

DISERTATIONES GEOLOGICAE UNIVERSITATIS LATVIENSIS  
Nr. ...

**JĀNIS PROLS**

**SULFĪDUS SATUROŠO PAZEMES ŪDEŅU  
ĢENĒZE**

**PROMOCIJAS DARBS**

doktora grāda iegūšanai ģeoloģijas nozares  
lietišķās ģeoloģijas apakšnozarē

LATVIJAS UNIVERSITĀTE

## Promocijas darbs izstrādāts

Latvijas Universitātes Ģeoloģijas nodaļas lietišķās ģeoloģijas katedrā no 2006. gada līdz 2009. gadam

Promocijas darba vadītājs:

Valdis Segliņš, profesors, Dr. ģeol. (Latvijas Universitāte)

Recenzenti:

Promocijas padomes sastāvs:

Vitālijs Zelčs, profesors, Dr. ģeol. – padomes priekšsēdētājs

Ervīns Lukševičs, asoc. profesors, Dr. ģeol. – padomes priekšsēdētāja vietnieks

Guntis Eberhards, emeritētais profesors, Dr. h. ģeog.

Laimdota Kalniņa, Dr. ģeog.

Māris Kļaviņš, profesors, Dr. h. ķīm.

Uldis Sedmalis, profesors, Dr. h. ķīm.

Padomes sekretārs:

Ģirts Stinkulis, Dr. ģeol.

Promocijas darbs pieņemts aizstāvēšanai ar LU Ģeoloģijas promocijas padomes .....  
gada .... sēdes lēmumu nr. .../.....

Promocijas darba atklāta aizstāvēšana notiks LU Ģeoloģijas promocijas padomes sēdē  
..... gada ....., Rīgā, Alberta ielā 10, Jāņa un Elfrīdas Rutku auditorijā  
(313. telpa).

Promocijas darba kopsavilkuma izdošanu ir finansējusi Latvijas Universitāte.

Ar promocijas darbu ir iespējams iepazīties Latvijas Universitātes Zinātniskajā bibliotēkā  
Rīgā, Kalpaka bulvārī 4 un Latvijas Akadēmiskajā bibliotēkā Rīgā, Lielvārdes ielā 4.

Atsauksmes sūtīt: Dr. Ģirts Stinkulis, Latvijas Universitātes Ģeoloģijas nodaļa, Raiņa  
bulvāris 19, LV-1586, Rīga. Fakss: +371 6733 2704, e-pasts: Girts.Stinkulis@lu.lv



## ANOTĀCIJA

***Atslēgas vārdi: sulfīdus saturošie pazemes ūdeņi, Ķemeru – Jaunķemeru atradne, sulfātu redukcija***

Promocijas darbā analizēts sulfīdu ( $H_2S+HS$ ) veidošanās process pazemes ūdeņos. Izmantojot pētījumu rezultātus par Ķemeru – Jaunķemeru sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradni ( $246\text{ km}^2$ ), analizēta tās uzbūve un procesi, kas nosaka sulfīdu veidošanos, uzkrāšanos un degradāciju Salaspils ūdens horizontā. Izmantojot pH un Eh, veikta atradnes vides apstākļu shematizācija, kā arī noteikta sulfīdu izplatība un mikrobioloģiskās sulfātu redukcijas ātrums dažādās atradnes daļās. Salaspils horizonta ūdeņi, pēc to lomas atradnes veidošanās procesā, ņemot vērā to ķīmisko un gāzu sastāvu, sadalīti septiņās grupās. Izmantojot izpēti, t.sk. eksperimentu, rezultātus, izvirzīta jauna hipotēze par sulfīdu veidošanos pazemes ūdeņos, pieņemot, ka sulfātu redukcijas baktērijas procesā izmanto organiskās vielas, ko satur Salaspils horizonta ūdeņi un / vai kas transformējušās mikrobioloģisko procesu rezultātā šajā horizontā ieplūstot kvartāra nogulumu ūdeņiem.

## ANNOTATION

***Key words: sulphide containing groundwater, Ķemeri – Jaunķemeri occurrence, sulphate reduction***

Distribution of hydrogen sulphide ( $H_2S+HS$ ) in groundwater is analyzed in the promotion study. Based on results of investigations carried out at the Kemeru – Jaunķemeri occurrence of the sulphide containing water ( $246\text{ km}^2$ ), the structure of it and processes determining generation and degradation of sulphides in the Salaspils aquifer are analyzed. Zoning of the occurrence is done based on pH and Eh, distribution of sulphides and velocity of microbiological sulphate reduction is determined for different parts of occurrence. Waters of the Salaspils aquifer, based on their role in a creation of occurrence, chemical composition and gases content, are classified into seven groups. A new hypothesis on sulphide generation in the occurrence is brought forward based on investigation results, incl. experimental ones, assuming that sulphate reduction bacteria use organic matter distributed in water of the Salaspils aquifer and / or organic matter transformed during microbiological processes when the Salaspils aquifer is recharged by the Quaternary multi-aquifer.

## LIETOTIE SAĪSINĀJUMI UN TERMINI

Asfaltogēni	Vislielākais molekulārais savienojums, kas sastopams naftā un šķīst hloroformā un sērogleklī, bet nešķīst spirtā, ēterī un acetona
Bitumi	Komplicēta sastāva organiskie savienojumi, kas sastāv no oglekļa ar slāpekļa, skābekļa, sēra un metālus saturošiem atvasinājumiem. Tie pilnībā vai daļēji šķīst benzolā, hloroformā, sērogleklī u.c. organiskos šķīdinātājos, kuru blīvums ir 0,95-1,50 g/cm <sup>3</sup>
Celuloze	[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ](OH) <sub>3</sub>
Fulvoskābes (FS)	Humusa skābju grupa, kas šķīst ūdenī, sārmos un skābēs un, atšķirībā no citām humusa skābēm, satur radikāli CHO
Gaistošās organiskās skābes (GOSk)	Organiskās skābes, ko viegli var atdalīt izmantojot ūdens tvaiku: tauku rindas mazmolekulārās un vidējās skābes - skudrskābe, etiķskābe, propionskābe, sviestskābe u.c.
Hydroģeoloģiskie logi	Vietas, kur atradnes teritorijā lokālos iecirkņos nav izplatīti morēnas sprostsliāņa nogulumu, kas nosaka kvartāra ūdens kompleksa ūdeņu tiešu infiltrāciju Salaspils ūdens horizontā
Humīnskābes (HS)	Humusa skābju grupa, kam ir tumša nokrāsa un kas šķīst sārmos, bet nešķīst skābēs
Humusa skābes	Daudzmolekulāra slāpekli saturošo oksiskābju grupa ar benzola gredzenu, kas ietilpst humusa sastāvā
Lignīns	Sarežģītas uzbūves polimēru savienojums, ko satur stumbrveida augi un niedres
Karbonskābes (KS)	Organisko savienojumu grupa, kuras molekulas satur vienu vai vairākas karboksilgrupas (COOH)
Kurlova formula	Standarta forma pierakstam par ūdeņu sastāvu, kas promocijas darbā izmantotas sekojošā pierakstā: $G(A_{\min}A_{\text{vid}}A_{\max}/K_{\min}K_{\text{vid}}K_{\max})\text{pH}$ , kur: G-gāzes, mg/l (šajā gadījumā H <sub>2</sub> S+HS), A – anjoni, K – katjoni, mg-ekv.% (tikai tie, kas veido 10% un vairāk no kopējā anjonu un kopējā katjonu daudzuma)
Makrokomponenti	Joni, kas parasti veido vairāk kā 90% no pazemes ūdeņos esošajiem elementiem un savienojumiem. Šajā darbā tie ir: anjoni – hidroģēnkarbonāti (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), sulfāti (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), hlorīdi (Cl <sup>-</sup> ); katjoni – kalciji (Ca <sup>2+</sup> ), magnijs (Mg <sup>2+</sup> ), nātrijs (Na <sup>+</sup> ), kālijs (K <sup>+</sup> )
Migrācijas firmas	Matemātiski aprēķinātas (modelētas) elementu koncentrācijas brīvā veidā un konkrētu savienojumu veidā pazemes ūdeņos, ņemot vērā to konkrētos vides apstākļus (pH, Eh), ūdenī esošo jonu sastāvu un konkrēto savienojumu nestabilitātes konstantes
Ūdenī šķīstošās organiskās reducējamās vielas (ŪŠORV)	Šajā gadījumā mazmolekulārie organiskie savienojumi (85-95% no C <sub>org/kop.</sub> ) un humusa vielas (5-15% no C <sub>org/kop.</sub> ), ko satur pazemes ūdeņi

Neitrālie sveķi	Viens no sveķu paveidiem, kas šķīst naftas eļļās, spirtos un hloroformā
rH <sub>2</sub>	Vides oksidēšanās – reducēšanās apstākļu integrālais rādītājs, kas ietver pH, Eh un konstanti, kas atkarīga no paraugotā ūdens temperatūras
Skābie sveķi	Viens no sveķu paveidiem, kas sildot un apstrādājot ar skābi sablīvējas un pārveidojas par asfaltogēniem. Tiek noteikti izmantojot hloroformu pie pH 3-4
Sulfātu redukcija	Promocijas darbā - tikai tāda sulfātu redukcija, kas norisinās bioķīmiskā ceļā, kad sulfātu redukcijas baktērijas, izmantojot ūdenī izšķīdušos sulfātus un organiskās vielas, veido sulfīdus
Sulfīdi	Summa, ko konkrētā gadījumā veido H <sub>2</sub> S + HS, jo šo komponentu attiecība ir atkarīga no pH. Neitrālā vidē šī proporcija ir tuva 1:2, palielinoties vides skābumam – palielinās H <sub>2</sub> S daļa, bet pieaugot sārmainībai – HS daļa
Sveķi	Kopīgs nosaukums organisko vielu grupai, ko veido, galvenokārt, ogleklis un ūdeņradis, mazos daudzumos – skābeklis un kas nesatur slāpekli. Promocijas darbā tiek izskatīti sveķi, kas veidojas augu fizioloģiskās apmaiņas procesā
Ūdenī izšķīdušās organiskās skābes	Organiskās skābes, kas pazemes ūdeņos eksistē, galvenokārt, dažādu sāļu veidā
Ūdenī izšķīdušās gāzes	Hēlijs (He), metāns (CH <sub>4</sub> ), ogļskābā gāze (CO <sub>2</sub> ), skābeklis (O <sub>2</sub> ), sulfīdi (H <sub>2</sub> S+HS), slāpeklis (N <sub>2</sub> )

## SATURS

<b>IEVADS</b> .....	<b>10</b>
<b>1. SULFĪDUS SATUROŠO ŪDEŅU PĒTĪJUMU APSKATS</b> .....	<b>13</b>
1.1. IESKATS PĒTĪJUMU VĒSTURĒ UN TO GALVENIE VIRZIENI MŪSDIENĀS .....	14
1.2. SULFĪDUS SATUROŠIE PAZEMES ŪDEŅI BALTIJAS VALSTĪS UN PLESKAVAS APGABALĀ .....	18
1.3. ĶEMERU – JAUNĶEMERU ATRADNES IZPĒTES VĒSTURE .....	20
1.3.1. <i>Izpētes un ierobežotas izmantošanas periods</i> .....	21
1.3.2. <i>Intensīvas izpētes un izmantošanas periods</i> .....	23
1.3.3. <i>Mūsdienu periods</i> .....	24
1.4. SULFĪDU ŪDEŅU IZMANTOŠANA BALNEOLOĢISKĀM VAJADZĪBĀM .....	25
<b>2. MATERIĀLI UN METODES</b> .....	<b>27</b>
2.1. PĒTĪJUMU OBJEKTA UN TERITORIJAS IZVĒLE .....	27
2.2. IZMANTOTĀS METODES .....	29
2.2.1. <i>Metožu izvēles principi</i> .....	29
2.2.2. <i>Izmantoto lauka un laboratorijas metožu apskats</i> .....	30
2.2.3. <i>Eksperimenti</i> .....	33
2.3. PĒTĪJUMU APJOMI .....	34
2.4. REZULTĀTU MATEMĀTISKĀ APSTRĀDE .....	36
2.5. PRODUKTĪVĀ HORIZONTA ZONĒŠANAS PRINCIPI .....	36
<b>3. PĒTĪJUMA TERITORIJAS RAKSTUROJUMS</b> .....	<b>38</b>
3.1. VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS .....	38
3.2. TERITORIJAS ĢEOLOĢISKĀ UZBŪVE .....	40
3.2.1. <i>Atradni veidojošo nogulumu ģeoloģiskais griezum</i> .....	41
3.2.2. <i>Detalizēts produktīvās Salaspils svītas raksturojums</i> .....	45
3.2.3. <i>Detalizēts Kvartāra nogulumu raksturojums</i> .....	46
3.3. NOGULUMU ORGANISKO VIELU RAKSTUROJUMS .....	49
3.3.1. <i>Purva nogulumi</i> .....	49
3.3.2. <i>Salaspils svītas nogulumi</i> .....	50
3.4. HIDROĢEOLOĢISKIE APSTĀKĻI .....	51
3.4.1. <i>Atradni veidojošo ūdens horizontu raksturojums</i> .....	51
3.4.2. <i>Ūdens horizontu filtrācijas īpašības un hidrauliskā saistība</i> .....	54
3.5. HIDROĢEOĶĪMISKAIE APSTĀKĻI .....	60
3.5.1. <i>Atradnes ūdens horizontu shematizācija izmantojot pH, Eh un rH<sub>2</sub></i> .....	60
3.5.2. <i>Atradnes ūdeņu klasifikācija</i> .....	63
3.5.3. <i>Salaspils ūdens horizonta dažāda tipa ūdeņu izplatība</i> .....	67
3.5.4. <i>Ūdens horizontu hidroģeoķīmiskais raksturojums</i> .....	69
3.5.5. <i>Kopsavilkums par pazemes ūdeņu hidroģeoķīmiskajiem apstākļiem</i> .....	94
3.5.6. <i>Ūdens piesātinājums ar kalcītu, ģipsi un dolomītu</i> .....	95
3.5.7. <i>Dzels izplatība un migrācijas formas atradnes ūdeņos</i> .....	97
3.5.8. <i>Ūdens absolūtā vecuma pētījumu rezultāti</i> .....	106
3.5.9. <i>Makrokomponentu migrācijas formas pazemes ūdeņos</i> .....	107
3.6. HIDROĢEOMIKROBIOLOĢISKAIE APSTĀKĻI .....	108
3.6.1. <i>Ūdens horizontu bakteriocenožu raksturojums</i> .....	108
3.6.2. <i>Sulfātu redukcijas ātrums</i> .....	110
3.7. SULFĪDUS SATUROŠO ŪDEŅU IZPLATĪBA SALASPILS ŪDENS HORIZONTĀ .....	115
<b>4. SĒRŪDENRAŽA ĢENĒZE UN TO NOSAKOŠIE FAKTORI</b> .....	<b>119</b>
4.1. SĒRŪDENRAŽA ĢENĒZES PRIEKŠNOTEIKUMI .....	119
4.1.1. <i>Ģeoloģiskie un hidroģeoloģiskie faktori</i> .....	120
4.1.2. <i>Hidroģeoķīmiskie faktori</i> .....	123
4.1.3. <i>Mikrobioloģiskie faktori</i> .....	127

4.2. SĒRŪDENRAŽA VEIDOŠANĀS MEHĀNISMS .....	128
4.3. SULFĪDUS SATUROŠO ŪDEŅU IZPLATĪBU NOSAKOŠĀS LIKUMSAKARĪBAS .....	132
4.3.1. Veidošanās vietas un ātrums .....	134
4.3.2. Pārnese un akumulēšanās .....	136
4.3.3. Degradācija .....	137
<b>5. IZVIRZĪTĀS HIPOTĒZES PAR SULFĪDU VEIDOŠANOS PAZEMES ŪDEŅOS PRAKTISKĀS IZMANTOŠANAS IESPĒJAS .....</b>	<b>140</b>
5.1. LOKĀLA RAKSTURA PROBLĒMU RISINĀŠANA .....	140
5.2. SULFĪDU VEIDOŠANĀS PREVENTĀCIJA NAFTU SATUROŠOS HORIZONTOS .....	141
5.3. NOTEKŪDEŅU ATTĪRĪŠANA .....	143
5.4. BALNEOLOĢISKO PAKALPOJUMU KOMPLEKSA PAPLAŠINĀŠANA KŪRORTOS .....	143
<b>6. DISKUSIJA UN INTERPRETĀCIJA .....</b>	<b>144</b>
6.1. IEGŪTO REZULTĀTU NOVITĀTE .....	144
6.2. PROBLĒMU JAUTĀJUMI UN DISKUSIJA .....	146
<b>SECINĀJUMI .....</b>	<b>153</b>
<b>PATEICĪBAS .....</b>	<b>155</b>
<b>LITERATŪRAS SARAKSTS .....</b>	<b>157</b>

## TABULAS

1.1. Sulfīdu formas pazemes ūdeņos .....	14
1.2. “Ķemeru – Jaunķemeru” atradnes sulfīdu ūdeņu izmantošana balneoloģijā .....	26
3.1. Teritorijas purvu raksturojums .....	40
3.2. Ūdens vides zonu un sulfātu redukcijas baktēriju attīstības intensitātes salīdzinājums .....	63
3.3. Salaspils ūdens horizonta ūdeņu tipi .....	66
3.4. Purva nogulumu ūdens horizonta ūdeņu ķīmiskais sastāvs un mineralizācija .....	71
3.5. Litorīnas jūras nogulumu ūdens horizonta ūdeņu ķīmiskais sastāvs un mineralizācija .....	74
3.6. Glaciolimnisko nogulumu ūdens horizonta ūdeņu ķīmiskais sastāvs un mineralizācija .....	77
3.7. Glaciolimnisko nogulumu ūdens horizonta hidroķīmiskais raksturojums .....	79
3.8. Hidroķīmisko parametru izmaiņas IV urbuma griezumā .....	80
3.9. Salaspils ūdens horizonta hidroķīmiskais raksturojums un mineralizācija .....	81
3.10. I tipa ūdeņu hidroķīmiskais raksturojums .....	84
3.11. II tipa ūdeņu hidroķīmiskais raksturojums .....	85
3.12. III tipa ūdeņu hidroķīmiskais raksturojums .....	87
3.13. VI tipa ūdeņu hidroķīmiskais raksturojums .....	89
3.14. V tipa ūdeņu hidroķīmiskais raksturojums .....	90
3.15. VI tipa ūdeņu hidroķīmiskais raksturojums .....	91
3.16. VII tipa ūdeņu hidroķīmiskais raksturojums .....	92
3.17. Pļaviņu ūdens horizonta hidroķīmiskais raksturojums un mineralizācija .....	93
3.18. Ūdens horizontu hidroķīmiskais raksturojums – kopsavilkums .....	95
3.19. Ūdens piesātinājums ar kalcītu, ģipsi un dolomītu .....	96
3.20. Pārskats par dzelzs migrācijas formām pazemes ūdeņos .....	101

3.21.	Sulfātu redukcijas ātruma, sulfīdu un $\text{SO}_4^{2-}$ raksturojums urbumos .....	112
3.22.	Korelācijas koeficienti un to ticamība starp sulfātu redukcijas ātrumu un $\text{SO}_4^{2-}$ saturu .....	112
3.23.	Sulfātredukcijas ātrums dažādās atradnes teritorijās .....	112
4.1.	Salaspils ūdens horizonta sulfīdu veidošanās zonu raksturojums .....	129

## ATTĒLI

1.	Sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradņu novietojums .....	18
2.	Pētījumu teritorijas novietojums .....	28
3.	Faktu materiāla karte .....	35
4.	Purvu nogulumu izplatības un biezuma karte .....	39
5.	Pirmskvartāra nogulumu ģeoloģiskā karte .....	42
6.	Kvartāra nogulumu ģeoloģiskā karte .....	43
7.	Morēnas nogulumu izplatības un biezuma karte .....	47
8.	Kūdras organisko vielu sastāva izmaiņas dziļumā .....	50
9.	Kvartāra nogulumu hidroģeoloģiskā karte un griezumī .....	52
10.	Pamatiežu hidroģeoloģiskā karte un griezumī .....	55
11.	Salaspils ūdens horizonta ūdensvadāmības karte .....	56
12.	Salaspils ūdens horizonta un kvartāra nogulumu ūdens kompleksa līmeņu starpība .....	57
13.	Salaspils un Pļaviņu ūdens horizontu līmeņu starpību karte .....	58
14.	Ķemeru – Jaunķemeru sulfīdu atradnes ūdeņu pH-Eh diagramma .....	61
15.	Salaspils ūdens horizonta vides apstākļu raksturojums [96] .....	62
16.	“Ķemeru – Jaunķemeru” sulfīdu ūdeņu atradnes shematisks hidroģeoloģiskais griezumā ...	64
17.	Salaspils ūdens horizonta vides apstākļu raksturojums .....	65
18.	Salaspils ūdens horizonta ūdeņu klasifikācija „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnē [43] .....	67
19.	Urbumu kopas XVIII hidroģeoloģiskais griezumā .....	68
20.	Jonu sastāvs purva nogulumu ūdens horizontā .....	71
21.	Jonu sastāvs Litorīnas jūras nogulumu ūdens horizontā .....	75
22.	Jonu sastāvs Baltijas Ledus ezera glaciolimnisko nogulumu ūdens horizontā .....	78
23.	Jonu sastāvs Salaspils ūdens horizontā .....	82
24.	Jonu sastāvs Pļaviņu ūdens horizontā .....	94
25.	Izšķīdušais dzelzs atkarībā no pH un Eh: a) teorētiskais grafiks [2]; b - “Ķemeru - Jaunķemeru” sulfīdu ūdeņu atradnes grafiks .....	98
26.	Dzelzs migrācijas formas Baltijas Ledus ezera glaciolimnisko nogulumu ūdens horizontā ..	103
27.	Atradnes ūdens horizontu He-Eh diagramma .....	106
28.	Kvartāra ūdens kompleksa un Salaspils ūdens horizonta mikrobiocenožu raksturojums .....	109
29.	Maksimālais un vidējais sulfātu redukcijas ātrums dažādās atradnes daļās .....	111
30.	Sulfātu redukcijas ātruma izmaiņas avotos .....	113
31.	Sērūdeņraža izplatības karte .....	116
32.	Kvartāra ūdens kompleksa un Salaspils ūdens horizonta parametru izmaiņu režīma novērojumi .....	118
33.	Salaspils ūdens horizonta hidroģeoloģiskās zonas .....	130

34.	Sulfīdu sadalījuma un destrukcijas procesa shēma .....	132
35.	Mikroorganismu loma sēra cikla apritē dabā .....	133
36.	H <sub>2</sub> S koncentrācijas izmaiņas atkarībā no ūdens pieteces kvartāra ūdens kompleksā .....	139

## IEVADS

Pazemes ūdeņi, tajā skaitā minerālūdeņi, ir viens no dabas resursiem, kas nepieciešams cilvēka eksistences nodrošināšanai. Tāpēc gadsimtiem ilgi minerālūdens ieguves problēmātika, it īpaši dažādām balneoloģiskām vajadzībām, ir bijusi un joprojām ir ļoti aktuāla. Arī mūsdienās jautājumi, kas saistīti ar minerālūdeņu avotu izvēli un ūdens resursu saudzīgu izmantošanu, jau ir kļuvuši par prioritāriem vides resursu apsaimniekošanas jomā.

Ņemot vērā jautājuma aktualitāti, izšķirošu nozīmi iegūst produktīvo minerālūdens horizontu izmantošana un aizsardzība. To, savukārt, nav iespējams realizēt pilnā apjomā nepārzinot produktīvā komponenta ģenēzes procesa norisi un, attiecīgi, to nosakošos faktoros.

Latvija, kopumā ņemot, ir bagāta ar dažādiem minerālūdeņiem, bet tajā ir tikai viena liela sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradne „Ķemeru – Jaunķemeru”, kur vienlaicīgi ar minerālūdeņiem tiek iegūtas un izmantotas arī ārstnieciskās dūņas. Tas ļauj realizēt kompleksu ārstniecisko pieeju, kur minerālūdens un dūņas tiek izmantoti kā vienots komplekss, nodrošinot būtisku balneoloģisko pasākumu efektivitātes pieaugumu salīdzinot ar to kāds tiktu panākts minerālūdeņus un dūņas izmantojot atsevišķi [64].

Promocijas darba *pētījumu objekts* ir sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnes Latvijā, Lietuvā un Krievijas Federācijas Pleskavas apgabalā, kur tās veidojas analogiskos vai ļoti līdzīgos ģeoloģiski – hidroģeoloģiskajos apstākļos. Ņemot vērā, ka „Ķemeru – Jaunķemeru” sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradne ir izpētīta nesalīdzināmi detalizētāk kā jebkura cita minētā reģiona atradne, promocijas darbā izmantota galvenokārt tās pētījumu gaitā iegūtā informācija, kas papildināta ar datiem, cik tie pieejami, par atradnēm „Baldone”, Latvijā, „Likenai”, Lietuvā un „Hilovo”, Pleskavas apgabalā.

*Pētījuma priekšmets* ir sulfīdus saturošo ūdeņu ģenēze, lai noteiktu kādā veidā šis process norisinās minētajās atradnēs, kas un kā nosaka tā virzību.

Pētījuma autors piekrīt viedoklim, ka sulfīdi Salaspils ūdens horizontā veidojas bioķīmiskās sulfātu redukcijas rezultātā [30,34,35,90,105,115,116] un promocijas darba autora mērķis bija, izmantojot un apstrādājot pieejamo datu klāstu, sagatavot un pamatot jaunu hipotēzi par sulfīdu veidošanās mehānismu pazemes ūdeņos, kas saguļ tuvu zemes virsmai.

Promocijas darba mērķa sasniegšanai tika noteikti sekojoši *galvenie uzdevumi*:

1. Teorētiskā pamatojuma sagatavošana par sulfīdu veidošanos pazemes ūdeņos, kas ieguļ tuvu zemes virsmai (Salaspils ūdens horizontā „Ķemeru-Jaunķemeru” atradnē).



2. Datu analīze par Ķemeru – Jaunķemeru sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnes ģeoloģisko uzbūvi, hidroģeoloģiskajiem un hidroģeobioķīmiskajiem apstākļiem, lai noteiktu sulfīdu veidošanās, akumulācijas, pārnese un destrukcijas likumsakarības.
3. Hipotēzes izstrāde par sulfīdu veidošanos ūdens horizontā, kas pamatoti izskaidrotu tajā notiekošo sulfīdu veidošanās, akumulācijas, pārnese un destrukcijas procesus.

Lai nodrošinātu darba mērķa sasniegšanu, promocijas darba ietvaros tika izmantotas dažādas kvantitatīvi – kvalitatīvās un kvalitatīvās pētnieciskās metodes. Galvenās starp tām, ņemot vērā promocijas darba specifiku, bija analītisko pētījumu (iesk. eksperimentu plānošanu un veikšanu) un datu statistiskās apstrādes metodes.

Pētījums tika veikts paredzot, ka tā gaitā iegūtie rezultāti ļaus ne tikai izprast sulfīdu ģenēzes un eksistences mehānismu Salaspils ūdens horizontā, bet arī nākotnē ļaus nodrošināt zinātniski pamatotu pieeju atradņu izmantošanai un aizsardzībai. Vienlaicīgi svarīgi ir uzsvērt, ka darba rezultāts nav izstrādāts kādas vienas zinātnes nozares ietvaros; tas ir ģeoloģijas – hidroģeoloģijas, ķīmijas un mikrobioloģijas zinātņu nozaru atsevišķu daļu sintēze, kas bija vienīgais iespējamais ceļš kā nodrošināt darba mērķa sasniegšanu.

Veiktā pētījuma nozīmīgumu raksturo dažādi tā iespējamās izmantošanas aspekti, tajā skaitā:

1) *zinātniskie aspekti*: realizētā izpētes kompleksa gaitā pirmo reizi noteikta pilna atradnes teritorija, sniedzot sulfīdu sadalījumu Salaspils ūdens horizontā tās ietvaros. Apstiprināta agrāk izvirzītā hipotēze par to, sulfīdi veidojas bioķīmiskās sulfātu redukcijas rezultātā. Pirmo reizi sulfīdus saturošo ūdeņu atradnēs noteikts sulfātu redukcijas ātrums, kā arī veikta minerālūdeņu atradnes fizikāli – ķīmisko apstākļu zonēšana, kas kalpoja kā pamats jaunas hipotēzes izvirzīšanai un pamatošanai par sulfīdu veidošanos pazemes ūdeņos. Hipotēze balstās uz pieņēmumu, ka tikai ūdens horizontā sistēmā „iezis - ūdens” esošā līdzsvara stāvokļa izjaukšana nelielās teritorijās ierobežotā apjomā izraisa sulfīdu veidošanās procesa uzsākšanos. Tāpēc, lai izprastu procesa norisi, produktīvais ūdens horizonts, ņemot vērā ūdens vides apstākļus, sadalīts anaerobajā, anaerobi – aerobajā un aerobajā zonās, kas aptver visu procesu spektru, kas norisinās atradnes teritorijā. Procesu izpratnei „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnē Salaspils ūdens horizontā izdalīti septiņi ūdeņu tipi, raksturojot katra ietvaros notiekošos procesus un to nozīmīgumu atradnes izveidē, pastāvēšana un degradācijā,

2) *zinātniski – praktiskie aspekti*: jaunizvirzītā hipotēze par sulfīdu veidošanos pazemes ūdeņos tika pārbaudīta arī attiecībā uz sulfīdu veidošanos naftu saturošajos

horizontos. Tika konstatēts, ka sulfīdu veidošanās mehānisms naftu saturošajā slānī ir ļoti līdzīgs, ja ne analogisks tam, kas norisinās, piemēram, „Çemeru – Jaunçemeru” atradnē. Naftas horizontā, kas nesatur skābekli, urbumu ierīkošanas gaitā tiek iepludināti skābekli saturoši ūdeņi. Tā rezultātā, piemēram, Pokrovskas atradnē Pievolgā sulfīdu daudzums 4 mēnešu laikā pieauga no 0,00 līdz 120 mg/l, bet pēc tam stabilizējās [88,101,102]. Skaidrojums ir vienkāršs – tika izjaukts horizontā esošais līdzsvars, norisinājās ogļūdeņražu sadalīšanās un uzsākās sulfātu redukcija. Šo slēdzienu apstiprina arī tas, ka ar laiku šāda veida atradnēs, ja netiek ierīkoti jauni ekspluatācijas urbumi, process stabilizējas, norisinās tikai produktīvā naftas – ūdens horizonta kontakta zonā vai pat pilnībā apstājas. Sulfātu redukcijas darbību limitējošais faktors šajā gadījumā parasti ir  $SO_4^{2-}$ , bet ne organiskās vielas. 1989. tika plānoti speciāli šī procesa pētījumi, kurus būtu veikusi Ļeņingradas universitāte, piedaloties arī šī promocijas darba autoram. Tomēr politisko izmaiņu un ekonomiskās situācijas apstākļu dēļ šāda veida pētījumi netika realizēti. Promocijas darba autors, savu iespēju robežās, apzināja minētās problēmas aspektus un tās risinājuma stāvokli uz 08.2009. Par šo tematu katru gadu tiek sagatavotas līdz 100 publikācijas, bet par laika posmu no 01.1989. gada līdz 08.2009 neizdevās atrast nevienu publikāciju, kur būtu izteikti līdzīgi secinājumi par sulfīdu ģenēzi naftas horizontos,

3) praktiskie aspekti: jaunizvirzītā hipotēze ļauj izprast konkrētā teritorijā notiekošos procesus, to virzību un mijiedarbību. Tas ne tikai ļauj plānot atradnes racionālu izmantošanu un aizsardzību, bet – kas ir vēl svarīgāk – pamatoti noteikt tās teritorijā pieļaujamās saimnieciskās darbības. Tas ir ļoti būtiski ne tikai attīstot infrastruktūru, kas nepieciešama kūrortam balneoloģisko pakalpojumu kompleksa nodrošināšanai, bet arī veicot atradnes, kas aizņem apmēram 240 km<sup>2</sup>, teritoriālās izmantošanas plānošanu.

Darba izteikti lielākā daļa tika realizēta 1980.-1988. g, kad Çemeru – Jaunçemeru sulfīdus saturošo ūdeņu atradnes izpēti finansēja PSRS Ģeoloģijas ministrija. Šajā laikā promocijas darba autors vadīja pētījumu realizācijas zinātnisko daļu, t.sk. vienlaicīgi ir autors arī atskaitēm un rakstiem, kas sagatavoti par veiktajiem pētījumiem [95-99,118,119,126]. Tikai 2007.-2008. g promocijas darba autors veica iepriekšēji iegūto datu analīzi un apstrādi, kā arī ierobežotus lauku pētījumu apjomus – galvenokārt, lai noskaidrotu problemātiskos zinātnisko diskusiju jautājumus un detalizētu atsevišķus secinājumus. Promocijas darbs tika izstrādāts par autora personiskiem līdzekļiem.

# 1. SULFĪDUS SATUROŠO ŪDEŅU PĒTĪJUMU APSKATS

Mūsdienās pasaulē procesiem, kas saistās ar sulfīdu veidošanos vai klātbūtni pazemes ūdeņos, vērtība, galvenokārt, tiek vērtēta tos aplūkojot trīs aspektos [4,18,19,39,40, 56 u.c.]:

- 1) sulfīdu loma dažādu minerālu veidošanās procesā,
- 2) sērūdeņradis kā problēma naftu saturošajos slāņos vai tā veidošanās ieguves procesa gaitā,
- 3) sērūdeņraža kā piesārņojošas vielas loma raugoties no dažādiem vides un komunālās saimniecības aspektiem.

Pētījumu [5,10,16-20,22,28,31,38-41 u.c.] rezultātā ir detāli izanalizēts sulfīdu veidošanās process pazemes ūdeņos, t.sk. arī sulfātu redukcijas rezultātā, raksturojot ūdens horizontos notiekošās reakcijas, to priekšnoteikumus un radītās sekas.

Atsevišķos gadījumos, bet tikai aprakstoši, izskatītas arī dažas no atradnēm, kur sērūdeņradi saturošie pazemes ūdeņi tiek izmantoti balneoloģiskām vajadzībām: Brandenburga (Vācijā), Crossfield (Kanādā) u.c. [19,28,31,51,53 u.c.]. Zināms izņēmums kopējo pētījumu kontekstā ir plaši un daudzpusīgi pētījumi bijušajā PSRS, kur sulfīdus saturošie pazemes ūdeņi tika uzskatīti kā svarīgs dažādu slimību ne tik daudz ārstēšanas, cik profilakses līdzeklis (tradicionāli tie tika dēvēti par sērūdeņradi saturošiem pieņemot, ka termins ietver  $H_2S^0 + HS^-$  summu). Tāpēc šajos pētījumos liela vērtība tika vērtēta kā šādu ūdeņu izpētei, tā arī to izmantošanas iespēju novērtējumam medicīnas praksē. Starp minētiem īpaši izceļami detalizēti pētījumi 9 atradnēs [90,92]. Tomēr daudzas tā laika atziņas, ierobežotās zinātniskās informācijas aprites dēļ, starptautiskā zinātniskā literatūrā tiek apskatītas tikai ar vairāku gadu desmitu kavēšanos. Ņemot vērā, ka promocijas darbā, galvenokārt, izskatīti un analizēti procesi, kas nosaka sulfīdu veidošanos sulfātu redukcijas rezultātā, ir lietderīgi sniegt ieskatu par pasaulē līdzšinēji veiktajiem pētījumiem tieši šajā jomā.

Pirms veikto pētījumu analīzes svarīgi atzīmēt, ka dažādos pasaules reģionos tiek izmantota atšķirīga terminoloģija – analogiska sastāva ūdeņi var tikt dēvēti par sulfīdus saturošiem vai sērūdeņradi saturošiem ūdeņiem. Pareizi, raugoties no ķīmijas viedokļa, tos būtu saukt par sulfīdus saturošiem ūdeņiem, jo  $H_2S^0$  ir tikai viens no trijiem iespējamajiem sulfīdu savienojumiem, kas var tikt atrasti ūdeņos. Parasti sulfīdus saturošie ūdeņi, atkarībā no pH, ietver  $H_2S^0$  un  $HS^-$ , bet izteikti sārmainā vidē – nelielos daudzumos arī  $S^{2-}$ . Šo formu izplatības sadalījums, atkarībā no pH, raksturots 1.1. tabulā.

### 1.1.tabula:Sulfīdu formas pazemes ūdeņos atkarībā no pH [91]

Sulfīdu forma	pH un sulfīdu formas saturs, % no kopējā sulfīdu daudzuma						
	4	5	6	7	8	9	10
H <sub>2</sub> S <sup>o</sup>	99,91	92,10	91,66	52,35	8,81	1,09	0,108
HS <sup>-</sup>	0,09	0,90	8,34	47,65	90,19	98,91	99,89
S <sup>2-</sup>	-	-	-	-	-	-	0,002

### 1.1. Ieskats pētījumu vēsturē un to galvenie virzieni mūsdienās

Šobrīd pasaulē ir apmēram 300 vietas, kas klasificētas kā sērūdeņradi saturošas pazemes ūdeņu atradnes, t.sk. 35 bijušajā PSRS teritorijā [92]. Tām ir nozīme tautsaimniecībā un tās joprojām ir sistemātisku zinātnisku pētījumu priekšmets, bet iegūtos zinātniskos rezultātus atspoguļo vidēji 5-6 publikācijas gadā. Tomēr starp tām izteikti dominē aprakstošas, bet apkopojoši un teorētiski pētījumi joprojām izpaliek akcentējot sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradņu savdabību un pat unikalitāti.

Uzmanība sērūdeņradi saturošajiem pazemes ūdeņiem, kam izcelsme nav vulkāniska, tika pievērsta jau 18. gs. otrajā pusē [51]. Pētījumu gaitā galvenokārt tika noskaidrota šo ūdeņu izmantošanas iespēja un lietderīgums balneoloģiskām vajadzībām. Tomēr līdz pat 20.gs. 20-jiem gadiem pētījumiem bija aprakstoši konstatējošs raksturs un tāpēc minētais laika posms būtu jāuzskata par informācijas uzkrāšanas periodu. Mikrobioloģiskā sulfātu redukcija kā process, kur sulfīdi veidojas izmantojot sulfātus un organiskās vielas (laboratorijā izmantotās - glikoze, vīnskābes sāļi), tika atklāts 1893. gadā un pirmo reizi raksturots darbā [74], kas veltīts sērūdeņraža veidošanās mehānisma izpētei Melnās jūras dūņu nogulumos.

Nākamo posmu iezīmē detalizēti ūdens ķīmiskā sastāva pētījumi. Pagājušā gadsimta 20. gadu sākumā viens no šādiem izpētes objektiem bija Vašingtonas ezera kuģošanas kanāls, kur tika pētīts ūdens ķīmiskais sastāvs un, analizējot sērūdeņraža rašanās iemeslus un izplatību, tika izteikts pieņēmums, ka tas veidojas sulfātu redukcijas ceļā [20]. Latvijā pirmo reizi ideja par sulfīdu veidošanas bioķīmiskā ceļā tika izteikta 1926. gadā, kad ārsts J.Kupcis pētīja Ķemeru avotu ūdens ķīmisko un bakteoroloģisko sastāvu un izteica pieņēmumu, ka H<sub>2</sub>S veidošanās ir saistīta ar purvu klātbūtni Ķemeru apkaimē un, balstoties uz laboratorijas pētījumu rezultātiem, noteica, ka sulfātu redukcija norisinās bioķīmiskā ceļā [30].

Tomēr šīs idejas par sulfīdu veidošanos sulfātu redukcijas ceļā, kopumā ņemot, neguva plašu atbalstu, un jauni pētījumi strauji sāka attīstīties tikai pēc II Pasaulē kara, kad viennozīmīgi noskaidrojās, ka sērūdeņraža klātbūtni naftu saturošajos slāņos nosaka tieši sulfātu redukcijas

baktēriju darbība. Dažādu pētījumu gaitā tika noteikts, ka sulfātu redukcijas baktērijas dabiskos apstākļos darbojas anaerobajā [4,14,19,38,55,61,86,101,109 u.c.] un, lai arī retāk, aerobi - anaerobajā vidēs [7,12,16,37,41,50,98 u.c.]. Procesa norisi raksturo šāda vispārināta reakcija [90]:



Vienlaicīgi tika noskaidrots, ka galvenā loma pazemes ūdeņos sulfātu redukcijā, kur ūdens temperatūra nepārsniedz 20 °C, ir kultūrai *Desulfovibrio desulfuricans* [19,61,86 u.c.]. Savukārt, atbilstoši darbā [3] minētajam, sulfātus redukcijas baktērijas var darboties vidē, kuru raksturo sekojoši parametri:

- pH – no 4,15 līdz 9,92,
- Eh – no +115 mV līdz -450 mV.

Vadoties no reakcijas vienādojuma (1.1.) un pieņemot, ka vides apstākļi ir piemēroti sulfātu redukcijas baktēriju darbībai, tika secināts, ka limitējošā loma  $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$  veidošanās procesā ir  $\text{SO}_4^{2-}$  un  $\text{C}_{\text{org.}}$  saturam pazemes ūdeņos. Apkopojums par pētījumiem, kas veikti šajā jomā, sniegts darbos [88-92] nosakot, ka  $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$  veidošanās mikrobioloģiskā ceļā iespējama pie sekojošiem nosacījumiem:

- $\text{SO}_4^{2-}$  saturam jābūt vismaz 10 mg/l [91],
- ūdenī jābūt pietiekamam daudzumam izšķīdušo organisko vielu, kas pieejamas sulfātu redukcijas baktērijām. Tiek uzskatīts, ka organisko vielu iztrūkums reakcijas gaitā jūtams tad, kad to saturs ir mazāks kā 0,1-0,01% [91].

Minētais norāda, ka abi parametri būtiski atšķiras – viens no tiem ir stingri kvantificēts, bet otram ir tikai kvantitatīvi-kvalitatīvs raksturs – t.i. nepieciešamo organisko vielu minimālais daudzums var atšķirties līdz 10 reizēm; turklāt tās nav specificētas attiecībā uz kādu vienu vielu vai vielu kompleksu. Tieši jautājums par to - kādas tad organiskās vielas ir vispiemērotākās sulfātu redukcijas baktērijām - joprojām ir ļoti strīdīgs. Tiek izteikti diametrāli pretēji viedokļi, kas ir iedalāmi divās grupās:

- 1) baktērijas var izmantot jebkuras organiskās vielas – arī tās, kas ir purva nogulumos (fulvoskābes, humīnskābes) [2,76,78,80,87,103,115,116 u.c.]. Šis viedoklis ir dominējošais,
- 2) baktērijas var izmantot tikai neliela izmēra, viegli sašķeļamās organiskās vielas, piemēram, gaistošās skābes, karbonskābes u.c.[4,10,11,22,36,53 u.c.]. Šis ir izteikts

mazākuma viedoklis, ko pauž galvenokārt mikrobiologi, bet tā piekritēju skaits pēdējos gados krasi palielinās.

Promocijas darba autors piekrīt otrajam viedoklim uzskatot, ka tas ir pietiekami pierādīts, t.sk. arī ar paša veiktajiem eksperimentiem – bagātinot vidi, kurā tika kultivētas sulfātu redukcijas baktērijas, ar purva ūdeni, kas nesatur skābekli, bet ir ļoti bagāts ar lielmolekulārajām organiskajām vielām, izmaiņas sulfātu redukcijas ātrumā netika konstatētas [119,126].

Virknē darbu ir sniegtas norādes uz konkrētām organiskām vielām, ko izmanto sulfātu redukcijas baktērijas. Tās ir sekojošas:

- 1) etilspirts ( $C_2H_5OH$ ), etiķskābe ( $CH_3COOH$ ) u.c. gaistošās skābes un līdzīgi savienojumi, kas kalpo kā enerģijas avots (“elektrona donors”) [4,131 u.c.]
- 2) naftas ogļūdeņraži: alkilbenzoli, it īpaši toluols ( $C_6H_5CH_3$ ), aromātiskie un alifātiskie ogļūdeņraži, bezols ( $C_6H_6$ ), naftalīns ( $C_{10}H_8$ ), ksilols [ $C_6H_4(CH_3)_2$ ] u.c. Turklāt vispirms tiek izmantots toluols [22, 36 u.c.],
- 3) amīnskābes un vitamīni [36, 108,114 u.c.].

Vispārējais pieņēmums šobrīd ir, ka ogļūdeņraži līdz  $C_{10}$  tiek sadalīti pilnībā, bet pārējie tiek sašķelti ne līdz galam un transformējas dažādos ciklisko savienojumos. Sulfātu redukcijas baktērijas savas šūnas veido izmantojot vienkāršas organiskās vielas un pārstāv fakultatīvo autotrofo baktēriju grupu, kuras vielu apmaiņai ir oksidējošs raksturs [4,22,36 u.c.].

Atšķirībā no sulfātu redukcijas procesa attīstības norises priekšnoteikumiem, pētnieki ir vienprātīgi par sulfīdu destrukcijas iemesliem – to nosaka sistēmā iekļūstošās oksidējošās vielas, visbiežāk – skābeklis. Uzskatāmi destrukcijas procesu raksturojošās galvenās reakcijas apkopotas darbā [29]; tās ir sekojošas:



Pakārtota loma ir tionbaktēriju darbībai, kuras rezultātā veidojas elementārais sērs [19,34,70,86 u.c.] un  $Fe^{2+}$  koncentrācijām ūdenī, kas saskaroties ūdeņiem, kas satur  $O_2$  un  $H_2S+HS$ , izraisa makiavīta veidošanos ūdeņu saskarsmes zonās [29,53,55 u.c.].

