141. Ellis, J. B.; Revitt, D. M.; Shutes, R. B. E.; Langley, J. M. The performance of vegetated biofilters for highway runoff control. *Sci Total Environ*, Vol 146, Issue 147, 1994, p 543–550.
142. Mungur, A. S.; Shutes, R. B. E.; Revitt, D. M.; House, M. A. An assessment of metal removal from highway runoff by a natural wetland. *Water Sci Technol*, Vol 32, Issue 3, 1995, p 169–175.
143. Shutes, R. B. E.; Revitt, D. M.; Lagerberg, I. M.; Barraud, V. C. E. The design of vegetative constructed wetlands for the treatment of highway runoff. *Sci Total Environ*, Vol 235, 1999, p 189–197.
144. Stanley, D. W. Pollutant removal by a stormwater dry detention pond. *Water Environ Res*, Vol 68, Issue 6, 1996, p 1076–1083.
145. Yousef, Y. A.; Hvitved-Jacobsen, T.; Wiseman, L.; Bateman, J. M. Detoxification of heavy metals in highway runoff by retention/detention. *Sci Total Environ*, 1988, p 70–76.
146. Curkovic, L.; Cerjan-Stefanovic, S.; Fillipan, T. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Water Research*, Vol 31, Issue 6, 1997, p 1379–1382.
147. Vilniaus–Kauno–Klaipėdos automagistralė. Lietuvos automobilių kelių direkcija. Kaunas, Ataskaita, 1997.
148. AB „Kelprojektas“. Magistralinio kelio Vilnius–Kaunas rekonstrukcija. Projektas, 2004.
149. Generalinė regioninių kelių ir autostradų direkcija. Kelių įrenginių, skirtų aplinkos apsaugai, katalogas, Varšuva, 2002. 22 p.
150. „Nuotekų užterštumo normos“ (LAND 10-96), LR Aplinkos apsaugos ministerija 1997. 10 p.

Autorės:

151. Kadūnas, V.; Budavičius, R.; Gregorauskienė, V.; Katinas, V.; Kliaugienė (Brannvall), E.; Radzevičius, A.; Taraškevičius, R. Lietuvos geocheminis atlasas. Vilnius. 1999. 90 p.
152. Kadūnas, V.; Budavičius, R.; Katinas, V.; Kliaugienė (Brannvall), E.; Radzevičius, A.; Zinkutė, R. Mažeikių rajono geocheminis atlasas. Vilnius–Mažeikiai, 2001. 87 p.
153. Kliaugienė (Brannvall), E. Cheminių teršalų migracija AB „Achema“ teritorijos aeracijos zonoje. 5-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities“, Aplinkos apsaugos inžinerijos sekcijos pranešimų medžiaga, Vilnius: Technika, 2002, p. 185–189
154. Kadūnas, V.; Kliaugienė (Brannvall), E. Cheminių elementų migracijos per aeracijos zoną ypatumai AB „Achema“ nitrofoskos cecho teritorijoje. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. Vilnius: Technika, Vol XI, Suppl 1. 2003, p 19–26.
155. Kliaugiene (Brannvall), E.; Baltrenas, P. Heavy metals in roadside soil and remediation. In: *Metal Ions in Biology and Medicine Volume 8*. Eds M. A. Cser, I. Sziklai László, J-C. Étienne, Y. Maynard. J. Centeno, L. Khassanova, Ph. Collery. John Libbey Eurotext, Paris, 2004, p. 210–213.
156. Baltrenas, P.; Kliaugiene (Brannvall), E. Environmental impacts on soils from transport systems in various cities in Lithuania. In: *Urban Transport IX*. Eds L. J. Sucharov & C. A. Brebbia. WITpress, Southampton, Boston, 2003, p. 373–382.
157. Baltrenas, P.; Vasarevicius, S.; Kliaugiene (Brannvall), E. Evaluation of Environmental Impact by Transport Systems // *Proceedings of International Conference “Transport Means – 2003”*. Kaunas: Technologija, 2003, p. 7–1.
158. Kliaugiene (Brannvall), E.; Baltrenas, P. Research on Heavy Metals Immobilization in Roadside Soil by Natural Zeolites. *The 7th ICOBTE International Conference in Uppsala, June 2003*, p. 74–76
159. Baltrėnas, P.; Kliaugienė (Brannvall), E.; Jankaitė, A. Dirvožemio užterštumas sunkiaisiais metalais prie Via Baltica automagistralės ir Klaipėdos žiedo. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. Vilnius: Technika, Vol XI, Suppl 1. 2003, p 3–10.
160. Kliaugiene (Brannvall), E.; Baltrėnas, P. Soil pollution by heavy metals from motor transport system and soil remediation by natural zeolite. 6-osios Lietuvos jaunųjų

- mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities“, *Aplinkos inžinerijos sekcijos medžiaga*, Vilnius: Technika, 2003, p. 41–46.
161. Kliaugienė (Brannvall), E. Soil pollution by heavy metals and soil remediation by natural zeolite. 6-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities“, *Statybos sekcijos medžiaga*, Vilnius: Technika, 2003, p. 323–327.
162. Kliaugienė (Brannvall), E.; Baltrėnas, P. Metal Immobilization in soil. 7-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities“, *Aplinkos apsaugos inžinerijos sekcijos pranešimų medžiaga*, Vilnius: Technika, 2004, p. 160–166.
163. Brannvall, E.; Baltrėnas, P. Heavy metals sorption by clinoptilolite column test. 8-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities“, *Aplinkos apsaugos inžinerijos sekcijos pranešimų medžiaga*, Vilnius: Technika, 2005, p. 309–314.
164. Anisimova, R.; Brannvall, E.; Paliulis, D.; Jaskelevičius, B. Eksperimentiniai gamtinio ceolito panaudojimo sunkiųjų metalų sorbcijai iš vandeninių tirpalų tyrimai ir analizė. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. Vilnius: Technika, Vol XII, Suppl 2. 2004, p 67–72.
165. Brannvall, E.; Kazlauskienė, A. Experimental research on sorption of Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Na^{+} , Ca^{2+} and Cl^{-} from solutions on clinoptilolite. *Proceedings of 6th International Conference “Environmental Engineering”*. Vilnius: Technika, Vol. 1, 2005, p. 49–53.
166. Mažeikienė, A.; Rimeika, M.; Valentukevičienė, M.; Oškinis, V.; Paškauskaitė, N.; Brannvall, E. Removal of petroleum products from water using natural sorbent zeolite. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. Vilnius: Technika, 2005 Vol XIII, No 4, p 187–191.
167. Landžiūtė, J., Brannvall, E. Aplinkosauginių priemonių taikymas magistraliniame kelyje Vilnius – Kaunas. 8-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities“, *Aplinkos apsaugos inžinerijos sekcijos pranešimų medžiaga*, Vilnius: Technika, 2005, p. 347–355.
168. Pranas Baltrėnas ir Evelina Kliaugienė (Brannvall). Lietaus nuotekų valymo filtras. Lietuvos Respublikos Patentas Nr. LT 5292 B. Tarptautinė klasifikacija C02F3/04. Paskelbimo data 2005 12 27.

169. Landžiūtė, J. (vadovė Brannvall, E.) Aplinkosauginės situacijos vertinimas VI „Automagistralė“ eksploatuojamame magistraliniame kelyje Vilnius–Kaunas. Baigiamasis bakalauro darbas. 2005. 119 p.
170. Baltrėnas, P.; Brannvall, E. Experimental investigation of filter with natural sorbent charge for runoff cleaning from heavy metals and petroleum products. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. Vilnius: Technika, 2006 Vol XIV, No 1, p 31–36.