Savulaik, ņemot vērā, ka sulfīdus saturošo ūdeņu, ko bija paredzēts izmantot balneoloģiskām vajadzībām, visstraujākā izpēte norisinājās bijušajā PSRS, pasaulē ir pieņemta PSRS izstrādātā

šo ūdeņu klasifikācija [78,79 u.c.], kas balneoloģijā izmantojamus sulfīdus saturošos pazemes ūdeņus grupē sekojoši:

- zemas koncentrācijas sulfīdus saturošie pazemes ūdeņi (sulfīdu saturs: 10÷50 mg/l),
- vidējas koncentrācijas sulfīdus saturošie ūdeņi (sulfīdu saturs: 50÷100 mg/l),
- augstas koncentrācijas sulfīdus saturošie ūdeņi (sulfīdu saturs: 100÷250 mg/l),
- ļoti augstas koncentrācijas sulfīdus saturošie ūdeņi (sulfīdu saturs >250 mg/l).

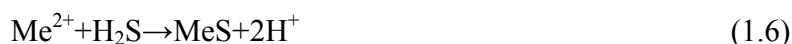
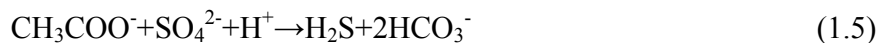
Vietā atzīmēt, ka sulfīdus saturošie pazemes ūdeņi, raugoties no balneoloģijas viedokļa, ir vieni no visaktīvākajiem. Paši aktīvākie ir ļoti augstas koncentrācijas sulfīdus saturošie pazemes ūdeņi, bet to pielietošana ir ierobežota – tie nav izmantojami pacientu ārstēšanai, kam ir sirds un asinsvadu slimības [132]. Principā jebkurš cilvēks var izmantot 1. un 2. grupas ūdeņus, bet 3. un 4. grupas ūdeņi ir izmantojami tikai ar ārsta atļauju.

Vēl viens aspekts, kas saistās ar pētījumu veikšanu izskatāmajā zinātnes nozarē, ir pazemes ūdeņos notiekošo procesu modelēšana, kas sastāv no diviem hronoloģiskā secībā realizējamiem modeļiem [21,42 u.c.]:

- hidrodinamiskā vai plūsmas modeļa sagatavošana,
- masas transporta vai vielas pārnese modeļa sagatavošana.

Pirmā veida modelēšana ir labi pazīstama visā pasaulē, arī Latvijā, un tās veikšanai izstrādāta virkne speciālu programmu, kas izmantojamās nosakot nepieciešamos robežnoteikumus un ievadot informāciju par konkrētu teritoriju. Modelēšanas principi un realizācija izskatīti daudzos darbos, t.sk. [23,42,54 u.c.]. Ievērojami sarežģītāka ir masas transporta modeļa sagatavošana, kam turklāt konkrētā gadījumā jāmodelē sulfātu redukcija, kuras rezultātā pazemes ūdeņos veidojas sulfīdi. Šāda veida modeļi prasa detālu informāciju par vidi, kurā norisinās process un to nosakošajiem faktoriem vai, citiem vārdiem – nepieciešams informācijas komplekss, kas ietver datus par atradnes ģeoloģisko uzbūvi, hidroģeoloģiskajiem, hidroķīmiskajiem un hidromikrobioloģiskajiem apstākļiem, kas nosaka konkrētā procesa virzību. Šāda veida kompleksie procesu norises modeļi, kas ietver arī hidrodinamiskos modeļus, pasaulē tiek attīstīti pēdējos 15-20 gados [9,21 u.c.], t.sk. arī par dzels, sēra, skābekļa un oglekļa izplatību pazemes ūdeņos [8]. Otrs virziens, kādā attīstās procesu modelēšana ir eksperimentālie bioreaktori, kuros tiek modelēts konkrētais process. Šāda veida modeļi ir gatavoti arī par sulfātu redukciju anaeroba substrāta vidē. Tā darbā [17] izskatīts modelis, kura

mērķis ir sulfātu redukcijas izmantošana kalnrūpniecības ūdeņu attīrīšanai no smagajiem metāliem, kur process norisinās atbilstoši sekojošām reakcijām:



Pirmā reakcija ir tipiska sulfātu redukcijai, kuras rezultātā veidojas sērūdeņradis. Otrajā reakcijā, lai modelētu sulfīdu destrukciju, metāls principā var tikt aizvietots ar skābekli. Protams, tā būtu procesa vienkāršota shēma, jo tas neietvertu, piemēram, tionbaktēriju darbību, bet pastāv iespēja nākotnē šādu modeli izveidot arī par “Ķemeru-Jaunķemeru” sulfīdu ūdeņu atradni.

## 1.2. Sulfīdus saturošie pazemes ūdeņi Baltijas valstīs un Pleskavas apgabalā

No 35 sērūdeņražus saturošo pazemes ūdeņu atradnēm, kas bija reģistrētas bijušajā PSRS teritorijā, Baltijas valstīs un Krievijas Pleskavas apgabalā atrodas trīs [90]:

- Ķemeru – Jaunķemeru un Baldone Latvijā,
- Hilovo Pleskavas apgabalā.

Šo atradņu izvēle nav nejauša, jo tikai tajās teritorijā, kas aizņem 185,1 tūkst. km<sup>2</sup> (Latvija, Lietuva un Krievijas Pleskavas apgabals), pazemes ūdeņos konstatēts sulfīdu saturs, kas pārsniedz 5 mg/l. Papildus promocijas darbā izskatīta arī Likenai (Smardones) atradne, kas atradās Lietuvas ziemeļos un kur sulfīdu saturs pazemes ūdeņos bija līdz 5 mg/l. Šīs atradnes eksistence izbeidzās 1961. gadā, kad tās teritorijā tika veikti meliorācijas darbi [29]. Minēto četru atradņu novietojums sniegts 1. att. Papildus šajā teritorijā, ko aizņem Latvija, Lietuva



1.att. Sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradņu novietojums

un Krievijas Pleskavas apgabals, ir zināmas vēl apmēram 60 vietas, kur maksimālais sulfīdu saturs pazemes ūdeņos nepārsniedz 0,5-1,5 mg/l. Tomēr pati pazīstamākā un visizpētītākā no minētajām atradnēm ir “Ķemeru – Jaunķemeru”, kam ir arī vislielākā teritorija, kas aizņem apmēram 246 km<sup>2</sup>. Sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu izpēte veikta arī “Hilovo” (apmēram 32 km<sup>2</sup>) un “Baldonē” (apmēram 18 km<sup>2</sup>), bet šo pētījumu mērķis bija tikai pazemes



ūdeņu ekspluatācijas krājumu noteikšana [64,90,117,135]. Līdz ar to oksidēšanās – reducēšanās apstākļi, mikrobiocenožu sastāvs, sulfātu redukcijas ātrums u.c. speciālie pētījumu veidi, kas nebija nepieciešamai ekspluatācijas krājumu noteikšanai, netika veikti. Savukārt “Likennai” iepriekšējos gados pētīts ir tikai viens avots - “Smardone” [29,136].

Pirmie sērūdeņraža fenomenu pazemes ūdeņos sāka pētīt vācu zinātnieki, t.sk. arī Baltijas valstīs. Zināms, ka aptiekārs T.E.Lovitcs 1801. gadā pirmo reizi noteica Slokas apkaimes sēravotu ūdens ķīmisko sastāvu, bet 1818. gadā šo avotu pētījumus veica ārsts D.H.Grindelis [123]. Savukārt, ķīmiķis T.Grotthuss (Freiherr Christian Johann Dietrich Theodor von Grotthuss) 1816. gadā pētīja Biržu novada avotus (t.sk. arī Smardonu un Likenu) [29]. 19. gs. vēl tika veikta virkne asevišķu pētījumu, kas galvenokārt bija veltīti ūdens ķīmiskā sastāva noteikšanai. Tie bija gadījuma nesistemātiski pētījumi un, attiecībā uz minētajām atradnēm, šis posms noslēdzas 1926. gadā, kad ārsts J.Kupcis pētīja Ķemeru avotu ūdens ķīmisko sastāvu un izteica pieņēmumu, ka sulfīdu veidošanās ir saistīta ar purvu klātbūtni Ķemeru apkaimē un norisinās bioķīmiskās sulfātu redukcijas ceļā [30]. Šo secinājumu turpmākie pētnieki, izņemot J.Vītiņu [57], pieņēma kā aksiomu līdz pat 20. gs. 80. gadu sākumam.

Pirmā ārstniecības iestāde, kur papildus ārstnieciskajām dūņām, kas tika uzskatītas par galveno ārstniecības komponentu, izmantoja sulfīdus saturošos ūdeņus, tika uzbūvēta Baldonē 1795. gadā [64]. Turpmāk arī Ķemeru 1835. gadā tika izbūvēta pirmā rehabilitācijas iestāde [30,35], kur kā galvenais ārstnieciskais komponents tika izmantoti sulfīdus saturošie ūdeņi. Līdzīgas ārstnieciskās iestādes 1865. gadā un 1890. gadā tika uzbūvētas attiecīgi Hilovā un Smardonē (tā 1938. gadā tika pārdēvēta par Likennai) [64,133,135].

Sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu izmantošana balneoloģijas vajadzībām atradnēs „Baldone”, „Ķemeri-Jaunķemeri” un ‘Hilovo’ maksimumu sasniedza 20.gs. 80. gadu vidū un 2.pusē, kad norisinājās to visintensīvākā izmantošana. 80. gadu beigās mainoties politiskajai un līdz ar to ekonomiskajai situācijai, šo ūdeņu izmantošana krasī saruka. Šobrīd balneoloģijas vajadzībām sulfīdus saturošos pazemes ūdeņus izmantoto tikai Hilovā (līdz 260 m<sup>3</sup>/dnn; divi urbumi, sulfīdu saturs 16-23 mg/l) [135] un Jaunķemeru (līdz 60 m<sup>3</sup>/dnn, viens urbums, sulfīdu saturs: 47-54 mg/l).

Baldonē, kur pagājušā gadsimta 80. gadu otrajā pusē tika veikta sulfīdus saturošo ūdeņu atsūkņošana ar nepamatoti lielu debitu, sulfīdu koncentrācija samazinājās no 16,2 mg/l līdz 4,5 mg/l. Vēl 2008. gada jūnijā sulfīdu saturs pazemes ūdeņos nepārsniedza 5,2 mg/l (promocijas

darba autora mērijumi). Tāpēc atradnes izmantošana tika pārtraukta jau 20. gs. 80. gadu beigās. Savukārt Smardones avots, pateicoties teritorijas 1961. gadā veiktajai meliorācijai, ir izzudis [29].

20. gs. 50.-80.gados, kad izskatāmajās atradnēs norisinājās intensīva sulfīdus saturošo ūdeņu izmantošana balneoloģijas vajadzībām, tika veikti detalizēti ūdens ķīmiskā sastāva pētījumi [118-126, 128-130,135]. To gaitā tika noskaidrots, ka visos gadījumos ūdeņu pH ir tuvu neitrālam, tie ir magnija - kalcija hidroģēnkarbonātu – sulfātu tipa ūdeņi ar mineralizāciju 2,0-3,0 g/l, kur sulfīdu saturs svārstās no 5 –16 mg/l (Smardone, Baldone) [29,127] līdz 24-74 mg/l (Hilovo, Ķemeru) [43,135].

Noskaidrots, ka visās četrās pētītajās atradnēs („Baldone”, „Ķemeru-Jaunķemeru”, „Likenai”, „Hilovo”) sulfīdu veidošanās notiek bioķīmiskā ceļā, kur sulfātu redukcijas baktērijas sulfīdu ģenerēšanai izmanto ūdenī izšķīdušos sulfātus un organiskās vielas. Pieņemts, ka sulfātu avots ir ģipsi saturošie nogulumi, bet organisko vielu avots ir produktīvajā horizontā no purva nogulumu ūdens horizonta ieplūstošie ūdeņi, kas bagāti ar organiskajām vielām [29,35,76,88-92,103,105,115,116 u.c.]. Tomēr produktīvā un ar to hidrauliski saistīto ūdens horizontu oksidēšanās – reducēšanās apstākļi, kā arī sulfātu redukcijas ātrums, līdz promocijas darba pētījumu veikšanai, nebija noteikts.

Ņemot vērā iepriekš minēto atradņu izpētes detalitāti kā pamatinformācija Promocijas darba sagatavošanai par pamatu tika izmantoti autora realizētie detalizētie pētījumi „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnē [43-47,64,95-99,118,119,126]. Šie pētījumi izskata plašāku jautājumu loku, tajā skaitā ūdenī tajā izšķīdušo organisko vielu un gāzu ķīmisko sastāvu, ūdens horizontu mikrobiocenožu satāvu un tajās notiekošos procesus u.c. Tāpēc nākošajā sadaļā īsumā izskatīta „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnes izpētes vēsture un svarīgākie konstatējumi, kas pamatoti ļauj šos datus par konkrēto atradni izmantot kā pamata informāciju promocijas darba sagatavošanai.

### **1.3. Ķemeru – Jaunķemeru atradnes izpētes vēsture**

Ķemeru kūrorta izveides un attiecīgi sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu, kā arī balneoloģiskajām vajadzībām izmantojamo dūņu, atradņu izpētes vēsture, skatoties no iegūto rezultātu viedokļa, iedalāma četros etapos:

- 1) sākotnējais periods – no 1801. gada līdz 1939. gadam,
- 2) izpētes un ierobežotas izmantošanas periods – no 1939. gada līdz 1979. gadam,

3) intensīvas izpētes un izmantošanas periods – no 1979. gada līdz 1989. gadam ieskaitot,

4) mūsdienu periods – sākot ar 1990. gadu.

Sākotnējais izpētes periods īsi apskatīts 1.2. sadaļā, tāpēc turpmāk raksturoti tikai trīs sekojošie periodi. Otrā izpētes perioda gaitā iegūtie rezultāti [57,123-125,127] tika izmantoti atradnes iepriekšējās un detālās izpēšu veikšanas laikā [118,119,126], it īpaši informācija par atradnes ģeoloģisko uzbūvi un hidroģeoloģiskajiem apstākļiem. Tādējādi ir pamats uzskatīt, ka tie, lai arī netieši, kalpoja kā papildus materiāls šī promocijas darba sagatavošanai.

### ***1.3.1. Izpētes un ierobežotas izmantošanas periods***

20. gs.30. gados Latvijas Republikas valdība pievērsa lielu uzmanību kūrortu, it īpaši Ķemeru kūrorta, attīstībai. Tāpēc Zemes dziļu bagātību pētīšanas institūtam tika pasūtīta Ķemeru sulfīdus saturošo ūdeņu atradnes ģeoloģiskā – hidroģeoloģiskā izpēte. Kā ļoti plaša izpētes programma tā tika daļēji realizēta 1939. – 1941. g. J.Vītiņa vadībā un to pārtrauca Latvijas okupācija. Tika realizētas tikai divas daļas no piecām plānotās programmas daļām: 1.daļa - vispārīgie pētījumi, kas aptvēra atradnes reljefa, ģeoloģiskās uzbūves un hidroģeoloģisko apstākļu vispārēju raksturojumu, nedaudz arī hidroģeoloģisko apstākļu aprakstu, kā arī 4. daļa – hidroģeoloģija un hidroloģija, ko 1942. gadā mašīnrakstā sagatavojis V.Ducmanis. Diemžēl šobrīd ir pieejama tikai J.Vītiņa monogrāfija [57], jo V.Ducmaņa darbs nav saglabājies. Tomēr, spriežot pēc daudzajām atsaucēm darbā [124], ir pamats domāt, ka to aktīvi ir izmantojis ģeologu kolektīvs, kas P.Mihailovska vadībā veica atradnes izpēti 1954.-1959.g. Izpētes pieejamie rezultāti apkopoti darbā [57] un tas apliecina, ka līdz pagājušā gadsimta 50. gadu vidum, kad sākās šādu atradņu (arī Ķemeru) intensīva izpēte visā bijušās PSRS teritorijā, tā bija vislabāk izpētītā platformās esošo sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradne pasaulē. Izpētes gaitā tika noskaidrots:

- atradnes izplatība - 246,47 km<sup>2</sup>, kaut gan izpēte tika veikta apmēram 150 km<sup>2</sup> platībā (izņemot L.Ķīreļa masīvu un tam pieguļošās teritorijas),
- atradnes reljefs un tajā izplatītie augšņu tipi, kūdras ķīmiskais sastāvs,
- produktīvais horizonts, kā arī zem un virs tā saguļošie nogulumi, to ģeoloģiskie un hidroģeoloģiskie raksturlielumi (83 mehāniskie un 100 rokas urbumi dziļumā no 5,3 m līdz 69,89 m),

- atradnes teritorija iedalīta 22 iecirkņos, sniedzot vispārēju informāciju par ūdens ķīmisko sastāvu, t.sk. H<sub>2</sub>S koncentrācijām (informācija par atsevišķiem urbumiem nav saglabājusies).

Atbilstoši mūsdienu priekšstatiem pareizi tika noteikta atradnes teritorija, produktīvais horizonts un maksimālais H<sub>2</sub>S saturs - 55,6 mg/l (šobrīd zināmais maksimālais – 74 mg/l). Tas viss kalpoja kā ļoti laba atbalsta bāze nākošajiem pētījumiem, kuru rezultātā tika noteikti [124] (atkal neskarot purva L.Tīrelis masīvu):

- precīzas ģeoloģiskās robežas un atradni veidojošo ūdens horizontu hidrauliskā saistība,
- sērūdeņraža saturs un izplatība, kā arī izmantojamie krājumi,
- detāli izpētīts pazemes ūdeņu ķīmiskais un mikrobioloģiskais sastāvs,
- apstiprināta J.Kupčs izvirzītā hipotēze, ka H<sub>2</sub>S veidojas biogēnās sulfātu redukcijas rezultātā [30]. Pieņemts, ka sulfātu avots ir Salaspils svītas griezumā esošais ģipsis, bet organisko vielu avots – purva nogulumu ūdens horizonta ūdeņos esošās organiskās vielas.

Minētie pētījumu rezultāti ir apkopoti vairākās zinātniskās publikācijās [34,35,91,103-105,115,116 u.c.], kas raksturo kā sērūdeņraža izplatību, tā arī izvirza hipotēzi par tā izplatību, pieņemot, ka sērūdeņradis veidojas sulfātu redukcijas rezultātā Salaspils ūdens horizontā izmantojot organiskās vielas, ko satur purvu ūdeņi.

Papildus izpētes tika veiktas 1966. gadā un 1976. gadā tika veiktas atradnes dienvidu daļā (ap L.Tīreļa purvu, bet ne pašā purvā) un ziemeļu daļā (Čaukciema apkaimē). Tā rezultātā tika precizēta atradnes dienvidu daļas ģeoloģiskā uzbūve [125], kā arī sērūdeņraža izplatība starp Ķemeriem un Čaukciemū [124], bet 1997. gadā tika pabeigta Jūrmalas pilsētai plānotās ūdensgūtves “Fazāni – Labaisciems” izpēte, kas ļāva noskaidrot dziļāko slāņu uzbūvi. Darba gaitā tika izdarīts kļūdainis secinājums par to, ka Gaujas – Burtņieku ūdens kompleksa izmantošana Jūrmalas pilsētas ūdensapgādei nav pieļaujama, jo ietekmēs sērūdeņradi saturošo pazemes ūdeņu atradni [127]. Sulfātus saturošo ūdeņu pietece Gaujas horizontā tiešām tika konstatēta, bet tā nav saistīta ar netraucēta režīma ūdens pārteci, jo urbumu cementācijas kvalitāte bija tik slikta, ka pārtece no Salaspils ūdens horizonta norisinājās gar izpētes urbumu stobriem [119,127].

### **1.3.2. Intensīvas izpētes un izmantošanas periods**

Tomēr augšminētais kļūdainais secinājums izraisīja pētījumiem pozitīvu efektu – Ķemeru kūrorts 20. gs. 70. gados jau bija kļuvis par vienu no populārākajiem PSRS, un iespējamā ietekme uz Ķemeru atradni izraisīja nopietnas bažas Latvijas PSR Kūrortoloģijas pārvaldē. Tika nolemts, ka ir nepieciešams veikt detālu atradnes izpēti, lai noskaidrotu, kas un kādā veidā apdraud vai var radīt problēmas atradnei, un 1979. gadā tika uzsākta, pēc būtības, jau trešā (pēc J.Vītiņa un P.Mihailovska pētījumiem) ārkārtīgi detalizēta izpēte, kuras darbu metodoloģisko un zinātnisko daļu no 1980. gada maija līdz izpētes beigām 1988. gada jūnijā vadīja šī promocijas darba autors.

Izpētes rezultāti izskatīti un interpretēti promocijas darbā (4. un 5. nodaļas), un tāpēc šeit tie netiek apspriesti. Jāatzīmē, ka darba izpildē piedalījās arī virkne vadošos PSRS pētniecības iestāžu, kas ļāva šajos pētījumos iekļaut savam laikam netradicionālas pētniecības metodes kā:

- atradnes matemātiskā modelēšana (Maskavas valsts universitāte); rezultāti apkopoti darbā [129],
- pazemes ūdeņu palinoloģiskā sastāva, dzelzs satura un ūdenī izšķīdušo organisko vielu izpēte (VSEGINGEO<sup>2</sup>); rezultāti apkopoti darbos [111-113,130],
- ūdenī izšķīdušo gāzu sastāva izpēte, t.sk. sērūdeņraža satura noteikšana (VNIMORGEO<sup>3</sup>); rezultāti apkopoti darbos [110, 128],
- ūdens mikrobiocenozes sastāva noteikšana (Latvijas ZA Mikrobioloģijas institūts); rezultāti apkopoti darbos [121,122],
- kūdras ķīmiskā un organiskā sastāva noteikšana (Ģeoloģiskās izpētes ekspedīcijas laboratorija, Gorkija); rezultāti apkopoti darbā [119],
- ūdenī izšķīdušo organisko vielu sastāva analīze (Koksnes ķīmijas institūta un RA “Olainfarm” laboratorijas) u.c.; rezultāti apkopoti darbos [119, 126],
- sērūdeņradi saturošā ūdens pielietošanas balneoloģiskām vajadzībām izpēte (Vissavienības medicīniskās rehabilitācijas un fizioterapijas zinātniskajā centrs, Maskava); rezultāti apkopoti darbā [120].

Turklāt visu šo darbu sastāvu, izņemot VNIMORGEO veiktos, noteica un iegūto rezultātu komplekso izvērtēšanu un interpretāciju veica tiešie izpildītāji – Latvijas PSR Ģeoloģijas

---

<sup>2</sup> VSEGINGEO – Vissavienības hidroģeoloģijas un inženierģeoloģijas zinātniski – pētnieciskais institūts, Maskava

<sup>3</sup> VNIMORGEO – Jūras ģeoloģijas un inženierģeoloģijas zinātniskās izpētes institūts, Rīga

pārvaldes Skrundas hidroģeoloģiskās ekspedīcijas Ķemeru hidroģeoloģiskā partija. Tas ļāva iegūt vienotu, savstarpēji interpretējamu datu kopu, radot iespēju noskaidrot sulfīdu veidošanās, akumulācijas, pārnese un degradācijas apstākļus Salaspils ūdens horizontā. Jāmin, ka virkne dažādu, t.sk. netradicionālu, pētījumu tika veikta tikai ar Ķemeru hidroģeoloģiskās partijas pētnieku spēkiem:

- ūdens pH, Eh,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  un  $O_2$  noteikšana uz vietas lauka apstākļos,
- ūdenī izšķīdušo gāzu paraugošana, paraugu ņemšana ķīmiskajām un mikrobioloģiskajām analīzēm,
- $C_{org.}$ , makrokomponentu un sausnes, slāpekļa un fosfora noteikšana laboratorijā, kas bija izveidota tieši izpētes darbu vajadzībām,
- sulfātredukcijas ātruma noteikšana un mikrobioloģiskie eksperimenti,
- ķīmisko savienojumu migrācijas formu aprēķins u.c.

Lielākā daļa no darba gaitā iegūtajiem rezultātiem izmantota šī promocijas darba sagatavošanai un pēdējo gadu laikā ir publicēta [43-47].

80. gados sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradne tika intensīvi izmantota kā Ķemeru, tā arī Jaunķemeru. Kopējie pazemes ūdeņu krājumi, kuros sērūdeņraža koncentrācija pārsniedz 10 mg/l, vadoties no sulfātredukcijas ātruma, noteikti kā 56,7 miljoni  $m^3$  [119], bet aprēķināto ekspluatācijas ūdeņu kopējie krājumi – 5270  $m^3/dnn$  [119,126], t. sk. Jaunķemeru – 744  $m^3/diennaktī$ . Maksimālais ūdens patēriņš balneoloģijas vajadzībām tika novērots pagājušā gadsimta 80. gadu vidū, kad tas sasniedza 850  $m^3/dnn$ , t. sk. 720  $m^3/dnn$  Ķemeru un 130  $m^3/dnn$  Jaunķemeru [126]. Salīdzinājumam - pašlaik kūrorta poliklīnika “Ķemeru” nedarbojas un sanatorijas Ķemeru sērūdeņradi neizmanto, bet sanatorijā “Jaunķemeru” ūdens patēriņš nepārsniedz 5-12  $m^3/dnn$ .

### **1.3.3. Mūsdienu periods**

Pagājušā gadsimta 90. gadu sākumā Jūrmala, it īpaši Ķemeru, zaudēja savu lomu kā liela mēroga kūrorts un rehabilitācijas centrs. Ņemot vērā klientu trūkumu, tika slēgta lielākā daļa atpūtas namu, t.sk. arī Ķemeru kūrorta poliklīnika, bet šobrīd tikai Jaunķemeru sanatorijā tiek veikta dūņu un sulfīdus saturošo minerālūdeņu izmantošana ārstnieciskām vajadzībām.

1997. gadā, apzinoties Ķemeru kūrorta apkārtnes dabas kompleksa unikalitāti, tika izveidots Ķemeru nacionālais parks, kura statusu nosaka 2001. gada 19. jūnijā pieņemtais „Ķemeru nacionālā parka likums”. Saskaņā ar minētā likuma 1. pantu „Nacionālais parks ir izveidots,

*lai saglabātu šīs teritorijas dabas, kultūrvēsturiskās un kūrortoloģiskās vērtības, lai aizsargātu minerālūdeņu un ārstniecisko dūņu veidošanās procesus, kā arī lai veicinātu nenoplicinošu saimniecisko darbību, dabas tūrismu un ekoloģisko izglītību”.* Parka kopējā platība ir 40119 ha, t. sk. 38165 ha sauszemes un 1954 ha jūras akvatorijas.

Nacionālā parka teritorija pilnībā ietver Ķemeru – Jaunķemeru sulfīdu saturošo pazemes ūdeņu atradni. Jāatzīmē, ka parka administrācija cenšas organizēt atradnes stāvokļa novērtēšanas monitoringa darbus un 2005. gadā pat tika veikta saglabājušos urbumu paraugošana. Diemžēl urbumu tehniskais stāvoklis un izmantotās paraugošanas metodes neļāva iegūt reprezentatīvus rezultātus. Šobrīd monitoringa darbi tiek veikti tikai sanatorijā “Jaunķemeri”, kur tiek noteikts ūdens patēriņš un sulfīdu saturs. Tas, saskaņā ar sanatorijas „Jaunķemeri” administrācijas 2009. gada jūnijā sniegto informāciju, salīdzinot ar 20. gs. 80. gadiem, nav mainījies, t.i. svārstās robežās no 50 līdz 56 mg/l. Šajā laika posmā nav tikuši veikti kādi papildus pētījumi un arī nākotnē tādi, saistībā ar sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradni, netiek plānoti.

#### **1.4. Sulfīdu ūdeņu izmantošana balneoloģiskām vajadzībām**

Laika periodā no 1958. gada līdz 1988. gadam Vissavienības medicīniskās rehabilitācijas un fizioterapijas zinātniskajā centrā (Maskava, Krievija) tika veikti pētījumi par Ķemeru – Jaunķemeru sulfīdus saturošo ūdeņu ietekmi uz cilvēka veselību un to izmantošanas efektivitāti. Kopsavilkumā par veikto pētījumu rezultātiem [120] norādīts, ka šie ūdeņi izmantojami tikai ārēji plaša slimību loka profilaksei (apkopojumu skat. 1.2. tab.).

Pasaulē pēdējos 20-25 gados aizvien lielāka vērība tiek pievērsta ārstnieciskajiem minerālūdeņiem, t.sk. sulfīdus saturošajiem, kas ir salīdzinoši universiāli un, atkarībā no to koncentrācijas, izmantojami dažādu slimību profilaksei un ārstēšanai. Svarīgi atzīmēt, ka secinājumi par sulfīdu ūdeņu izmantošanu balneoloģiskām vajadzībām, kas izteikti ļoti atšķirīga rakstura darbos, praktiski neatšķiras no tiem, kas izdarīti Vissavienības medicīniskās rehabilitācijas un fizioterapijas zinātniskajā centrā (Maskava, Krievija) un apkopoti 1.2. tabulā. Papildus atzīmējams ka, piemēram, Krievijā kopš 2000. gada pieņemta minerālūdeņu un dūņu klasifikācija, kas nosaka sulfīdus saturošo ūdeņu izmantošanu konkrētu slimību ārstēšanai. Tajā, cita starpā, noteikts, ka ūdeņi, kur sulfīdu saturs ir 25-100 mg/l, visbiežāk izmantojami sirds un asinsvadu slimību ārstēšanai [79].

Tomēr vienlaicīgi zināms ir arī pilnīgi pretējs viedoklis, kas izceļ sulfīdu klātbūtnes negatīvos efektus, ko uz cilvēka veselību rada dažādi dabiskie un / vai antropogēnie faktori, kuru rezultātā atmosfēras gaisā novērojama sulfīdu klātbūtne. Piemēram, darbā [132] teikts, ka „Ir daudz piemēru, kas liecina, ka sērūdeņradis uzskatāms par plaša spektra toksikantu, kura atkārtota ekspozīcija var radīt kumulatīvu efektu” (citāta beigās). Tāpēc jāuzsver, ka lēmumu par sulfīdus saturošo ūdeņu izmantošanu konkrētas slimības ārstēšanai vai profilaksei var pieņemt tikai kompetents ārsts, kas arī nosaka ūdeņu izmantošanas metodoloģiju [79].

**1.2. tabula: “Ķemeru – Jaunķemeru” sulfīdu ūdeņu atradnes izmantošana balneoloģijā**

<b>Slimību grupa</b>	<b>Ārstējamās slimības</b>
Nervu sistēmas slimības	Neiralģijas, neirīti, iekaisuma un toksiskās neiropātijas, mugurkaula osterohondrozes neiroloģiskās parādības un starp skriemeļu disku slimības, neirodistrofiskie, muskuļu toniskie sindromi, diskogēns jostas krustu daļas radikulīts (pēc akūtā perioda), lumboišalģija, lumbalģija, sekas pēc nervu saknīšu un nervu pinumu traumām, kas neprasa ķirurģisku ārstēšanu. Veģetatīvas poli neiropātijas, atlieku parādības pēc pārciesta encefalīta un cerebrālā arahnoidīta, vēlīnas sekas pēc akūta poliomiēlīta, sekas pēc mugurkaula lūzumiem (bez paralīzēm), cerebrālā arteoskleroze, neirastēnija, veģetatīvā disfunkcija.
Kaulu-muskuļu slimības	Netuberkalozes izcelsmes atrīti un poli atrīti: reimatoīdais artrīts, osteoartrīts, osteoartroze, spondiloza osteohondroze, sinivīti, bursīti, tendovaginīti, locītavu kontraktūras, hronisks asteomelīts, sekas pēc apdegumiem
Sieviešu dzimumorgānu slimības	Hronisks salpingooforīts, hronisks parametrīts, saaugumi mazajā iegurnī, nepareizs dzemdes novietojums, olnīcu disfunkcija, menstruālā cikla traucējumi, neauglība
Ādas slimības	Psoriāze, neirodermīts, ekzēmas, sarkanā vilkēde, sklerodermija (neaktīvā fāzē)
Asinsrites slimības	Neakūtas reimatiskas sirds kaites, sirds išēmiskā slimība, stabila stenokardija (I un II funkcionālās klases), hipertensīvā slimība (I un II hipertonijas pakāpe), hipotoniskā slimība, kāju artēriju arteroskleroze, kāju vēnu varikoze



## **2. MATERIĀLI UN METODEDES**

Ikvienā ūdens horizontā ir izveidojusies un turpina attīstīties hidroģeobioloģiskā sistēma, kas sevī ietver nedzīvās un dzīvās dabas kompleksus – biotopu un biocenozi [10,19,23 u.c.]. Tāpēc dažādu procesu virzību, kas norisinās ūdens horizonta ietvaros, kopumā nosaka horizonta ģeoloģiskā uzbūve, hidroģeoloģiskie un hidroģeobioloģiskie apstākļi, kas savstarpēji ir cieši saistīti. Raugoties tieši no šī – sistēmas kompleksās uzbūves viedokļa – tika noteikti pētījuma objekti un metodes.

### **2.1. Pētījumu objekta un teritorijas izvēle**

Sākot pētījumu bija zināms, ka Ķemeru sulfīdus saturošo ūdeņu atradne izplatīta devona Salaspils ūdens horizontā. Turklāt minētais ūdens horizonts, atkarībā no konkrētās atradnes vietas, atrodas vājākā vai ciešākā hidrauliskā saistībā ar augstāk guļošo Kwartāra ūdens kompleksu un zemāk sagulošo Pļaviņu ūdens horizontu [45,97]. Tādējādi, lai izprastu atradnes uzbūvi un tās veidošanās principus, pētījumam ir jāaptver vismaz visi trīs iepriekš minētie ūdens horizonti.

Ievērojami sarežģītāka bija pētījumu teritorijas noteikšana, jo atradne pilnībā nekad nebija pētīta. Tāpēc tika pieņemts, ka pētījumi jāveic visā teritorijā, kur izplatīti sulfīdu ūdeņi, tas ir, nogabalos, kas atrodas augšpus un lejpus Salaspils ūdens horizonta plūsmai (skat. 2. att.). Šāda pieeja, pēc promocijas darba autora domām, ļauj izprast procesa norisi kopumā – sākot ar sulfīdu veidošanos, turpinot ar to akumulāciju un pārnesi horizonta ūdeņos un beidzot ar destrukciju, kuras rezultātā ūdens horizontā sulfīdi izzūd.

Uzsākot pētījumu tā realizācija bija iespējama atšķirīgi – balstoties uz pētījumu teritorijā esošo avotu (kopumā –16) pētījumiem vai arī ierīkojot jaunus pētījumu urbumus. Sākotnēji pētījumu veikšanai tika izmantoti kā esošie avoti, kuru debīts gada griezumā nereti ir visai atšķirīgs, tā arī iepriekšējos gados ierīkotie un no jauna izveidotie urbumi.

Pēc pirmo divu gadu pētījumu cikla, tika veikta no 24 urbumiem un 6 avotiem iegūto datu matemātiskā apstrāde. Tika noskaidrots, ka korelācija starp dažādiem pētītajiem parametriem ir atšķirīga [98,119], piemēram:

- 1) urbumiem:



**2.att. Pētījumu teritorijas novietojums**

- a) sulfīdu saturs – Eh: korelācija ir augsta ( $r=0,84$ ) un ticama ( $P=0,999$ ),
  - b) sulfātu redukcija – sulfīdu saturs: korelācija ir augsta ( $r=0,75$ ) un ticama ( $P=0,99$ ),
  - c) sulfātu redukcija –  $\text{SO}_4^{2-}$  saturs: korelācija ir augsta ( $r=0,68$ ) un ticama ( $P=0,99$ ).
- 2) avotiem:
- a) sulfīdu saturs – Eh: korelācija ir augsta ( $r=0,74$ ) un relatīvi ticama ( $P=0,95$ ),

- b) sulfātu redukcija – sulfīdu saturs: korelācija ir relatīvi augsta ( $r=0,51$ ), bet mazticama ( $P<0,95$ ),
- c) sulfātu redukcija –  $\text{SO}_4^{2-}$  saturs: korelācija ir relatīvi zema ( $r=0,34$ ) un mazticama ( $P<0,95$ ).

Avotu gadījumā korelācija starp dažādiem noteiktajiem parametriem, salīdzinot ar urbumiem, ir ievērojami zemāka vai nav konstatējama [45,119,129]. To nosaka atslodzes vietās traucētie Salaspils ūdens horizonta hidroģeobioloģiskie apstākļi, un iegūtie rezultāti neatbilst situāciju, kas ir adekvāta Salaspils ūdens horizontam netraucētos hidroģeobioloģiskos apstākļos [45]. Minētais noteica turpmāko pētījumu virzību un sekojošos pētījumos tika izmantoti tikai urbumi.

## **2.2. Izmantotās metodes**

Nodaļā raksturoti pētījumu metožu izvēles principi, kā arī metodes, kas tika izmantotas lauka un stacionāriem pētījumiem, eksperimentu veikšanai un datu matemātiskajai apstrādei. Papildus šajā sadaļā izskatīta arī atradnes zonēšanas metodoloģija.

### **2.2.1. Metožu izvēles principi**

Literatūras studijas un iepriekšējos gados veiktie pētījumi skaidri norādīja, ka pētījumu teritorijā sulfīdi veidojas bioģeoloģiskā ceļā, t.i. sulfātus reducējošo baktēriju darbības rezultātā. Tāpēc veiktajam pētījumam bija komplekss raksturs un tas ietvēra sekojošās analītisko un matemātisko pētījumu metodes:

- 1) ģeoloģiskās uzbūves un hidroģeoloģisko apstākļu izpēti, tajā skaitā:
  - a) urbumu ģeoloģiskā griezuma detālu izpēti,
  - b) īslaicīgu un ilgstošu atsevišķu urbumu un urbumu kopu atsūknešanu, lai noteiktu ūdens horizontu hidroģeoloģiskos parametrus un horizontu savstarpējo hidraulisko saistību,
- 2) hidroģeobioloģisko apstākļu izpēti, tajā skaitā:
  - a) ūdens ķīmiskā sastāva izpēti, tajā skaitā uz vienu horizontu ierīkoto urbumu paraugošanu dažāda ūdens dziļuma slāņos, lai noteiktu hidroģeobioloģisko apstākļu izmaiņas griezumā,
  - b) vides stāvokļa (pH, Eh),  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  un  $\text{Fe}^{3+}$  koncentrāciju noteikšanu uz vietas, izmantojot attiecīgos elektrodus (pH, Eh) vai kolorimetriskās metodes,

- c) ūdenī izšķīdušo organisko vielu daudzuma (kā  $C_{org/kop}$ ) un sastāva noteikšanu,
  - d) izšķīdušo gāzu sastāva un koncentrāciju noteikšanu,
  - e) ūdens relatīvā vecuma noteikšanu,
  - f) ūdens bakteriocenozes sastāva noteikšanu,
  - g) sulfātredukcijas ātruma noteikšanu,
  - h) iežu ķīmiskā sastāva un tajos esošo organisko vielu sastāva noteikšanu.
- 3) iegūto datu matemātisko apstrādi, tajā skaitā:
- a) korelācijas saistību noteikšanu starp dažādiem parametriem un attiecīgo regresijas vienādojumu sagatavošanu,
  - b) ūdens ķīmiskā sastāva modelēšanu.

Svarīgi atzīmēt, ka augstāk minēto analītisko pētījumu metožu izmantošanas nepieciešamība tika noteikta pēc rūpīgas pieejamo teorētisko zināšanu analīzes. Šajā nozīmē kā īpaši noderīgi izceļami F.H.Chapelle [10-12], H.L.Ehrlich [18,19], S.R.Krainova [82-85] un G.N.Plotņikovas [88-92] secinājumi par nepieciešamo pētījumu kompleksa sastāvu un ieteikumi dažādu analītisko pētījumu metožu izmantošanai, kā arī Amerikas sabiedrības veselības aģentūras [52], A.G.Bakulinas un B.A.Skopinceva [60], J.S.Borodajeva un N.I.Jerjomina [65], V.A.Generalovas [68], G.Šlēgeļa [108] u.c. sagatavotie pētījumu metožu apraksti, ieskaitot to stipro un vājo vietu analīzi.

### ***2.2.2. Izmantoto lauka un laboratorijas metožu apskats***

Lauka pētījumos pH un Eh noteikšanai tika izmantots mikroprocesors I-102 ar elektrodiem EPL-1 (pH mērījumiem) un EPL-02 (Eh noteikšanai), kas nodrošināja mērījumu precizitāti: pH  $\pm 0,02$ ; Eh  $\pm 1$  mV. Elektrodi tika ievietoti slēgtā šūnā, lai nepieļautu ūdens parauga saskarsmi ar gaisu. Mērījumu rezultāti tika fiksēti tikai pēc minēto parametru stabilizācijas kas, atkarībā no ūdens tipa, iestājas 15 minūšu līdz 120 minūšu laikā [126].

Urbumu atsūkņēšana tika veikta izmantojot iegremdējamus sūkņus, jo šāds risinājums nepieļauj ūdens paraugu aerāciju un degazāciju. Katram ūdeņu tipam tika izmantoti atsevišķi elektrodi Eh noteikšanai, kas katru otro dienu tika attīrīti izmantojot 0,1n HCl šķīdumu, kam tika caurlaista 12V strāva [67,119,126].

Sulfīdu noteikšanai lauka apstākļos tika izmantota jodometriskā titrēšanas metode [71,100]. Metode ir jūtīga (precizitāte ir  $\pm 0,1$  mg/l), bet tās pielietošana prasa iemaņas, jo joda reakcijai

ar sērūdeņradi cietes klātbūtnē ir eksponenta funkcijas raksturs, t.i. reakcijas beigas ir būtiski lēnākas kā tās sākums. Tāpēc novērojuma beigu posmā ir nepieciešama intensīva izmantojamā cilindra sakratīšana, lai pārbaudītu vai reakcija tiešām ir beigusies (nepazūd šķīduma zilā nokrāsa). Ņemot vērā, ka dažādu pētnieku analītiskie rezultāti ir atkarīgi no pieredzes, promocijas darba autors tā sagatavošanai izmantoja tikai paša veikto mērījumu rezultātus.

Pētījumā, izmantojot tradicionālās titrēšanas metodes, tika noteikti ūdens ķīmiskā sastāva makrokomponenti:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Vienīgais izņēmums bija  $\text{K}^+$ , kura noteikšanai tika izmantota liesmas fotometrijas metode. Visas minētās metodes ir detāli izskatītas darbos [52,71,100 u.c.].

Dzelzs paraugi tika analizēti laboratorijā izmantojot fotometrijas metodi [100], visi paraugi tika konservēti ar 2 ml HCl uz 0,5l ūdens.

Skābekļa satura noteikšanai paraugu noņemšanai tika izmantotas speciālas kolbas (barboteri), kas nepieciešamas parauga aerācijas nepieļaušanai. Noteikšanai tika izmantota Vinklera metode [52,100], kas joprojām ir precīzāka kā šobrīd izmantojamie procesori/elektrodi skābekļa noteikšanai lauka apstākļos [31].

$C_{\text{org/kop}}$  noteikšanai tika izmantota “šķidrās sadedzināšanas metode”, kas detalizēti raksturota darbā [60]. Pētījuma veikšanai tika izgatavota unikāla eksperimentālā sadedzināšanas iekārta (1 eksemplārā), kas tika testēta un kalibrēta VSEGINGEO (Maskava) [130]. Paraugi tika noņemti nepieļaujot to degazāciju, un tika analizēti uzreiz pēc noņemšanas vai nākošajā dienā, paraugus līdz analīzes veikšanai uzglabājot saldētavā. Metodes jūtīgums – 1,5 mg/l.

Ir relatīvi vienkārši noteikt humusa vielu koncentrācijas pazemes ūdeņos, kas rāda kopējo humusa skābju un fulvoskābju saturu, izmantojot metodiku, kas sniegta darbā [87]. Ievērojami sarežģītāka ir abu skābju atsevišķa identifikācija. Tāpēc VSEGINGEO (Maskava) tika izstrādāta speciāla metodika tieši šo vielu noteikšanai. Īsumā tā ietver ūdens parauga krāsainības noteikšanu (no tās atkarīgs ūdens parauga apjoms), humusa vielu sorbciju, eluāta krāsainās daļas atdalīšanu un, visbeidzot, katras skābes satura noteikšanu. Humusa skābju noteikšanai savāc izveidojušās nogulsnes un izšķīdina tās 0,1n NaOH šķīdumā, kurā nosaka skābju saturu izmantojot spektrometrijas metodi. Savukārt, fulvoskābju noteikšanai paskābina eluātu ar HCl, savāc bezkrāsaino šķīdro daļu, veic tās koncentrēšanu un nosaka skābes saturu izmantojot spektrometrijas metodi [130].

Gaistošo organisko skābju<sup>4</sup> noteikšanai tika izmantota to iztvaicēšana kopā ar ūdens tvaiku (destilāta un parauga tilpumu attiecība 1:10). Mazmolekulāro skābju<sup>5</sup> noteikšanai izmantota tiešā metode, izmantojot potenciometrisko titrēšanu. Asfaltogēnu, bitumu, neitrālo un skābo sveķu noteikšanai tika izmantota kapilāri – luminiscentā ūdenī izšķīdušo organisko vielu analīzes metode. Fulvoskābes, humīnskābes, mazmolekulārās skābes un gaistošās skābes noteikšanas metodikas raksturotas darbos [66,68,106].

Gāzu sastāva noteikšana, papildus H<sub>2</sub>S un O<sub>2</sub>, ietvēra arī CO<sub>2</sub> (brīvā un agresīvā), N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> un He noteikšanu. CO<sub>2</sub> noteikšana tika veikta izmantojot tiešo potenciometrisko titrēšanu, bet agresīvā CO<sub>2</sub> noteikšanai pirms parauga noņemšanas uz 0,25 l ūdens traukā tika iebērti 5 g marmora. Minētās metodes ir detalizēti izskatītas darbā [100]. Atšķirīga bija N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> un He noteikšanas metodika – tika pielietota vakuuma degazācijas metode, kas izmantojot Kamovska sūkni, slēgtā sistēmā radīja vakuumu 20 l pudelē. Tika uzskatīts, ka parauga degazācija ir veikta, ja 0,5h laikā gāzes izdalīšanās apjoms bija mazāks par 1 cm<sup>3</sup>. Konkrētās gāzes daudzums analītiski tika noteikts izmantojot gāzes hromatogrāfijas metodi [52].

Sulfātu redukcijas ātruma noteikšanai izolētā tilpumā ūdens paraugā, kas noņemts nepieļaujot ūdens saskari ar gaisu, tika ievadīts zināms daudzums radioaktīvā sulfāta. Metodes apraksts sniegts darbā [110]. Paraugs tika uzglabāts pie temperatūras, kas konstatēta paraugotajā ūdenī, un pēc inkubācijas perioda izveidojies H<sub>2</sub>S<sup>35</sup> tika nogulsnēts izmantojot etiķskābo kadmiju:



Pēc tam, izmantojot iekārtu LKB-Wallac, tika noteikta ievadīto sulfātu un saražotā H<sub>2</sub>S<sup>35</sup> daudzums un aprēķinu ceļā noteikts sulfātu redukcijas ātrums, kas mērāms mg/l/dnn [55,110]. Katra eksperimenta atkārtojamība bija trīskārtēja; ja vismaz divi no iegūtajiem rezultātiem nesakrita, paraugs tika brāķēts un iegūtie rezultāti anulēti.

Mikrobioloģisko pētījumu veikšanai tika izmantotas sekojošas vides:

- Postgeita “B” – sulfātu redukcijas baktēriju izdalīšanai,
- Postgeita “C” sulfātu redukcijas baktēriju maksimālās augšanas nodrošināšanai,
- tioglikozes vide *Clostridium* noteikšanai,
- Getčiksona vide celulozi sadalošo baktēriju noteikšanai,
- cietes amonjaka substrāts aktinomicetu noteikšanai,

<sup>4</sup> Gaistošās organiskās skābes – skudrskābe, etiķskābe, propionskābe, sviestskābe u.c.

<sup>5</sup> Mazmolekulārās skābes – organiskās skābes, kas pazemes ūdeņos atrodas, galvenokārt, sāļu veidā.

- Liške vide *Thiobacillus denitrificans* noteikšanai,
- Bejerinka vide *Thiobacillus thioparus* noteikšanai.

Pētījumā baktēriju audzēšanai izmantotās vides un baktēriju skaita noteikšanas metodika detalizēti ir izskatītas darbos [121,122].

Jāatzīmē, ka mikrobioloģisko pētījumu rezultāti uzskatāmi tikai par orientējošiem. Neskatoties uz to, ka paraugi tika noņemti sterilās, Mikrobioloģijas institūta laboratorijā sagatavotās pudelēs, tika pieļauta parauga aerācija un degazācija, t.i. paraugs tika iepildīts 0,5 l pudelēs tās aizpildot par 70-80%, bet neveicot pudelēs esošā gaisa atspiešanu („bezskābekļa parauga” noņemšanu) kā tas, piemēram, tika darīts paraugiem, kas tika noņemti O<sub>2</sub> un sulfātu redukcijas ātruma noteikšanai. Diemžēl neizdevās panākt vienošanos ar projekta vadītāju E.Lindi no Mikrobioloģijas institūta par „bezskābekļa paraugu” noņemšanas nepieciešamību, jo kā kontrargumentu, kam pat grūti nepiekrīst, tika izvirzīts tas, ka visas barotņu vides, kurās tiek noteiktas tās vai citas baktērijas, atrodas saskarsmē ar gaisu. Šodien ir skaidrs, ka - attiecībā uz sulfātu redukcijas baktērijām, šāda metodoloģiskā pieeja ir pieļaujama grupu kvalitatīvai identificēšanai, bet ne augšanas procesa kvantitatīvam novērtējumam [4]. Tāpēc mikrobioloģisko pētījumu rezultāti, ņemot vērā augšminēto, vāji korelē ar sulfātu redukcijas ātrumu un sulfīdu saturu un tie izmantoti tikai, lai raksturotu ūdens horizontu bakteriocenožu sastāvu un attiecīgi novērtētu tajos iespējamo to vai citu mikrobioloģisko procesu esamību vai potenciālās norises iespējamību. Šis secinājums, protams, neattiecas uz sulfātu redukcijas baktērijām, kuru darbības ātrums tika analizēts nepieļaujot paraugu aerāciju un degazāciju. Iežu ķīmiskā sastāva noteikšanas analīžu metodes, organisko vielu satura un pelnainības (tikai kūdrai) noteikšanas metodes detalizēti izskatītas darbā [65].

### **2.2.3. Eksperimenti**

Pētījumu gaitā tika realizēti vairāki eksperimenti, lai noskaidrotu kā dažādas organiskās vielas ietekmē sulfātu redukcijas baktēriju attīstību un sulfātu redukcijas ātrumu.

Eksperimentam, kura mērķis bija noskaidrot kā dažādas organiskās vielas ietekmē baktēriju augšanu, tika izmantota kultūra *desulfovibrio desulfuricans*, kas tika izdalīta no Salaspils ūdens horizonta. Baktēriju izdalīšanai tika izmantota Tausona vide ar Šturma modifikācijām [86,109]. Vidē tika papildus ievadīti – vienā gadījumā – karbonskābes, kas izdalītas no Salaspils svītas dolomītiem, otrā gadījumā - kūdras hidrolizāts, kas iegūts no nogulumiem no 5,0-6,0 m dziļuma L.Tīreļa purvā. Visos gadījumos veikti pieci paralēli eksperimenti, un

iegūtie rezultāti tika akceptēti tikai tad, ja visos gadījumos tika novērota viena virziena tendence, salīdzinot ar standarta paraugu, kurā nekas nebija ievadīts. Analogi eksperimenti tika veikti izmantojot aminoskābes un vitamīnus [126].

Lai noskaidrotu dažāda sastāva ūdeņu ietekmi uz sulfātu redukcijas ātrumu, tika veikti papildus eksperimenti. Paraugiem, kas tika noņemti no Salaspils ūdens horizonta (400 ml), tika pievienoti 100 ml ūdens no Salaspils ūdens horizonta, kuram noteikts karbonskābju saturs, no kūdras nogulumu ūdens horizonta, kam noteikts  $C_{org/kop}$  un no glaciolimnisko nogulumu ūdens horizonta, kam noteikts  $O_2$ . Visos gadījumos tika veikti trīs paralēli mērījumi, un iegūtie rezultāti tika akceptēti turpmākiem aprēķiniem tikai tad, ja visos gadījumos tika novērota viena virziena tendence, salīdzinot ar standarta paraugu (400 ml), kurā nekas nebija ievadīts.

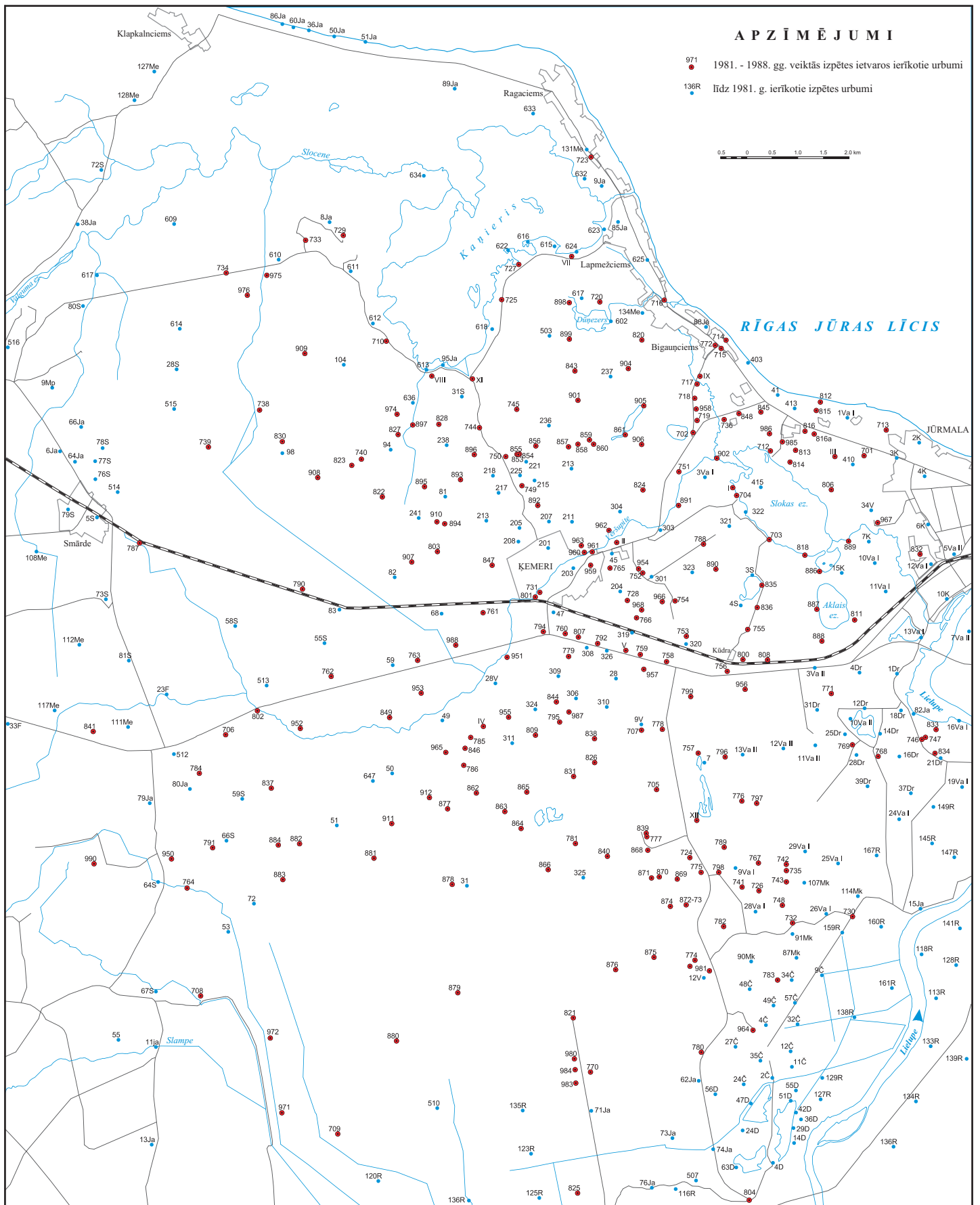
### 2.3. Pētījumu apjomi

Pētījuma realizēto analīžu skaits bija visai ievērojams un to raksturo:

- izpētes urbumu skaits – 524, t.sk., lielākā urbumu kopa - XVIII (16 urbumi),
- makrokomponentu un sausnes noteikšana veikta 4214 paraugiem,
- pH un Eh – katrs parametrs noteikts 1681 paraugos,
- $H_2S+HS$  – summārais daudzums noteikts 5967 paraugos,
- $O_2$  satura noteikts 52 paraugos,
- brīvās  $CO_2$  - un agresīvās  $CO_2$  saturs noteikts attiecīgi 52 un 16 paraugos,
- $N_2$ ,  $CH_4$  saturs noteikts 42 paraugos,
- He saturs noteikts 32 paraugos,
- $Fe^{2+}$  un  $Fe^{3+}$  saturs katram noteikts 527 paraugos,
- $C_{org}$  noteikts 1240 paraugos,
- humusa skābes un fulvoskābes, katra noteikta 48 paraugos,
- gaistošās skābes noteiktas 157 paraugos,
- mazmolekulārās skābes noteiktas 157 paraugos,
- luniscentā analīze veikta 152 paraugiem,
- mikrobiocenozes sastāva noteikšana veikta 1891 paraugiem,
- organisko vielu satura noteikšana nogulumos: Salaspils svītai– 14 paraugos, purva nogulumiem – 32 paraugos.

Promocijas darba sagatavošanai izmantoto urbumu novietojums sniegts 3. att.





## 2.4. Rezultātu matemātiskā apstrāde

Pētījumā iegūto analītisko datu un rezultātu matemātiskā apstrāde ietvēra:

- korelācijas koeficientu noteikšanu starp dažādiem parametriem, lai noskaidrotu to savstarpējo saistību,
- regresijas vienādojumu izstrādi,
- elementu / ķīmisko savienojumu migrācijas formu modelēšanu.

Korelācijas koeficientu noteikšanai tika izmantota tradicionālā metodika, kas raksturota darbos [58,69]. Dažādu secinājumu izdarīšanai tika izmantoti tikai tie korelācijas koeficienti, kuru ticamība bija lielāka par 0,95.

Regresijas vienādojumi tika sagatavoti, izmantojot sekojošu lineāru likumsakarību [6]:

$$y = a+bx \quad (2.2.)$$

un tie tika izmantoti tikai tajos gadījumos, ja korelācijas rezultāta ticamība bija ne mazāka kā 0,99. Galvenā loma šajos aprēķinos tika veltīta  $SO_4^{2-}$  un sulfātu redukcijas regresijas vienādojuma sagatavošanai ( $r=0,75$ ,  $P=0,999$ ).

Migrācijas formu modelēšanai tika izmantota metodika, kas raksturota darbā [72] un balstās uz pH, Eh, dažādu elementu un savienojumu faktiski noteiktajām koncentrācijām (lielumiem), no vienas puses, un nestabilitātes konstanšu lielumu izmantošanu aprēķinu veikšanai, no otras puses. Promocijas darba autors minēto migrācijas formu modelēšanas programmu sagatavoja kopā ar J.Petkēviču (ZA Fizikas institūts) un S.Kozlinski (R/A „Latvijas ģeoloģija”), izmantojot darbos [72,83,85,107] sniegto informāciju par vielu nestabilitātes konstantēm.

## 2.5. Produktīvā horizonta zonēšanas principi

Zonēšanas mērķis ir nodrošināt instrumentu, kas droši pielietojams atradnes teritorijas (246 km<sup>2</sup>) izmantošanas plānošanai, vienlaicīgi ņemot vērā to, ka atradnei ir prioritāra nozīme, bet visām tehnogēnajām aktivitātēm – pakārtota nozīme. Konkrētā mērķa sasniegšanai bija jāatrisina sekojoši svarīgākie uzdevumi:

- 1) vides apstākļu horizontālā zonēšana produktīvā Salaspils ūdens horizonta robežās, lai varētu droši prognozēt sulfīdu (sērūdeņraža) veidošanās, akumulācijas un destrukcijas zonas,
- 2) hidroģeoloģiskā griezuma vertikālā zonēšana, ņemot vērā horizontu savstarpējo hidraulisko saistību un to mijiedarbību,

- 3) izdalīto horizontālo un vertikālo zonu savstarpējā korelācija, ņemot vērā konkrētās teritorijas ģeoloģisko uzbūvi (purva un morēnas nogulumu izplatība, mālaino nogulumu izplatība Salaspils svītas griezuma augšējā daļā u.t.t.).

Veicot jebkuras vides zonēšanu, jāievēro vairāki priekšnosacījumi, kā arī jāizvēlas adekvāti parametri, kas nodrošina kā zonēšanas objektivitāti, tā arī tās salīdzinošu vienkāršību un uzskatāmību. Ņemot vērā šīs prasības, tika nolemts, ka jābalstās uz atziņām un pieeju, kas noteikta R.M.Garrel un C.L.Craist fundamentālajā darbā „Šķīdumi, minerāli, līdsvāri” [67]. Turklāt, veicot zonēšanu, kā norādīts darbā [59], jāņem vērā ūdeņu hidrodinamiskā, hidroķīmiskā un hidrobioloģiskā saistība, jo pretējā gadījumā iegūtais rezultāts neatbilst adekvāti reālo situāciju. Šāda izvēle noteica pētāmos parametrus: ūdens vides oksidēšanās – reducēšanas potenciāls (Eh) un vides skābuma – sārmainības rādītājs (pH), jo tie integrēti raksturo jebkura ūdens objekta vidi [3,27,67 u.c.]. Ķemeru – Jaunķemeru atradnes gadījumā būtiska loma ir arī mikrobioloģiskajiem procesiem, un tāpēc papildus tika izmantots šos rādītājus apvienojošais lielums –  $rH_2$ , kas raksturo vides aerobiātā – anaerobiātā [109]:

$$rH_2 = Eh/K + 2pH, \quad (2.3.)$$

kur: Eh – ūdens oksidēšanās – reducēšanās potenciāls, mV; K - konstante, kas tiek noteikta atkarībā no ūdens temperatūras. Darbā izmantota kā 0,026, kas atbilst ūdens temperatūrai 8 °C. Lai izprastu horizontālo un vertikālo hidroģeokīmisko zonu veidošanās mehānismu, kā arī lai nepieļautu gadījuma kļūdas, tika pētīti arī sekojoši parametri:

- konkrētajā situācijā oksidēšanās reducēšanās potenciālu nosakošie rādītāji: sērūdeņradis ( $H_2S$ ), skābeklis ( $O_2$ ), divvērtīgā un trīsvērtīgā dzelzs ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) un ūdenī izšķīdušie organiskie oglekļa savienojumi ( $C_{org}$ ),
- bakteriocenozes sastāvs un sulfātreducēšanas ātrums.

Ņemot vērā ūdens horizontu savstarpējo hidraulisko saistību, tās krasās atšķirības dažādās atradnes daļās un līdz ar to ūdens ķīmiskā sastāva dažādību plānā un griezumā, tika nolemts, ka zonēšanai jāaptver visa atradnes teritorija, kā arī visi ūdens horizonti, kas ietekmē sulfīdu veidošanos, akumulāciju un destrukciju tās teritorijā.

### 3. PĒTĪJUMA TERITORIJAS RAKSTUROJUMS

Uzskati par Ķemeru – Jaunķemeru sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnes platību un sulfīdu ūdeņu izplatību kopš 19. gs. sākuma ir būtiski mainījušies [30,34,35,43-47,57,64,76,88-92,95-99,103-105,110-113,115,116], un izskatot atradnes veidošanās un izplatības aspektus, ir jāņem vērā arī vides apstākļi tai pieguļošās teritorijās, kas lielā mērā nosaka atradnes veidošanos un sērūdeņraža izplatību. Tāpēc pētījuma teritorijas raksturojums turpmākajās sadaļās sniegts atbilstoši jaunāko pētījumu rezultātiem [119,126], kas izmantoti šī promocijas darba sagatavošanai. Pētījuma teritorijas un esošo purvu novietojums norādīts 2. un 4. att.

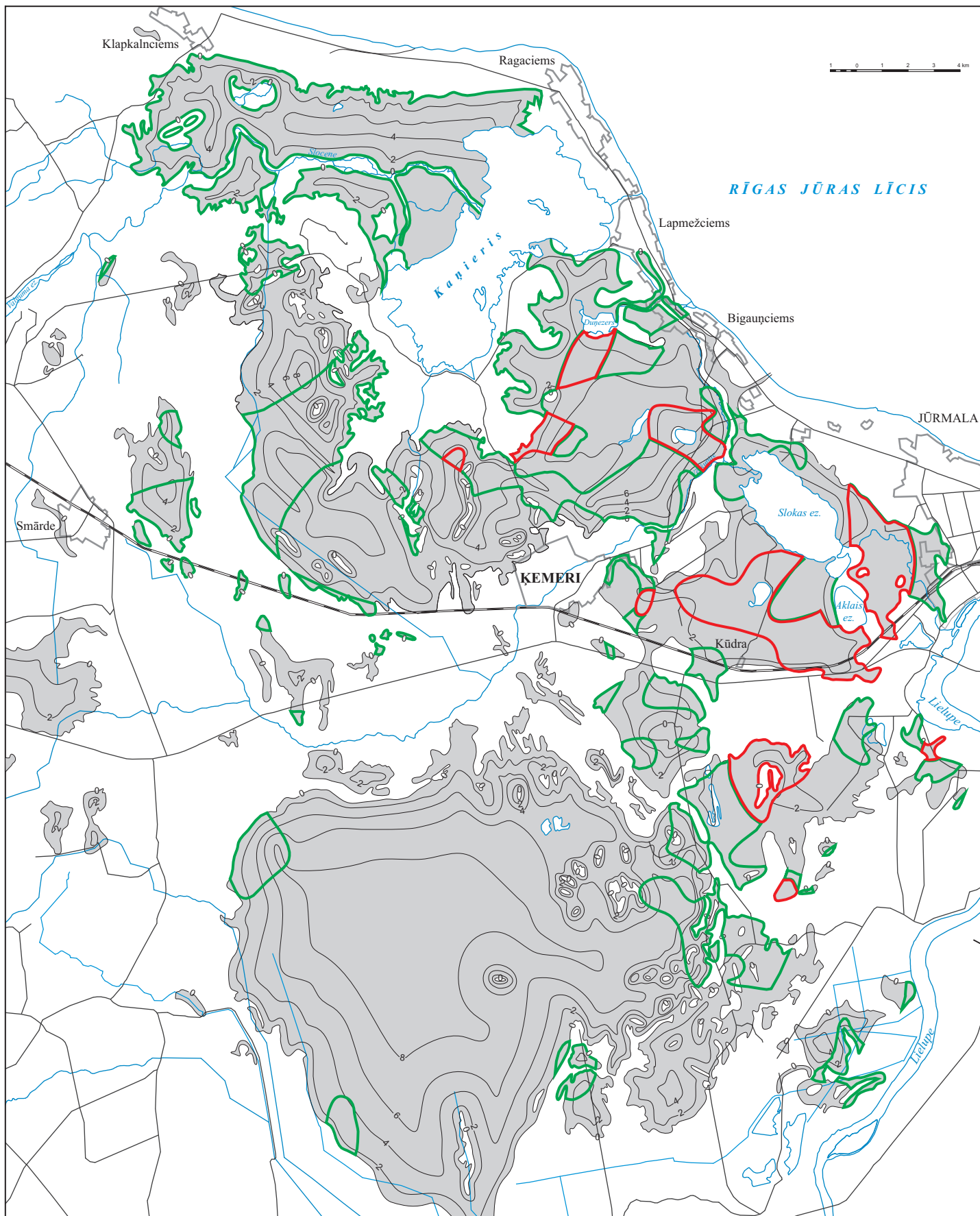
#### 3.1. Vispārējs raksturojums

Kopējā pētījumu teritorijas platība bija apmēram 350 km<sup>2</sup>, t.sk. Ķemeru – Jaunķemeru sērūdeņradi saturošo pazemes ūdeņu atradne aizņem apmēram 246 km<sup>2</sup> [119]. Pētījumu teritorijas novietojums sniegts 2. att., kurā atspoguļots atradnes un ar to saistīto L.Tīreļa, Slokas, Labā, Kašķu, Raganu, Zaļā un M.Tīreļa purvu novietojums.


Atmosfēras nokrišņu, kas tiešā veidā ietekmē atradnes izplatību, daudzums svārstās no 380,9 mm 1963. gadā līdz 874 mm 1985. gadā, bet nokrišņu daudzums ar 50% nodrošinājumu ir 629 mm/gadā (novērojumu periods: 1949.-1988. gadi) [126]. Savukārt, nokrišņu iztvaikošana tajā pašā laika periodā ir mainījusies no 189 mm 1985. gadā līdz 568 mm 1967.gadā, bet iztvaikošana ar 50% nodrošinājumu ir 434 mm/gadā. Tādējādi teritorijas atmosfēras nokrišņu bilanci (ar 50% nodrošinājumu) jāraksturo sekojoši [126]:

- nokrišņu daudzums – 629 mm/gadā,
- iztvaikošana – 434 mm/gadā vai 69% (no kopējā nokrišņu daudzuma),
- virszemes notecē un infiltrācija – 195 mm/gadā vai 31%.

Tomēr jāatzīmē, ka atsevišķās atradnes vietās iztvaikošanas, virszemes noteces un infiltrācijas apjomi var būt krasi atšķirīgi. To nosaka kvartāra nogulumu ģeoloģiskā uzbūve, t.i. vietās, kur izplatīti labi filtrējošie smilšainie nogulumi, iztvaikošanas apjoms krasi krītas, jo norisinās strauja atmosfēras nokrišņu infiltrācija gruntsūdeņos. Atsevišķos gadījumos tā sasniedz pat līdz 50% no kopējā nokrišņu apjoma. Savukārt citas proporcijas novērojamas lielo purvu teritorijā. Piemēram, 1967.gadā ūdens iztvaikošana no L.Tīreļa purva virsmas sasniedza 443 mm (vairāk 70% no kopējā nokrišņu daudzuma) [119].



APZĪMĒJUMI

- |   |                                   |   |   |
|---|-----------------------------------|---|---|
|  | Purva nogulumu izplatības zona    |  | Teritorijas, kur morēnnogulumi nav izplatīti                      |
|  | Purva nogulumu biezuma izopahītas |  | Teritorijas, kur purva nogulumi saņūļ uz pirmskvartāra nogulumiem |

**4. att. Purva nogulumu izplatības un biezuma karte**

Atradnes teritorijā atrodas vairāki ezeri – lielākie no tiem ir Kaņieris (18,3 km<sup>2</sup>), Slokas (2,5 km<sup>2</sup>), Aklais, Dūņu, Melnezers (katra platība – līdz 0,5 km<sup>2</sup>), kā arī ļoti daudz mazo ezeru, kas koncentrējas, galvenokārt, L.Tīreļa purva teritorijā (skat.2.att.). Atradnes teritoriju šķērso divas upes: Slocene, kas savieno Slokas, Kaņiera un Valguma ezerus (apmēram 30 km gara), un Vēršupīte, kas tek cauri Ķemeriem uz Slokas ezeru (18 km gara). Minētie ezeri un upes, kā arī tajās ietekošie meliorācijas grāvji, kalpo kā atslodzes vieta sērūdeņradi saturošajiem pazemes ūdeņiem. Kopumā zināmi 27 avoti, t.sk. pazīstamākie no tiek – Parka vai “Ķirzacīņa” (Vēršupīte Ķemeru centrā), kas ir pirmais pētītais avots Ķemeru apkaimē, un Lūžņugrāvis-3 (grāvis, kas ir Vēršupītes labā krasta pieteka), kur konstatēts vislielākais avota debīts (atkarībā no gadalaika no 8,9 līdz 14,5 l/s).

Atradnes teritorijā dominē purvi, kas aizņem 12108 ha vai mazliet vairāk kā 50% no tās teritorijas [33,119]. To izplatība atspoguļota 2.att. un raksturojums sniegts 3.1. tabulā.

### 3.1. tabula: Teritorijas purvu raksturojums [33]

Nosaukums	Platība, ha	Purva tips		Kūdras biezums, m	
		Dominējošais	Pakļautais	Maksimālais	Dominējošais
L.Tīrelis	6328	Augstais	Pārejas/zemais	8,5	5,5-7,0
Raganu	2047	Augstais/zemais	Pārejas	8,1	4,5-6,0
Zaļais	1525	Augstais	Pārejas/zemais	7,5	3,5-4,5
Slokas	729	Augstais	Nav	5,0	2,5-3,5
Ogu	675	Zemais	Nav	4,0	1,5-2,0
Labais	337	Augstais	Nav	2,4	1,5-2,0
Seklais	240	Zemais	Nav	2,0	1,0-1,5
M.Tīrelis	227	Augstais	Pārejas	4,5	3,0-3,5

Izpētes teritorijā izteikti dominē augstie purvi, ievērojami retāk – zemie purvi. Jāatzīmē, ka tikai augsto purvu izplatības zonās novērota sulfīdu ūdeņu atslodze, izņemot vietas, kur šie ūdeņi atslogojas bijušajos kūdras karjeros (tagad – dīķos). Tomēr galvenais sulfīdus saturošo ūdeņu apjoms atslogojas virszemes ūdens tilpnēs – Lūžņu grāvī (5 avoti, kopējais debīts – līdz 14,5 l/s) un Vēršupītē (2 avoti, kopējais debīts – līdz 2,6 l/s).

### 3.2. Teritorijas ģeoloģiskā uzbūve

„Ķemeru – Jaunķemeru” sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnes ģeoloģiskā uzbūve ir ļabi salīdzinoši pētīta jau kopš pagājušā gadsimta 30. gadu beigām [57], un ļoti detalizēti izpētīta 50.-80.gados [118,119,123-127], kad tika veikti arī detalizēti hidroģeoloģiskie [119,123,124,126,127], hidroģeoķīmiskie [119,123,126,128,130] un mikrobioloģiskie

[119,121-123,126] pētījumi. Iegūtie rezultāti izskatīti 13 atskaitēs par veiktajiem pētījumiem [118-130], t.sk. triju no tām sagatavošanā piedalījies šī promocijas darba autors [118,119,126]. Minētajās atskaitēs sniegtā informācija ir kalpojusi kā pamats apmēram 50 zinātnisko rakstu sagatavošanai. No tiem 34 publikācijas [5,30,33-35,43-47,57,59,64,76,78,88-92,95-99,103-105,110-113,115,116] izmantotas promocijas darba sagatavošanai, t.sk. 11 no tām ir sagatavojis šī promocijas darba autors kopā ar dažādiem līdzautoriem [43-47,64,95-99].

Sulfīdu ūdeņu atradne ir Salaspils ūdens horizontā, kas sauguļ uz Pļaviņu ūdens horizonta un ko, visbiežāk pārsedz Kuartāra ūdens kompleksa nogulumu vai, ļoti ierobežotā teritorijā, Daugavas ūdens horizonta ieži. Atsevišķās vietās atradnei pieguļošajā teritorijā ir erodēti kā Salaspils, tā arī Pļaviņu svītu nogulumi. Šajās vietās zem Kuartāra ūdens kompleksa nogulumiem sauguļ Amatas ūdens horizonta ieži.

### **3.2.1. Atradni veidojošo nogulumu ģeoloģiskais griezumš**

Atradnes teritorijā devona un kvartāra nogulumu izplatība un ģeoloģiskais griezumš raksturoti 5.-6. att. Kopumā ņemot, atradnes ģeoloģiskajā griezumš izplatītie nogulumi ir šādi [118,119,126]:

- 1) augšdevona nogulumi:
  - Amatas svīta,
  - Pļaviņu svīta,
  - Salaspils svīta,
  - Daugavas svīta,
- 2) kvartāra nogulumi:
  - purva nogulumi,
  - Litorīnas jūras un Ancila ezera nogulumu,
  - dažādas ģenēzes Baltijas ledus ezera nogulumu.

**Amatas svītas** ( $D_3$  am) nogulumu izplatīti visā atradnes teritorijā. Tos veido smilšakmeņi ar plānām alevrolīta, griezumš augšējā daļa - arī ar māla, starpkārtām. Izņēmums ir atradnes dienvidrietumu daļa, kur dominē aleirolīti. Nogulumu biezums mainās no 15,6 m līdz 28,0 m, dominējošais biezums ir 19-23 m. Līdz šim kādas noteiktas likumsakarības nogulumu biezuma izmaiņā nav konstatētas. Teritorijas ziemeļu daļā un atsevišķos pacēlumos Amatas svītas nogulumu sauguļ uzreiz zem kvartāra nogulumiem. Nogulumu virsma, kopumā ņemot, padziļinās dienvidu – dienvidrietumu virzienā. Svītas virsma absolūtās atzīmes mainās









attiecīgi no -3,6 m z.j.l. līdz -71,12 z.j.l. teritorijas ziemeļaustrumu un dienvidrietumu daļās [119].

**Pļaviņu svītas** ( $D_3$  pl) nogulumi izplatīti izteikti lielākajā daļā atradnes teritorijas. Tos veido dolomīts ar merģeļa un, retāk, māla starpkārtām. Griezuma vidējā, retāk augšējā, daļās nereti sastopami līdz 30 cm biezu dolomītmiltu starpslāņi. Svītas nogulumu pilns biezums mainās no 12,8 m līdz 18,2 m, dominējošais biezums ir 14,0-14,5 m. Kopumā ņemot, nogulumu biezums palielinās virzienā uz teritorijas dienvidrietumiem., kur arī konstatēts nogulumu maksimālais biezums. Svītas virsmas atzīmes mainās attiecīgi no -2,50 m z.j.l. līdz -55,64 m teritorijas ziemeļu un ziemeļrietumu daļās. Svarīgi atzīmēt, ka svītas nogulumus veido trīs pasvītas. Augšējā no tām sastāv, galvenokārt, no merģeļa ar plānām dolomīta un māla starpkārtām. Nereti pasvītas nogulumos dolomīts vispār nav konstatēts. Šo nogulumu biezums mainās no 1,8 m līdz 2,76 m, dominējošais biezums ir 2,2-2,3 m [119].

**Salaspils svītas** ( $D_3$  slp) nogulumi izplatīti lielākajā atradnes daļā, bet visbiežāk to augšējā daļa ir erodēta. Nogulumu sastāvs ir ārkārtīgi atšķirīgs, kā plānā, tā griezumā. Tajā sastopami dolomīti, merģeļi, ģipsis, dažādas ģipša – dolomīta kombinācijas un māls. Svītas nogulumu pilns biezums atradnes teritorijā mainās no 19,5 līdz 22,2 m. Tomēr atradnes lielākajā daļā, kur nogulumu augšējā daļa ir erodēta, nogulumu biezums nepārsniedz 7,0-13,5 m. Svītas iežu virsmas absolūtās atzīmes mainās no +2,43 m v.j.l. līdz -40,64 m z.j.l. attiecīgi teritorijas austrumu un dienvidrietumu daļās [119]. Visā atradnes teritorijā svītas nogulumus pārsedz Kvarkāra nogulumi – lielākajā daļā morēnas nogulumi, bet kur tie nav izplatīti – smilšainie nogulumi.

Salaspils svītas nogulumi iedalīti trīs pasvītās:

- apakšējā – mālainā ( $D_3$  slp<sub>1</sub>),
- vidējā – dolomītu un ģipsi saturošā ( $D_3$  slp<sub>2</sub>),
- augšējā – mālu, ģipsi un dolomītu saturošā ( $D_3$  slp<sub>3</sub>).

To uzbūve un izplatība raksturota 3.2.2. sadaļā, ņemot vērā katras nozīmīgumu sulfīdu atradnes veidošanās un attīstības procesā.

**Kvarkāra nogulumi**, ar ļoti retiem izņēmumiem, izplatīti visā pētījuma teritorijā (skat. 5. att.). Tos veido dažādas ģenēzes un sastāva nogulumi – kūdra, smilts, morēnas smilšmāls un mālsmilts u.c., kuru kopējais biezums sasniedz 18,5 m teritorijas dienvidrietumu daļā. Izņēmums ir senie ielejveida padziļinājumi (nereti citos pētījumos saukti kā „apraktās ielejas”)

Rīgas līča piekrastē, kur kvartāra nogulumu biezums sasniedz 157,0 m [119]. Viens no šiem padziļinājumiem atrodas iepretim sanatorijai “Jaunķemeri”, kur kvartāra nogulumu biezums ir 59,0 m [119,126]. Detalizēti kvartāra nogulumi raksturoti 3.2.3. sadaļā vadoties no to nozīmīguma sulfīdu atradnes veidošanās un eksistences saglabāšanā.

### **3.2.2. Detalizēts produktīvās Salaspils svītas raksturojums**

Katra no Salaspils svītas pasvītām ir nozīmīga no atradnes veidošanās viedokļa, un to loma vērtējama sekojoši:

- apakšējā pasvīta, kopā ar Pļaviņu svītas augšējo pasvītu, veido lokālu vāji ūdeni filtrējošu sprostsplāni, kas būtiski apgrūtina hidraulisko saistību starp Pļaviņu un Salaspils ūdens horizontu,
- augšējās un it īpaši vidējās pasvītu ieži kalpo kā sulfātu (ģipsis, dolomītģipsis) un ūdenī izšķīdušo organisko vielu avots,
- vidējās pasvītas ieži, kas kalpo ne tikai kā sulfīdu veidošanās zona, bet arī nodrošina sulfīdus saturošo ūdeņu tranzītu Salaspils ūdens horizontā.

**Salaspils svītas apakšējo pasvītu** veido karbonātiski māli ar dolomītmerģeļa, dolomīta un dolomītmiltu starpkārtām, kuru biezums parasti svārstās no 3 līdz 15 cm. Māli un dolomītmerģeļi satur organiskās vielas līdz 5% no iežu kopējās masas, dolomītos nereti konstatēta kalcīta un pirīta klātbūtne [119,124]. Pēdējais izplatīts tikai tajās vietās, kur vidējās pasvītas iežos esošie ūdeņi satur sulfīdus. Pasvītas biezums atradnes teritorijā izmainās no 1,8 līdz 3,2 m [119]. Kādas noteiktas likumsakarības pasvītas biezuma izmaiņās atradnes teritorijā līdz šim nav konstatētas.

**Salaspils svītas vidējā pasvīta**, raugoties no atradnes veidošanās un attīstības viedokļa, ir vissvarīgākā, jo tieši tajā, pateicoties nogulumu augstajai ūdensvadāmībai, norisinās sulfīdu veidošanās, akumulācijas un tranzīta procesi. Pasvītas sastāvā dominē dolomītģipšu, ģipšu un dolomītu starpsplāni, retāk sastopami plāni (līdz 15 cm) merģeļa un māla starpsplāni, kas atradnes centrālajā un ziemeļu daļās pasvītas griezumā praktiski izzūd. Pasvītas biezums sasniedz 10,72 m, bet dominē 7,5-8,5 m biezi nogulumi [119].

Ģipsi saturošie ieži veido ap 60% no pasvītas griezuma, un tā slāņu kopējais biezums parasti ir 4,5-4,7 m, bet maksimālais šķiedrainā ģipša slāņa biezums (0,65 m) ir konstatēts atradnes centrālajā daļā [124].

Dolomīti vidēji veido ap 30% no pasvītas biezuma, un to kopējais biezums parasti ir 2,3 – 2,5 m. Svarīgi atzīmēt, ka visā atradnes teritorijā pasvītas dolomītos konstatēta organisko vielu klātbūtne (putekļu veidā vai koncentrētā veidā mikroporās) un kavernas, kas ir tukšas vai daļēji aizpildītas ar dolomītmiltiem vai ģipsi, retāk – pirītu.

Atlikušo griezumā daļu (ap 10%) veido, galvenokārt, merģeļi; ievērojami mazāk – māls. Merģeļa un māla īpatsvars pieaug tajos gadījumos, kad novērots pasvītas maksimālais biezums. Turklāt šie nogulumi konstatējami pasvītas ģeoloģiskā griezumā vidusdaļā, it īpaši atradnes austrumu un dienvidu daļās. Šajos gadījumos merģeļa un māla īpatsvars pasvītas ģeoloģiskajā griezumā pieaug līdz 20 – 25% [119].

**Salaspils svītas augšējā pasvīta** sastāv no dolomītmerģeļu (vietām ar ģipša ieslēgumiem), merģeļu, mālu slāņkopas ar dolomīta, ģipšdolomīta un ģipša starpkārtām. Merģeļa un māla slāņu biezums nereti sasniedz attiecīgi 1,0 un 2,0 m, dolomīta starpslāņu biezums ir 0,2-0,5 m, bet dolomītģipša un ģipša starpkārtu biezums parasti nepārsniedz 15 cm. Pasvītas sastāvs ir ārkārtīgi nevienmērīgs. Piemēram, māla daļas īpatsvars mainās no apmēram 50% līdz pat 80% attiecīgi teritorijas dienvidrietumu un centrālajā daļās, t.i. māla daudzums izteikti palielinās virzienā no dienvidrietumiem uz izpētes teritorijas centrālo daļu. Turklāt, teritorijas centrālajā daļā pasvītas ģeoloģiskajā griezumā izzūd ģipsis [119,124].

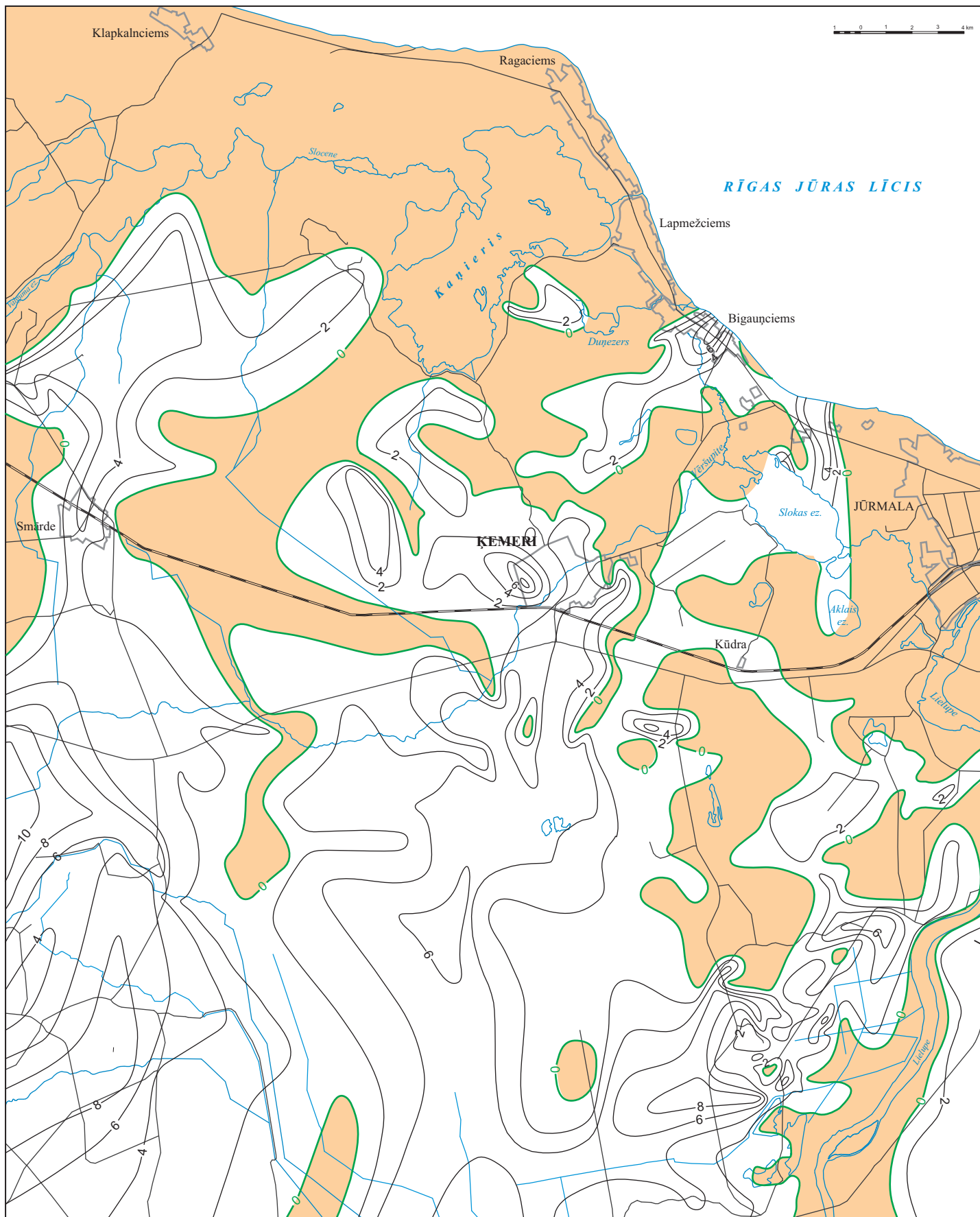
Pasvītas maksimālais biezums sasniedz 10,79 m teritorijas dienvidrietumu daļā, bet parasti tas svārstās starp 7,7 – 8,7 m [119,124].

### **3.2.3. Detalizēts Kvartāra nogulumu raksturojums**




Kvartāra nogulumi saguļ uz erodētiem augšdevona iežiem, un veidojušies ledāju un to kūstošo ūdeņu darbības rezultātā, kā arī mūsdienu ģeoloģisko procesu darbības rezultātā. To ģenēze un sastāvs ir atšķirīgi (skat. 6.att.). Turpmāk izskatīti tikai tie nogulumi, kam ir būtiska loma sulfīdu atradnes veidošanās un izplatības procesā.

#### **Latvijas svītas glacigēnie nogulumi**

Glacigēnie nogulumi izplatīti lielākajā daļā no atradnes teritorijas, bet pilnībā izzūd pētītās teritorijas ziemeļu daļā (skat. 7. att.). To biezums parasti ir neliels (3-5 m), un tikai teritorijas dienvidrietumu un dienvidaustrumu daļās to biezums pieaug līdz 9 – 10 m. Nogulumi sastāv no smilšmāla un mālsmilts ar grants un oļu piemaisījumu. Vietām konstatētas neliela biezuma (līdz 30 cm) smilts lēcas. Smilts, aleirīta un māla frakciju saturs ir līdzīgs – tās veido attiecīgi 32%, 35% un 33% no kopējā granulometriskā sastāva [119].



**APZĪMĒJUMI**

-  Morēnas nogulumu izopahitas
-  Morēnas nogulumu izplatības robežas
-  Teritorijas, kur morēnas nogulumi nav izplatīti

**7. att. Morēnas nogulumu izplatības un biezuma karte**

Glacigēnajiem nogulumiem ir ļoti būtiska loma atradnes veidošanās un eksistences procesā - tie kalpo kā lokāls sprostsplānis starp Salaspils ūdens horizontu un Kvartāra ūdens kompleksu, t.i. sulfīdus saturošie ūdeņi Salaspils ūdens horizontā ir izplatīti galvenokārt tur, kur konstatēti morēnas nogulumi [119].