DISERTACIJOS AUTORĖS SKAITYTŲ KONFERENCIJOSE

PRANEŠIMŲ SĄRAŠAS

1. Brannvall, E.; Kazlauskienė, A. Experimental research on sorption of Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} and Cl^- from solutions on clinoptilolite. Pranešimas 2005 05 26, įvykusioje tarptautinėje Aplinkos inžinerijos konferencijoje (Vilnius, VGTU).
2. Brannvall, E. Heavy metals sorption by clinoptilolite column test. Pranešimas 8-ojoje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities“, Aplinkos apsaugos inžinerijos sekcijoje, įvykusioje 2005 03 25 (Vilnius, VGTU).
3. Kiaugienė (Brannvall), E. Metal Immobilization in soil. Pranešimas 7-ojoje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities“, Aplinkos apsaugos inžinerijos sekcijoje, įvykusioje 2004 03 25 (Vilnius, VGTU).
4. E. Kiaugienė (Brannvall). Soil pollution by heavy metals from motor transport system and soil remediation by natural zeolite. Pranešimas 6-ojoje Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities“, Aplinkos inžinerijos sekcijoje, įvykusioje 2003 03 20 (Vilnius, VGTU).
5. Kiaugienė, E. (Brannvall). Soil pollution by heavy metals and soil remediation by natural zeolite. 6-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos „Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities“, Statybos sekcijoje, įvykusioje 2003 03 27 (Vilnius, VGTU).
6. Brannvall, E.; Baltrenas, P. Experimental Research on Natural Clinoptilolite Use for Cu, Pb and Zn immobilisation in soil. Tarptautinėje konferencijoje *Focus On Soils Symposium*, įvykusioje 2005 09 14–16 (Upsala, Švedija).
7. Brannvall, E.; Baltrenas, P. Sustainable land management: in situ soil remediation using natural zeolite. Pranešimas tarptautinėje konferencijoje *Integrative approaches towards sustainability (Baltic Sea Region taking the lead)*, įvykusioje 2005 05 11–14 (Jurmala, Latvija).
8. E. Kiaugienė (Brannvall); P. Baltrenas. Roadside Soil Contamination by heavy metals from transport systems in Lithuania. Pranešimas 6-ojoje tarptautinėje konferencijoje *Symposium on Environmental Geochemistry*, įvykusioje 2003 09 (Edinburgas, Škotija).

9. Kliaugienė (Brannvall) E. Roadside soil pollution by heavy metals and soil remediation by clinoptilolite. Pranešimas *Medical geology – Health and Environment* 2003 05 26–28 (Vilnius).
10. P. Baltrenas, E. Kliaugienė (Brannvall). Soil pollution by heavy metals from transport systems in Lithuania. Pranešimas tarptautinėje konferencijoje *Integrative approaches towards sustainability (Baltic Sea Region taking the lead)*, įvykusioje 2003 03 26–29 (Jurmala, Latvia).
11. E. Kliaugienė (Brannvall); P. Baltrenas. Research on Heavy Metals Immobilization in Roadside Soil by Natural Zeolites. Pranešimas 7-ojoje *ICOBTE* Tarptautinėje konferencijoje, įvykusioje 2003 06 19 (Upsala, Švedija).

Padėkos

Ypač dėkoju darbo vadovui prof. habil. dr. P. Baltrėnui už mokslinį vadovavimą dirvožemio taršos srityje.

Nuoširdžiai dėkoju visiems VGTU Aplinkos apsaugos katedros kolegoms už pagalbą ir moralinę paramą doktorantūros studijų metu, ypač prof. habil. dr. P. Vaitiekūnui, prof. habil. dr. D. Butkui, doc. dr. D. Paliuliui, dr. A. Vagoniui, doc. dr. A. Zigmontienei, doc. dr. R. L. Idzeliui, doc. dr. V. Oškiniui, V. Zubkaitienei, o taip pat Geologijos ir geografijos instituto Geochemijos skyriaus mokslininkams doc. dr. V. Kadūnui, dr. R. Zinkutei, dr. R. Taraškevičiui bei A. Radzevičiui už visokeriopą pagalbą, konsultacijas ir bendradarbiavimą.

Evelina Brannvall