### ***Baltijas ledus ezera glaciolimniskie nogulumi***

Nogulumi izplatīti izteikti lielākajā daļā no atradnes teritorijas un saguļ uz morēnas nogulumiem vai vietās, kur tie nav izplatīti – tieši uz Salaspils svītas nogulumiem. Vidējais nogulumu biezums ir neliels – 3-6 m, bet maksimālais nogulumu biezums konstatēts teritorijas rietumu daļā – 10,2 m [119]. Griezumā izteikti dominē smalkgraudaina smilts, paretam tajā sastopamas aleirīta starpkārtas.

Nogulumu nozīme atradnes esamībā ir ārkārtīgi svarīga – to ūdeņi, atkarībā no konkrētās situācijas, ir cēlonis vai nu sulfātu redukcijas procesa sākumam vai ir iemesls pilnīgai sulfīdu degradācijai Salaspils ūdens horizontā (skat. promocijas darba 4. nodaļu).

### ***Purva nogulumi***

Purva nogulumi izplatīti vairāk kā pusē no sulfīdu atradnes teritorijas un tie saguļ galvenokārt uz Baltijas ledus ezera glaciolimniskajiem nogulumiem. Purva nogulumu biezums dažādās vietās ir atšķirīgs (skat. 3.1. tabulu), bet maksimālais konstatēts L.Tīreļa purvā – 8,5 m [33]. Pētāmajā teritorijā izteikti dominē augstais purvs, ierobežotās teritorijās – zemais purvs, bet pārejas tipa purvu izplatība ir ļoti neliela. Nogulumi sastāv, galvenokārt, no kūdras, bet atsevišķos gadījumos konstatētas arī sapropeļa starpkārtas, kuru biezums L.Tīreļu purva centrālajā daļā sasniedz 0,5 m.

Nogulumos organiskā daļa veido 98,5-99,3% no kūdras masas, nogulumu griezuma augšējā un apakšējā daļā samazinoties attiecīgi līdz 97,5% [95,119].

Purvu nogulumiem ir būtiska loma atradnes eksistencē, jo:

- to klātbūtne ir viens no sulfīdu veidošanās priekšnoteikumiem (skat. 4. nodaļu),
- tie, ņemot vērā vājās filtrācijas īpašības, kalpo kā relatīvs sprostsplānis starp Salaspils ūdens horizontu un kvartāra ūdens kompleksu vietās, kur nav izplatīti morēnas nogulumi.

### 3.3. Nogulumu organisko vielu raksturojums

Ņemot vērā, ka Ķemeru – Jaunķemeru sulfidus saturošo pazemes ūdeņu atradnē sulfātu redukcija norisinās bioķīmiskā ceļā, īpaša vērība tika veltīta nogulumos esošo organisko vielu sastāva izpētei, kuras rezultāti analizēti turpmāk.

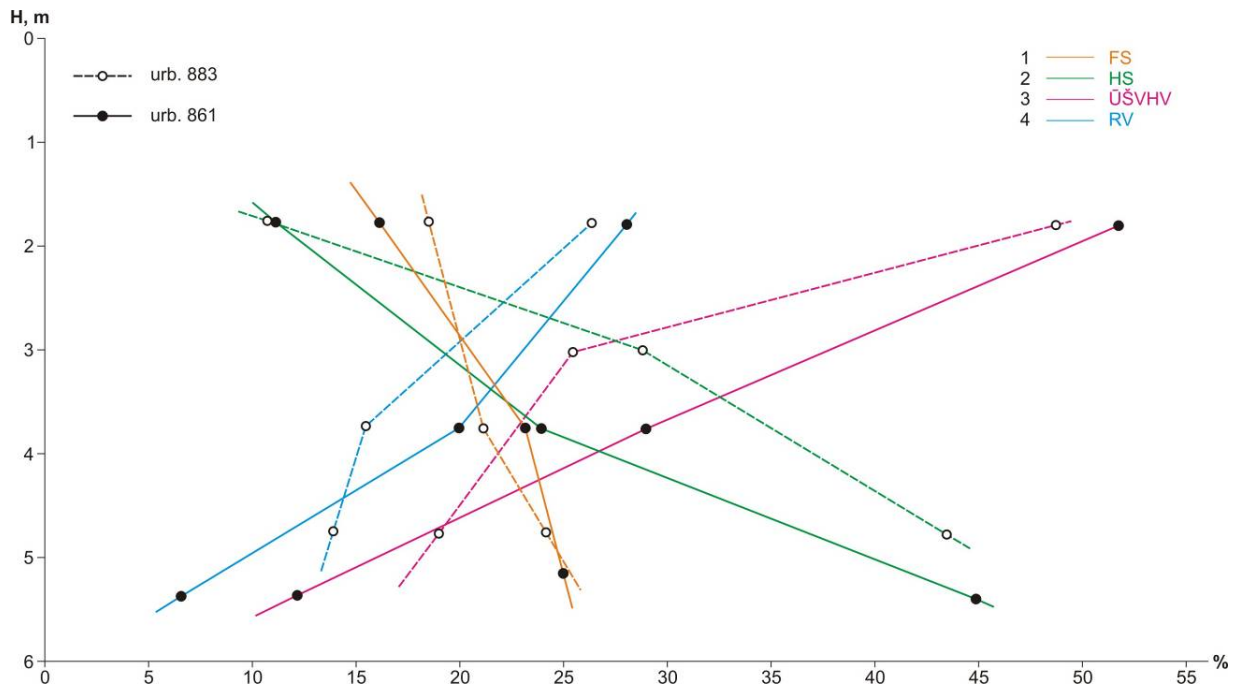
#### 3.3.1. *Purva nogulumi*

Purva organisko vielu sastāvs raksturojas sekojoši [95,119]:

- humusa skābes un fulvoskābes – no 27,39 % (no organiskās masas) griezuma augšējā daļā līdz 70,11% griezuma apakšējā daļā, t.sk. fulvoskābju saturs izmainās no 16,21% līdz 25,09% griezuma apakšējā daļā,
- ūdenī šķīstošās viegli hidrolizējamās vielas (ieskaitot reducējošās vielas) – no 51,76% griezuma augšējā daļā līdz 13,42% griezuma apakšējā daļā, t.sk. reducējošo vielu saturs krītas no 28,08% līdz 6,76% ,
- celulozes saturs mainās no 10,76% līdz 2,10% attiecīgi griezuma augšējā un apakšējā daļās,
- benzolu bitumu saturs mainās no 2,52% līdz 4,47% attiecīgi griezuma augšējā un apakšējā daļās,
- lignīna saturs mainās no 5,69% līdz 12,05% attiecīgi griezuma augšējā un apakšējā daļās.

Minētā tendence novērota visos gadījumos, kur veikta kūdras nogulumu griezuma pilna izpēte. Kopējās koncentrāciju izmaiņu likumsakarības atainotas 8. att., un iegūtie dati salīdzinoši labi korelējas arī ar agrāk veikto pētījumu rezultātiem [103,104]. Turklāt darbā [104] izskatīts kūdras sastāvs vietās, kur tās biezums nepārsniedz 5,0 m, bet darbā [95] sniegti rezultāti par kūdras slāni, kura biezums sasniedz 8,5 m. Tas nozīmē, ka pētījuma teritorijā kūdras veidojošo organisko vielu sastāvs un tā izmaiņas griezumā ir līdzīgas visos augstajos purvos.

Kūdras organiskā sastāva izmaiņu izpētes rezultāti apstiprina hipotēzi par to, ka kūdras organisko vielu sastāvs ir atkarīgs no tās sadalīšanās pakāpes – jo kūdra vairāk sadalījusies, jo sarežģītāka ir atlikušās organiskās masas uzbūve [1,25,48 u.c.], ko nosaka tas, ka kūdras slāņa augšējā daļā norisinās tās sastāvā esošo vienkāršāko organisko vielu destrukcija, bet pieaugot dziļumam un rodoties relatīvam viegli sašķeļamo organisko vielu deficītam, norisinās arvien sarežģītāku savienojumu destrukcija. Turklāt, apmēram 1,5 m dziļumā kūdras nogulumos vairs nav pieejams skābeklis, kas būtiski palēlina hidrolīzes procesu [119].



Apzīmējumi: 1 – fulvoskābes (FS); 2 – humusa skābes (HS); 3 – ūdenī šķīstošās viegli hidrolizējamās vielas (UŠVHV); 4 – reducējošās vielas (RV), % no UŠVHV.

### 8. att. Kūdras organisko vielu sastāva izmaiņas dziļumā

#### 3.3.2. Salaspils svītas nogulumi

Vairākos pētījumos [28,75,96,112 u.c.] izteikts pieņēmums, ka organisko vielu avots sulfātu redukcijas baktērijām var būt arī iežos esošās organiskās vielas, ja ūdens horizontā eksistē apstākļi, kas veicina šo vielu izskalošanos no iežiem.

Organisko vielu saturs Salaspils svītas nogulumos ir ļoti atšķirīgs dažādos iežos [126]:

- ģipsī: 0,01-0,14% no kopējās masas,
- dolomītģipsī: 0,11-0,52% no kopējās masas (jo vairāk ģipša, jo mazāk organisko vielu),
- dolomītā: 0,37-0,97% no kopējās masas,
- merģelī: 0,42-1,14% no kopējās masas (jo mālaināks, jo vairāk organisko vielu),
- mālos: 0,85-2,31% no kopējās masas.

Pārrēķinot organiskās vielas uz  $C_{org}$ , izmantojot darbā [62] sniegto metodiku, jāsecina, ka mālos, dolomītos, merģeļos un mālos  $C_{org}$  koncentrācijas var sasniegt attiecīgi 0,65 g/kg, 0,76 g/kg un 1,50 g/kg.



Tika noteikts arī bitumu saturs iežos – to koncentrācijas, % no kopējās masas, ir nelielas un mainās no  $(4,9\div 9,4)\cdot 10^{-3}$  dolomītos līdz  $(52,0\div 99,9)\cdot 10^{-3}$  mālos [126].

### **3.4. Hidroģeoloģiskie apstākļi**

Šajā sadaļā raksturoti ūdens horizonti un sprostsļāņi, kam ir būtiska loma atradnes veidošanās un pastāvēšanas procesā. Raksturotas arī nogulumu filtrācijas īpašības un ūdens horizontu hidrauliskā saistība. Kā pamatmateriāls raksturojuma sagatavošanai izmantota darbos [119,126] sniegtā informācija.

#### **3.4.1. Atradni veidojošo ūdens horizontu raksturojums**

Sadaļā raksturoti sekojoši ūdens horizonti:

- 1) Kwartāra ūdens komplekss:
  - a) purva nogulumu ūdens horizonts,
  - b) Baltijas ledus ezera limnoglaciālo nogulumu ūdens horizonts,
- 2) Salaspils ūdens horizonts,
- 3) Pļaviņu ūdens horizonts

#### ***Purva nogulumu ūdens horizonts***

Purva nogulumu ūdens horizonts izplatīti vairāk kā pusē no sulfīdu atradnes teritorijas (skat. 9.att.) un tie saguļ galvenokārt uz Baltijas ledus ezera glaciolimniskajiem nogulumiem. Ūdens horizonta biezums ir atšķirīgs, bet maksimālais konstatēts L.Tīreļa purvā – 8,5 m.

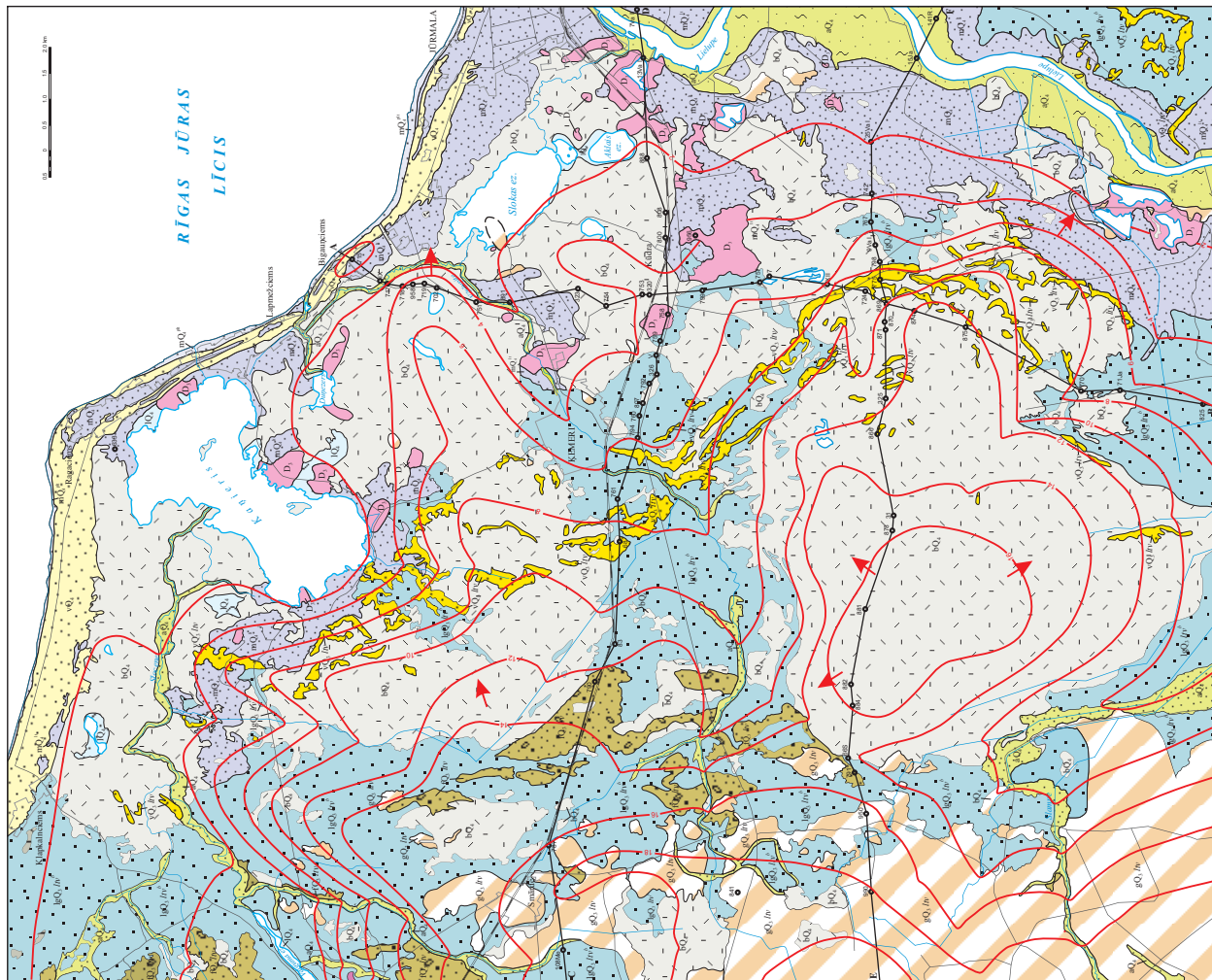
Ņemot vērā, ka atradnes teritorijā izteikti dominē augstie purvi, purvu teritorijās veidojas gruntsūdeņu kupoli – visizteiktākais no tiem atrodas L.Tīreļa purvā. Ūdens līmenis purvos, atkarībā no atmosfēras nokrišņu daudzuma, svārstās no 0,1 līdz 0,5 no zemes virsmas.

Purva dienvidu daļā atradās divas hidroģeoloģiskās stacijas, kas kontrolēja strautu Pārupji un Zvirbuļi noteci. Vidējā gada notece tiem bija attiecīgi 11,8 l/s (19 gadu novērojumu periods) un 30,2 l/s (14 gadu novērojumu periods) vai attiecīgi 5,9 l/s/km<sup>2</sup> un 3,9 l/s/km<sup>2</sup> [126].

L.Tīreļa purva ūdens bilanci (19 gadu periods) raksturo sekojoši rādītāji [126].

- atmosfēras nokrišņu daudzums – 762,5 mm/gadā,
- iztvaikošana no purva virsma s- 486,5 mm/gadā,
- virszemes un pazemes noteces – attiecīgi 202 mm/gadā un 74 mm/gadā.

Jāatzīmē, ka virszemes ūdens teces, kas savāc purva nogulumu ūdeņus, atrodas Baltijas ledus ezera glaciolimniskā ūdens horizonta smiltīs, un papildina šo horizontu ar purva ūdeņiem.



### APZĪMĒJUMI

- HOLOCĒNS**
- ISO Purvu nogulumi. Kūdra
  - IO<sub>2</sub> Ezeru nogulumu. Smiltis, aļcīrīts, sapropelīts, saldūdens kalcitēzis
  - AO<sub>2</sub> Aluvālie nogulumu. Smiltis, grants, aļcīrīts, dūpas
  - EO<sub>2</sub> Eolie nogulumu. Smiltis
  - MO<sub>2</sub><sup>1</sup> Pēdītoformas jūras nogulumu. Smiltis, grants
  - MO<sub>2</sub><sup>2</sup> Lītoformas jūras nogulumu. Smiltis, grants
- AUGSPLEISTOCĒNS Latvijas svīta**
- QO<sub>2</sub><sup>1</sup> Eolie nogulumu. Smiltis
  - IQO<sub>2</sub><sup>1</sup> Baltijas ledus ezera nogulumu. Smiltis, grants, oļi, aļcīrīts
  - QO<sub>2</sub><sup>2</sup> Fluvoglaciālie nogulumu. Smiltis, grants, oļi
  - QO<sub>2</sub><sup>3</sup> Glaciēnie nogulumu. Morēnus mālsmiltis un smilšmāls
- Smiltis**
- Smiltis ar granti
  - Smiltis ar granti un oļi
  - Smiltis dūpaina
  - Aļcīrīts
  - Kūdra
  - Dūpas
- Kvartāra ūdens horizonta hidrozoģipsas, 1983. g. jūlijs**
- Stratigrāfisko un ģenētisko vienību robežas
  - Urbumi un to numuri
  - Urbumi ģeoloģiskajos griezumos
  - Ģeoloģiskā griezumā līnija
  - Galvenie ūdens pilsēmas virzieni

9. att. Kvartāra nogulumu hidroģeoloģiskā karte un griezumumi

Apmēram puse no virszemes noteces no L.Tīreļa purva nonāk šajā horizontā. Tādējādi, pirmajā tuvinājumā, var secināt, ka Baltijas ledus ezera glaciolimniskais ūdens horizonts vidēji gadā saņem apmēram 22,8% no nokrišņu daudzuma, kas izkrīt uz L.Tīreli, turklāt šie ūdeņi notek pa purva virsmu un tāpēc ir bagātināti ar organiskajām vielām.

Ūdens horizonta līmeņi praktiski vienmēr ir augstāki kā zemāk saguļošajos horizontos. Izņēmumu veido tikai četri lokāli iecirkņi purvu zemākajās vietās vai to nomalēs:

- 1) Sēradīķi – Raganu purvā,
- 2) Akiņa un Smirdgrāvis – Zaļajā purvā,
- 3) izstrādātie kūdras lauki Labajā purvā,
- 4) izstrādātie kūdras lauki L.Tīreļu purva ziemeļaustrumu daļā.

Horizonta ūdeņi visbiežāk atslogojas virszemes ūdens tilpnēs un Baltijas ledus ezera glaciolimnisko nogulumu ūdens horizontā. Urbumu debiti ir mazi un parasti mainās robežās no 0,03 līdz 0,05 l/s [126].

#### ***Baltijas ledus ezera glaciolimnisko nogulumu ūdens horizonts***

Ūdens horizonts izplatīts izteikti lielākajā daļā no atradnes teritorijas (skat. 9. att.). Tā vidējais biežums ir neliels – 3-6 m, bet maksimālais konstatēts teritorijas rietumu daļā (10,2 m). Griezumā izteikti dominē smalkgraudaina smilts.

Ūdens līmenis, atkarībā no teritorijas uzbūves, parasti atrodas 0,8-1,8 m dziļumā no zemes virsmas, bet kāpu izplatības teritorijās līmenis var būt līdz 5-6 m dziļumā. Teritorijas lielākajā daļā horizonta ūdens līmenis ir augstāks kā devona nogulumu ūdens horizontā. Izņēmumu veido 6 lokāli iecirkņi, kur norisinās Salaspils ūdens horizonta atslodze:

- 1) četri iecirkņi, kas raksturoti sadaļā par purva ūdens horizontu,
- 2) Vēršupīte un tās labā krasta pieteka – Lūžņugrāvis,
- 3) pētījumu teritorijas ziemeļrietumu daļa, kur norisinās Salaspils ūdens horizonta atslodze.

Reģionālā horizonta ūdeņu plūsma vērsta uz Rīgas līci (uz ziemeļiem) vai uz Lielupi (uz austrumiem), bet lokālos iecirkņos tā var būt pat pilnīgi pretēja, ja horizonts barojas ar purva nogulumu vai virszemes ūdeņiem. Vienlaicīgi gruntsūdeņu plūsmas konfigurāciju sarežģī tas, ka horizonta ūdeņi atslogojas teritorijas lielākajās ūdenstecēs (Vēršupīte, Slocene u.c.).

Urbumu debiti parasti svārstās robežās no 0,2 līdz 0,5 l/s, retos gadījumos sasniedzot 1,0 l/s [119,126].

### ***Salaspils ūdens horizonts***

Salaspils ūdens horizonts, kas ietver sulfīdus saturošos ūdeņus, izplatīts lielākajā atradnes daļā (skat. 10.att.), bet visbiežāk to augšējā daļa ir erodēta. Nogulumu sastāvs ir ārkārtīgi atšķirīgs, kā plānā, tā griezumā. Tajā sastopami dolomīti, merģeļi, ģipsis, dažādas ģipša – dolomīta kombinācijas un māls. Svītas nogulumu pilns biezums atradnes teritorijā mainās no 19,5 līdz 22,2 m. Tomēr atradnes lielākajā daļā, kur nogulumu augšējā daļa ir erodēta, ūdens horizonta biezums nepārsniedz 7,0-13,5 m. Horizontā izplatītas vairākas plaisainības zonas, kas nosaka paaugstinātas ūdensvadāmības zonu esamību (skat. 11. att.).

Horizonts satur spiedūdeņus, kas sešos teritorijas iecirkņos atslogojas arī virszemes ūdenstecēs. Visā pārējā teritorijā horizonta ūdens līmenis ir zemāks kā kvartāra ūdens kompleksā (skat. 12. att.). Savukārt, apmēram 2/3 no pētītās teritorijas Salaspils ūdens horizonta līmenis ir augstāks kā Pļaviņu ūdens horizontā, bet atlikušajā 1/3 teritorijas novērojama pretēja aina (13.att.).

Reģionālā gruntsūdeņu plūsma virzīta no dienvidrietumiem uz ziemeļaustrumiem, t.i. Rīgas līča virzienā. Tomēr atsevišķos iecirkņos novērota horizonta barošanās ar kvartāra ūdeņiem, un tajos izveidojušies kupolveidīgi pacēlumi, no kuriem ūdens noplūst visos virzienos, kamēr izlīdzinās ar reģionālo plūsmas virzienu. Šādi kupoli novēroti triju purvu izplatības teritorijā: L.Tīrelis, Raganu un Slokas. Vislielākais no šāda veida kupoliem atrodas L.Tīreļa purva ziemeļrietumu daļā.

Urbumu debiti ir ārkārtīgi atšķirīgi – no 0,1 l/s līdz 44,3 l/s, bet visbiežāk novērojamie debiti ir no 2 līdz 10 l/s. To nosaka ļoti atšķirīgās iežu filtrācijas īpašības.

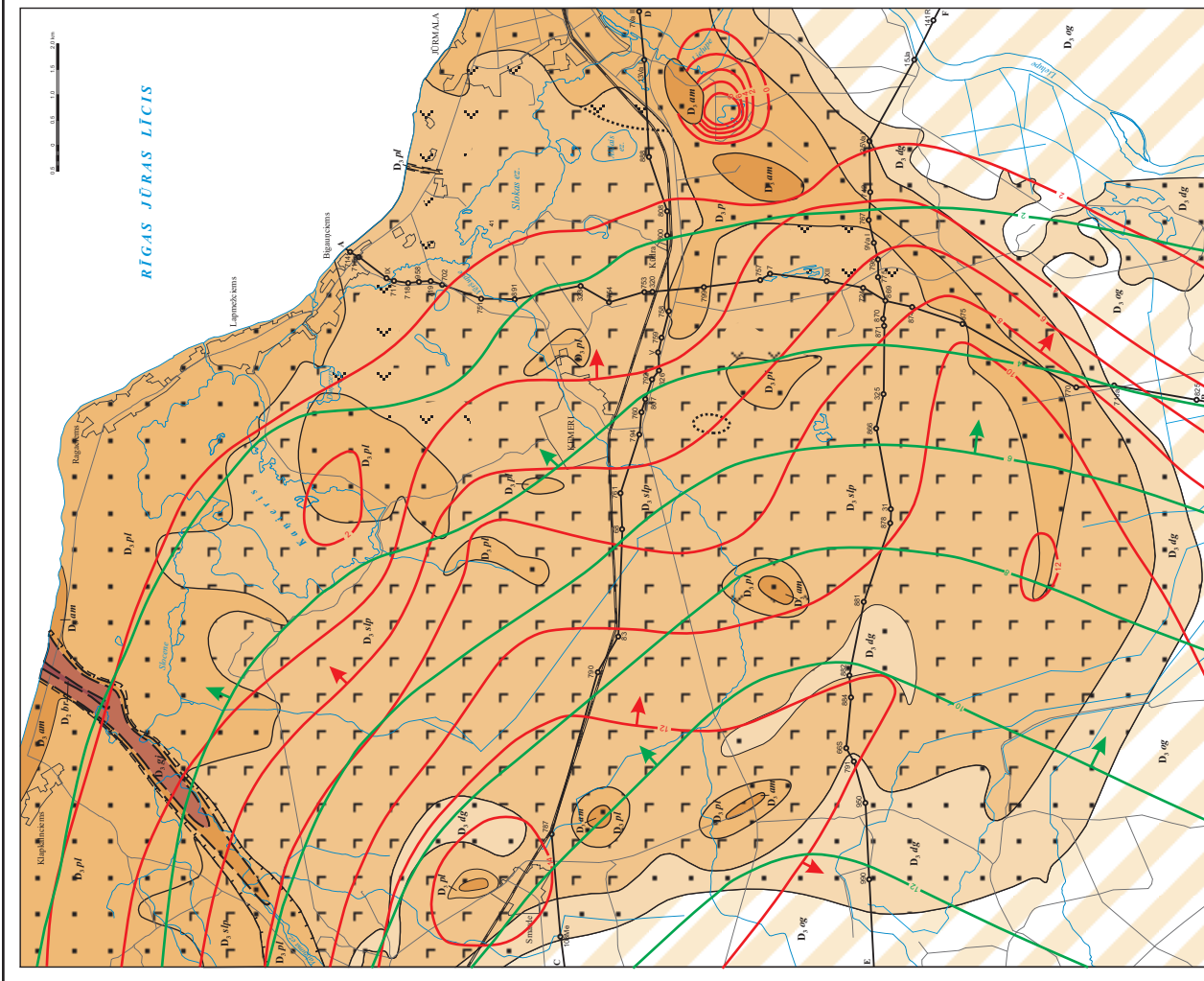
### ***Pļaviņu ūdens horizonts***

Ūdens horizonts izplatīts izteikti lielākajā daļā atradnes teritorijas. To veido dolomīts ar merģeļa un, retāk, māla starpkārtām. Ūdens horizonta pilns biezums mainās no 12,8 m līdz 18,2 m, dominējošais biezums ir 14,0-14,5 m.

Reģionālā gruntsūdeņu plūsma virzīta no dienvidrietumiem uz ziemeļaustrumiem, t.i. Rīgas līča virzienā.

#### ***3.4.2. Ūdens horizontu filtrācijas īpašības un hidrauliskā saistība***

Horizontu raksturojums veikts atbilstoši darbos [119,126] sniegtajai informācijai.

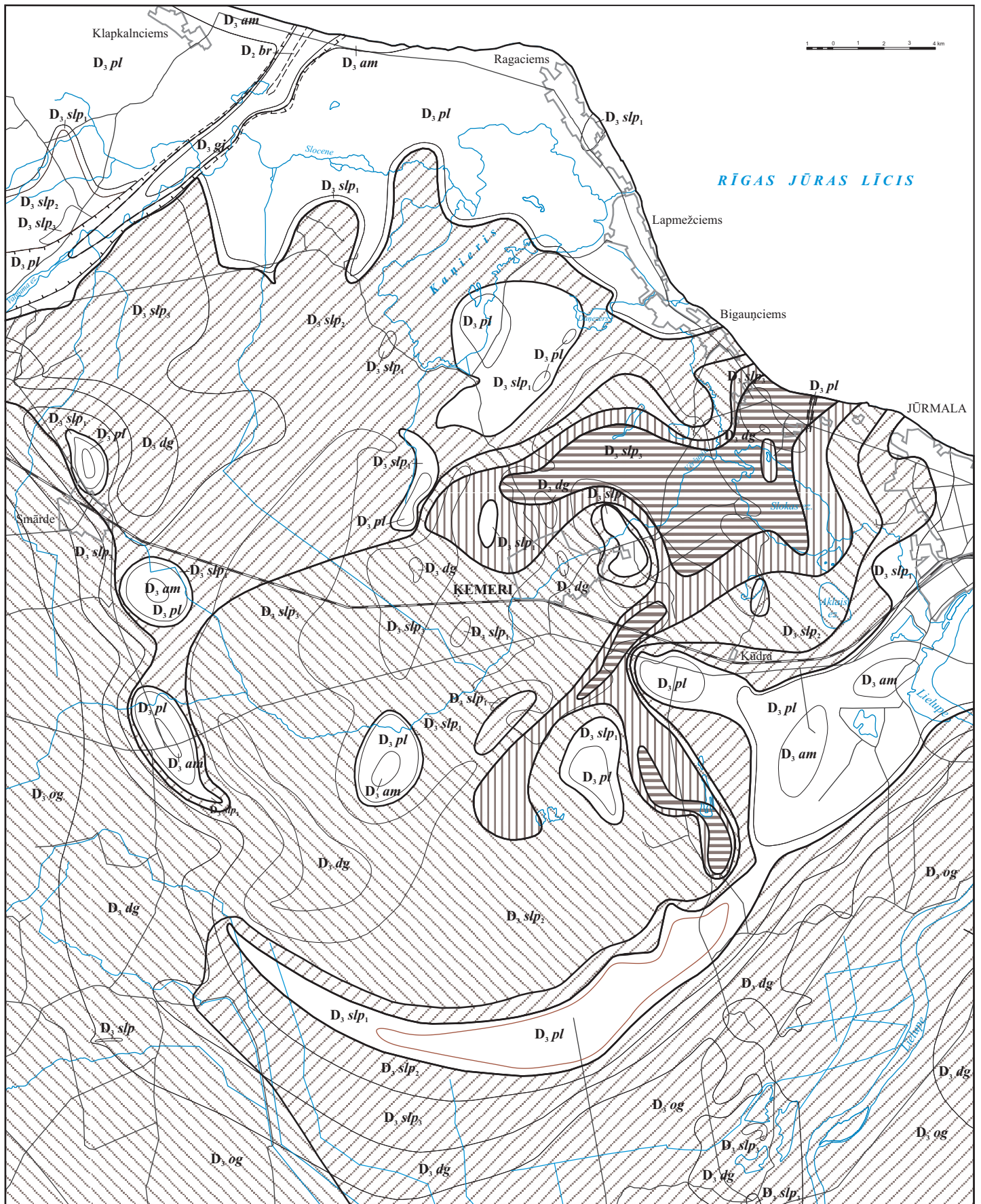


### APZĪMĒJUMI

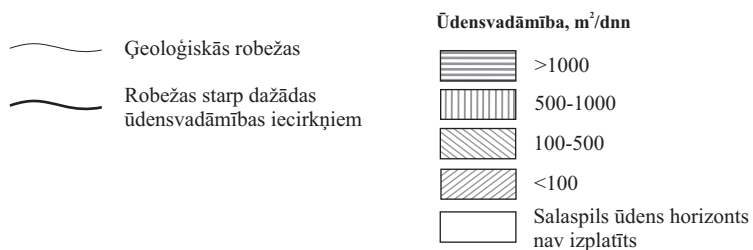
- Q** Kvarcra sistēma. Kvarcra nogulumi (Tikai griezumos)
  - D.og** Devona sistēma. Augšējā nodalja. Frans stāvs
  - D.og** Ogres svītas sprostslānis. Māls, smilšakmens, dolomīts
  - D.dg** Daugavas ūdens horizonts. Dolomīts, merģelis, māls
  - D.sfp** Salaspils ūdens horizonts. Māls, dolomīts, ģipsis
  - D.pl** Pļaviņu ūdens horizonts. Dolomīts, ar merģeļa un māla slāņkārtām
  - D.am** Amatas ūdens horizonts. Smilšakmens
  - D.gp** Gaigāļu ūdens horizonts. Smilšakmens, māls, aļeroļīts.
  - D.lv** Devona sistēma. Vidējā nodalja. Žvērta stāvs
  - D.lv** Burtnieču ūdens horizonts. Smilšakmens, aļeroļīts, māls
- 
- Hidroloģijas:** a) Pļaviņu ūdens horizontā, b) Amatas ūdens horizontā
  - Dominējošais pazemes ūdeņu plūsmas virziens:** a) Pļaviņu ūdens horizontā, b) Amatas ūdens horizontā
  - Pazemes ūdeņu mineralizācija:** līdz 1 g/l < 1-2 g/l 2-3 g/l
  - Ieļļevēda iebraucumi, iespējami**
  - Urbumi un to numuri**
  - Urbumi ģeoloģiskajos griezumos un to numuri**
  - Pazemes ūdeņu piezometriskais līmenis:** a) Pļaviņu ūdens horizontā, b) Amatas ūdens horizontā
  - Ģeoloģiskā griezumuma līnija**
  - Dolomīts**
  - Māls**
  - Smilšakmens**
  - Ģipsis**

10. att. Pirmskvartāra nogulumu hidroģeoloģiskā karte un griezumi





APZĪMĒJUMI



11. att. Salaspils ūdens horizonta ūdensvadāmības karte









### ***Purva nogulumu ūdens horizonts***

Purva nogulumu filtrācijas koeficients pētījumu teritorijā parasti savārstās starp 0,02-0,04 m/dnn [119]. Līdz ar to šo nogulumu ūdens atdeve ir neliela, un filtrācijas iemels ir slāņa hidrostatiskais spiediens. Tieši tāpēc izteikti lielākā daļa horizonta ūdeņu notek kā virszemes ūdeņi (pieņemot, ka kūdras augšējie 1,5 m satur praktiski atmosfēras nokrišņus) pa purva virsmu koncentrējoties tiem pieguļošajās dabiskajās ūdenstecēs vai meliorācijas grāvjos.

### ***Baltijas ledus ezera glaciolimnisko nogulumu ūdens horizonts***

Horizonta nogulumu filtrācijas koeficients parasti svārstās no 3 līdz 5 m diennaktī, atsevišķos gadījumos sasniedzot 6,5 m/dnn vai pazeminoties līdz 1,0-1,2 m/s gadījumos, kad nogulumu sastāvā nozīmīga loma kļūst aleirītiem [119].

Horizonts ir cieši saistīts ar purva nogulumu ūdens horizontu. Piemēram, tikai no L.Tīreļa purva, kura platība ir 6328 ha, tīrā pazemes notece vidēji gadā veido apmēram 4,68 milj. m<sup>3</sup> [119]. Minētais norāda, ka Baltijas ledus ezera glaciolimnisko nogulumu ūdens horizonts ir cieši hidrauliski saistīts ar purva nogulumu ūdens horizontu.

### ***Salaspils ūdens horizonts***

Salaspils ūdens horizonta filtrācijas īpašības ir ārkārtīgi atšķirīgas un to nosaka plaisainības izplatība horizonta iežos. Šīs zona konstatētas sākot no atradnes centrālās daļas (Fazāni – Labaisciems) līdz Rīgas līcim (Jaunķemeri) ar atzarojumiem uz Slokas un Raganu purviem. Tā rezultātā šo zonu robežās horizonta ūdensvadāmība pārsniedz 1000 m<sup>2</sup>/dnn un maksimālās vērtības konstatētas 704. urb. pie Slokas ezera – 3577 m<sup>2</sup>/dnn [126]. Atradnes lielākajā daļā ūdensvadāmības vērtības ir starp 100 – 500 m<sup>2</sup>/dnn [119], bet izpētes teritorijas ziemeļrietumu un dienvidaustrumu daļās – pat mazāka kā 100 m<sup>2</sup>/dnn (skat. 11.att.).

Vietās, kur nav izplatīti morēnas nogulumi, Salaspils ūdens horizonts intensīvi barojas ar Baltijas ledus ezera glaciolimnisko nogulumu horizonta ūdeņiem (skat. 10.att), kā arī lokālos iecirkņos, kur purva nogulumi saguļ uz Salaspils horizonta nogulumiem – arī ar purva nogulumu horizonta ūdeņiem (skat. 4. att.).

Horizonta apakšējā daļā saguļ 1,8-3,2 m biezs slānis, ko veido karbonātiskie māli ar dolomītmerģeļa, dolomīta un dolomītmiltu starpkārtām. Šo nogulumu filtrācijas koeficients  $(2\div 4) \cdot 10^{-4}$  m/dnn, un tie kalpo kā lokāls sprosts slānis starp Salaspils un Pļaviņu ūdens horizontiem [119].

### ***Pļaviņu ūdens horizonts***

Līdzīgi kā Salaspils ūdens horizontā iežu ūdensvadāmība ir ārkārtīgi atšķirīga – no 52 m<sup>2</sup>/s līdz 1945 m<sup>2</sup>/dnn. Tāpēc arī urbumu debiti ir ļoti atšķirīgi – no 0,2 l/s līdz 26,7 l/s, visbiežāk 4-7 l/s [119,126].

## **3.5. Hidroģeokīmiskie apstākļi**

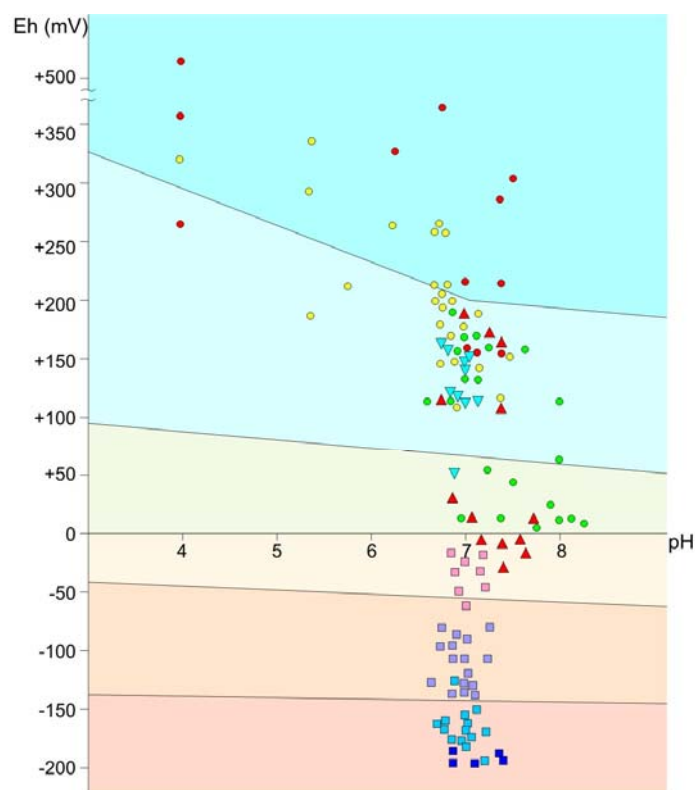
Nodaļā sniegts atradni veidojošo ūdens horizontu hidroģeokīmiskais raksturojums un ūdens horizontu zonēšanas rezultāti. Nodaļa sagatavota izmantojot, gelvenokārt, informāciju, kas sniegta darbos [43-46,96-99,129,126].

### ***3.5.1. Atradnes ūdens horizontu shematizācija izmantojot pH,Eh un rH<sub>2</sub>***

Pazemes ūdeņu ķīmiskā sastāva veidošanās ir ļoti komplicēts process, ko ietekmē virkne dažādu ļoti atšķirīgu faktoru (skat. 4.1.nodaļu). Līdz ar to atšķirīgi ir arī pazemes ūdeņu klasificēšanas vai zonēšanas principi, kur konkrētā pieeja tiek noteikta vadoties no izvirzītā mērķa [10, 78 u.c]. Raugoties no procesa norises oksidēšanās – reducēšanās viedokļa, kas īpaši nozīmīgi ir gadījumos, kad norisinās aktīvi ķīmiskie un mikrobioloģiskie procesi, kas būtiski izmaina ūdens vides fizikāli – ķīmiskās īpašības, tiek izmantota ūdens vides klasifikācija, kas balstās uz ūdens pH un Eh savstarpējo saistību un attiecīgi novērojumu rezultātu sistematizāciju pH-Eh diagrammā. Šādu pieeju dažādu jautājumu risināšanai tika izmantota jau no 19. gs. beigām, bet 20. gs. 50.-60-jos gados R.M.Garrel un C.L.Craist pierādīja, ka šī pieeja ir visattaisnotākā vairumā no gadījumiem, kad jārisina dažādas hidroģeokīmiskās problēmas [67]. Turpmākajos gados šī pieeja kļuva ļoti populāra, un pētījumos, kuru izpildi vadīja ķīmiķi un / vai mikrobiologi – par izteikti dominējošu [27,81,83,93,107 u.c.]. Šāda pieeja, atbilstoši darbā [4] norādītajam, tiek uzskatīta par aksiomātisku, ja ūdeņos tiek pētīta sulfātu redukcijas baktēriju darbība. Savukārt, mikrobioloģijā ļoti svarīgs ir šo parametru komplekss, kas nosaka to vai citu mikrobioloģisko procesu norisies iespējas un procesu aktivitāti. Šim mērķim izveidots lielums rH<sub>2</sub>, kas raksturots 2.3. sadaļā.

Tieši balstoties uz rH<sub>2</sub> lielumu veikta atradnes produktīvā – Salaspils ūdens horizonta – vides apstākļu shematizācija, lai noteiktu konkrētās teritorijas apstākļu labvēlīgumu sulfātu redukcijas norisei un attiecīgi - sulfīdu akumulācijai horizonta ūdeņos.

Pazemes ūdeņu atradnei kopumā raksturīga ievērojama Eh un pH izkliede (skat. 14.att.), kas izskaidrojama ar dažādiem ūdens vides apstākļiem. Novērojami kā izteikti anaerobi vides apstākļi, ko nosaka ūdenī izšķīdušā skābekļa klātbūtne (Eh līdz apmēram +500 mV), tā arī anaerobi vides apstākļi, ko nosaka ūdenī esošie sulfīdi (Eh līdz apmēram -200 mV).



Ūdens raksturojums

Ūdens tips	Raksturojums	O <sub>2</sub> koncentrācija, mg/l		H <sub>2</sub> S koncentrācija, mg/l	
		no	līdz	no	līdz
I	Ar O <sub>2</sub> bagāti ūdeņi	3.0	10.0	0.0	0.0
II	O <sub>2</sub> saturoši ūdeņi	0.3	3.0	0.0	0.0
III	O <sub>2</sub> un H <sub>2</sub> S praktiski nesaturēši ūdeņi	0.0	0.3	0.0	0.5
IV	H <sub>2</sub> S mazsaturēši ūdeņi	0.0	0.0	0.5	10.0
V	H <sub>2</sub> S saturoši ūdeņi	0.0	0.0	10.0	40.0
VI	Ar H <sub>2</sub> S bagāti ūdeņi	no	līdz	40.0	82.0

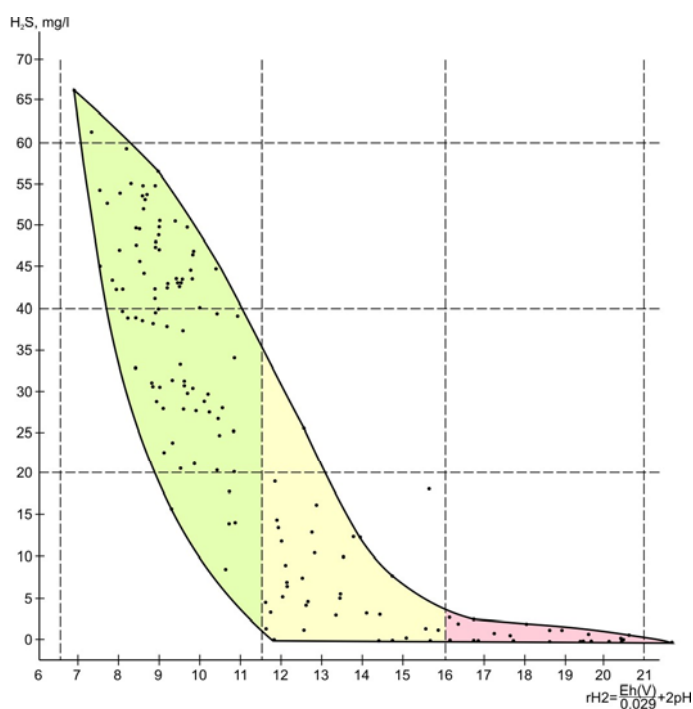
Apzīmējumi

- Virszemes ūdeņi
- Kvartāra ūdens horizonts
- Salaspils ūdens horizonts, H<sub>2</sub>S nesaturēšie ūdeņi
- ▲ Pļaviņu ūdens horizonts
- ▼ Gaujas-Amatas ūdens horizonts
- Salaspils ūdens horizonts, H<sub>2</sub>S līdz 10.0 mg/l
- Salaspils ūdens horizonts, 10 < H<sub>2</sub>S < 40 mg/l
- Salaspils ūdens horizonts, 40 < H<sub>2</sub>S < 70 mg/l
- Salaspils ūdens horizonts, H<sub>2</sub>S > 70 mg/l

14.att. Ķemeru – Jaunķemeru sulfīdu atradnes ūdeņu pH-Eh diagramma [44]

Tieši tāpēc, lai izprastu, kurā no atradnes daļām notiek sulfīdu veidošanās, uzkrāšanās un degradācija, produktīvā ūdens horizonta ūdeņi tika sagrupēti izmantojot parametru rH<sub>2</sub> (skat.

15. att.). Vienmēr diskutējams ir jautājums ir par to kāda  $rH_2$  vērtība kalpo kā šķirtne starp dažādiem oksidēšanās – reducēšanās apstākļiem, jo tās konkrēto vērtību nosaka ne tikai spilgti izteiktu reducējošu ( $H_2S+HS^-$ ) vai oksidējošu vielu ( $O_2$ ) klātbūtne, bet arī citi ūdens ķīmisko sastāvu raksturojoši parametri, it īpaši pH [4,70,109 u.c.]. Tāpēc zonēšanas rezultātu pārbaudei tika izmantoti arī citi parametri, kas konkrētajā vidē nosaka oksidēšanās reducēšanās potenciāla lielumu, galvenokārt: Fe,  $CH_4$  un  $C_{org/kop}$ .



Vide	Anaerobā	Aerobi-anaerobā	Aerobā
Eh, mV	-200 + -70	-70 + +80	+80 + +200
pH	6.9 + 7.2	6.9 + 7.2	6.8 + 7.7
$rH_2$	6.5 + 11.5	11.5 + 16.0	16.0 + 21.0

### 15. att. Salaspils ūdens horizonta vides apstākļu raksturojums [96]

Literatūrā visbiežāk tiek norādīts, ka sulfātu reducēšanas baktērijas ir stingri izteikti anaerobi (skat. 1. nodaļu). Mūsu veiktā pētījuma rezultāti šo secinājumu neapstiprināja, jo sulfātu reducēšanas baktēriju darbība, turklāt ļoti aktīva, tika konstatēta arī anaerobi – aerobās zonas ietvaros (skat. 4.nodaļu). Tāpēc  $rH_2$  robežas starp dažādām vidēm tika pieņemtas vadoties no sekojošiem apsvērumiem:

- 1) starp oksidējošu (aerobu) un pārejas (aerobi - anaerobu) vidēm – sulfātu redukcijas izbeigšanās (ātrums mazāks par 0,0001 mg/l) vai, vietās kur sulfīdi nav izplatīti – skābekļa saturs lielāks par 0,3 mg/l,
- 2) starp reducējošu (anaerobu) un pārejas (aerobi – anaerobu) vidēm – sulfīdu saturs pazemes ūdeņos 20 mg/l. Šai robežai, zināmā mērā, ir relatīvs raksturs, bet nav citu kritēriju, kas ļautu ticami kvantificēt kādu no parametriem, kas norobežo minētās zonas.

Jāatzīmē, ka līdzīgu klasifikāciju, gan balstoties tikai uz sulfīdu saturu pazemes ūdeņos, ir sniegusi Plotņikova darbā [90] apkopojot datus par PSRS sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnēm (skat.3.2.tab.). Tomēr, ja vairāk vai mazāk sakrīt zonu robežas, tad pilnībā nesakrīt sulfātu redukcijas baktēriju attīstības intensitātes rādītāji. Darbā [90] sulfātu redukcijas baktēriju attīstības intensitātes novērtējums sniegts izmantotojot datus par sulfātu redukcijas baktēriju augšanu barotnēs, bet ne reālo sulfātu redukcijas ātrumu. Jāsecina, ka šo divu lielumu – baktēriju augšanas intensitāte barotnēs un sulfātu redukcija ūdens horizontā – identificēšana nav attaisnojama, kaut gan, vismaz teorētiski, starp šiem diviem lielumiem vajadzētu būt izteiktai tiešai saistībai. Arī „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnē nav novērota tieša saistība starp abiem parametriem, bet to, pēc promocijas autora domām, nosaka metodoloģiska rakstura kļūdas, kas tika pieļautas veicot bakteriocenožu sastāva izpēti (skat. 3.6.1.nodaļu).

**3.2.tabula: Ūdens vides zonu un sulfātu redukcijas baktēriju intensitātes salīdzinājums**

Plotņikova [90]	Sulfātu redukcijas baktēriju attīstības intensitāte			
	5	2	1	0
	rH <sub>2</sub>			
	5-12	9-15	14-16	20-24
Prols [96], ar papildinājumiem	Sulfātu redukcijas ātrums, mg/l/dnn			
	līdz 0,071	0,025-0,074	0,025-0,0001	<0,0001
	rH <sub>2</sub>			
	6,5-11,5	11-16,0	>16	

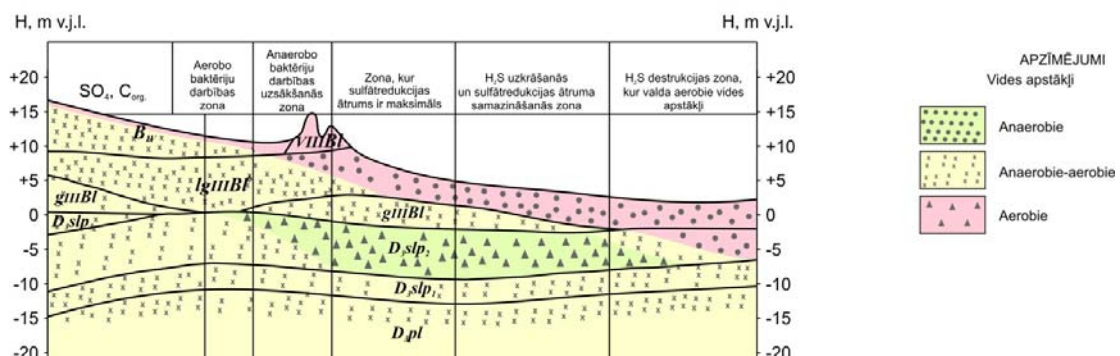
Vienlaicīgi analizējot 3.2. tabulā sniegtos datus, jāizdara viennozīmīgs secinājums, ka „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnē sulfātu redukcijas ātrumu ne tik daudz ietekmē vides apstākļi, kā kāds cits faktors – šajā gadījumā baktēriju darbībai piemērotu organisko vielu trūkums, jo sulfātu daudzums Salaspils ūdens horizontā ir vairāk kā pietiekams (skat. 3.5.4.nodaļu).

**3.5.2. Atradnes ūdeņu klasifikācija**

Analizējot atradnes ūdeņu pH un Eh (skat.14.att.) jākonstatē, ka:

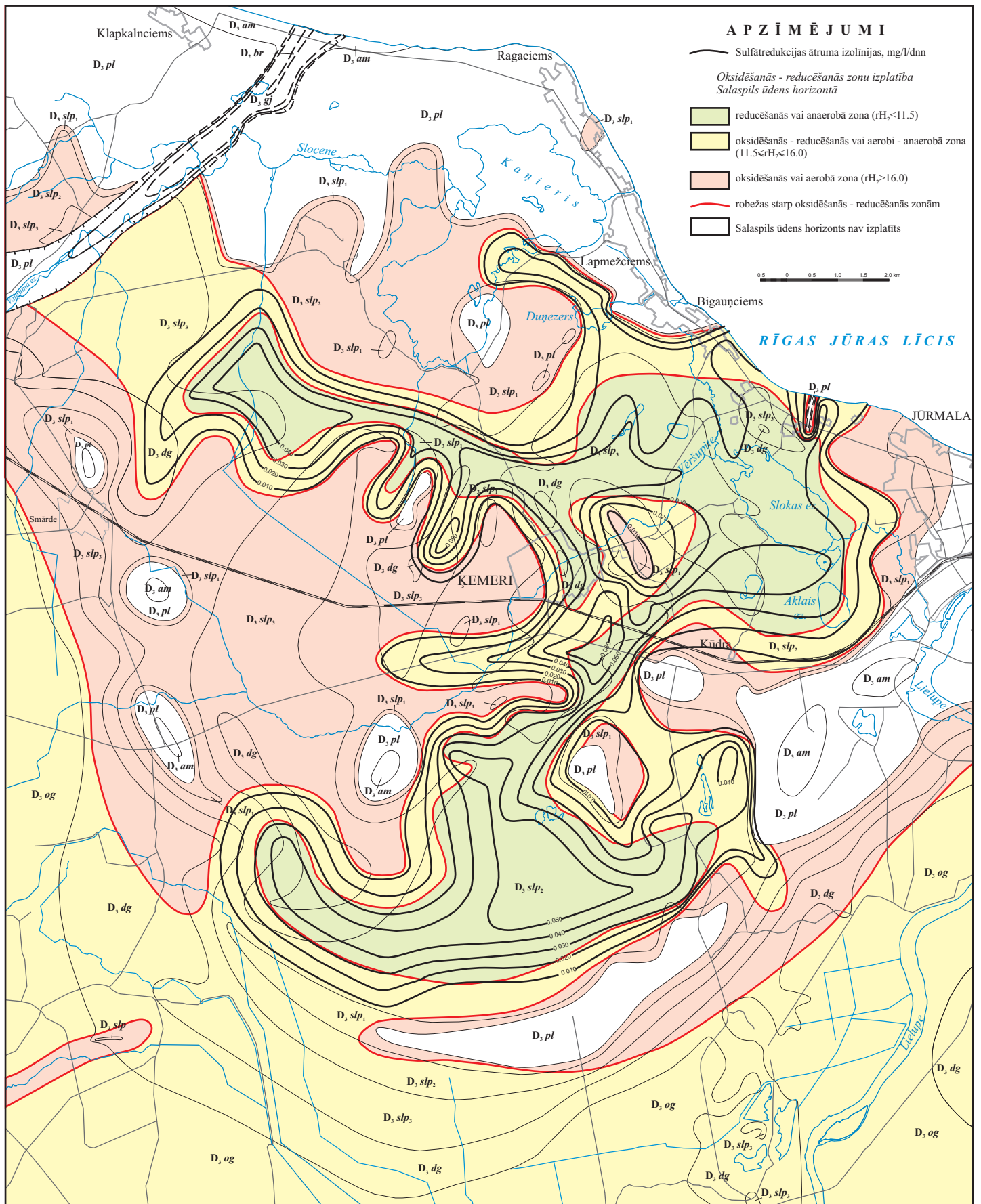
- 1) virszemes ūdens objektos izplatīti praktiski tikai aerobie ūdeņi. Tomēr ļoti lokālās vietās ir divi izņēmumi:
  - vietas, kur norisinās sulfīdus saturošo ūdeņu atslodze (ietekmes zona nepārsniedz 10 m),
  - purvu beznoteces ezeriņi, kur skābeklis tiek patērēts organisko vielu oksidēšanai, ja šo ezeru dziļums pārsniedz 1,5 m.
- 2) Kvartāra nogulumu ūdens kompleksā izplatīti divu veidu ūdeņi, kam raksturīgi atšķirīgi vides apstākļi:
  - aerobie - visur, kur ūdens komplekss ir tieši saistīts ar atmosfēras nokrišņu vai virszemes ūdens objektu ietekmi,
  - aerobi – anaerobie – purvu nogulumu ūdeņos, kā smilšu ūdens horizontos zem purviem, kur skābeklis patērēts organisko vielu oksidācijai,
- 3) Salaspils ūdens horizontā (skat. 15.,16.un 17.att.) izplatīti visu trīs tipu ūdeņu un to vide ir atkarīga no konkrētajiem ģeoloģiski – hidroģeoloģiskajiem, hidroķīmiskajiem un hidromikrobioloģiskajiem parametriem,
- 4) Pļaviņu ūdens horizonta vide, kopumā ņemot, jāraksturo kā aerobi-anaeroba.

Šis ūdens oksidēšanās – reducēšanās apstākļu izmaiņas raksturīgas ne tikai plānā, bet arī griezumā. 16.att. sniegta dažāda sastāva ūdeņu izplatības shēma, t.sk. norādot to mijiedarbību. Tāpēc, lai izprastu sulfīdu veidošanās, pārneses, akumulācijas un degradācijas mehānismu, veikta atradnē esošo ūdens tipu klasifikācija.



**16. att. Ķemeru - Jaunkemeru sulfīdu atradnes shematiskais hidroķīmiskais griezumums [43]**

Sakarā ar to, ka hidroģeoloģijā pieņemts ūdens tipa raksturojumu sniegt konkrētiem ūdens horizontiem, pazemes ūdeņu atradnes hidroģeoloģiskais raksturojums netiek veikts pa



**17. att. Salaspils ūdens horizonta vides apstākļu raksturojums**

oksidēšanas – reducēšanās zonām, bet gan pa ūdens horizontiem, izdalot to robežās, atkarībā no konkrētās situācijas, to vai citu ūdens tipu.

Kvartāra ūdens kompleksa ūdeņi klasificēti sekojoši:

1. Purva nogulumu ūdens horizonts:
  - 1.1. Horizonta augšējā daļa (0,3 - 1,5 m no zemes virsmas).
  - 1.2. Horizonta ūdeņi, kas atrodas dziļāk kā 1,5 m no zemes virsmas.
2. Litorīnas jūras nogulumu ūdens horizonts.
3. Baltijas ledus ezera limnoglaciālie nogulumu ūdens horizonts:
  - 3.1. Tipiska sastāva ūdeņi, kas nav atšķaidīti ar citu horizontu ūdeņiem.
  - 3.2. Ūdeņi, kas sajaukušies ar purva nogulumu ūdeņiem.
  - 3.3. Ūdeņi, kas sajaukušies ar purva nogulumu un virszemes ūdeņiem.
  - 3.4. Salaspils ūdens horizonta ūdeņi, dažādā mērā atšķaidīti, to atslodzes zonās.

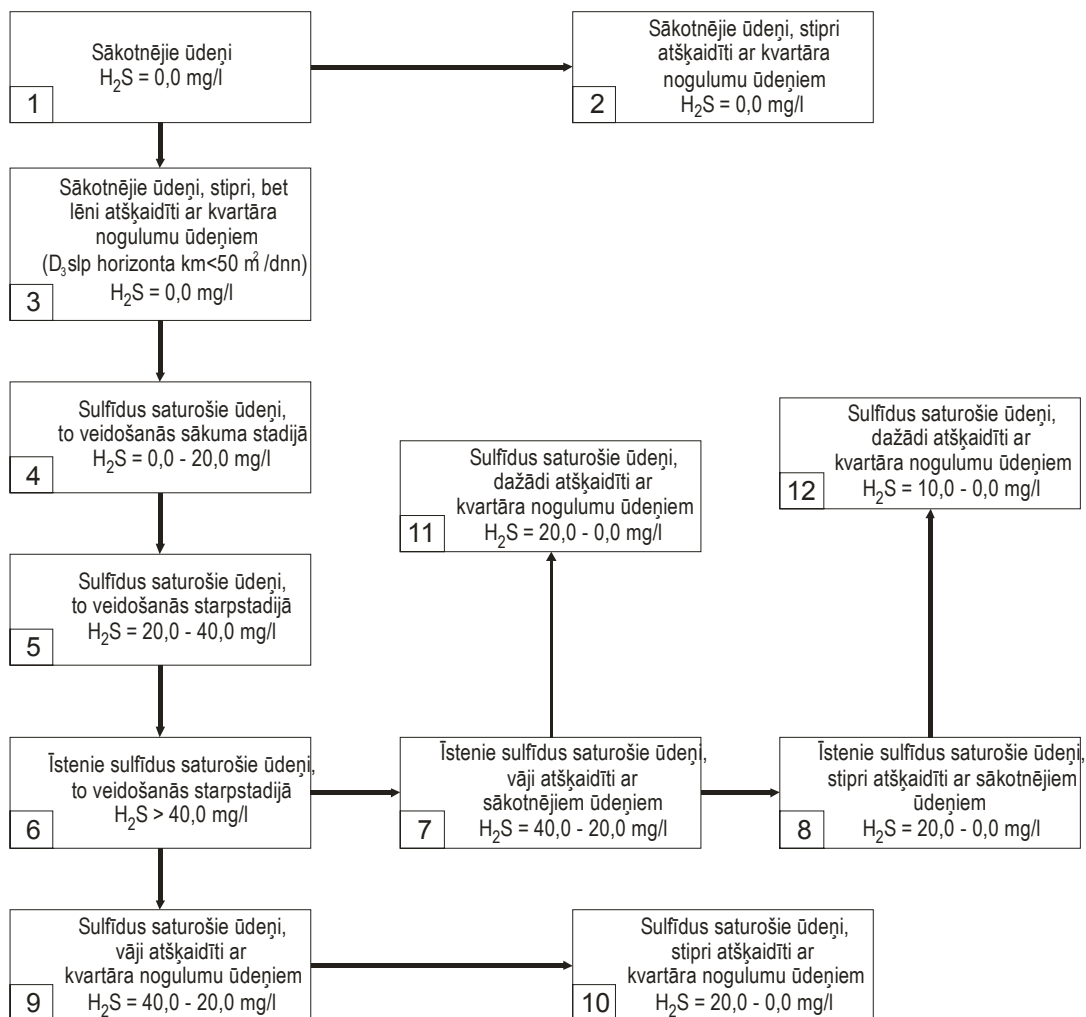
Salaspils ūdens horizonta ūdeņu klasifikācija sniegta 18. att. Tika veikta ne tikai principiāla Salaspils ūdens horizonta zonēšana atradnes teritorijā, bet arī visi izpētītie ūdens paraugi (967 atsevišķi punkti) sadalīti 12 grupās atbilstoši atradnes zonējumam, kas, ņemot vērā atsevišķu ūdens grupu līdzību, iedalīti septiņās klasēs (skat. 3.3. tab.) [43].

3.3. tabulā izdalītos 7 ūdens tipus raksturojošie hidroķīmiskie parametri daļai no komponentiem ir līdzīgi. Tomēr šī līdzība ignorēta apzināti, jo “Ķemeru – Jaunķemeru” sulfīdus saturošo ūdeņu atradnē nereti līdzīga sastāva ūdeņi veidojas atšķirīgu procesu rezultātā. Tāpēc nepieciešama, iespēju robežās, visu šo procesu apzināšana un shematizācija.

### 3.3. tabula :Salaspils ūdens horizonta ūdeņu tipi [43]

Ūdeņu veids (Nr. shēmā)	Ūdeņu raksturojums	Ūdeņu klase (tips)
1	Sākotnējie ūdeņi	I
2	Sākotnējie ūdeņi, kas vidēji un stipri atšķaidīti ar kvartāra nogulumu ūdeņiem	II
3; 4; 8	Sākotnējie ūdeņi jūtami, bet lēni atšķaidīti ar kvartāra nogulumu ūdeņiem (3), sulfīdus saturošie ūdeņi to veidošanās sākotnējā stadijā (4) un īstenie sulfīdus saturošie ūdeņi, kas stipri atšķaidīti ar sākotnējiem ūdeņiem (8)	III
5; 7	Sulfīdus saturoši ūdeņi, to veidošanās starpstadijā (5) un īstenie sulfīdus saturošie ūdeņi, kas vāji atšķaidīti ar sākotnējiem ūdeņiem (7)	IV
6	Īstenie sulfīdus saturošie ūdeņi	V
9	Sulfīdus saturošie ūdeņi, kas vāji atšķaidīti ar kvartāra nogulumu ūdeņiem	VI
10; 11; 12	Sulfīdus saturošie ūdeņi, kas stipri (10) un dažādā mērā atšķaidīti ar kvartāra nogulumu ūdeņiem (11 un 12)	VII





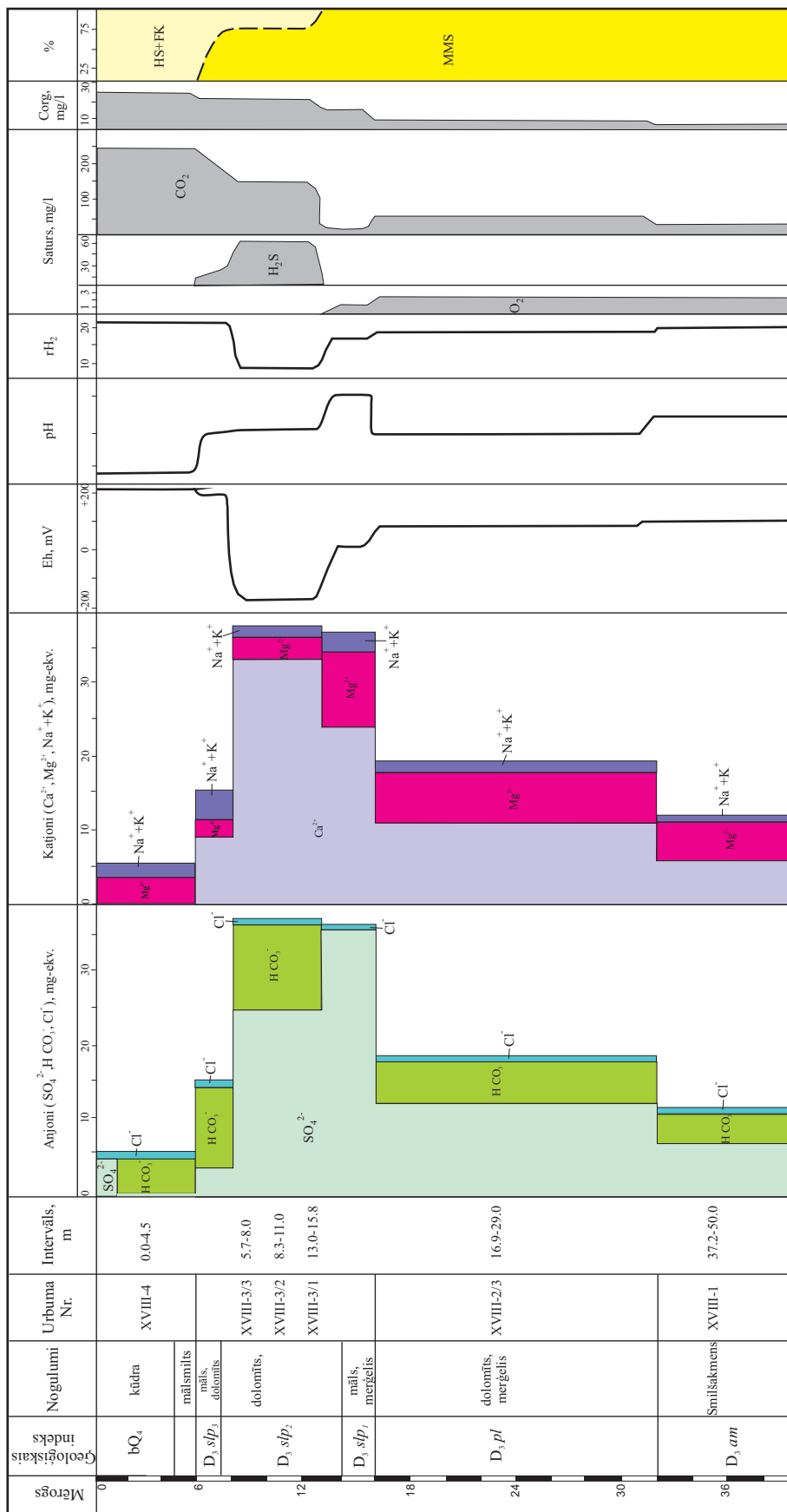
18. att. Salaspils horizonta ūdeņu klasifikācija „Ķemeru – Jaunķemeru atradnē” [43]

Detalizēts atradnes izveidē un pastāvēšanā ietilpstošo ūdens horizontu tipu hidroķīmiskais raksturojums sniegts 3.5.5. sadaļā.

### 3.5.3. Salaspils ūdens horizonta dažāda tipa ūdeņu izplatība

Salaspils ūdens horizonta hidroķīmiskās īpašības ir atšķirības ne tikai plānā (17.att.), bet arī griezumā (19.att.). Tāpēc ir svarīgi saprast, kuru horizonta daļu raksturo 17.att. sniegtā horizonta ūdeņu rH<sub>2</sub> karte. Izskatot 19. att., kur horizonta griezumā sastopamas visas trīs pasvītas, jākonstatē, ka:

- 1) reducējoši vides apstākļi atklāti tikai vidējās pasvītas ietvaros,
- 2) apakšējā pasvītā dominē izteikti aerobi – anaerobi vides apstākļi,
- 3) augšējā pasvītā novēroti vāji oksidējoši vides apstākļi.



HS - humusa skābes; FS - fulvoskābes, MMS - mazznolekulārās organiskās skābes (karbonskābes C<sub>1-10</sub>)

19. att Urbumu kopas XVIII hidroķīmiskais griezumums

Apakšējās un augšējās pasvītu nogulumus veido, galvenokārt, mālaini ieži. Tāpēc galvenā ūdens daļa ir koncentrēta horizonta vidējā daļā (vidējās pasvītas ietvaros), kuru tad arī raksturo 17.att., kas ataino 15.att. sadalījumu plānā, ņemot vērā, ka dažādu zonu robežas nosaka sekojoši parametri:

- 1) aerobā:  $rH_2 > 16$ ,
- 2) aerobā – anaerobā:  $11,5 \leq rH_2 \leq 16$ ,
- 3) anaerobā:  $rH_2 < 11,5$ .

Šo zonu izplatības ģeogrāfiskās robežās, lielā mērā, sakrīt ar sulfīdu izplatību, kas raksturota 3.7.nodaļā.

#### **3.5.4. Ūdens horizontu hidroķīmiskais raksturojums**

Sadaļā raksturots produktīvais – Salaspils ūdens horizonts, kā arī kvartāra nogulumu ūdens kompleksa horizonti, kam ir būtiska ietekme uz atradnes veidošanos un eksistenci: purva nogulumu ūdens horizonts, Litorīnas jūras nogulumu ūdens horizonts un Baltijas Ledus ezera glaciolimniskais ūdens horizonts. Visbeidzot – sniegts īss Pļaviņu ūdens kompleksa, kas saguļ zem Salaspils ūdens horizonta, īss hidroķīmiskais raksturojums.

#### **Kvartāra ūdens komplekss**

Kvartāra ūdens kompleksa ūdeņi klasificēti sekojoši:

1. Purva nogulumu ūdens horizonts:
  - 1.1. Horizonta augšējā daļa (0,1-1,5 m no zemes virsmas).
  - 1.2. Horizonta apakšējā daļa (dziļāk par 1,5 m no zemes virsmas).
2. Litorīnas jūras nogulumu ūdens horizonts.
3. Baltijas Ledus ezera glaciolimnisko nogulumu ūdens horizonts:
  - 3.1. Tipiska sastāva ūdeņi, kas nav atšķaidīti ar citu horizontu ūdeņiem.
  - 3.2. Ūdeņi, kas sajaukušies ar purva nogulumu ūdeņiem.
  - 3.3. Ūdeņi, kas sajaukušies ar purva nogulumu un virszemes ūdeņiem.
  - 3.4. Ūdeņi, kas konstatēti Salaspils ūdens horizonta atslodzes vietās.

Litorīnas jūras nogulumu ūdens horizonta ūdeņi, ņemot vērā to ierobežoto izplatību, nav sadalīti atšķirīgās grupās, kaut gan to ķīmiskāvs sastāvs līdzīgi purva nogulumu un Baltijas Ledus ezera glaciolimnisko nogulumu ūdens horizontu ūdeņiem dažādās pētītās teritorijas daļās, atkarībā no ūdeņu pieteces citiem horizontiem, var būt diezgan atšķirīgs.

### ***Purva nogulumu ūdens horizonts***

Horizonta ūdeņi izplatīti vairāk kā pusē no atradnes teritorijas, un tiem ir būtiska loma Ķemeru - Jaunķemeru sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnes veidošanās procesā.

Hidroģeoķīmiskie apstākļi horizonta augšējā daļā (0,0 – 1,5 m no zemes virsmas) un pārējā daļā (dziļāk par 1,5 m) daļām ir atšķirīgi, t.i. pirmajā dominē oksidēšanās apstākļi, bet otrajā daļā – oksidēšanās – reducēšanās vides apstākļi. Šī vertikālā hidroģeoķīmiskā ūdens zonalitāte izskaidrojama ar brīvā skābekļa esamību (trūkumu) [119].

Skābekļa klātbūtne kūdras augšējā slānī izskaidrojama ar kūdras filtrācijas īpašībām, t.i. filtrācijas koeficients dziļumā līdz 1,5 m ir 10 – 100 reizes lielāks kā tas, kas raksturīgs kūdrai, kas ieguļ dziļāk par 1,5 m [119].

Ūdens ķīmiskais sastāvs ir ļoti daudzveidīgs (skat. 3.4. tabulu). To nosaka trīs galvenie faktori:

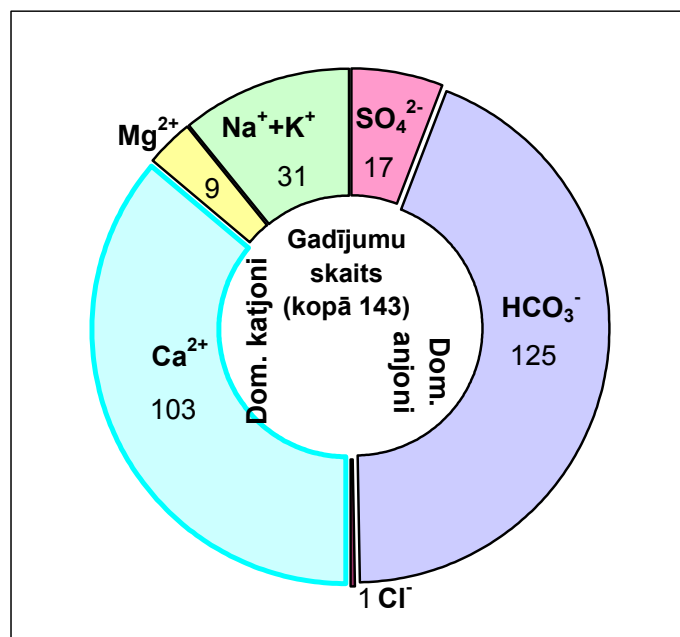
- 1) atmosfēras nokrišņu ķīmiskais sastāvs, kas ir ļoti neviendabīgs,
- 2) Salaspils ūdens horizonta ūdeņu atslodze, kas norisinās ierobežotās teritorijās,
- 3) kūdras hidrolīze un mikrobioloģiskie procesi, kas norisinās kūdras slānī (celulozi, taukus sadalošās un sviestskābes baktērijas, nitrificējošās un denitrificējošās baktērijas u.c.).

Tāpēc ūdeņu mineralizācija ir ļoti atšķirīga – tā svārstās no 65 mg/l (urb. 862-4b) līdz 828 mg/l urb. 736a). Pirmajā gadījumā tie ir atmosfēras nokrišņi, otrajā – ūdens mineralizācijas būtisku pieaugumu nosaka ūdeņu atslodze no Salaspils ūdens horizonta. Ar dziļumu ūdens mineralizācija palielinās pateicoties izšķīdušo organisko vielu satura pieaugumam ( $C_{org/kop}$  var sasniegt 100 mg/l un pat vairāk), kā arī kompleksos saistītajam dzelzim ( $Fe_{kop}$  saturs sasniedz pat 50 mg/l) [119,130].

3.4. tabulā nav ietverti ekstremālie gadījumi, kad  $C_{org/kop}$  un  $Fe_{kop}$  saturs jonu īpatsavarā pārsniedz 10 mg-ekv.%. Tomēr tas ir nereta parādība vietās, kur kūdras slāņa dziļums pārsniedz 4,5-5,0 m [119].

Kopumā tika noņemti 143 ūdens paraugi no purva nogulumiem.

Klasificējot ūdens ķīmisko sastāvu atbilstoši Kurlova formulai (joni, kuru īpatsvars pārsniedz 10 mg-ekv.%), konstatēti 50 (!) dažāda ķīmiskā sastāva ūdens tipi (skat. 3.4. tab.). Tomēr, ja analizē tikai ūdens sastāvā dominējošos anjonus un katjonus (skat. 20.att.), kuru daļa ūdens ķīmiskajā sastāvā pārsniedz 50 mg-ekv%, ir viegli pamanīt, ka starp katjoniem un anjoniem izteikti dominē attiecīgi  $Ca^{2+}$  un  $HCO_3^-$ , kas raksturīgi kūdras nogulumu ūdeņiem Latvijā [127].



20. att. Jonu sastāvs purva nogulumu ūdens horizonta ūdeņos

3.4. tabula: Purva nogulumu ūdens ķīmiskais sastāvs un mineralizācija

Anjoni: vairāk kā 10 mg- ekv.%,	Katjoni: vairāk kā 10 mg-ekv.%, gadījumu skaits un ūdens mineralizācija, g/l											
	Ca <sup>2+</sup> > Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> > Mg <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> > Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> > Na <sup>+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> > Ca <sup>2+</sup> Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> > Na <sup>+</sup> Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> > Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> > Ca <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> > Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> > Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> > Mg <sup>2+</sup> Ca <sup>2+</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5 0,4-0,8	2 0,6-0,8		1 0,3		1 0,5		1 0,7	2 0,4			1 0,3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup>				2 0,2			1 0,1					
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	13 0,2-0,8	5 0,2-0,6		5 0,3-0,5	1 0,6		2 0,4-0,6	1 0,2	1 0,8			2 0,4-0,6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	29 0,2-0,7	9 0,3-0,7	2 0,2-0,3	8 0,2-0,4		1 0,7		1 0,3	3 0,4-0,6	1 0,3		1 0,3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > Cl <sup>-</sup>	4 0,2-0,4	3 0,1-0,3	3 0,2-0,4	1 0,3	1 0,3			1 0,2	1 0,3			1 0,1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		1 0,1		1 0,1					4 0,1-0,3		1 0,2	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> >	3 0,2-0,3		3 0,3-0,6	2 0,3-0,5	2 0,2	1 0,5	1 0,3	2 0,2-0,3	1 0,2		1 0,4	2 0,2
Cl <sup>-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>									1 0,1			
Cl <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			1 0,1									

### ***Purva nogulumu ūdens horizonta augšējā daļa (līdz 1,5 m)***

Hidroģeoķīmiskie parametri kūdras nogulumu ūdens horizonta augšējā daļā ir tuvi tiem, kas raksturīgi beznoteces ezeru ūdeņiem. Atšķiras tikai organisko vielu daudzums un, it īpaši, to kvalitatīvais sastāvs.

Šiem ūdeņiem raksturīga stipri oksidējoša vide ( $Eh = +336 \div +516$  mV), bet pH svārstās no 4,0 līdz 5,4. Ūdens ķīmiskais sastāvs dažādās vietās ir stipri atšķirīgs, bet ūdenī esošo jonu daudzums ir neliels – ūdens mineralizācija nepārsniedz 0,1 g/l. Skābekļa ( $O_2$ ) saturs sasniedz pat 6-7 mg/l [119].

Organiskā oglekļa kopējais saturs ( $C_{org.kop}$ ) ir relatīvi neliels - no 28,7 līdz 35,9 mg/l, bet organisko vielu saturs ir mainīgs: fulvoskābju (FS) + humīnskābju (HS) daļa mainās no 55 līdz 100% (16,9 – 28,7 mg/l), starp tām dominē FS: 16,0 – 23,0 mg/l, HS daļa ir neliela: 0,9 – 2,4 mg/l. Mazmolekulāro skābju (MMS) daļa mainās no 0 līdz 45% (līdz 13,8 mg/l), gaistošās skābes (GS) nav konstatētas [95,119].

FS+HS daļa ir atkarīga trīs faktoriem [119]:

- ūdenī esošā skābekļa daudzuma,
- kūdras hidrolītiskās sairšanas pakāpes,
- dažādu baktēriju grupu darbības, kas pārstāv pārsvarā aerobās baktērijas.

Savukārt, relatīvi nelielo organisko kopējo vielu saturu nosaka divi faktori:

1. Norisinās ūdens atšķaidīšanās ar atmosfēras nokrišņiem, kas ir nabadzīgi ar organiskām vielām.
2. Skābekļa klātbūtne nodrošina aerobo procesu norisi, t.sk. kūdras hidrolītisko sadalīšanos.

Organisko vielu sastāvā, pēc luminiscences analīzes rezultātiem, dominē asfaltogēni (līdz 22 %), bitumi (līdz 17%) un neitrālie sveķi (līdz 22%) [119]. Vienlaicīga visu minēto komponentu klātbūtne izskaidrojama ar atšķirīgām  $O_2$  koncentrācijām kūdras slānī dziļumā līdz 1,5 m.

### ***Purva nogulumu ūdens horizonta pamatdaļa (dziļāka par 1,5 m)***

Šī purva nogulumu ūdens horizonta daļa raksturojas ar atšķirīgiem hidroģeoķīmiskajiem parametriem:  $Eh = +326 \div 361$  mV un  $pH \approx 4$  [119].

Ūdens ķīmiskais sastāvs ir ļoti daudzveidīgs, bet ūdens mineralizācija (neskaitot organiskās vielas) parasti nepārsniedz 0,1 – 0,4g/l. Izņēmums ir tikai tās vietas, kur norisinās Salaspils ūdens horizonta atslodze. Šajā gadījumā būtiski pieaug  $SO_4^{2-}$  un  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  jonu koncentrācijas,

un ekstremālos gadījumos ūdens ķīmiskajā sastāvā starp anjoniem sāk dominēt  $\text{SO}_4^{2-}$  [119,124,126].

Starp ūdenī šķīstošām gāzēm dominē  $\text{CO}_2$  un  $\text{CH}_4$ , kas izskaidrojama ar intensīvu organisko vielu mikrobioloģisko destrukciju. To koncentrācija vidēji ir attiecīgi 230mg/l un 15mg/l. Augsts ir arī  $\text{N}_2$  saturs - vidēji 30mg/l [119].

Kvantitatīvais un kvalitatīvais organisko vielu sastāvs būtiski atšķiras no tā, kas novērots ūdens horizonta augšējā slānī, jo šeit krasi pieaug dažādu mikrobioloģisko procesu nozīmīgums, kuru rezultātā sadalās kūdras veidojošās organiskās vielas. Turklāt aerobo un anaerobo baktēriju skaits ir līdzīgs, bet konkrētos gadījumos var nedaudz dominēt kā viena, tā arī otra baktēriju grupa.

$C_{\text{org.kop.}}$  saturs šeit sasniedz 61,2 – 89,9mg/l (maksimālais lielums atradnes teritorijā pētītajos ūdeņos). To sastāvā dominē FS+HS, kas veido no 62 līdz 73% no kopējām organiskajām vielām (44,64 – 56,07mg/l). Joprojām augsts ir FS saturs (40,79-46,97 mg/l), bet pieaug arī HS koncentrācija (2,92-9,01 mg/l). Būtiska ir arī MMS daļa, kas veido 27-38% no  $C_{\text{org.kop.}}$  (16,55-33,83 mg/l). Gaistošās skābes nav konstatētas [95,119].

Organisko vielu sastāvā, pēc luminiscences analīzes rezultātiem, dominē sveķi (33-40 %), no tiem apmēram ceturto daļu spektra pārstāv neitrālie sveķi [119].

### ***Litorīnas jūras nogulumu ūdens horizonts***

Horizonta ūdeņi izplatīti tikai daļā no atradnes teritorijas, un to ietekmei uz Ķemeru-Jaunķemeru sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradni ir izteikti lokāls raksturs.

Horizonta ūdeņiem raksturīga aeroba vide - Eh svārstās no +186 (713a urb.) līdz 250 mV (urb. 735a). To nosaka ūdenī izšķīdušā skābekļa saturs, kas sasniedz 4,2mg/l. Vide ir vāji skāba –pH mainās no 6,5 līdz 6,9 un tikai dažos gadījumos pH pazeminās līdz 5,4 (urb. 713a), ko nosaka purva ūdeņu pietece vai palielinās līdz 7,4 vietās, kur atslogojas augšdevona ūdens horizonti [119,126].

Ūdens ķīmiskais sastāvs, līdzīgi kā purva nogulumu ūdeņiem, ir ļoti daudzveidīgs (skat. 3.5. tabulu). To nosaka četri galvenie faktori:

- 1) atmosfēras nokrišņu ķīmiskais sastāvs, kas ir ļoti neviendabīgs,
- 2) ūdens pieplūdes no purva nogulumiem,
- 3) Salaspils ūdens horizonta un citu augšdevona ūdens horizontu ūdeņu atslodze, kas norisinās ierobežotās teritorijās,
- 4) Rīgas līča ūdeņu intrūzija, kas periodiski norisinās līča piekrastes zonā.

**3.5. tabula: Litorīnas jūras nogulumu ūdens ķīmiskais sastāvs un mineralizācija**

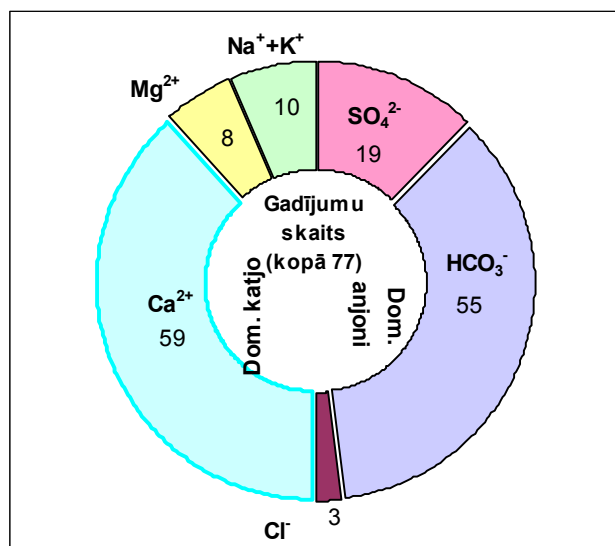
Anjoni: vairāk kā 10 mg- ekv.%,	Katjoni: vairāk kā 10 mg-ekv.%, gadījumu skaits un ūdens mineralizācija, g/l											
	Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> > Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> > Mg <sup>2+</sup> > Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> > Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> > Na <sup>+</sup> > Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> > Ca <sup>2+</sup> > Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> > Ca <sup>2+</sup> > Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> > Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> > Mg <sup>2+</sup> > Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> > Na <sup>+</sup> > Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> > Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> > Ca <sup>2+</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				1 0,8								
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1 0,4	4 0,2-0,6	1 0,3		1 0,4		1 0,5				1 0,2	1 0,3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup>			1 0,8		2 0,3-0,6	1 0,2						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > Cl <sup>-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					1 0,1		2 0,1-0,7		1 0,6			
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		3 0,3-0,4										
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		7 0,1-0,5	2 0,3-0,4					1 0,5				2 0,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > Cl <sup>-</sup>		15 0,1-0,3	7 0,1-0,8		3 0,1-0,2	2 0,3-0,4	1 0,1	1 0,2				
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		1 0,2	4 0,1-0,7	1 0,2	3 0,1-0,2							
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup>							1 0,5			1 0,4		
Cl <sup>-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			1 0,3									
Cl <sup>-</sup> > HCO <sub>3</sub>						1 0,4	1 0,3					

Kopumā tika noņemti 77 ūdens paraugi no horizonta nogulumiem. Klasificējot ūdens ķīmisko sastāvu atbilstoši Kurlova formulai, konstatēti 34 (!) dažāda ķīmiskā sastāva ūdens tipi (skat. 3.4. tab.). Tomēr ņemot vērā dominējošo anjonu un katjonu daļu, kas ūdens ķīmiskajā sastāvā pārsniedz 50 mg-ekv% (skat. 21.att.), jākonstatē, ka starp katjoniem un anjoniem izteikti dominē attiecīgi Ca<sup>2+</sup> un HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, kas raksturīgi smilšu nogulumu ūdeņiem Latvijā [127]. Loti atšķirīga ir arī ūdeņu mineralizācija, kas svārstās no 67 mg/l (urb. IX-4) līdz 836 mg/l urb. 813a). Pirmajā gadījumā tie ir atmosfēras nokrišņi, otrajā – ūdens mineralizācijas būtisku pieaugumu nosaka ūdeņu atslodze no Salaspils ūdens horizonta [119,126].

C<sub>org.kop.</sub> saturs nav viendabīgs, tas izmainās no 26,4mg/l līdz 50,4mg/l. Pēdējā gadījumā palielināto organisko vielu saturu nosaka purva nogulumu ūdens pieplūde. C<sub>org.kop.</sub> kvalitatīvais



sastāvs noteikts paraugā, kas noņemts no urbuma 713a, kur konstatēts maksimālais ūdenī šķīstošo organisko vielu saturs. To sastāvā dominē MMS – 64% (32,29mg/l), bet pārējo daļu veido FS+HS – 36% (18,11mg/l). FS un HS saturs ir attiecīgi 17,03mg/l un 1,08mg/l. Gaistošās skābes nav konstatētas [95,119].



#### 21. att. Jonu sastāvs Litorīnas jūras nogulumu ūdens horizonta ūdeņos

Organisko vielu sastāvā, pēc luminiscences analīzes rezultātiem, dominē asfaltogēni (37%) un bitumi (19%). Sveķu klātbūtne nav konstatēta [119].

#### *Baltijas ledus ezera glaciolimnisko nogulumu ūdens horizonts*

Horizonta ūdeņi izplatīti apmēram 85% no atradnes teritorijas, un tiem ir ļoti būtiska loma ne tikai Ķemeru-Jaunķemeru sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnes veidošanās, bet arī tās destrukcijas procesā. Tieši šo ūdeņu ieplūde Salaspils ūdens horizontā nosaka sērūdeņraža oksidēšanās procesu kā tādu. Tāpēc hidroģeokīmisko apstākļu, kas raksturīgi šim horizontam, analīzei ir būtiska nozīme kā no atradnes veidošanās, tā arī degradācijas aspektiem.

Horizonta hidroģeokīmiskie apstākļi ir ļoti nevienmērīgi. Tas izskaidrojams ar šādiem faktoriem:

1. Kūdras nogulumu izplatības esamību (neesamību) – horizonts attiecīgi ir vai nav izolēts no tiešas atmosfēras nokrišņu ietekmes, kā arī barojas vai nē ar purva nogulumu ūdeņiem.
2. Horizonta nogulumu izvietojuma apstākļiem – apmēram 30% no atradnes teritorijas tie saguļ zemes virspusē un tieši barojas ar atmosfēras nokrišņiem.

3. Dažādu ūdens horizontu ūdens statistisko līmeņu atšķirīgām attiecībām dažādās atradnes vietās. Tas, galvenokārt, attiecas uz Salaspils ūdens horizonta atslodzi atsevišķos atradnes iecirkņos.
4. Morēnas nogulumu nevienmērīga izplatība atradnes teritorijā – vietās, kur tie iztrūkst, horizonts atrodas hidrauliskā saistībā ar Salaspils ūdens horizontu.
5. Mikrobioloģisko procesu krasas aktivitātes pieaugumu zonās, kur horizonta ūdeņos ieplūst purva nogulumu ūdens horizonta ūdeņi.

Lietderīgi ir izskatīt šo faktoru ietekmi detalizētāk. Purva nogulumu ūdens horizonta ūdens līmeņa absolūtā atzīme visā atradnes teritorijā ir augstāka par ūdens līmeni glaciolimmisko nogulumu ūdens horizontā. Tomēr, horizonta barošanās ar purva nogulumu ūdeņiem notiek, galvenokārt, tikai L.Tīreļa purva robežās, kur ūdens līmeņu starpība sasniedz pat 6-7 m. Raganu, Slokas un citos purvos, kur ūdens līmeņu starpība ļoti reti pārsniedz 2-3 m, purva ūdeņu pietece ir ievērojami mazāka. Protams, šeit būtiska nozīme ir morēnas nogulumu izplatībai, bet tā saucamie “hidroģeoloģiskie logi”, kur morēnas nogulumi nav izplatīti, sastopami visu purvu teritorijās. Izskaidrojums tam ir salīdzinoši vienkāršs:

- visu purvu pamatnē, izņemot L.Tīreļa purvu, ir izveidojies 3-15 cm biezs ezera kaļķu slānis, kas būtiski ierobežo filtrācijas iespējas [119],
- kopējais hidrostatiskais spiediens, ko rada L.Tīreļa purvs, ir būtiski lielāks kā citos purvos, jo šeit kūdras biežums sasniedz 8,5 m, kamēr citos purvos tas reti pārsniedz 4-5 m robežas.

Par šo atšķirīgo ietekmi, ko rada L.Tīreļa purvs, liecina arī Salaspils ūdens horizonta fizikāli – ķīmisko parametru izmaiņas [119].

Teritorijās, kur ūdens horizonts sauguļ zemes virspusē, norisinās horizonta ūdeņu atšķaidīšanās ar virszemes un atmosfēras ūdeņiem. Tas nosaka strauju horizonta ūdeņu bagātināšanos ar  $O_2$ , kas, savukārt, izraisa būtisku Eh paaugstināšanos, ūdens mineralizācijas un  $C_{org.kop.}$  satura samazināšanos.

Salaspils ūdens horizonta atslodze novērojama tikai atsevišķos lokālos iecirkņos: Ķemeros, Lūžņu grāvja apkaimē, L.Tīreļa purva austrumu daļā un dažās citās vietās. Šajā gadījumā strauji pieaug ūdens mineralizācija, attiecīgi arī  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  un  $Ca^{2+}$  jonu saturs. Oksidēšanās – reducēšanās potenciāls būtiski pazeminās, norisinās sērūdeņraža oksidēšanās un makinavīta ( $Fe_2S$ ) veidošanās [29].

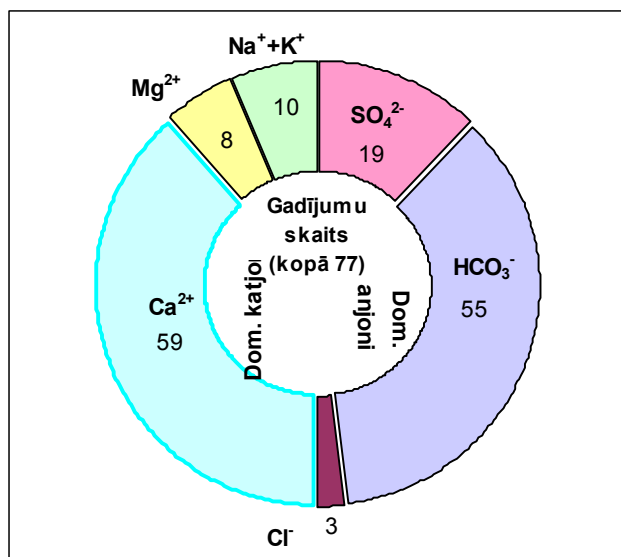
Horizonta ūdeņu ķīmiskais sastāvs un mineralizācija ir ļoti atšķirīgi (skat. 3.6. tabulu). Kopumā no šī ūdens horizonta noņemti 290 paraugi, kuru ūdens mineralizācija ir ļoti atšķirīga – tā svārstās no 65 mg/l (urb. 862-4b) līdz 2536 mg/l (urb. 868a). Pirmajā gadījumā tie ir atmosfēras nokrišņi, otrajā – praktiski neatšķaidīti Salaspils ūdens horizonta ūdeņi tā atslodzes vietās.

**3.6. tabula: Glaciolimnisko nogulumu ūdens ķīmiskais sastāvs un mineralizācija**

Anjoni: vairāk kā 1 mg-ekv.%,	Katjoni: vairāk kā 10 mg-ekv.%, gadījumu skaits un ūdens mineralizācija, g/l													
	Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> > Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> > Mg <sup>2+</sup> > Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> > Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> > Na <sup>+</sup> > Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> > Ca <sup>2+</sup> > Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> > Ca <sup>2+</sup> > Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> > Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> > Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> > Mg <sup>2+</sup> > Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup> > Na <sup>+</sup> > Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> > Ca <sup>2+</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		1 0,3	2 0,4-0,7				1 0,4							1 0,2
SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> > Cl <sup>-</sup>			1 0,2											
SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7 0,2-2,5	23 0,3-1,7	8 0,2-0,6	2 0,3-0,9	6 0,2-0,7				2 0,4-0,5					
SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup>		4 0,2-0,8	6 0,2-0,4	1 0,3	5 0,2-0,4	1 0,2		1 0,1					1 0,2	
SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> > Cl <sup>-</sup> > HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>									1 0,5					
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1 0,4	11 0,3-0,6	9 0,3-0,6		13 0,2-0,6						1 0,3			
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		37 0,1-0,8	22 0,2-0,9	5 0,2-0,7	14 0,2-0,6	1 0,3	3 0,3		1 0,3	1 0,2				
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> > Cl <sup>-</sup>		9 0,1-0,3	10 0,1-0,7	1 0,1	9 0,1-0,4	1 0,2	6 0,2-0,3			1 0,2	1 0,2	1 0,1		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> >		5 0,2	5 0,1-0,3	2 0,2-0,3	4 0,1-0,2	1 0,2	2 0,2-0,5		3 0,1-0,2	1 0,3	1 0,4			1 0,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 0,1	2 0,2-0,3	7 0,1-0,3	1 0,1	3 0,2-0,5	1 0,2	5 0,1-0,3	1 0,2		3 0,1-0,3				2 0,2
Cl <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>														1 0,1
Cl <sup>-</sup> > SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> > HCO <sub>3</sub>			1 0,1				1 0,3							
Cl <sup>-</sup> > HCO <sub>3</sub>		1 0,4	2 0,3				1 0,2							

Klasificējot ūdens ķīmisko sastāvu atbilstoši Kurlova formulai, konstatēti 67 (!) dažāda ķīmiskā sastāva ūdens tipi (skat. 3.6. tab.). ķīmisko sastāvu Tomēr ņemot vērā dominējošo anjonu un katjonu (skat. diagrammu) daļu, kas ūdens ķīmiskajā sastāvā pārsniedz 50 mg-ekv%, jākonstatē, ka starp katjoniem un anjoniem izteikti dominē attiecīgi Ca<sup>2+</sup> un HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, kas raksturīgi smilšu nogulumu ūdeņiem Latvijā. Salīdzinoši lielais gadījumu skaits (apmēram 25% no kopējā skaita), kad starp anjoniem dominē SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, novērots galvenokārt Salaspils ūdens

horizonta atslodzes vietās, bet atsevišķi gadījumi, kur starp joniem dominē  $\text{Cl}^-$  un  $\text{Na}^+$  novēroti vietās, kur ūdens horizonts barojas, galvenokārt, ar atmosfēras nokrišņiem.



## 22. att. Jonu sastāvs Baltijas ledus ezera glaciolimnisko nogulumu ūdens horizonta ūdeņos

Jāuzsver, ka gada griezumā, izņemot Salaspils ūdens horizonta atslodzes vietas, ūdens ķīmiskais sastāvs, mineralizācija un citi raksturlielumi mainās plašās robežās. 3.7. tabulā sniegts visu četru ūdens tipu hidroģeokīmiskais raksturojums.

Lielākās atšķirības, kā izriet no 3.7. tabulas, novērojamas  $\text{C}_{\text{org.kop}}$  kvantitatīvajā un kvalitatīvajā sastāvā. Maksimālās koncentrācijas konstatētas horizonta ūdeņos, ko pārklāj purva nogulumu, t.i. vietās, kur horizontā ieplūst purva nogulumu ūdeņi. Par to liecina arī tas, ka ūdenī strauji pieaug FS un HS koncentrācijas. Turklāt šī tipa ūdeņos parādās arī gaistošās skābes, kas nav konstatētas 1. un 3. tipa ūdeņos, kā arī purva nogulumu ūdens horizontā. Visticamāk, ka 2. tipa ūdeņos, pateicoties skābekļa klātbūtnei, norisinās purva organisko vielu mikrobioloģiskā sadalīšanās, kuras rezultātā arī veidojas gaistošās skābes. Par to, ka šajā zonā paātrinās minēto procesu norise, liecina arī būtisks ūdenī izšķīdušās  $\text{CO}_2$  pieaugums - līdz 257 mg/l, kamēr cita tipa ūdeņos savienojuma koncentrācija nepārsniedz 118,8 mg/l (skat. 3.7.tabulu).

Organisko vielu kvalitatīvais sastāvs 2. tipa ūdeņos būtiski atšķiras no pirmā un trešā tipa ūdeņiem, jo šeit atšķirībā no 1. un 3. ūdens tipiem, konstatētas gaistošās skābes (3,4-4,1 mg/l, sk. 7.tabulu). Šie ūdeņi iefiltrējoties Salaspils ūdens horizontā, kas norisinās, piemēram, L.Tīreļa purva austrumu daļā, var kalpot kā organisko vielu avots sulfātu redukcijas baktērijām [119].

Tomēr tas nav tik viennozīmīgi, jo pietiekami augstais CH<sub>4</sub> saturs (3,3 – 11,4mg/l) norāda uz metānbaktēriju aktīvu darbību, kas metāna veidošanās procesā izmanto tās pašas organiskās vielas, kas nepieciešamas sulfātu redukcijas baktērijām [63].

### 3.7. tabula: Glaciolimnisko nogulumu ūdens horizonta hidrogeokīmiskais raksturojums

Parametrs	Glaciolimnisko nogulumu ūdens horizonta tips			
	1.	2.	3.	4.
Eh, mV	+36 - +117	+136 - +276	+76 - +266	Min. Līdz -149
pH	6,7 – 7,3	5,3 – 6,1	6,4 – 7,5	6,9-7,2
rH <sub>2</sub>	15,8 – 17,1	16,9 – 20,1	16,2 – 22,8	Min. līdz 9,9
H <sub>2</sub> S, mg/l	0	0	0	Maks. līdz 42,7
O <sub>2</sub> , mg/l	0,0 – 1,4	0,0 – 0,5	0,2 – 9,3	0
CO <sub>2</sub> mg/l	26,0 – 88,0	42,0-257,0	13,8 – 118,8	Nav noteikts
N <sub>2</sub> , mg/l	Nav noteikts	14,0 – 44,0	21-45,0	Nav noteikts
CH <sub>4</sub> , mg/l	Nav noteikts	3,3 – 11,4	0,3 – 0,5	Nav noteikts
C <sub>org.kop.</sub> , mg/l	11,5 – 25,5	49,2 – 52,9	17,2 – 48,8	Nav noteikts
Fulvoskābes, mg/l	0,00 – 3,09	15,2 – 24,3	4,4 – 19,6	Nav noteikts
Humīnskābes, mg/l	0	2,3 – 2,4	0,3 – 0,8	Nav noteikts
Mazmolekulārās skābes, mg/l	14,5 – 22,7	22,6 – 34,9	12,5 – 30,1	Nav noteikts
Gaistošās skābes, mg/l	0	3,4 – 4,1	0	Nav noteikts
FS+HS, %	0 – 15	34 – 54	21-46	Nav noteikts
Mazmolekulārās skābes,%	85 – 100	46 – 66	54 – 79	Nav noteikts
Gaistošās skābes, %	0	6 - 8	0	Nav noteikts
Lumin. Analīze, % no luminiscen. spektra garuma				
Asfaltogēni	23 – 31	0 – 18	0 – 23	Nav noteikts
Bitumi	0 – 23	0	0 – 39	Nav noteikts
Skābie sveķi	0 – 15	0 – 12	0 – 27	Nav noteikts
Neitrālie sveķi	0	0	0 – 24	Nav noteikts

3. tipa ūdeņi sagrupēti kā viena tipa ūdeņi nosacīti, jo šī tipa ūdeņiem raksturīgs būtiski atšķirīgs sastāvs kā pa laukumu, ko nosaka dažādā atšķaidīšanās pakāpe ar purva un atmosfēras ūdeņiem, tā arī griezumā pat viena urbuma ietvaros (skat. 3.8.tabulu). Turklāt šie parametri mainās arī laika gaitā - atkarībā no tā kāds daudzums iekļūst kūdras nogulumu ūdens horizonta ūdeņu vai atmosfēras nokrišņu infiltrācijas horizonta ūdeņos.

3. tipa ūdeņiem ir ļoti būtiska ietekme uz Ķemeru – Jaunķemeru sulfīdu atradni – tieši šo ūdeņu, kas bagātināti ar skābekli, infiltrācija Salaspils ūdens horizontā nosaka sērūdeņraža oksidēšanos vai, gala rezultātā, atradnes izžušanu. Tieši tāpēc, piemēram, atradne uz dienvidiem no Ķemeriem, sašaurinās līdz dažiem simtiem metru, jo no austrumiem un rietumiem vietās, kur nav izplatīti morēnas nogulumi, norisinās šo ūdeņu strauja infiltrācija Salaspils ūdens horizontā.

Kā rāda ūdens horizontā pētījumi vienā un tajā pašā vietā, bet atšķirīgās ūdens horizonta daļās (dažādos intervālos), tad ūdens sastāvs tajās nereti atšķiras. Kā piemērs izskatīta situācija IV urbumu kopā, kur, kas visbūtiskā – novērojamas krasas skābekļa satura izmaiņas horizonta augšējā un apakšējā daļās, kas liecina par horizontā notiekošo ķīmisko un mikrobioloģisko procesu būtiskām atšķirībām.

**3.8.tabula: Hidroģeokīmisko parametru izmaiņas IV urbumu kopas griezumā**

Parametrs	Paraugošanas intervāls, m	
	2,7 – 3,0	5,7 – 6,0
Eh, mV	+266	+116
pH	6,8	7,3
H <sub>2</sub> S, mg/l	0	0
O <sub>2</sub> , mg/l	5,8	0,2
CO <sub>2</sub> mg/l	39,6	39,6
C <sub>org.kop.</sub> , mg/l	35,1	35,6
Fulvoskābes + humīnskābes, mg/l	14,6	16,2
Mazmolekulārās skābes, mg/l	25,0	23,4
Gaistošās skābes, mg/l	0	0
Lumin.analīze, % no luminiscen. spektra garuma		
Asfaltogēni	0	0
Bitumi	19	17
Skābie sveķi	0	0
Neitrālie sveķi	24	21

### **Salaspils ūdens horizonts**

Šajā horizontā atrodas sulfīdu ūdeņu atradne “Ķemeru – Jaunķemeru”. Salaspils ūdens horizonta hidroģeokīmiskie apstākļi mainās kā plānā, tā arī griezumā, ko nosaka horizonta ģeoloģiskā uzbūve un hidroģeoloģiskie apstākļi. Ūdens vides apstākļu izmaiņas plānā uzskatāmi raksturo 17. att., kas norāda, ka atradnes teritorijā ūdens vides apstākļi raksturojas no izteikti reducējošiem (anaerobiem) līdz izteikti oksidējošiem (aerobiem). Svarīgi atzīmēt, ka Salaspils ūdens horizontu raksturojošie hidroģeokīmiskie parametri atsevišķi un oksidēšanās – reducēšanās apstākļi kopumā var būt atšķirīgi pat vienā vietā dažādos dziļumos. To ilustrē detalizēti pētītās XVIII urbumu kopas hidroģeokīmiskais griezums (skat. 19.att.), kur horizonts paraugots izmantojot četrus urbumus ar dažādiem filtra intervāliem (5,7–15,8 m – viss horizonta griezums; 5,7–8,0 m; 8,3–11,0 m un 13,0– 15,7 m. Ir viegli pamanīt, kas mainās ne tikai atsevišķi parametri, bet arī ūdens vides oksidēšanās – reducēšanās apstākļi: horizonta augšējā daļā konstatēta oksidēšanās zona, vidējā – reducēšanās zona, apakšējā - oksidēšanās -

reducēšanās zona. Turklāt pāreja starp zonām ir ļoti strauja. Līdzīgi rezultāti iegūti arī par citu urbumu kopām (V; 795 u.c.) [119,126].

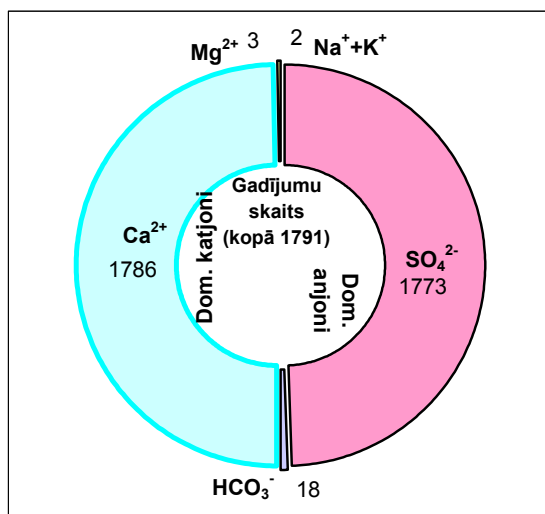
Horizonta ūdeņu hidroģeokīmiskā sastāva nevienādīgumu nosaka parametru komplekss (skat. 4. nodaļu), kur kā būtiskākie minami atradnes ģeoloģiskā uzbūve, hidroģeoloģiskie apstākļi un mikrobioloģiskie procesi, kas norisinās horizonta ietvaros starp kuriem galvenā loma ir sulfātu redukcijai.

Klasificējot ūdens ķīmisko sastāvu atbilstoši Kurlova formulai, konstatēti 15 dažāda ķīmiskā sastāva ūdens tipi (sk. 3.9. tab.). Tomēr tā ir tikai šķietama daudzveidība, jo horizonta ūdeņos, kas nav atšķaidīti ar kvartāra nogulumu ūdeņiem, izteikti dominē  $\text{Ca}^{2+}$  un  $\text{SO}_4^{2-}$  joni (skat. 23.att.), kuru daļa attiecīgi starp katjoniem un anjoniem praktiski vienmēr ir lielāka par 50 mg-ekv%. Svarīga loma ir arī  $\text{HCO}_3^-$  un  $\text{Mg}^{2+}$  joniem, kuru saturs pārsniedz 10 mg-ekv% attiecīgi 99% un 35% gadījumos. Tādējādi horizonta ūdeņu ķīmiskais sastāvs jāraksturo galvenokārt kā  $\text{Ca}^{2+}$  (>90 mg - ekv.%) -  $\text{SO}_4^{2-}$  (>50 mg - ekv.%) -  $\text{HCO}_3^-$  (10-50 mg - ekv.%) vai  $\text{Ca}^{2+}$  (>50 mg - ekv.%) -  $\text{Mg}^{2+}$  (10-50 mg - ekv.%)  $\text{SO}_4^{2-}$  (>50 mg - ekv.%) –  $\text{HCO}_3^-$  (10-50 mg - ekv.%) tipa ūdeņi.

**3.9. tabula: Salaspils ūdens horizonta hidroģeokīmiskais raksturojums**

Anjoni: vairāk kā 10 mg- ekv.%,	Katjoni: vairāk kā 10 mg-ekv.%, gadījumu skaits un ūdens mineralizācija, g/l						
	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}>$ $\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}>$ $\text{Mg}^{2+}>$ $\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}>$ $\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}>$ $\text{Na}^+>$ $\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+>$ $\text{Mg}^{2+}>$ $\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}>$ $\text{Ca}^{2+}>$ $\text{Na}^+>$
$\text{SO}_4^{2-}$	1 1,6	13 1,8-2,8	2 2,8-2,9	7 2,0-2,6			
$\text{SO}_4^{2-}>$ $\text{HCO}_3^-$	1106 1,2-2,9	538 1,1-2,9	30 1,0-3,0	52 1,4-3,0	15 1,2-2,9	3 1,8-2,3	2 2,4-2,9
$\text{SO}_4^{2-}>$ $\text{HCO}_3^->$ $\text{Cl}^-$				3 2,8-3,0			
$\text{SO}_4^{2-}>$ $\text{Cl}^-$				1 3,0			
$\text{HCO}_3^->$ $\text{SO}_4^{2-}$		17 0,7-1,2		1 1,4			

Ūdens mineralizācija parasti mainās no 2,5 līdz 3,0 g/l vietās, kur horizontā nenorisinās kvartāra ūdeņu pietece. Ja tas notiek – ūdens mineralizācija var kristies līdz 0,7 g/l vienlaicīgi mainoties ūdens ķīmiskajam sastāvam, kas ekstremālos gadījumos raksturojams kā  $\text{HCO}_3^-$  (>50 mg - ekv.%) -  $\text{SO}_4^{2-}$  (10-50 mg - ekv.%) -  $\text{Ca}^{2+}$  (>50 mg - ekv.%) -  $\text{Mg}^{2+}$  (10-50 mg - ekv.%) tipa ūdens.



**23. att. Jonu sastāvs Salaspils ūdens horizonta ūdeņos**

Ņemot vērā hidroģeokīmiskos parametru, kas raksturo Salaspils ūdens horizontu, būtiskās atšķirības, tika veikta horizonta ūdeņu klasifikācija, lai viennozīmīgi varētu izdalīt zonas, kur notiek vai nenotiek sulfīdu veidošanās, uzkrāšanās un destrukcija. Turklāt nereti minētie procesi norisinās vienlaicīgi un ir svarīgi noteikt, kuram no procesiem ir dominējošais raksturs. Kopumā klasifikācija ietver 12 dažādus ūdeņu veidus, kas sagrupēti 7 klasēs (tipos). 3.3. tabulā raksturota ūdeņu klasifikācija, bet dažādu ūdens veidu savstarpējā saistība un mijiedarbība raksturota 18.att. Turpmāk detalizēti raksturoti 3.1. tabulā minētie ūdens tipi. Vienlaicīgi jāatzīmē, ka šai klasifikācijai nav absolūts raksturs, jo tās mērķis ir nodrošināt bāzi procesa izpratnei, bet ne ļoti strikti izdalīt katru atsevišķu ūdens tipu. Tik kompleksā un vienmēr mainīgā sistēmā kā „Ķemeru – Jaunķemeru” sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradne, pēc būtības, viennozīmīgi to nemaz nav iespējams izdarīt, jo katra ūdens tipa parametri būtiski mainās pat gada griezumā. Jo vairāk šādas ietekmes un izmaiņas būs konstatējamas ilgākā laika periodā. Tāpēc šī klasifikācija uzskatāma par kvalitatīvu – kvantitatīvu, t.i. ūdens tips konkrētā vietā dažādos laika periodos var būt atšķirīgs, bet ūdens tipu raksturojošie parametri nemainās, jo tie nosaka ūdenī norisinošos pamatprocesu virzību. Tādējādi ir iespējami divi principiāli atšķirīgi varianti:

- 1) sistēma ir nav pakļauta iedarbībai no ārpuses – tajā norisinošies procesi atrodas līdzsvara stāvoklī un ūdens vidi raksturo aerobi-anaerobi apstākļi,



2) sistēma ir atvērta iedarbībai no ārpuses un atkarībā no ietekmes rakstura tajā aktivējas vai nu oksidēšanās vai reducēšanās procesi, kas nosaka, ka sistēmā izveidojas vieni no zemāk minētajiem vides apstākļiem:

- a) aerobi, kur kā galvenais vides potenciāla noteicējs darbojas skābeklis,
- b) anaerobi, kur kā izšķirošā loma ir sulfīdiem.

Turpmāk, atbilstoši 3.3. tabulā un 18. att. sniegtajai ūdeņu klasifikācijai, izskatīti Salaspils ūdens horizonta konkrētie tipi.

### ***I. tips. Salaspils ūdens horizonta sākotnējie ūdeņi***

Šī ūdens tipa izplatības laukums ir salīdzinoši neliels, un tie atrodas atradnes dienvidu, dienvidu – rietumu un dienvidu – austrumu daļās, kur Salaspils ūdens horizontam ir raksturīga vislielākā noslēgtība, jo tie ir pārklāti ar morēnas nogulumiem. Salīdzinoši vislielākie laukumi, kur izplatīts šis ūdens tips, ir atradnes centrālajā (plūsma no dienvidiem) un ziemeļu – rietumu (plūsma no rietumiem) daļās.

Šis ūdeņu tips mainās, galvenokārt, pateicoties ūdens pieplūdei no kvartāra ūdens kompleksa. Ūdens sastāvu raksturojošie hidroģeokīmiskie parametri izskatīti 3.10. tabulā.

Ūdens vidē valda izteikti anaerobi – aerobi apstākļi un tajā visbiežāk nav konstatēti skābeklis un sulfīdi. Tikai retos gadījumos novērotas nelielas skābekļa (4 no 12) vai sulfīdu (1 no 12) koncentrācijas. Šajos gadījumos, kā likums, konstatēta minimālā ūdens mineralizācija, kas liecina par to, ka sākotnējais ūdens sastāvs un vides apstākļi ir nedaudz izmainīti. Sulfīdu klātbūtni nosaka sākotnējo ūdeņu sajaukšanās ar sērūdeņradi saturošiem horizonta ūdeņiem 760. urbuma apkaimē. Skābeklis konstatēts tikai četros urbumos, turklāt trijos no tiem tā saturs ir mazāks kā 0,65 mg/l (urbumi XVIII-3/1, 708, 732 un 760). Tā klātbūtni, savukārt, nosaka ierobežota kvartāra ūdens kompleksa ūdeņu pieplūde šo urbumu apkaimē.

Ūdens ķīmiskajā sastāvā dominē (vairāk par 10 mg-ekv.%) galvenokārt  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  un  $\text{Mg}^{2+}$  joni, retāk arī  $\text{HCO}_3^-$ .

Šī tipa ūdeņos konstatēts maksimālais hēlija saturs Salaspils ūdens horizontā, kas sasniedz  $1,2 \cdot 10^{-4}$  –  $1,92 \cdot 10^{-4}$  mg/l. Tādējādi šis ūdens ir „visvecākais” atradnes teritorijā, kas liecina par ūdens horizonta noslēgtību pirms tā ūdeņi nonāk atradnes robežās. Šis ūdens tips kalpo kā bāze visiem pārējiem Salaspils ūdens horizonta ūdeņu tipiem [44,119].

Ūdeņi, salīdzinot ar citu tipu ūdeņiem, satur minimālās  $C_{\text{org.kop.}}$  koncentrācijas, kas nepārsniedz 9,8 mg/l. Tikai XVIII-3/1 urbumā  $C_{\text{org.kop.}}$  sasniedz 16,1 mg/l, t.sk. MMS-13,9 mg/l. Arī citos

urbumos  $C_{org.kop.}$  sastāvā izteikti dominē MMS, kas veido 89–100% (6,87 – 9,8 mg/l) no organisko vielu kopējā daudzuma. Svarīgi atzīmēt, ka gaistošās skābes konstatētas visos urbumos (12 gadījumi), un tās veido 21 – 52% no MMS daudzuma (2,0 – 5,1 mg/l). Secinājums ir svarīgs arī no tā viedokļa, ka visu pārējo ūdeņu sastāvā gaistošās skābes ir konstatētas reti. Gaistošās skābes var kalpot kā avots sulfātu redukcijas baktēriju dzīvības procesa norisei. Šo organisko vielu izcelšanās, ņemot vērā to uzbūvi, nav saistīta ar purva nogulumu sadalīšanos, bet gan visticamāk tās izveidojušās ūdeņiem izskalojot organiskās vielas no iežiem. Nepieciešams atzīmēt, ka sulfīdu ūdeņu veidošanās sākuma apgabalos, pateicoties kvartāra nogulumu ūdeņu pietecei, kas ir agresīvi pret ģipsi un it īpaši dolomītu, stipri pieaug organisko vielu izskalošanās no iežiem.

**Tabula 3.10: I tipa ūdeņu hidroķīmiskais raksturojums**

Parametrs	Mērvienība	Min. vērtība	Urbuma nr.	Maks. vērtība	Urbuma nr.
PH		7,1	791	7,4	708; 709
Eh	MV	+14	709	+99	732
rH <sub>2</sub>		15,3	709;790	17,8	732
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	95,2	953	446,5	972
Cl <sup>-</sup>	mg/l	8,5	984	75,1	732
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	1355,3	791	1836,4	981
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	488,9	981	609,2	972
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	8,3	981	137,8	709
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	mg/l	32,5	791	162,3	981
Mineralizācija	g/l	2,4	708 u.c.	2,9	972 u.c.
H <sub>2</sub> S	mg/l	0,00	709 u.c.	1,4	760
O <sub>2</sub>	mg/l	0,00	709 u.c.	1,97	732
CO <sub>2</sub>	mg/l	8,8	XVIII-3/1	36,0	708
N <sub>2</sub>	mg/l	14,2	XVIII-3/1	24,7	708
CH <sub>4</sub>	mg/l	0,00	Visi, izņemot 708	0,01	708
He	mg/l	1,2*10 <sup>-4</sup>	760	1,92*10 <sup>-4</sup>	708
C <sub>org.kop.</sub>	mg/l	7,7	760	16,1	XVIII-3/1
Fulvoskābes	mg/l	0,00	708	0,8	760
Humīnskābes	mg/l	0,00	Visi, izņemot 760	0,03	760
Mazmolek. skābes	mg/l	4,67	760	13,9	XVIII-3/1
Gaistošās skābes	mg/l	1,9	990	5,1	708
Asfaltogēni	5% no spektra garuma	20	990	50	708
Bitumi		15	990	33	708
Skābie sveķi		0	Visi, izņemot 760	25	760
Neitrālie sveķi		0	Visos urbumos		

Izskatītais ūdeņu tips, kur valda anaerobi – aeroabi vides apstākļi ir izejmateriāls, kas - pēc līdzsvara stāvokļa izjaukšanas, var kalpot kā pamats sulfīdu atradnes izveidei, ja tajos neieplūst liels daudzums ar skābekli bagātu kvartāra nogulumu ūdeņu (III ūdeņu tips, skat. turpmāk). Ja

pārtece ir būtiska, kas nosaka izteikti aerobas ūdens vides izveidošanos (II ūdeņu tips, skat. turpmāk), tad veidojas lokāls ūdens horizonta barošanās apgabals un sulfīdu veidošanās nenotiek.

**II. tips. Salaspils ūdens horizonta sākotnējie ūdeņi, kas vidēji un stipri atšķaidīti ar kvartāra nogulumu ūdens kompleksa ūdeņiem**

II tipa ūdeņi ir plaši izplatīti – atradnes dienvidu, rietumu, mazāk - austrumu un centrālajā daļās. Tas skaidrojams ar to, ka minētajās teritorijās, pirmkārt, nereti iztrūkst morēnas nogulumi un, otrkārt, ir erodēta Salaspils svītas augšējā pasvīta, ko dominējoši veido mālainie nogulumi (māls un mergēlis).

Šis ūdeņu tips izdalīts atsevišķi tāpēc, ka konkrētajās teritorijas, kur tas veidojas, kvartāra nogulumu ūdens kompleksa ūdeņu pietece un / vai tajos esošā skābekļa saturs ir tik lieli (līdz 3,8 mg/l; skat. 3.11.tabulu), ka horizontā izveidojas ilgstoši eksistējoša aeroba vide līdzīga tai, kas ir horizonta veidošanās – intensīvas barošanās apgabalos.

**Tabula 3.11: II tipa ūdeņu hidroķīmiskais raksturojums**

Parametrs	Mērvienība	Min. vērtība	Urbuma nr.	Maks. vērtība	Urbuma nr.
pH		6,6	753	7,6	706
Eh	mV	+100	790	+171	706
rH <sub>2</sub>		16,8	790	20,6	706
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	211,6	827	610	753
Cl <sup>-</sup>	mg/l	8,2	733	137	800
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	117,4	899a	1519,3	881
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	106,2	899a	597,2	733
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	16,3	706	78,4	762
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	mg/l	4,8	735	84,0	764
Mineralizācija	g/l	0,7	899a	2,7	881
H <sub>2</sub> S	mg/l	0	733 u.c.	1,1	753
O <sub>2</sub>	mg/l	0,48	763	3,80	881
CO <sub>2</sub>	mg/l	14,1	763	128	881
N <sub>2</sub>	mg/l	15,7	881	47	706
CH <sub>4</sub>	mg/l	0,07	762	0,11	881
He	mg/l	0,9*10 <sup>-5</sup>	881	7,38*10 <sup>-5</sup>	753
C <sub>org.kop.</sub>	mg/l	6,9	733	37,0	899a
Fulvoskābes	mg/l	0,1	733	9,9	899a
Humīnskābes	mg/l	0,00	733 u.c.	0,8	899a
Mazmolek. skābes	mg/l	4,8	735	26,3	899a
Gaistošās skābes	mg/l	0,00	706 u.c.	10,2	752
Asfaltogēni	5% no spektra garuma	0	706 u.c.	45	881
Bitumi		0	735 u.c.	40	786
Skābie sveķi		0	706 u.c.	25	752
Neitrālie sveķi		0	752 u.c.	62	735
Sulfātu redukcijas ātrums	mg/l/dnn	Nenorisinās (<0,0001)	Visos urbumos, izņemot 753	0,019	753

Tāpēc sulfīdu veidošanās nenotiek, jo vide nav piemērota sulfātu redukcijas baktēriju dzīvības procesu norisei. Šis process, kad jau horizontā noformējiem līdzsvara stāvoklis tiek pilnībā izjaukts, ieplūstot tajā ar skābekli bagātiem ūdeņiem, novērojams ļoti daudzās vietās, t.sk. arī purvu izplatības rajonos, bet tas nerada vidi, kas būtu piemērota sulfātu redukcijas baktēriju darbībai. Līdz ar to sulfīdu veidošanās šāda sastāva ūdeņos nav iespējama pat teorētiski [4,10,70 u.c.].

Atradnes pastāvēšanas kontekstā, šim ūdeņu tipam nozīme ir tiktāl, ciktāl šie ūdeņi, saskaroties ar sulfīdus saturošiem ūdeņiem, izraisa sulfīdu oksidēšanos vai, citiem vārdiem, atradnes izžušanu. Tāpēc turpmāk izskatīti II ūdens tipu raksturojošie hidroģeoķīmiskie parametri (3.11. tab.), nesniedzot detaļu analīzi par konkrētiem komponentiem. Šo ūdeņu dažādību apstiprina ne tikai krasās ūdens mineralizācijas svārstības, bet arī ļoti atšķirīgais organisko vielu un hēlija saturs.

### **III. tips. Salaspils horizonta sākotnējie ūdeņi, vāji atšķaidīti ar $H_2S$ saturošiem ūdeņiem**

Šī tipa sastāvā iekļauti trīs dažādu procesu rezultātā izveidojušies ūdeņi, kuru vides apstākļi un ūdens ķīmiskais sastāvs ir līdzīgi:

- sākotnējie ūdeņi (I tips), kas jūtami (mineralizācija krītas līdz 2,1 g/l), bet lēni atšķaidīti ar kvartāra ūdens kompleksa ūdeņiem, kas bagātināti ar purva nogulumu organiskajām vielām un satur skābekļa koncentrācijas ne lielākas kā 0,5 mg/l (skat. 3.12. tabulu),
- sulfīdus saturošie ūdeņi to veidošanās sākotnējā stadijā un kuros norisinās sulfātu redukcija un konstatēts tās maksimālais ātrums (0,71 mg/l/dnn), bet sulfīdu daudzums ir neliels (<20 mg/l),
- īstenie sulfīdus saturošie ūdeņi (V tips), kas stipri sajaukušies ar sākotnējiem ūdeņiem (I tips), kuros norisinās sulfātu redukcija, kam salīdzinot ar V tipa ūdeņiem, ir paaugstināts sulfātu redukcijas ātrums (līdz 0,64 mg/l/dnn), bet sulfīdu daudzums ir neliels (<20,8 mg/l).

Ūdeņu izplatības laukums ir ierobežots – tie konstatēti Lielā Tīreļa purva, Zaļā purva un daļēji Raganu purva izplatības teritorijās, bet tiem ir ļoti svarīga loma atradnes veidošanās procesā, kas sākas tieši minētajās teritorijās.

Kopumā ņemot, konkrētajam ūdens tipam raksturīgi anaerobi – aerobi vides apstākļi, bet vietās, kur tie sajaukušies ar sulfīdus saturošiem ūdeņiem – vides apstākļi ir uz robežas starp anaerobiem-arerobiem un anaerobiem, atsevišķos gadījumos – arī vāji anaerobi.

**Tabula 3.12: III tipa ūdeņu hidroķīmiskais raksturojums**

Parametrs	Mērvienība	Min. Vērtība	Urbuma nr.	Maks. vērtība	Urbuma nr.
PH		6,9	792	7,2	727
Eh	MV	+69	839	-135	839
rH <sub>2</sub>		9,3	738	16,4	839
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	268,4	740	521,0	803
Cl <sup>-</sup>	mg/l	8,1	839	40,7	891
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	1311,1	738	1555,3	839
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	564	740	630,4	738
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	22,8	727	103,7	839
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	mg/l	13,2	803	75,4	891
Mineralizācija	g/l	2,1	803	2,6	728 u.c.
H <sub>2</sub> S	mg/l	0	731; 740	20,8	2-e
O <sub>2</sub>	mg/l	0,00	2-e u.c.	0,5	839
CO <sub>2</sub>	mg/l	22,6	727	96,8	806
N <sub>2</sub>	mg/l	19,0	794	21,0	738
NH <sub>4</sub>	mg/l	1,4	727; 728	3,20	792
C <sub>org.kop.</sub>	mg/l	8,9	792	20,8	738
Fulvoskābes	mg/l	1,04	792	3,14	738
Humīnskābes	mg/l	0,00	792	0,20	738
Mazmolek. skābes	mg/l	6,46	792	8,86	738
Gaistošās skābes	mg/l	1,4	792	1,7	738
Asfaltogēni		0	792	22	738
Bitumi	% no spektra garuma	0	Nav konstatēti		
Skābie sveķi		18	738	33	792
Neitrālie sveķi		0	738	25	792
Sulfātu redukcijas ātrums	mg/l/dnn	0,000	731; 740	0,071	803

Ūdens kopējā ķīmiskajā sastāvā (vairāk par 10 mg-ekv.%) dominē SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> un Mg<sup>2+</sup> joni. Salīdzinot ar I tipa ūdeņiem mazliet samazinās SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> un palielinās HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> koncentrācijas, ko nosaka divi faktori: ūdeņu ierobežota atšķaidīšanās ar kvartāra nogulumu ūdens kompleksa ūdeņiem, kā arī sulfātredukcijas norise, kas arī nosaka HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> koncentrāciju pieaugumu.

Starp ūdeņi šķīstošām gāzēm dominē CO<sub>2</sub> un N<sub>2</sub>, kas konstatētas visos urbumos un kuru koncentrāciju svārstību amplitūda raksturota 3.12. tabulā. H<sub>2</sub>S saturs ir stipri atšķirīgs dažādos urbumos, tā maksimālās koncentrācijas – 20,8 mg/l un 16,3 mg/l – atklātas attiecīgi 2-e un 806. urbumā, bet 731. un 740. urbumos tas nav konstatēts. Visos paraugošanas punktos ir atrasts amonjaks, kas liecina par aktīvu mikrobioloģisko procesu norisi vidēji 2,2 mg/l. Skābekļa

klātbūtne tikai trijos urbumos un tā maksimālā koncentrācija sasniedz 0,5 mg/l (839.urbums) [119].

$C_{org.kop.}$  ir mainīgs un svārstās no 8,9 mg/l līdz 20,8 mg/l. Izteikti dominē MMS, kas veido 43-88% (6,46 - 8,86 mg/l) no  $C_{org.kop.}$ . Turklāt tikai 738. urbumā MMS daļa ir mazāka par 50% no  $C_{org.kop.}$ . Visos paraugtajos urbumos konstatēta gaistošo skābju klātbūtne, kuru koncentrācijas nepārsniedz 1,7 mg/l. Fulvoskābju un humīnskābju saturs ir neliels, bet pēdējās atsevišķos gadījumos pat nav konstatētas. Luminiscences analīze veikta tikai divos urbumos (738. un 792.) un abos konstatēta skābo sveķu klātbūtne: 18 – 33% (no luminiscences spektra garuma. Sulfātredukcijas norise konstatēta lielākajā daļā no urbumiem, un tās ātrums svārstās plašās robežās – no 0,024 mg/l/dnn. (urb.806) līdz 0,071 mg/l/dnn. (urb. 803). Šajā zonā konstatēts arī maksimālais sulfātu redukcijas baktēriju titrs [43,119].

#### ***IV tips. Sulfīdus saturoši ūdeņi***

Šajā tipā iekļauti sivi ūdens veidi, kas veidojas atšķirīgu procesu rezultātā, bet kuru vides apstākļi un ķīmiskais sastāvs ir līdzīgi:

- sulfīdus saturoši ūdeņi to veidošanās starpstadijā,
- īstenie sulfīdus saturošie ūdeņi (V tips) vāji atšķaidīti ar sākotnējiem ūdeņiem (I tips).

Šī tipa ūdeņi ir plaši izplatīti. To izplatības laukums galvenokārt izvietots starp  $H_2S$  koncentrācijas izolīnijām 20 un 40 mg/l. Videi raksturīgi anaerobi apstākļi, ko nosaka  $H_2S$  klātbūtne.

Ūdens kopējā ķīmiskais sastāvā (vairāk par 10 mg-ekv.%) dominē  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$  un  $Mg^{2+}$  joni. Salīdzinot ar III tipa ūdeņiem samazinās  $SO_4^{2-}$  un būtiski pieaug  $HCO_3^-$ , ko nosaka sulfātu redukcijas norise.

Ūdenī šķīstošo gāzu vidū dominē  $CO_2$ ,  $H_2S$ , un  $N_2$ , bet  $O_2$  nav konstatēts nevienā no urbumiem (skat. 3.13.tab.).

$C_{org.kop.}$  koncentrācija svārstās no 15,8 līdz 28,7 mg/l. Grupu sastāvā dominē MMS - 85 – 92% (14,45 – 24,77 mg/l), visos gadījumos novērota fulvoskābju un humīnskābju klātbūtne, kaut arī to koncentrācijas ir nelielas. GS, atšķirībā no I un III tipa ūdeņiem, konstatētas tikai 754.urbumā - 1,7 mg/l. (urb. 754). Noņemti četri paraugi lumiscentās analīzes veikšanai – visos gadījumos konstatēti asfaltogēni: 10 – 40% no luminiscences spektra garuma, pakārtota loma ir bitumiem un sveķiem [43,119].

**Tabula 3.13: IV.tipa ūdeņu hidroķīmiskais raksturojums**

Parametrs	Mērvienība	Min. vērtība	Urbuma nr.	Maks. vērtība	Urbuma nr.
pH		6,9	830 u.c.	7,2	845
Eh	mV	-83	V-3e	-143	813
rH <sub>2</sub>		9,0	813	10,7	V-3e
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	353,8	960	661,5	V-3e
Cl <sup>-</sup>	mg/l	6,0	892	29,1	V-3e
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	1214,0	V-3e	1470,3	892
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	584,4	887	631,7	961
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	22,2	181; 963	64,5	892
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	mg/l	15,9	963	45,3	892
Mineralizācija	g/l	2,4	845 u.c.	2,6	2-e u.c.
H <sub>2</sub> S	mg/l	21,9	2-e	39,1	712; 754
O <sub>2</sub>	mg/l	0,00	Visos urbumos		
CO <sub>2</sub>	mg/l	43,0	712	87,0	754
N <sub>2</sub>	Mg/l	23,7	V-3e	28,2	960
CH <sub>4</sub>	Mg/l	0,00	963 u.c.	0,6	V-3e
C <sub>org.kop.</sub>	Mg/l	15,8	712	28,7	754
Fulvoskābes	Mg/l	1,25	712	4,11	754
Humīnskābes	Mg/l	0,05	V-3e	0,30	712
Mazmolek. Skābes	Mg/l	14,45	712	24,77	754
Gaistošās skābes	Mg/l	0,00	Visos urbumos, izņemot 754	1,7	754
Asfaltogēni	5% no spektra garuma	10	V-3e	40	3-e
Bitumi		0	V-3e; 712	20	3-e
Skābie sveķi		0	3-e, 754	20	V-3e
Neitrālie sveķi		0	3-e, 754	20	V-3e
Sulfātu redukcijas ātrums	mg/l/dnn	0,030	788	0,053	866

Sulfātredukcijas ātrums zonas ūdeņos ir mainīgs un svārstās no 0,030 līdz 0,053 mg/l/dnn [119].

#### **V tips. Īstie sērūdeņražu ūdeņi**

V tipa ūdeņi veido "Ķemeru – Jaunķemeru" atradnes galveno daļu, ko ierobežo sulfīdu satura izolīnija 40 mg/l (skat. 31.att.). Videi raksturīgi izteikti anaerobi apstākļi, kur Eh mainās no – 130 mV līdz 194 mV (skat. 3.14. tab.). No sulfīdus saturošiem ūdeņiem, izņemot VII ūdens tipu, šajos ūdeņos konstatētas vismazākās He koncentrācijas, kas apstiprina secinājumu par to, ka šie ūdeņi ir atšķaidīti ar kvartāra nogulumu ūdens kompleksa ūdeņiem. Paraugotajos urbumos nav konstatēta O<sub>2</sub> klātbūtne, bet virknē no urbumiem sākotnējā atsūknēšanas periodā novērojams gaiši līdz tumši pelēks ūdens, ko nosaka makiavīta piemaisījums. Šis savienojums (skat. 4. nodaļu) veidojas sulfīdu oksidēšanās procesā.

Ūdens ķīmiskais sastāvs ir viendabīgs un tajā dominē (vairāk par 10 mg-ekv.%) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> un Mg<sup>2+</sup> joni. Viskrasākās svārstības raksturīgas HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ko nosaka sulfātu redukcijas norise.

**Tabula: 3.14. V tipa ūdeņu hidroķīmiskais raksturojums**

Parametrs	Mērvienība	Min. vērtība	Urbuma nr.	Maks. vērtība	Urbuma nr.
pH		6,8	703	7,2	XVIII-3e
Eh	mV	-130	870	-194	703
rH <sub>2</sub>		6,9	703	9,7	870
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	461,6	XVIII-3e	982,7	883a
Cl <sup>-</sup>	mg/l	7,5	XVIII-3/1	74,0	902
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	1031,4	902	1345	814
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	527,1	902	717	864
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	6,1	865	126,5	869
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	mg/l	10,2	958	117,9	865
Mineralizācija	g/l	2,4	958	2,9	703
H <sub>2</sub> S	mg/l	43,4	897	65	703
O <sub>2</sub>	mg/l	0,00	Visos urbumos		
CO <sub>2</sub>	mg/l	42,6	814	209	V-3/2
N <sub>2</sub>	mg/l	15	XVIII-3/2	31	V-3/2; 862
CH <sub>4</sub>	mg/l	1,5	V-3/3	2,5	XVIII-3/2
He	mg/l	10 <sup>-5</sup>	703; 795	2,5*10 <sup>-5</sup>	V-3/2
C <sub>org.kop.</sub>	mg/l	15,4	795	33,5	V-3/3
Fulvoskābes	mg/l	0,2	V-3/2	7,8	861
Humīnskābes	mg/l	0,07	795a	2,0	V-3/3
Mazmolek. Skābes	mg/l	12,3	795	30,0	V-3/3
Gaistošās skābes	mg/l	0,00	Visos urbumos, izņemot V-3/1	3,1	V-3/1
Asfaltogēni	5% no spektra garuma	0	XVIII-3d u.c.	25	703
Bitumi		0	V-3 u.c.	17	XVIII-3d
Skābie sveķi		0	703	26	V-3/3
Neitrālie sveķi		0	703; 795a	38	XVIII-3d
Sulfātu redukcijas ātrums	mg/l/dnn	0,032	XVIII-3z	0,054	864

Ūdenī šķīstošo gāzu sastāvā dominē CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S un N<sub>2</sub>. Šeit konstatēts maksimālais vidējais sulfīdu saturs - 65,0 mg/l (vienreizējais maksimālais – 74 mg/l). Visos urbumos nelielā daudzumā konstatēta CH<sub>4</sub> klātbūtne (skat. 3.14. tab.).

C<sub>org.kop.</sub> koncentrācija mainās no 15,4 līdz 33,5 mg/l. Dominē MMS, kas veido 68 – 98% no C<sub>org.kop.</sub> (12,3 – 30,0 mg/l). Gaistošās skābes konstatētas tikai 3/1 urbumā. Visos urbumos novērotas nelielas FS un GS koncentrācijas. daļu nepieciešams 2-32% no C<sub>org.kop.</sub> (0,5 – 8,36 mg/l). FS saturs 0,2 – 7,8 mg/l, GS – 0,04 – 2,0 mg/l. Noņemti 12 paraugi lumiscentās analīzes veikšanai. Dominē neitrālie (8 gadījumos no 12) un skābie sveķi (7 gadījumos no 12), retāk konstatēti asfaltogēni un bitumi (attiecīgi 5 un 4 gadījumos no 12) [43,119].

Sulfātredukcijas ātrums zonas ūdeņos ir mainīgs un svārstās no 0,032 līdz 0,053 mg/l/dnn. Neskatoties uz to, ka šajā gadījumā vides nosacījumi ir vairāk labvēlīgi sulfātredukcijas baktēriju



darbībai, tā norisinās ar tādu pašu ātrumu kā IV tipa ūdeņos, bet izteikti lēnāk kā III tipa ūdeņos. Ņemot vērā to, ka sulfātu daudzums ir pārāk liels, bet H<sub>2</sub>S koncentrācija pārāk maza, lai iespaidotu sulfātreducijas ātrumu, nepieciešams izdarīt secinājumu, ka dotajos apstākļos vērojams baktēriju darbībai nepieciešamo organisko vielu tdeficīts.

**VI tips. H<sub>2</sub>S saturoši ūdeņi vāji atšķaidīti ar kvartāra ūdens kompleksa ūdeņiem**

VI tipa ūdeņi izplatīti galvenokārt atradnes dienvidaustrumu, austrumu un rietumu daļās. Neskatoties uz kvartāra nogulumu ūdens kompleksa ūdeņu ietekmi, Salaspils ūdens horizontā saglabājas anaerobi vides apstākļi: Eh mainās no - 96 mV līdz -155 mV (skat. 3.15. tab.).

**Tabula 3.15: VI tipa ūdeņu hidroķīmiskais raksturojums**

Parametrs	Mērvienība	Min. vērtība	Urbuma nr.	Maks. Vērtība	Urbuma nr.
pH		6,9	736 u.c.	7,4	858
Eh	mV	-96	XVIII-3a	-155	606
rH <sub>2</sub>		8,8	848	10,4	736
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	385,1	606	790,6	874
Cl <sup>-</sup>	mg/l	8,8	874	36,6	704
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	638,5	866	1302,6	704
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	360,0	856	652,1	704
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	14,6	606	50,3	718
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	mg/l	3,9	866	39,4	987
Mineralizācija	g/l	1,6	856	2,6	704
H <sub>2</sub> S	mg/l	22,4	606	43,7	718
O <sub>2</sub>	mg/l	0,00	Visos urbumos		
CO <sub>2</sub>	mg/l	28,6	XVIII-3a	86,0	704
N <sub>2</sub>	mg/l	22,5	V-3d	29	750-3v
CH <sub>4</sub>	mg/l	0,6	V-3d	3,1	750-3v
He	mg/l	1*10 <sup>-7</sup>	704	1*10 <sup>-9</sup>	866
C <sub>org.kop.</sub>	mg/l	13,8	V-3d	38,7	736
Fulvoskābes	mg/l	2,57	V-3d	10,38	750-3v
Humīnskābes	mg/l	0,00	V-3d	1,32	736
Mazmolek. Skābes	mg/l	11,23	V-3d	27,54	736
Gaistošās skābes	mg/l	0,00	Visos urbumos		
Asfaltogēni	5% no spektra garuma	0	V-3d	27	704
Bitumi		0	V-3d u.c.	18	736
Skābie sveķi		0	Visos, izņemot V-3d	17	V-3d
Neitrālie sveķi		0	Visos, izņemot V-3d	38	V-3d
Sulfātu redukcijas ātrums	mg/l/dnn	0,017	606	0,035	704

Ūdens kopējais ķīmiskais sastāvs ir ļoti līdzīgs V tipa ūdeņiem un starp joniem (vairāk par 10 mg-ekv.%) dominē SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> un Mg<sup>2+</sup> joni. Vienīgā atšķirība ir tā, ka nedaudz samazinās HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> koncentrācija. Ekstremālākajos gadījumos, kad ūdens mineralizācija krītas līdz 1,6 mg/l, proporcionāli samazinās arī citu jonu koncentrācijas.

Ūdenī šķīstošu gāzu sastāvs, salīdzinājumā ar īstiem sērūdeņražu ūdeņiem, ir nabadzīgāks – samazinās ne tikai sulfīdu koncentrācija – no 22,4 līdz 43,7 mg/l, bet arī CO<sub>2</sub> daudzums – no 28,6 līdz 86,0 mg/l. N<sub>2</sub> saturs svārstās attiecīgi no 22,5 līdz 29 mg/l. Līdzīgi kā V tipa ūdeņos visos paraugos konstatētas nelielas CH<sub>4</sub> koncentrācijas (skat. 3.15. tab.) [119].

C<sub>org.kop.</sub> kvantitatīvais un kvalitatīvais sastāvs ir atkarīgs no ūdeņu daudzuma, kas ieplūst no kvartāra nogulumu ūdens kompleksa. C<sub>org.kop.</sub> mainās no 13,0 mg/ līdz 38,7 mg/l. Dominē MMS, kas pārstāv 68 – 85 % no C<sub>org/kop</sub> (11,23 – 27,54 mg/l). Visos urbumos konstatēta FS+HS klātbūtne, kas veido 15 – 32 % no C<sub>org.kop.</sub> (2,57 – 11,6 mg/l), starp tiem izteikti dominē FS (2,57 – 10,88 mg/l). GS nav konstatētas. Papildus noņemti 6 paraugi lumiscētās analīzes veikšanai un iegūtie rezultāti norāda, ka dominē asfaltogēni un bitumi (5 gadījumos no 6), sveķi konstatēti tikai V-3d urbumā [43,119].

VI tipa ūdeņiem raksturīgs pazemināts sulfātredukcijas ātrums – no 0,017 līdz 0,035 mg/l/dnn [119]. Jādomā, ka to nosaka tas, ka Salaspils horizonta augšējā daļā izveidojas oksidēšanās – reducēšanās barjera, kas negatīvi ietekmē sulfātredukcijas baktēriju darbību.

#### **VII. tips. H<sub>2</sub>S saturoši ūdeņi stipri atšķaidīti ar kvartāra ūdens kompleksa ūdeņiem**

VII tipa ūdeņi izplatīti galvenokārt atradnes perifērijas zonā, kuru ierobežo sulfīdu koncentrācijas izolīnija – 10 mg/l, retos gadījumos – 20 mg/l. Dominē aerobi vides apstākļi, ievērojami retāk aerobi – anaerobi un tikai 789. urbumā tie raksturojami kā anaerobi (skat. 3.16.tab.).

**Tabula 3.16: VII tipa ūdeņu hidroķīmiskais raksturojums**

Parametrs	Mērvienība	Mīn. vērtība	Urbuma nr.	Maks. vērtība	Urbuma nr.
PH		6,1	854	7,4	775
Eh	mV	-92	789	+157	IV-3; 713
RH <sub>2</sub>		10,8	789	19,6	713
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	138,4	713	637,0	909
Cl <sup>-</sup>	mg/l	3,2	713	92,0	891a
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	21,6	910	1053,3	XII-3b
Ca <sup>2+</sup>	mg/l	66,1	873	517,0	891a
Mg <sup>2+</sup>	mg/l	2,4	891a	64,5	844
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	mg/l	4,4	875	33,8	909
Mineralizācija	G/l	0,4	873; 875	2,1	XII-3v
H <sub>2</sub> S	mg/l	0,00	742 u.c.	19,7	909
O <sub>2</sub>	mg/l	0,00	811 u.c.	2,96	III-3
Sulfātu redukcijas ātrums	mg/l/dnn	<0,0001	873 u.c.	0,029	854

Ūdeņi lokalizēti vietās, kur Salaspils ūdens horizonts intensīvi barojas ar kvartāra nogulumu ūdens kompleksa ūdeņiem, kuros esošais atšķīrīgais O<sub>2</sub> saturs (skat. 3.16.tab.) nosaka plašu

sulfīdu svārstību diapazonu. Praktiski visos urbumos konstatēta makiavīta klātbūtne, vairākos gadījumos (873., 875. u.c.) makiavīts izplatīts visā horizontā un nav iespējams iegūt tīru ūdens paraugu – pat pēc 1,5-2,0 stundu atsūknēšanas ūdens nokrāsa joprojām ir pelēcīga.

Ūdens mineralizācija izmainās robežās no 0,4 līdz 2,1 g/l, visbiežāk tā mainās no 1,0 līdz 1,5 g/l. Atšķirībā no citiem ūdens tipiem, šī tipa ūdenī dominējošo jonu kombinācijas var būt ļoti dažādas, bet parasti dažādās kombinācijās dominē (vairāk kā 10 mg-ekv.%)  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  un  $\text{Mg}^{2+}$  joni [119,126].

Svarīgi atzīmēt, ka sulfīdu destrukcijas process norisinās ne tikai oksidēšanās ceļā, bet arī aktīvi piedaloties tionbaktērijām.

Atsevišķās vietās, kur vides apstākļi nav izteikti aerobi, norisinās sulfātu redukcijas process. Tā ātrums, atkarībā no konkrētajiem apstākļiem, mainās 0,028 mg/l/dnn. līdz 0,0001 mg/l/dnn [119].

### ***Pļaviņu ūdens horizonts***

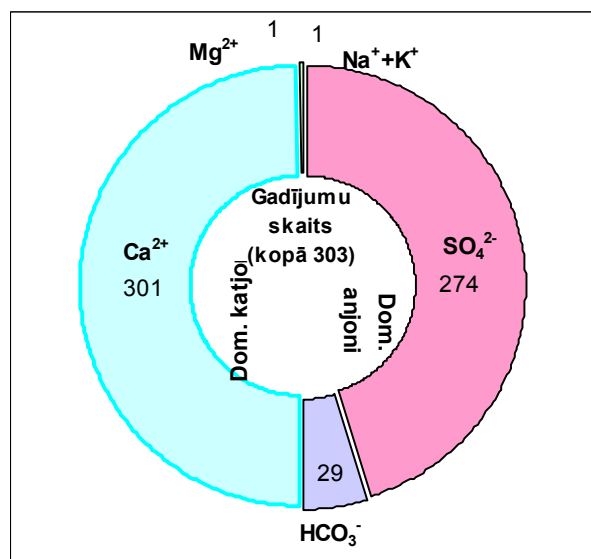
Pļaviņu ūdens horizonts, kas saņū zem Salaspils ūdens horizonta, ir izplatīts izteikti lielākajā atradnes daļā. Horizonta ūdeņiem raksturīgas ievērojami mazākas hidroģeokīmisko parametru svārstības kā Kvartāra nogulumu ūdens kompleksam un Salaspils ūdens horizontam. Eh mainās no - 84 mV (II-2 urb.) līdz +195 mV (VII-2 urb.) (skat. 3.17.tab.).

**Tabula 3.17: Pļaviņu ūdens horizonta hidroķīmiskais raksturojums**

Anjoni: vairāk kā 10 mg-ekv.%,	Katjoni: vairāk kā 10 mg-ekv.%, gadījumu skaits un ūdens mineralizācija, g/l					
	$\text{Ca}^{2+}>$ $\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}>$ $\text{Mg}^{2+}>$ $\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}>$ $\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}>$ $\text{Na}^+$ $\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+>$ $\text{Ca}^{2+}>$ $\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}>$ $\text{Na}^+>$ $\text{Ca}^{2+}$
$\text{SO}_4^{2-}$	4 1,6-1,8		1 2,0			
$\text{SO}_4^{2-}>$ $\text{HCO}_3^-$	174 0,5-2,3	82 0,7-2,0	2 1,4-2,2	9 0,8-1,6		
$\text{SO}_4^{2-}>$ $\text{HCO}_3^->$ $\text{Cl}^-$		2 1,0				
$\text{HCO}_3^-$	13 0,6-1,0	1 0,7		1 1,0	1 0,6	
$\text{HCO}_3^->$ $\text{SO}_4^{2-}$	8 0,4-1,2	4 0,7-0,8				
$\text{HCO}_3^->$ $\text{Cl}^-$						1 0,7

Horizonta ūdeņos dominē galvenokārt anaerobi – aerobi vides apstākļi (Eh visbiežāk mainās no +50 līdz +120 mV). Ekstremālās eH vērtības nosaka attiecīgi Salaspils horizonta ūdeņu, kas satur sulfīdus, vai kvartāra ūdens kompleksa ūdeņu, kas satur skābekli, infiltrācija. Kopumā šiem procesiem ir visai ierobežota izplatība, tie neietekmē sulfīdu saturu Salaspils ūdens horizontā un

tāpēc tālāk šis jautājums netiks analizēts. Klasificējot ūdens ķīmisko sastāvu atbilstoši Kurlova formulai, konstatēti 14 dažādi ūdens tipi (skat. 3.17. tab.). Tomēr tā ir tikai šķietama daudzveidība, jo horizonta ūdeņos, kas nav atšķaidīti ar kvartāra nogulumu ūdeņiem, izteikti dominē  $\text{Ca}^{2+}$  un  $\text{SO}_4^{2-}$  joni (skat. diagrammu), kuru daļa attiecīgi starp katjoniem un anjoniem gandrīz vienmēr ir lielāka par 50 mg-ekv%. Būtiski pieaug  $\text{HCO}_3^-$  loma apmēram 10% gadījumi, kad šis jons sāk dominēt starp anjoniem, ja notiek Pļaviņu ūdens horizonta barošanās no kvartāra nogulumu ūdens kompleksa. Ūdens mine- realizācija mainās no 0,2 līdz 0,7 mg/l, sasniedzot 1,2 mg/l gadījumos, kad horizonta ūdeņos novērojama infiltrācija no Salaspils ūdens horizonta. Starp ūdeņi šķīstošām gāzēm dominē  $\text{CO}_2$  - no 9,0 līdz 53,0 mg/l, kā arī, kaut arī nelielās koncentrācijā, praktiski visur ir klāt  $\text{O}_2$ , kura maksimālā koncentrācija sasniedz 2,5 mg/l. Sulfīdi konstatēti tikai ļoti lokalizētos iecirkņos Slokas un Tīreļu dienvidaustrumu lokālo pozitīvo struktūru robežās, kur to saturs nepārsniedz 1,5 mg/l [119,126].



24. att. Jonu sastāvs Salaspils ūdens horizonta ūdeņos

$C_{\text{org.kop.}}$  saturs horizonta ūdeņos mainās no 4,6 līdz 15,1 mg/l. Grupu sastāvā dominē izteikti dominē MMS 92 – 100% (4,6 – 15,0 mg/l). To sastāvā bieži konstatēta GS klātbūtne, kuru koncentrācija sasniedz 9,3 mg/l. FS+HS - līdz 8% no  $C_{\text{org/kop}}$  konstatētas tikai tajās vietās, kur horizonta ūdeņi barojas ar kvartāra ūdens kompleksa ūdeņiem [119].

### 3.5.5. Kopsavilkums par pazemes ūdeņu hidroģeokīmiskajiem apstākļiem

„Ķemeru – Jaunķemeru” sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu tradnes teritorijā konstatēti dažādi hidroģeokīmiskie apstākļi, kas atšķirīgi ne tikai dažādiem ūdens horizontiem plānā un griezumā.

Tāpēc 3.17. tabulā sniegts kopsavilkums par hidroģeokīmiskajiem apstākļiem atradnes ūdens horizontos.

**Tabula 3.17: Ūdens horizontu hidroķīmiskais raksturojums - kopsavilkums**

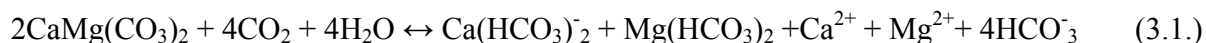
Ūdens horizonts un ūdens tips	pH	Eh, mV	O <sub>2</sub> , mg/l	H <sub>2</sub> S+HS <sup>-</sup> , mg/l	Miner., g/l	C <sub>org.kop.</sub> , mg/l	GS, mg/l
Purva nogulumu ūdens horizonts							
- augšējā daļa (0,0-1,5 m)	4,0-5,4	336÷516	2,94÷7,00	0,00	0,05÷0,2	28,7÷35,9	0,00
- pārējā daļa (dziļāk par 1,5 m)	~4	326÷361	0,00	0,00	0,1÷0,4	61,2÷89,9	0,00
Litorīnas jūras nogulumu ūdens hor.	5,4-7,4	186÷250	3,0-4,2	0,00	0,1-0,8	26,4-50,4	0,00
Glaciolimnisko nogulumu ūdens horizonts							
- 1.tips: tipiska sastāva ar citiem neatšķaidīti ūdeņi	6,7-7,3	36÷117	0,0-1,4	0,0	0,3-0,6	11,5-25,5	0,0
- 2.tips: ūdeņi, kas atšķaidīti tikai ar purva nogulumu ūdeņiem	5,3-6,1	136÷276	0,0-0,5	0,0	0,1-0,5	49,2-52,9	3,4-4,1
- 3.tips: ūdeņi, kas atšķaidīti ar atmosfēras nokrišņiem, virszemes ūdeņiem un purva nogulumu ūdeņiem	6,4=7,5	76÷266	0,2-9,3	0,0	0,1-0,4	17,2-48,8	0
- 4.tips: ūdeņi Salaspils ūdens horizonta atslodzes zonās	6,9-7,2	Minim. -149	0,0	Maksim.- 42,7	Maksim.- 2,5	Nav noteikts	
Salaspils ūdens horizonts							
- 1.tips: sākotnējie ūdeņi	7,1-7,4	14÷99	0,0-1,97	0,0	1,4	7,7-16,1	1,9-5,1
- 2.tips: sākotnējie ūdeņi, kas vidēji un stipri atšķaidīti ar kvartāra nogulumu ūdeņiem	6,6-7,6	100÷171	0,48-3,80	0,0-1,1	0,7-2,7	6,9-37,0	0,0-10,2
- 3.tips: sākotnējie ūdeņi, kas vāji atšķaidīti ar sulfīdus saturošiem ūdeņiem	6,9-7,2	69÷-135	0,0-0,5	0,0-20,8	2,1-2,6	8,9-20,8	1,4-1,7
- 4.tips: sulfīdus saturošie ūdeņi, kas vāji atšķaidīti ar sākotnējiem ūdeņiem	6,9-7,2	-83÷-143	0,00	21,9-39,1	2,4-2,6	15,8-28,7	0,0-1,7
- 5.tips: īstenie sulfīdus saturošie ūdeņi	6,8-7,2	-130÷-194	0,00	43,4-65,0	2,4-2,9	15,4-33,5	0,0-3,1
- 6.tips: sulfīdus saturošie ūdeņi, kas vāji atšķaidīti ar kvartāra ūdens kompleksa ūdeņiem	6,9-7,4	-96÷-155	0,00	22,4-43,7	1,6-2,6	13,8-38,7	0,00
- 7.tips: sulfīdus saturošie ūdeņi, kas stipri atšķaidīti ar kvartāra ūdens kompleksa ūdeņiem	6,1-7,4	-92÷157	0,00-2,96	0,0-19,7	0,4-2,1	Nav noteikts	
Plaviņu ūdens horizonts	6,7-7,7	-84÷195	0,45-2,5	0,0-1,5	0,2-1,2	4,6	15,1

### 3.5.6. Ūdens piesātinājums ar kalcītu, ģipsi un dolomītu

Atradnes pazemes ūdeņu piesātinājuma pakāpes ar kalcītu, ģipsi un dolomītu raksturota 3.19. tabulā – kā Kvartāra ūdens kompleksam, tā arī Salaspils ūdens horizontam. Aprēķiniem izmantota metodika, kas sniegta darbā [77].

Kā izriet no 3.19. tabulas, kvartāra ūdens kompleksa ūdeņi ir stipri agresīvi pret visiem trīs komponentiem, t.i., pret CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> un CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ja šie ūdeņi iekļūst Salaspils ūdens

horizontā, notiek intensīva kā dolomītu, tā arī ģipša izskalošana. Ņemot vērā to, ka gruntsūdeņi satur ievērojamas CO<sub>2</sub> koncentrācijas, to izskalošanās spēja ievērojami palielinās [77]:



### 3.19. tabula : Ūdens piesātinājums ar kalcītu, ģipsi un dolomītu

Urbuma numurs vai avots	Paraugošanas horizonta ģeoloģiskais indekss	Attiecīgā ūdens piesātinājuma pakāpe		
		$a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$ CaCO <sub>3</sub>	$a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}$ CaO <sub>4</sub>	$a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$ CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
III – 4	QmIV <sup>ht</sup>	0,05	0,005	1,1 x 10 <sup>-4</sup>
V-4	QlgIIIbl <sup>b</sup>	0,06	0,06	7,2 x 10 <sup>-5</sup>
Avots: Lūžņu grāvis Nr.2	D <sub>3</sub> slp	4,9	0,8	0,1
Avots: Lūžņu grāvis Nr.3	D <sub>3</sub> slp	4,1	0,7	0,08
Avots: Lūžņu grāvis Nr.5	D <sub>3</sub> slp	4,6	0,7	0,09
Avots: Ķirzaciņa	D <sub>3</sub> slp	2,2	0,8	0,01
XVIII – 3/2	D <sub>3</sub> slp	3,6	0,7	0,06
XVIII – 3	D <sub>3</sub> slp	2,9	0,7	0,03
751-3	D <sub>3</sub> slp	3,1	0,8	0,06
III – 2	D <sub>3</sub> pl	1,5	0,1	0,06
V – 2	D <sub>3</sub> pl	1,4	0,2	0,05
III – 1c	D <sub>3</sub> am	1,6	0,09	0,09
V – 1c	D <sub>3</sub> am	1,2	0,07	0,08

Šis secinājums apstiprina arī faktu, ka atradnes robežās, kur gruntsūdeņi iekļūst Salaspils ūdens horizontā, ir intensīvi ir attīstījies karsts (Slokas purva daļa, kas pieguļ Slokas ezera austrumu krastam u.c.) [119,123].

Salaspils, Pļaviņu un Amatas ūdens horizontu ūdeņi attiecībā pret kalcītu ir pārsātināti. Ja Pļaviņu un Amatas nogulumu ūdeņiem pārsātinājums līdzīgai CaCO<sub>3</sub> koncentrācijai ir 1,2 – 1,6 reizes, tad Salaspils ūdens horizontā, kur izplatīts sērūdeņradis, tas sasniedz 4,6 reizes. Tik liels pārsātinājums attiecībā pret CaCO<sub>3</sub> ir radies sulfātus reducējošo baktēriju darbības rezultātā, t.i. karbonātu līdzsvars tiek nobīdīts uz kalcīta satura pieauguma pusi. Secinājumu par atradņu pazemes ūdeņu pārsātinājumu attiecībā pret CaCO<sub>3</sub> (izņemot gruntsūdeņus) apstiprina plānslīpējumu analīžu rezultāti, t.i. ļoti bieži tajos atrodamas dedolomitizācijas pēdas [119].

Attiecībā pret ģipsi visi atradnes ūdeņi vairāk vai mazāk ir nepiesātināti (skat. 3.19. tab.). Maksimālais piesātinājums ir konstatēts Salaspils ūdens horizonta ūdeņos – 0,6 – 0,8, bet minimālais kvartāra nogulumu ūdeņos – 0,065 – 0,06. Par to, ka ūdeņi nav piesātināti ar ģipsi, liecina fakts, ka Salaspils svītas iežu paraugu plānslīpējumos (gan dolomītam, gan ģipsim) praktiski nav noteiktas otrreizējā (attiecībā pret svītas griezumā esošo ģipsi) ģipša izveidošanās zīmes [119].

### **3.5.7. Dzelzs izplatība un migrācijas formas atradnes ūdeņos**

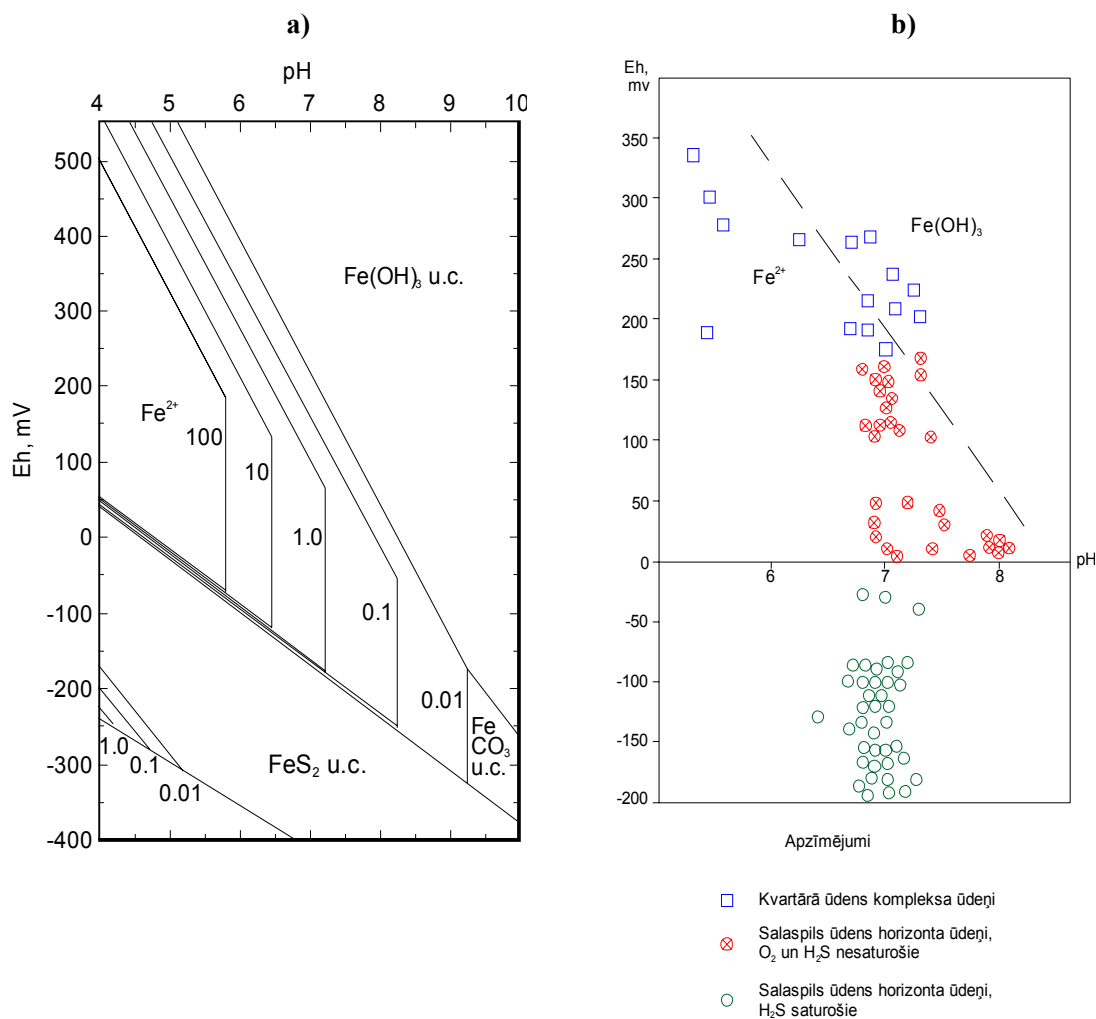
Augstais dzelzs izplatības klarks (4,65 g/t) [85] nosaka, ka sistēmā “iezi-ūdens” eksistē dzelzs koncentrāciju gradients, un, attiecīgi, jebkuri ūdeņi saturošie ieži var būt avots, kas nodrošina dzelzs klātbūtni pazemes ūdeņos. Tomēr dzelzs pāreja no ieža uz ūdeni iespējama tikai pie konkrētiem oksidēšanās – reducēšanās apstākļiem, ko raksturo Eh un pH. Dzelzs kā ķīmiskā elementa, tā arī savienojumu veidā ir izplatīts arī Ķemeru – Jaunķemeru sulfīdu ūdeņu atradnē, un tas ietekmē sulfīdu veidošanās un degradācijas procesu. Līdz ar to dzelzs hidroģeoķīmijas pārzināšanai ir būtiska nozīme izpratnes izveidei par sulfīdu ģenēzi un izplatību, un tāpēc pētījumā šis jautājums ir atsevišķi apskatīts.

Darbā [27] sniegta dažādu dzelzs formu un savienojumu izplatības diagramma (skat. 25. att. – a daļu), kas raksturīga pazemes ūdeņiem, kur Eh svārstās no –400 mV līdz +500 mV, bet pH no 4 līdz 10. Tomēr nav tiešas saistības starp dzelzs saturu iežos un tajos esošajos pazemes ūdeņos [26,84]. Dzelzs pāreja no ieža uz ūdeni iespējama tikai pie konkrētiem oksidēšanās – reducēšanās apstākļiem, ko kopumā raksturo Eh un pH. Tāpēc dzelzs izplatība pazemes ūdeņos ir ļoti atšķirīga raugoties kā no kvantitatīvā, tā arī kvalitatīvā aspektiem [7,15,82 u.c.].

Ņemot vērā, ka pazemes ūdeņos esošais dzelzs var būt divvērtīgs un trīsvērtīgs, tā īpašības nosaka virkne faktoru. Būtiskākie pieci no tiem ir sekojoši [26,23,82,84 u.c.]:

- a. slikta  $\text{Fe(OH)}_3$  un laba  $\text{Fe(OH)}_3$  šķīdība ūdenī; to šķīdības reizinājumi ir  $3,8 \cdot 10^{-38}$  un  $1 \cdot 10^{-15}$ ,
- b.  $\text{Fe}^{2+}$  oksidēšanās  $\text{O}_2$  klātbūtnē ar sekojošu hidrolīzi, veidojot  $\text{Fe(OH)}_3$ ,
- c. vāji šķīstošu savienojumu veidošanās sulfīdus saturošos ūdeņos –  $\text{FeS}$  un  $\text{FeS}_2$ , kuru šķīdības reizinājumi ir  $n \cdot 10^{-20}$  un  $n \cdot 10^{-30}$ ,
- d. vāji šķīstošu savienojumu veidošanās ar pazemes ūdeņos esošajiem anjoniem,
- e. komplekso savienojumu veidošana ar joniem un organiskajām vielām, it īpaši humīnskābēm un fulvoskābēm.

Visiem minētajiem faktoriem ir sava loma arī Ķemeru – Jaunķemeru sulfīdu ūdeņu atradnes veidošanās un eksistences procesā. Tās nelielajā teritorijā (246 km<sup>2</sup>) sastopami ļoti dažādi pazemes ūdeņi – sākot ar skābekli un beidzot ar sulfīdus saturošiem, turklāt ar ļoti atšķirīgu ūdenī izšķīdušo vielu daudzumu un sastāvu. Tāpēc turpmāk izskatīti tikai tie ūdeņi veidi, kas raksturīgi Ķemeru – Jaunķemeru sulfīdu ūdeņu atradnei (skat. 25. att. – b daļu), un klasificēti sekojoši, ņemot vērā pH, Eh, O<sub>2</sub>, sulfīdu (H<sub>2</sub>S+HS<sup>-</sup>) un organisko vielu saturu [47]:



**25. att. Izšķīdušais dzelzs atkarībā no pH un Eh: a) teorētiskais grafiks [27]; b - Ķemeru – Jaunķemeru sulfīdu atradnes ūdeņu grafiks**

- I tips: skābekli saturoši (līdz 4,2 mg/l) un sulfīdus nesaturoši ūdeņi, ar relatīvi nelielu organisko vielu piejaukumu ( $C_{org/kop.} < 20$  mg/l), kuru pH svārstās starp 6,5 un 7,5, bet Eh no +245 līdz +390 mV. Šie ūdeņi konstatēti, galvenokārt, Kwartāra nogulumu ūdens kompleksā,



bet lokālos iecirkņos, kur nav izplatīti morēnas nogulumi, arī Salaspils ūdens horizontā, kas šādās vietās atrodas tiešā hidrauliskā saistībā ar kvartāra ūdens kompleksu,

- II tips: skābekli un sulfīdus nesaturoši ūdeņi, relatīvi nabadzīgi ar organiskām vielām ( $C_{\text{org/kop.}} < 15 \text{ mg/l}$ ; nav konstatētas fulvoskābes un humīnskābes). Ūdeņi izplatīti Salaspils ūdens horizontā. To pH un Eh mainās robežās starp 6,8-7,4 un 10-160 mV. Minimālie Eh lielumi novēroti pie maksimālām pH vērtībām (10 mV pie 7,4), maksimālie – pie zemākajām pH vērtībām (160 mV pie 6,8),
- III tips: sulfīdus un skābekli nesaturoši ūdeņi, bagāti ar organiskajām vielām ( $C_{\text{org/kop.}}$  – līdz 90 mg/l), kuru pH ir mazāks par 6,5, bet Eh svārstās robežās starp +60 līdz 189 mV. Šie ūdeņi sastopami tikai Kvartāra ūdens kompleksā, galvenokārt, purva nogulumu ūdens horizontā,
- IV tips: sērūdeņradi saturoši un skābekli nesaturoši, ar organiskajām vielām relatīvi nabadzīgi ūdeņi ( $C_{\text{org/kop.}} < 15 \text{ mg/l}$ ), kur  $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$  saturs sasniedz 74 mg/l. Ūdeņu pH un Eh mainās robežās starp 6,8-7,3 un no -10 līdz -190 mV. Šādi ūdeņi sastopami tikai Salaspils ūdens horizontā.

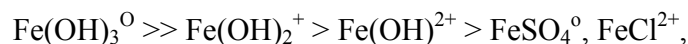
### ***Dzelzs izplatība skābekli saturošajos ūdeņos***

Skābekli saturošos ūdeņos, kur organisko vielu daudzums ir neliels un pH ir 6,5-7,5 (I un II tipi), norisinās dzelzs oksidēšanās un hidrolīze, ko raksturo sekojoši vienādojumi [85]:



Visstabilākais no reakcijā sniegtajiem savienojumiem, ja pH ir tuvu neitrālam, ir  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ . Ja tiek sasniegts šķīdības reizinājums, kas trīsvērtīgam dzelzs hidroksīdam ir  $3,8 \cdot 10^{-38}$ , veidojas koloīdi, kas izplatīti kā virszemes ūdeņos, tā arī pazemes ūdeņos.

Jau 1967. gadā G.Solomins veica  $\text{Fe}^{2+}$  migrācijas formu noteikšanu skābekli saturošos pazemes ūdeņos [107] un konstatēja, ka tās sagrupējamas sekojošā secībā:



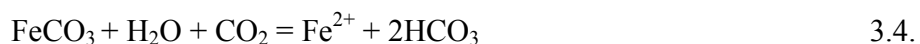
turklāt absolūti izteikti dominē  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$  (vairāk kā 99% no noteiktajām formām), mazos daudzumos sastopami  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ > \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  (% desmitdaļas), bet  $\text{FeSO}_4^0$  un  $\text{FeCl}^{2+}$  daudzumam praktiski ir tikai teorētisks raksturs (to saturs nepārsniedz % simtdaļas). Līdzīgi secinājumi sniegti arī citu autoru darbos, piemēram, darbā [27] norādīts, ka  $\text{O}_2$  klātbūtnē  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$  veido 99,0-99,9% no kopējo formu daudzuma.

Ņemot vērā nelielo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  šķīdību, tas sākotnēji pāriet koloidālā formā, bet pēc tam veido brūnganas nogulsnes. Reakcijas  $\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$  konstante ir  $\sim 3,4 \cdot 10^6$ . Tā, ņemot vērā arī citu noteikto migrācijas formu stabilitātes konstantes, ļauj noteikt maksimālo  $\text{Fe}^{3+}$  brīvo formu koncentrāciju, kas ir līdzsvarā ar  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  izgulsnēšanos, un ūdens šķīdumā var būt ne vairāk kā 17 mg/l  $\text{Fe}^{3+}$  [107]. Šeit izriet svarīgs secinājums –  $\text{O}_2$  saturošos ūdeņos norisinās  $\text{Fe}^{2+}$  un pēc tam  $\text{Fe}^{3+}$  hidrolīze, kas nosaka to, ka Ķemeru-Jaunķemeru atradnes ūdeņos, kas satur skābekli, dzelzij būtu jābūt pilnībā izsēdinātai.

Tas arī tika konstatēts pētījumu gaitā nosakot, ka dzelzs kopējais saturs I tipa ūdeņos mainās 0,00 līdz 0,54 mg/l [47]. Svarīgi atzīmēt, ka šim secinājumam nav lokāls raksturs. Darbā [15], kur izskatīts dzelzs saturs Lietuvas pazemes ūdeņos, secinājumi ir ļoti līdzīgi. Konstatēts, ja vidējais  $\text{O}_2$  saturs gruntsūdeņos ir 2,8 mg/l, tad kopējais dzelzs maksimālais saturs ir 0,38 mg/l.

#### ***Dzelzs migrācija ūdeņos $\text{O}_2$ un $\text{H}_2\text{S}$ nesaturošo ūdeņos nabadzīgos ar organiskajām vielām***

$\text{O}_2$  un sulfīdus nesaturošie ūdeņi (II tips) veidojas slēgtās sistēmās, kur augstas dzelzs koncentrācijas iespējamas tikai tad, ja ūdeņu Eh ir mazāks kā reakcijas [26] oksidēšanās – reducēšanās potenciāls. Šie ūdeņi atrodas  $\text{Fe}^{2+}$  izplatības zonā (skat. 25. att. b daļu), kur dzelzs daudzums ir atkarīgs no tā savienojuma, kam ir vismazākā šķīdība. Ūdeņos, kuru pH ir tuvu neitrālajam, tie ir karbonāti. Šajā gadījumā iežu šķīšanas procesu raksturo vienādojums [82]:



Analizējot reakciju, jāsecina, ka karbonātu līdzsvaram, procesa norises gadījumā, jānovirzās  $\text{HCO}_3^-$  virzienā. Tāpēc dzelzs saturu ūdenī noteiks ne vāji šķīstošais  $\text{FeCO}_3$  (šķīdības reizinājums  $2,3 \cdot 10^{-11}$ ), bet gan relatīvi labi šķīstošais  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  [49]. Obligāts priekšnoteikums tam, lai dzelzs koncentrācija palielinātos, ir  $\text{CO}_2$  klātbūtne, kas šādos apstākļos veidojas organisko vielu oksidēšanās, bioķīmisko un citu procesu rezultātā.

3.20.tabulā sniegti dati par dzelzs migrācijas formām ūdeņos, kas nesatur  $\text{O}_2$  un  $\text{H}_2\text{S}$  – kā kvartāra nogulumu ūdens kompleksā, tā arī Salaspils ūdens horizontā. To pH un Eh mainās robežās starp 6,7-7,4 un no +50 līdz 200 mV. Konstatēts, ka kvartāra ūdens kompleksā vairāk kā 83% no kopējā dzelzs satura migrē  $\text{Fe}^{2+}$  veidā, bet pakārtota nozīme ir migrācijai  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeHCO}_3$  un  $\text{FeCO}_3$  veidā. Līdzīga ir situācija arī Salaspils ūdens horizontā, kur vairāk kā 63% no kopējā dzelzs satura migrē  $\text{Fe}^{2+}$  veidā, bet pakārtota nozīme ir migrācijai  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeHCO}_3$  un  $\text{FeCO}_3$  veidā. Tomēr pieaug ne tikai kopējā daļa, kas migrē kompleksu veidā (līdz 37% no

3.20.tabula: Pārskats par dzelzs migrācijas formām atradnes ūdeņos [47]

Parametrs	Mērvienība	Urbums vai avots, ūdens komplekss vai horizonts													
		V-4	III-4	V-3e	V-3c	LG-5	LG-2	LG-3	751	P	XVII I-3/2	XVII I-3/z	XVII I-3/d	709	950
		lg Q <sub>3</sub> bl	lg Q <sub>3</sub> bl	D <sub>3</sub> slp(1)	D <sub>3</sub> slp(1)	D <sub>3</sub> slp(1)	D <sub>3</sub> slp(1)	D <sub>3</sub> slp(1)	D <sub>3</sub> slp(1)	D <sub>3</sub> slp(1)	D <sub>3</sub> slp(1)	D <sub>3</sub> slp(1)	D <sub>3</sub> slp(1)	D <sub>3</sub> slp(1)	D <sub>3</sub> slp(2)
Fe <sup>2+</sup> , noteiktā	Mg/l	36,0	8,4	0,4	1,2	0,3	0,6	0,9	0,4	0,2	0,54	0,2	0,4	1,5	1,1
ΣFe <sup>2+</sup>	g-joni/l	5,157 *10 <sup>-4</sup>	8,594 *10 <sup>-5</sup>	7,162 *10 <sup>-6</sup>	2,149 *10 <sup>-5</sup>	5,372 *10 <sup>-6</sup>	1,074 *10 <sup>-5</sup>	1,611 *10 <sup>-5</sup>	7,162 *10 <sup>-6</sup>	3,581 *10 <sup>-6</sup>	9,669 *10 <sup>-6</sup>	5,370 *10 <sup>-6</sup>	7,162 *10 <sup>-6</sup>	2,686 *10 <sup>-5</sup>	1,970 *10 <sup>-5</sup>
Fe <sup>2+</sup> aktivitāte	g-joni/l	4,301 *10 <sup>-4</sup>	7,303 *10 <sup>-5</sup>	2,081 *10 <sup>-8</sup>	7,260 *10 <sup>-8</sup>	1,868 *10 <sup>-8</sup>	3,819 *10 <sup>-8</sup>	5,218 *10 <sup>-8</sup>	2,106 *10 <sup>-8</sup>	2,785 *10 <sup>-8</sup>	2,667 *10 <sup>-8</sup>	3,171 *10 <sup>-8</sup>	1,724 *10 <sup>-8</sup>	1,701 *10 <sup>-5</sup>	1,261 *10 <sup>-5</sup>
Migrācijas formas															
Fe <sup>2+</sup>	% no Fe <sup>2+</sup>	83,4	84,97	0,3	0,34	0,35	0,36	0,32	0,29	0,78	0,27	0,55	0,37	63,34	64,02
Fe(OH) <sup>+</sup>	% no Fe <sup>2+</sup>	0,14	0,16	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,15	0,25
FeSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	% no Fe <sup>2+</sup>	11,4	3,35	0,07	0,09	0,09	0,10	0,08	0,09	0,20	0,07	0,15	0,10	10,13	10,29
Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	% no Fe <sup>2+</sup>	0,29	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,01	0,02	<0,01	0,01	<0,01	0,45	0,42
FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	% no Fe <sup>2+</sup>	3,72	8,89	0,09	0,12	0,12	0,11	0,11	0,08	0,15	0,10	0,12	0,11	17,89	14,78
Fe(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	% no Fe <sup>2+</sup>	0,02	0,11	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,69	0,46
FeCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	% no Fe <sup>2+</sup>	0,99	2,45	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03	0,04	0,03	0,06	0,03	7,19	9,52
Fe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	% no Fe <sup>2+</sup>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,11	0,18
FeHS <sup>-</sup>	% no Fe <sup>2+</sup>	-	-	56,10	57,81	58,29	58,70	57,15	56,42	71,06	54,41	66,40	59,57	-	-
Fe(HS) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	% no Fe <sup>2+</sup>	-	-	43,38	41,58	41,08	40,67	42,28	44,08	27,74	45,10	32,69	39,81	-	-
Aprēķini															
Fe <sup>2+</sup> , max	Mg/l	13,1	5,3	357,9	283,6	272,8	248,8	319,5	442,8	285,4	431,9	228,6	397,9	1,80	1,36
Fe <sup>2+</sup> =not/max	-	2,75	1,58	1*10 <sup>-3</sup>	4*10 <sup>-3</sup>	1*10 <sup>-3</sup>	2*10 <sup>-3</sup>	3*10 <sup>-3</sup>	9*10 <sup>-4</sup>	7*10 <sup>-4</sup>	1*10 <sup>-3</sup>	4*10 <sup>-4</sup>	9*10 <sup>-4</sup>	0,83	0,81

Apzīmējumi: 1) avoti: LG- Lūžņu grāvis; P – Parka; ūdens horizonti: lgQ<sub>3</sub>bl – Baltijas Ledus ezera glaciolimnisko nogulumu ūdens horizonts; D<sub>3</sub>slp(1) un D<sub>3</sub>slp(2) – Salaspils ūdens horizonts, sulfīdus saturošie (1) un nesaturošie (2) ūdeņi; Fe<sup>2+</sup>, max – maksimālā iespējamā Fe<sup>2+</sup> koncentrācija, pieņemot, ka Fe<sup>2+</sup> ir jābūt līdzsvarā ar FeCO<sub>3</sub>; Fe<sup>2+</sup>=not/max - noteiktās un teorētiski iespējamās maksimālās Fe<sup>2+</sup> koncentrāciju attiecība

kopējā Fe daudzuma), t.sk. it īpaši  $\text{FeCO}_3$  un  $\text{FeHCO}_3$ . Tas ir viegli izskaidrojams – ūdens mineralizācija kvartāra ūdens kompleksā un Salaspils horizontā ir attiecīgi 0,3-0,6 g/l un 2,2-2,6 g/l. Dzelzs kopējais saturs šajos ūdeņos ir atšķirīgs – Kvartāra ūdens horizontā tas mainās no 8,4 mg/l līdz 36,0 mg/l, bet Salaspils ūdens horizontā no 1,58 mg/l līdz 5,2 mg/l [47].

### ***Dzelzs izplatība $\text{O}_2$ un sulfīdus nesaturošo ūdeņos bagātos ar organiskajām vielām***

Atšķirīga ir situācija, ja ūdenī ir organiskās vielas, it īpaši humīnskābes un fulvoskābes. Ar tām dzelzs veido stabilus kompleksus, un tāpēc tā migrācija norisinās arī skābekli saturošos ūdeņos. To nosaka šo kompleksu savienojumu stabilitāte.

Darbos [82,84] minēts, ka Fe veido kompleksus arī ar mazmolekulārajām karbonskābēm ( $\text{C}_{1-10}$  - etiķskābe, skābeņskābe, citronskābe, vīnskābe u.c.). Tomēr mūsu veiktajos pētījumos šis aspekts netika analizēts, jo galvenā vērība tika veltīta purva nogulumu ūdens horizontam, kā tiem gadījumiem, kad minētie ūdeņi būtiski ietekmē organisko vielu saturu citu horizontu ūdeņos. Svarīgi atzīmēt, ka purva nogulumu ūdens horizonta ūdeņi nesatur minētās karbonskābes [95].

Pētīto purvu ūdeņu pH bija robežās no 5 līdz 6,5, bet Eh svārstījās robežās no +75 līdz +205 mV.

Kompleksu veidošanās ar fulvoskābēm, humīnskābēm u.c. organiskajiem savienojumiem stipri palēnina  $\text{Fe}^{2+}$  oksidēšanos, bet atsevišķos gadījumos – pat pilnībā novērš oksidēšanās procesu un pat vairāk – organisko vielu klātbūtnē notiek  $\text{Fe}^{3+}$  reducēšanās līdz  $\text{Fe}^{2+}$ . Turklāt izveidojušies kompleksie  $\text{Fe}^{2+}$  savienojumi konkrētajā vidē nav pakļauti hidrolīzei [82,84,85].  $\text{Fe}^{3+}$  hidrolīzes kinētika ir atkarīga no fulvoskābju un  $\text{Fe}^{3+}$  attiecības šķīdumā un pH. Hidrolīzes process palēninās palielinoties fulvoskābju saturam ūdenī, un tādējādi ūdenī pieaug  $\text{Fe}^{3+}$  koncentrācijas. Tāpēc maksimālās  $\text{Fe}^{3+}$  koncentrācijas (līdz 47,5 mg/l) atradnes teritorijā ir konstatētas purvu nogulumu ūdeņos, kas ir ļoti bagāti ar fulvoskābēm un humīnskābēm (III tipa ūdeņi) [47].

Pieaugot ūdeņu sārmainībai, ievērojami aktīvāki kļūst  $\text{OH}^-$  joni, bet svarīgi atzīmēt, ka pat pie  $\text{pH} \approx 7$  un fulvoskābju un  $\text{Fe}^{3+}$  attiecības  $\cong 10$ , II tipa ūdenī saglabājas ievērojamas  $\text{Fe}^{3+}$  koncentrācijas (līdz  $10 \div 20$  mg/l). Jāsecina, ka dzelzs kompleksu veidošanās ar humīnskābēm un fulvoskābēm nosaka to, ka faktiskās elementa koncentrācijas, salīdzinot ar teorētiski iespējamajām aprēķinātajām, ir būtiski lielākas.

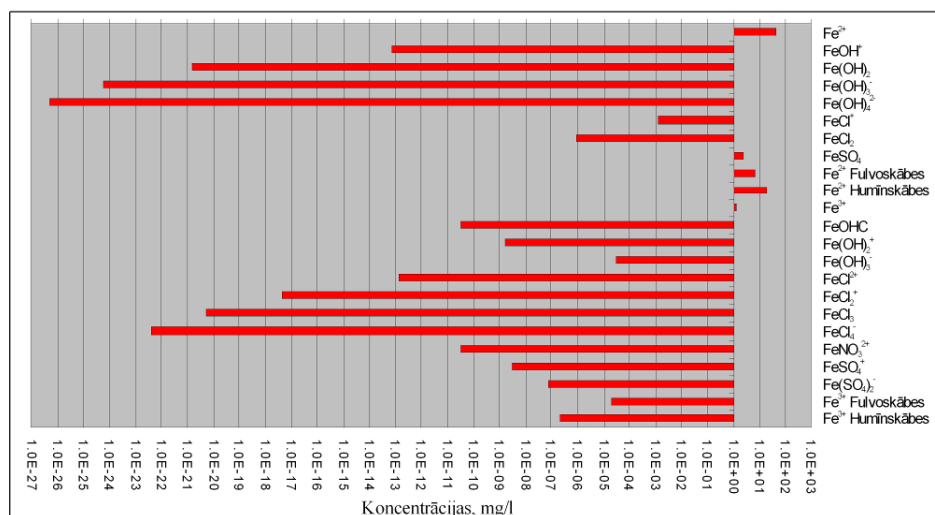
Kompleksu veidošanās procesam starp Fe un organiskajām vielām ir būtiska hidroģeokīmiskā nozīme, jo:

- kompleksie  $\text{Fe}^{3+}$  savienojumi ar fulvoskābi un humīnskābi ir vāji pakļauti hidrolīzei,
- fulvoskābju un humīnskābju standarta elektroķīmiskais potenciāls ir mazāks kā sistēmai  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , kas nosaka to, ka šo organisko vielu klātbūtnē norisinās  $\text{Fe}^{3+}$  redukcija,
- mainoties vides apstākļiem, fulvoskābes un humīnskābes kavē  $\text{Fe}^{2+}$  oksidāciju [84].

26. att. sniegts apskats par dzelzs migrācijas formām kvartāra ūdens kompleksā, kas raksturojas ar relatīvi nelielu humīnskābju un fulvoskābju saturu, un kur nav konstatēta  $\text{O}_2$  un sulfīdu klātbūtne. Tas ir Baltijas Ledus ezera glaciolimnisko nogulumu ūdens horizonts, un konkrētā vieta atrodas L. Tīreļa purva austrumu daļā, kur norisinās horizonta barošanās ar purva nogulumu ūdeņiem.

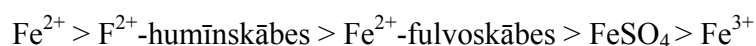
Modelēšanai izmantotie parametri

Parametrs	Lielums
Eh	188 mV
pH	6.3
Ca	80.0 mg/l
Mg	22.0 mg/l
$\text{Fe}^{2+}$	52.7 mg/l
$\text{Fe}^{3+}$	1.3 mg/l
OH	0.0003394 mg/l
Cl	7.7 mg/l
$\text{NO}_3^-$	2.8 mg/l
$\text{SO}_4^{2-}$	138.2 mg/l
$\text{HCO}_3^-$	56.1 mg/l
Fulvoskābes	5.0 mg/l
Humīnskābes	20.0 mg/l



26. att. Dzelzs migrācijas formas Baltijas Ledus ezera glaciolimnisko nogulumu ūdens horizontā

Kā izriet no modelēšanas rezultātiem, tad konkrētajos apstākļos  $\text{Fe}^{2+}$  migrē kā brīvā veidā, tā arī kompleksu savienojumu formā. Turklāt pēdējo summa ir lielāka kā migrācija  $\text{Fe}^{2+}$  veidā. Savukārt  $\text{Fe}^{3+}$  migrē galvenokārt brīvā formā. Galveno migrācijas formu rinda ir sekojoša:



Nemot vērā, ka  $\text{Fe}^{2+}$  ir viens no oksidēšanās – reducēšanās potenciālu veidojošiem komponentiem Kvartāra nogulumu ūdens kompleksā, jākonstatē, ka:

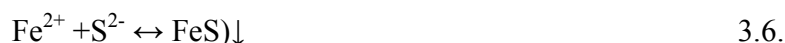
- $\text{Fe}^{2+}$  veido kompleksus ne tikai ar fulvoskābēm un humīnskābēm, bet arī ar sulfātiem,
- anomāli augstais  $\text{Fe}^{2+}$  saturs purva ūdeņos veidojas tāpēc, ka pazeminoties pH krasi pieaug dzelzs migrētspēja, un vienlaicīgi norisinās strauja dzelzs kompleksu veidošanās ar fulvoskābēm un humīnskābēm.

### ***Dzelzs izplatība sulfīdus saturošos ūdeņos***

Arī sulfīdus saturošajos ūdeņos (IV tips), kā to rāda veikto pētījumu rezultāti, konstatēta dzelzs migrācija. Tā norisinās tāpēc, ka veidojas  $\text{Fe}^{2+}$  kompleksi ar, galvenokārt,  $\text{HS}^-$  jonu [85]:



Pieaugot pH, kad ūdens kļūst sārmais, ūdens šķīdumā parādās  $\text{S}^{2-}$ . Šajā gadījumā vienlaikus ar (3.5.) reakciju norisinās arī šāds process:



Tomēr Ķemeru-Jaunķemeru atradnes gadījumā procesam (3.6.) ir tikai teorētisks raksturs, jo ūdens pH ļoti reti pārsniedz 7,2-7,4.

Kopumā ņemot dzelzs koncentrācijas sulfīdus saturošajos ūdeņos ir nelielas un ļoti reti pārsniedz 1 mg/l. Vienlaikus atradnē novērota pirīta un hidrotroilīta veidošanās. Tas norisinās vietās, kur Salaspils ūdens horizontā ielūst ar skābekli bagātinātie kvartāra nogulumu ūdeņi.  $\text{H}_2\text{S}^0$  un  $\text{HS}^-$  oksidēšanās izraisa  $\text{HS}^-$  koncentrāciju samazināšanos un attiecīgi norisinās  $\text{Fe}(\text{HS})_n^{2-n}$  kompleksu sadalīšanās. Ūdens pH šajā procesā palielinās, jo tiek izmantots  $\text{H}^+$  jons. Šo procesu raksturo sekojošas reakcijas:



Pateicoties pH novirzei uz sārmaino pusi, ūdenī pieaug  $\text{S}^{2-}$  koncentrācija, kas kopā ar (3.7.) un (3.8.) procesiem nosaka hidrotroilīta un pirīta izgulsnēšanos sekojošu reakciju rezultātā:



Tālākā sulfīdu oksidēšanās norisinās izdalot  $\text{H}^+$  jonu, kas nosaka vides sārmainības samazināšanos. Šos procesus raksturo sekojošas reakcijas:





Salaspils ūdens horizontā, kur tas satur sulfīdus, izteikti dominē divas dzelzs migrācijas formas –  $FeHS^-$  un  $Fe(HS)_2^0$  (skat. 3.20.tabulu), kuru īpatsvars pārsniedz 98,8% no kopējām migrācijas formām. Nelielos daudzumos (% desmitdaļas) dzelzs migrē arī  $Fe^{2+}$ ,  $FeOH^+$ ,  $FeSO_4^0$  un  $FeHCO_3^+$  veidā. Šajos ūdeņos dzelzs koncentrācijas 1,2 mg/l un tās ur tālu no maksimāli iespējamajām (skat. 3.20. tab.).

### ***Secinājumi par dzelzs izplatību un migrācijas formām atradnes ūdeņos***

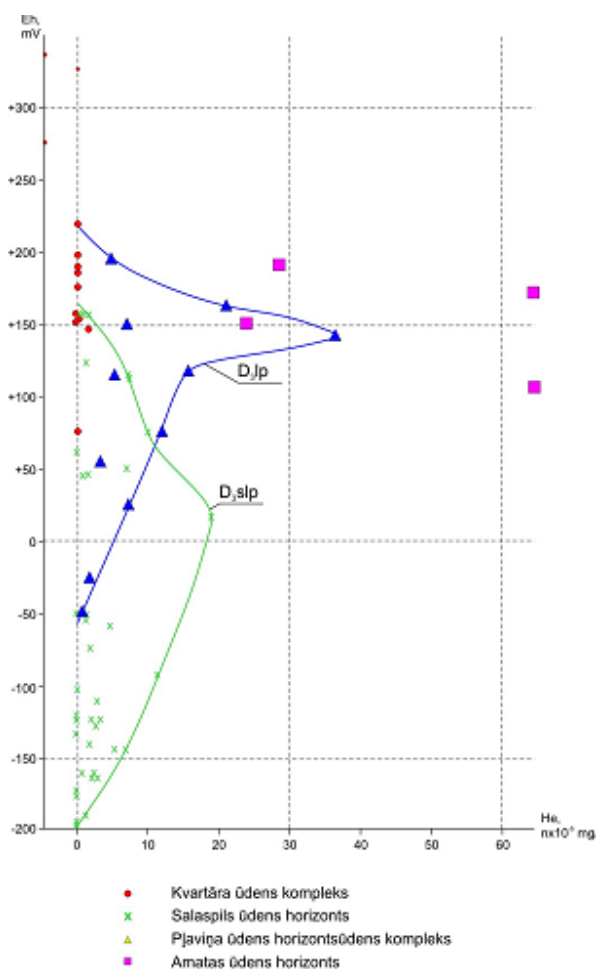
Ķemeru – Jaunķemeru sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnē veiktie pētījumi ļauj izdarīt sekojošus secinājumus:

1. Atradnes pazemes ūdeņos izplatīts galvenokārt divvērtīgais dzelzs, izņemot vietas, kur horizontu ūdeņi satur skābekli. Šeit izteikti dominē trūsvērtīgās dzelzs hidroksīds.
2. Dzelzs koncentrācijas, to migrācijas formas un šķīduma piesātinājums ar dzelzi ir ārkārtīgi atšķirīgi ne tikai dažādos ūdens horizonts, bet arī produktīvā – Salaspils ūdens horizonta, ietvaros. Tas nosaka to, ka sajaucoties dažādu tipu ūdeņiem norisinās atradnes degradācija, kur gan izšķirošo lomu spēlē skābeklis, bet ne mazsvarīgu arī dzelzs, kas, piemēram, nosaka pirīta un hidrotroelīta veidošanās. It īpaši problemātiska ir pēdējā veidošanās, jo izpētes urbumu mūžs, ņemot vērā, ka ūdens līmenis urbumos svārstās par 1,2-1,8 m gadā, ir īss – to ūdens – gaisa kontakta zonā norisinās hidrotroelīta veidošanās, un urbuma stobrs ātru izrūs.
3. Faktiskais  $Fe^{2+}$  saturs Salaspils ūdens horizontā, kas konstatēti sulfīdi, ir būtiski mazāks kā teorētiski iespējama, bet vietās, kur minētais horizonts un kvartāra nogulumu ūdens komplekss satur ievērojamas organisko vielu koncentrācijas – šķīdums ir piesātināts ar dzelzi.
4. Pētījumu gaitā tika pierādīts, ka dzelzs veido kompleksus ar organiskajām vielām, šajā gadījumā – fulvoskābēm un humīnskābēm. Šie kompleksi, pēc būtības, nav pieejami baktērijām, kas izmantoto organiskās vielas. Tāpēc turpmāk būtu nepieciešams veikt detālus pētījumus par to kā un cik lielā mērā veidojas kompleksie savienojumi starp dzelzi un organiskajām vielām, ko izmanto sulfātu redukcijas baktērijas, kuru darbības rezultātā atradnē veidojas sulfīdi.

### 3.5.8. Ūdens absolūtā vecuma pētījumu rezultāti

Ūdens absolūtā vecuma pētījumi tika veikti, lai pārbaudītu atradnes zonēšanas atbilstību faktiskajai situācijai. Tika noteikta He maksimālā koncentrācija (neskaitot fona saturu -  $5 \times 10^{-5}$  mg/l). Hēlija izplatības izpētes dati apstiprina sagatavoto hidroģeokīmisko klasifikāciju (skat. 3.5.2.nodaļu), t.i. to koncentrācija atšķiras ne tikai starp dažādu horizontu ūdeņiem, bet arī viena horizonta ūdeņos.

27. att. sniegta diagramma, kas raksturo He izplatību atradnes ūdeņos. Hēlija koncentrācija horizonta ūdenī svārstās no 0 līdz  $19,2 \times 10^{-5}$  mg/l (urb. 708) [119]. Hēlija satura izmaiņas norāda uz skaidri izteiktu likumsakarību – tā koncentrācijas Salaspils ūdens horizontā ir atkarīgas no sākotnējo ūdeņu atšķaidīšanās ar kvartāra ūdens kompleksa ūdeņiem.



27.att. Atradnes ūdens horizontu He-Eh diagramma



Hēlija satura analīze ļauj, atkarībā no tā koncentrācijas, ļauj sadalīt Salaspils ūdens horizontu ūdeņus trīs grupās [119,126]:

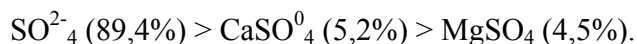
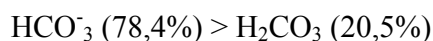
1. Kwartāra nogulumu neatšķaidītie ūdeņi, kam raksturīgs maksimālais hēlija saturs - no  $12,0 \times 10^{-5}$  līdz  $19,2 \times 10^{-5}$  mg/l. Šī ūdeņu grupa pilnībā ietver Salaspils ūdens horizonta I ūdens tipu.
2. Pārejošu tipu ūdeņi, kur hēlija koncentrācija svārstās no  $2,8 \times 10^{-5}$  līdz  $11,5 (12) \times 10^{-5}$  mg/l – tie uzrāda ievērojamu daļu Salaspils horizonta ūdeņu. Šai grupai atbilst Salaspils ūdens horizonta III un IV tipa ūdeņi.
3. Horizonta ūdens stipri atšķaidīts ar kvartāra nogulumu ūdeņiem – hēlija koncentrācija nepārsniedz  $2,0 \times 10^{-5}$  (skat. 3.18. tab.). Šai grupai atbilst Salaspils ūdens horizonta II, VI un VII. tipu ūdeņi.

Pētījumā V tipa ūdeņiem He saturs netika noteikts.

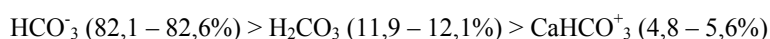
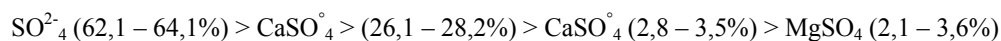
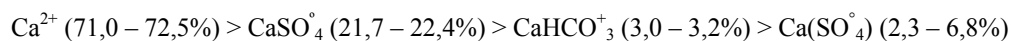
### **3.5.9. Makrokomponentu migrācijas formas pazemes ūdeņos**

Pirms izskatīt ķīmiskā sastāva komponentu migrācijas formas ir svarīgi akcentēt, ka hlorīdi migrē tikai  $\text{Cl}^-$  anjona formā [83 u.c.].

Kwartāra nogulumu ūdens kompleksa ūdeņos ar nelielu sulfātu saturu (<33 mgeq%) novērota vāja katjonu spēja veidot kompleksus –  $\text{Na}^+$  šī spēja praktiski nav konstatēta, bet  $\text{Ca}^{2+}$  un  $\text{Mg}^{2+}$  tā nepārsniedz 6% [126]. Ievērojami vairāk anjoni veido kompleksus –  $\text{HCO}_3^-$  un  $\text{SO}_4^{2-}$ . Tiem migrācijas formas izveidojas šāda:

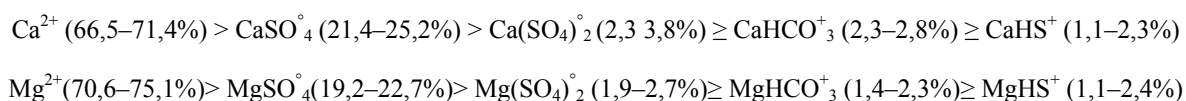


Salaspils ūdens horizonta ūdeņos, kas nesatur sērūdeņradi, strauji pieaug kalcija un magnija sulfātu kompleksu nozīmīgums. Kopumā ūdens makrosastāva komplektu migrācijas formas izveido sekojošas rindas [126]:



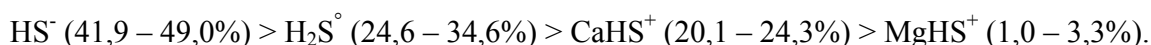
Nātrija kompleksu veidošanas spēja ir maznozīmīga, t.i. nātrijs migrē galvenokārt  $\text{Na}^+$  veidā (98,1 – 98,3%) un  $\text{NaSO}_4^-$  (1,6 – 1,8%).

Salaspils ūdens horizonta ūdeņos, kas satur  $H_2S$ , spēja veidot kompleksus palielinās neievērojami, galvenokārt, tikai  $Ca^{2+}$  un  $Mg^{2+}$  katjoniem, kas saistīts ar  $H_2S$  un  $HS^-$  klātbūtni ūdenī. Izveidojās  $CaHS^+$  un  $MgHS^+$  kompleksi. Sērūdeņraža migrācija notiek  $HS^-$  un  $H_2S^{\circ}$  veidā, kuru koncentrācijas atkarīgas no vides pH, nelielā daudzumā arī  $CaHS^+$  un  $MgHS^+$  veidā. Šiem ūdeņiem katjonu  $Ca^{2+}$  un  $Mg^{2+}$  migrāciju formas izveido sekojošas rindas [126]:



Pārējo jonu migrācijas formas ( $Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ) praktiski neatšķiras no tām, kuras ir raksturīgas Salaspils horizonta  $H_2S$  nesaturošiem ūdeņiem.

Migrācijas formas sērūdeņradim izveido sekojošu rindu [126]:



### 3.6. Hidrogeomikrobioloģiskie apstākļi

Nodaļā izskatīts baktericenožu sastāvs un sulfātredukcijas ātrums, kā arī sniegts pamatojums tam kāpēc pētījumā galvenā vērība pievērsta tieši sulfātu redukcijas ātruma noteikšanai.

#### 3.6.1. Ūdens horizontu bakteriocenožu raksturojums

Mikroorganismu loma ūdens sistēmas vielu cirkulācijā ir ļoti liela, pietiekami norādīt uz bioķīmisko metāna un sērūdeņu veidošanos, kā arī organisko vielu destrukciju pazemes ūdeņos [10,19,40,41,81,86,134]. Dažādu ūdens horizontu bakteriocenozes raksturojas ar mikroorganismu dažādu fizioloģisko grupu klātbūtni, no kurām ģeoķīmiskajā sēra cirkulācijā pamatnozīme ir sulfātredukcijas un tionbaktērijām. Simbiozē vai arī konkurences attiecībās atrodas arī citu baktēriju grupas: saprofīti, kas sadala sarežģītos organiskos savienojumus par vienkāršiem, nitrificējošie, denitrificējošie, slāpekli fiksējošās u.c. [10,12,18,86,109].

Svarīgi atzīmēt, ka mikrobiocenozes sastāvs un konkrēto baktēriju grupu aktivitāte ir atkarīga no oksidēšanās reducēšanās apstākļiem ūdens horizontā. 3.5.2. nodaļā noteiktas trīs oksidēšanās-reducēšanās zonas, kurām turpmāk sniegts konkrētās bakteriocenozes raksturojums.

*Aerobajā zonā* ( $rH_2=16\div 21$ ) bakteriocenozes sastāvā ir tikai divu veidu baktērijas, kas saistītas ar sēra cikla veidošanu – tionbaktērijas un sēra baktērijas. Kvartāra ūdens kompleksā konstatētas arī ūdeņradi ( $H_2$ ) veidojošās baktērijas *Clostridium* (IX-4 urb., 794 urb. u.c.), kuru darbības rezultātā veidojas  $H_2$  [61,81], kā arī celulozi sadalošās baktērijas, kas aktīvi piedalās

kūdras sadalīšanas procesā [75]. Jāatzīmē, ka konstatēta arī sulfātredukcijas baktēriju klātbūtne, bet tās ir neaktīvā formā, jo sulfātu redukcija šajos apstākļos nenorisinās [119].

*Aerobajā – anaerobajā zonā* ( $11,5 \leq rH_2 \leq 16$ ), salīdzinot ar abām pārējām zonām, konstatēta vismazemākā baktēriju aktivitāte. Tomēr šajā zonā Salaspils ūdens horizontā aktīvi darbojas kā sulfātu redukcijas baktērijas, tā arī tionbaktērijas. Šeit novērojams maksimālais sulfātredukcijas ātrums, bet sulfīdu koncentrācijas, kā likums, ir nelielas. Var pieļaut, ka tas tionbaktēriju darbības rezultāts, kas reakciju rezultātā veido  $SO_4^{2-}$  un  $S^0$  [86]. Atšķirīgs ir baktēriju sastāvs purva nogulumu ūdens horizontā, kur konstatētakā celulozi sadalošās un metānu veidojošās baktērijas [119].

*Anaerobajā zonā* ( $rH_2 < 11,5$ ) visaktīvākās ir sulfātu redukcijas baktērijas. Šeit gandrīz vienmēr konstatēta celulozi un sviestskābi sadalošo baktēriju klātbūtne, kā arī citas baktēriju grupas, kas darboja anaerobos apstākļos (skat. 28.att.).

Baktērijas	Kvartāra ūdens komplekss						Salaspils ūdens horizonts																			
	Baktēriju skaits /ml						O <sub>2</sub> saturošie ūdeņi (O <sub>2</sub> ≥ 0.2 mg/l)						O <sub>2</sub> un H <sub>2</sub> S nesaturošie ūdeņi (O <sub>2</sub> < 0.2 mg/l, H <sub>2</sub> S ≤ 0.5 mg/l)						H <sub>2</sub> S saturošie ūdeņi (H <sub>2</sub> S < 0.5 mg/l)							
	0	10 <sup>0</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>5</sup>	0	10 <sup>0</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	0	10 <sup>0</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	0	10 <sup>0</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>
Aminofīskās																										
Celulozi sadalošās:																										
aerobās													nav konstatētas													
anaerobās													nav konstatētas													
Sviestskābes																										
Taukus sadalošās																										
Nitrificējošās:																										
1 fāze-aerobās																										
1 fāze-anaerobās																										
2 fāze-aerobās																										
2 fāze-anaerobās													nav konstatētas													
Denitrificējošās																										
aerobās																										
anaerobās													nav konstatētas													
Slāpekli fiksējošās													nav konstatētas													
Proteofīskās (H <sub>2</sub> S):													nav konstatētas													
aerobās													nav konstatētas													
anaerobās													nav konstatētas													
Proteofīskās (NH <sub>3</sub> ):													nav konstatētas													
aerobās													nav konstatētas													
anaerobās													nav konstatētas													
Dzelzs baktērijas													nav konstatētas													
Kopējais aerobo baktēriju skaits													nav konstatēta klātbūtne													
Kopējais anaerobo baktēriju skaits																										
Kopējais sēņu skaits													nav konstatētas													
Kopējais aktīvo mikroorganismu skaits													nav konstatētas													
Oligokarbofilās																										
	Titrs, ml						Titrs, ml						Titrs, ml						Titrs, ml							
	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>0</sup>	0	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>0</sup>	0	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>0</sup>	10	0	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>1</sup>	10 <sup>0</sup>	10	0
Sulfātredukcijas baktērijas																										
Tionbaktērijas:																										
th. thioiparus																										
th. thiooxidans																										
th. ferrooxidans																										

## 28.att.Kvartāra ūdens kompleksa un Salaspils ūdens horizonta mikrobiocenozes raksturojums

Sulfātu redukcijas baktērijas izplatības, galvenokārt, tur, kur norisinās organisko vielu anaerobā sadalīšanās. Parasti kā sēra avots tiek izmantots  $SO_4^{2-}$  un tā asimilatīvās reducēšanas rezultātā veidojas sulfīdi. Tikai ļoti ierobežots baktēriju skaits var izmantot  $SO_4^{2-}$  kā  $H_2$  gala akceptoru anaerobās elpošanas procesā, t.s. tikai divas sulfātu redukcijas baktēriju grupas – *Desulfovibrio* un *Desulfotomaculum* [119].

Raugoties no oksidēšanās procesa norises viedokļa, sulfātu redukcijas baktērijas iedalās divās grupās:

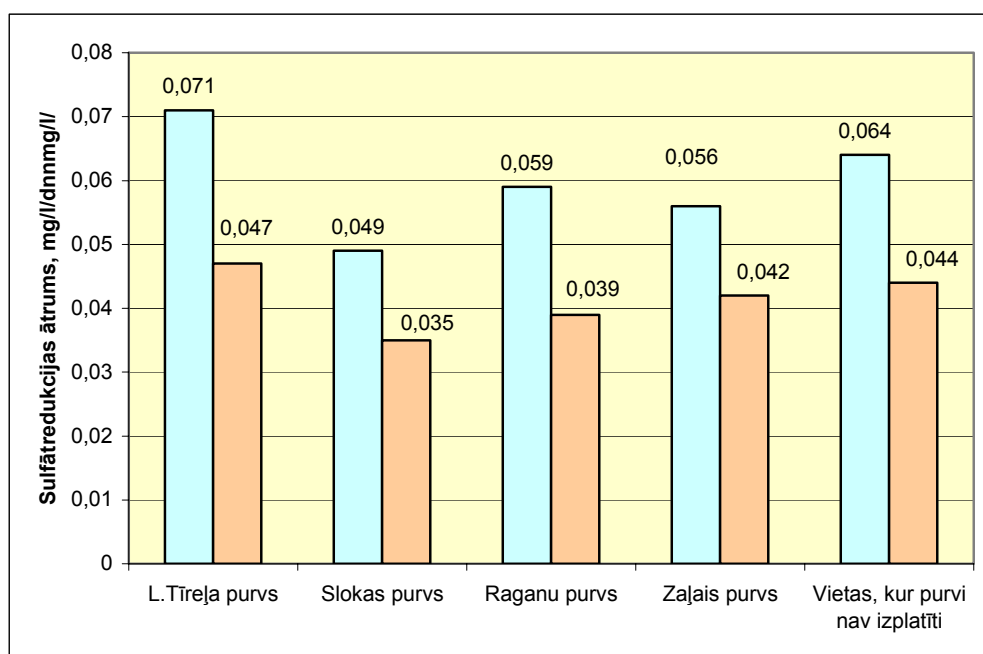
- 1) baktēriju grupa, kas ir izteikti dominējoša, oksidē organiskos substrātus līdz acetātam un CO<sub>2</sub>, t.sk. arī pilnībā *Desulfovibrio* un daļēji *Desulfotomaculum*. *Desulfovibrio* kā elektrona donors var kalpot laktāts, malāts, citrāts, piruvāts, metanols, butanols, glikoze. Atsevišķi baktēriju štampi kā elektronu donoru var izmantot arī molekulāro ūdeņradi [4, 86, 131 u.c.],
- 2) baktēriju grupa, kas ir retāk sastopama, t.sk. daļēji *Desulfotomaculum* un *Dm. Acetooxidants*, un pilnībā oksidē organiskos substrātus līdz CO<sub>2</sub>. Kā elektrona donors var kalpot acetāts, metanols, sviestskābe. Ja parastais elektronu akceptors SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tiek aizstāts ar tiosulfātu un fumarātu, tad sēra reducēšanās nenotiek [4,10].

Parasti tieši ar konkrēto baktēriju, kas konstatētas kādā konkrētā vidē, klātbūtni tiek pamatota to vai citu procesu norise [4,10,19 u.c.]. Tomēr jautājums nebūt nav tik vienošķīgs, jo noteiktie kvantitatīvie un kvalitatīvie rādītāji par baktēriju sastāvu un daudzumu iegūti iesējot tās un audzējot eklektīvāku barotņu vidēs, kur bieži vides apstākļi ir atšķirīgi no reālajiem ūdens horizontā novērotajiem [4,119]. Ja eksperimenta rezultātā, piemēram, tiek konstatēta strauja sulfātu baktēriju augšana, tiek izdarīts secinājums, ka dabiskajā vidē process norisinās pietiekami intensīvi. Tomēr šis secinājums, kas konkrētās barotnes izmantošanas gadījumā ir pareizs, vismaz par sulfātu redukcijas baktērijām, nav piemērojams attiecībā uz konkrēto dabisko sistēmu „iezis – ūdens”. Tā, piemēram, „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnes gadījumā korelācijas koeficients starp sulfātu redukcijas baktēriju daudzumu, kas noteikts barotnē, un sulfātu redukciju ir tikai 0,52 (197 paraugi) [119], kas liecina tikai par saistības neviennozīmīgo raksturu. Tāpēc, lai reāli novērtētu mikroorganismu lomu konkrētajā sistēmā, jānosaka procesu ātrums paraugā no pētāmā ūdens horizontiem, bagātinot to ar nepieciešamajām barības vielām un sglabājot dabiskās vides pH un Eh. Tieši tāpēc datu ieguvei par mikrobiocenožu taksonomisko sastāvu un baktēriju daudzumu, kam sākotnēji tika veltīta ievērojama loma, izpētes vēlākajos etapos tika pievērsta būtiski mazāka uzmanība, to koncentrējot uz sulfātu redukcijas ātruma noteikšanu.

### **3.6.2. Sulfātu redukcijas ātrums**

Sulfātu redukcijas ātrums tika noteikts, pieņemot, ka sulfīdus pazemes ūdeņos veido divas sulfātu redukcijas baktēriju grupas – *Desulfovibrio* un *Desulfotomaculum* [86,109].

Sulfātu redukcijas ātrums Salaspils ūdens horizontā izmainās ļoti plašā diapazonā – no 0,0001 mg/l/dnn līdz 0,071 mg/l/dnn [110,119,126]. Visbiežāk maksimālais sulfātu redukcijas ātrums novērojams sulfīdu sākotnējās veidošanās zonās, bet vietās, kur konstatētas maksimālās sulfīdu koncentrācijas, tas krītas. 29.att. raksturo sulfātu redukcijas norisi dažādās atradnes teritorijas daļās, nekšiatot avotus. 3.21. tabulā raksturots sulfātu redukcijas ātrums, sulfīdu un  $\text{SO}_4^{2-}$  saturs dažādos urbumos, kas izmantoti korelācijas aprēķinu veikšanai. 3.22. tabulā raksturota korelācijas saistība starp sulfātu redukciju un sulfīdu daudzumu. Tā raksturojama kā augsta ( $r=0,79\div 91$ ) un ticama ( $P=9,99\div 0,999$ ). Tabulās ievietoto datu avots ir ilglaicīgie režīma novērojumi, kas „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnē tika veikti laika posmā no 07.1980 līdz 06.1989 [119,126].



### 29.att. Maksimālais un vidējais sulfātu redukcijas ātrums dažādās atradnes daļās

Kā izriet no 29.att. un 3.23.tabulas maksimālais vienreizējai un maksimālais vidējais sulfātu redukcijas ātrums konstatēts L.Tīreļa purva teritorijā, kas ir viena no vietām, kur sākas sulfīdu veidošanās. Savukārt, minimālie lielumi konstatēti Slokas purva teritorijā, kas, galvenokārt, darbojas kā sulfīdu akumulācijas zona. Sulfātu redukcijas ātrums pa atradni kopumā sniegts 3.17. att. Jākonstatē, ka maksimālie vidējie sulfātu redukcijas ātrumi sastopami kā purvu izplatības vietās, tā arī teritorijās, kur šie nogulumi iztrūkst.

Vidējais sulfīdu reducēšanas ātrums ir relatīvi tuvs visās atradnes daļās. Svarīgi atzīmēt, ka nevienā no atradnes daļām tas nav patstāvīgs lielums – gada griezumā tā izmaiņas urbumos, salīdzinot ar vidējo ātrumu, sasniedz līdz  $\pm 40\%$ . Vēl izteiktākas šīs svārstības ir avotiem, kur minimālā un maksimālā sulfātu reducēšanas ātruma atšķirība ir 2 reizes (skat. 30.att.).

**3.21. tabula: Sulfātu reducēšanas ātruma, sulfīdu un  $\text{SO}_4^{2-}$  saturs urbumos**

Urbums	Paraugu skaits (n)	Sulfātu reducēšana, mg/l/dnn		Sulfīdi, mg/l		$\text{SO}_4^{2-}$ , mg/l	
		$\bar{x}$	$\Sigma$	$\bar{x}$	$\Sigma$	$\bar{x}$	$\Sigma$
V-3c	10	0,046	0,006	49,0	4,64	1227,3	10,47
XVIII-3/2	35	0,037	0,009	52,5	5,64	1238,3	11,48
702	5	0,038	0,008	40,0	2,82	1223,6	27,02
703-3	14	0,037	0,007	66,0	4,61	1195,8	37,16
712	10	0,037	0,010	37,7	3,67	1392,3	25,68
719	8	0,039	0,006	52,3	6,21	1246,8	34,04
795	25	0,045	0,006	54,2	3,92	1220,3	21,72
818	12	0,039	0,010	53,5	4,47	1249,6	26,00

**3.22. tabula: Korelēcijas koeficienti, to ticamība starp sulfātu reducēšanas ātrumu (mg/l/dnn) un sulfīdu saturu (mg/l)**

Urbums	Korelēcijas koeficients (R)	Ticamības varbūtība (P)	Urbuma numurs	Korelēcijas koeficients (r)	Ticamības varbūtība (P)
V-3c	0,82	0,99	712	0,91	0,99
XVIII-3/2	0,90	0,999	719	0,88	0,99
702	0,85	0,99	795	0,79	0,99
703-3	0,93	0,999	818	0,88	0,99

**3.23. tabula: Sulfātu reducēšanas ātrums dažādās atradnes teritorijās**

Ģeogrāfiskais nocietojums	Maksimālais ātrums, mg/l/dnn	Statistiskie rādītāji		
		n	$\bar{x}$	$\Sigma$
Lielais Tīreļa purvs	0,071	36	0,047	0,014
Slokas purvs	0,049	151	0,035	0,019
Raganu purvs	0,059	50	0,039	0,020
Zaļais purvs	0,056	19	0,042	0,017
Vietas, kur purvi nav izplatīti	0,064	167	0,044	0,021

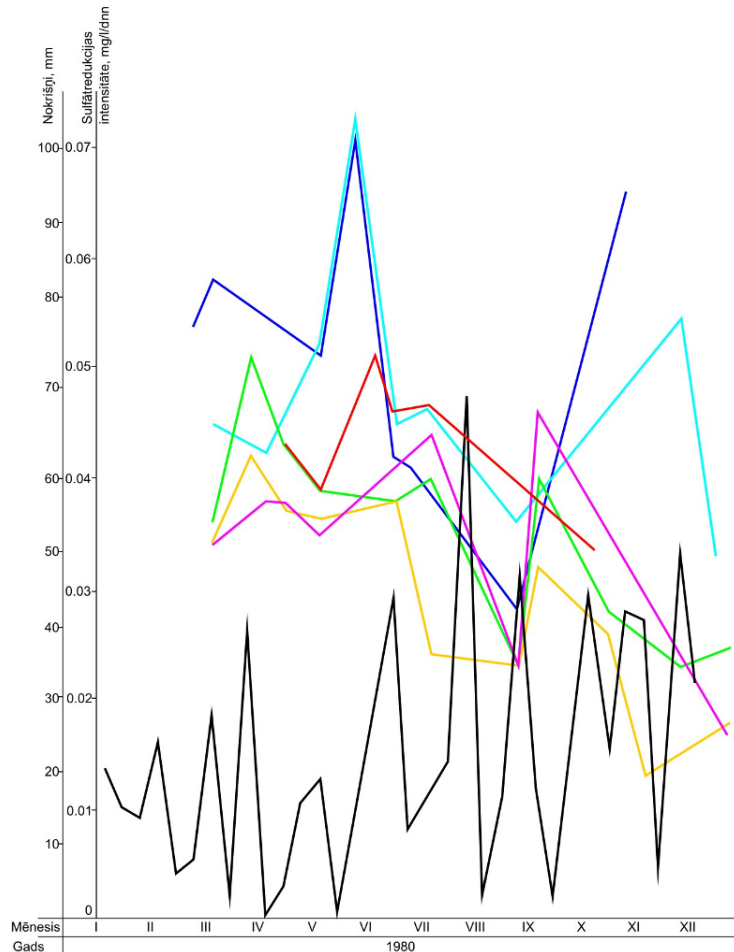
Tādēļ pētījumā tika noteikta virkne korelēcijas koeficientu, lai novērtētu sulfātu reducēšanas saistību ar dažādiem faktoriem. Tika izmantoti dati par 423 urbumiem, t.i. tika tie paši urbumi, kas izmantoti 3.23. tabulā sniegto datu sagatavošanai. Iegūtie rezultāti raksturojas sekojoši:

- 1) ģeoloģiskie un hidroģeoloģiskie faktori – saistība nav liela vai ir nebūtiska, izņemot 2 gadījumus:
  - saistība ar mālaino nogulumu biezumu:  $r = 0,42$  ( $P=0,999$ ),
  - saistība ar ūdens līmeņu starpību (Q-D<sub>3</sub>slp):  $r = 0,52$  ( $P=0,999$ ). Pirmajā brīdī korelēcija šķiet nesaprotama, bet analizējot dziļāk – ir skaidrs, ka bez kvartāra

ūdens kompleksa ierobežotas ūdeņu ieklūdes Salaspils horizontā, sulfātu redukcijas process vispār nesāktos,

2) hidroģeokīmiskie faktori:

- Eh – 0,84 (P=0,999) un rH<sub>2</sub> – 0,87 (P=0,999),
- organisko vielu saturs kā C<sub>org./kop.</sub> – 0,51 (P=0,999),
- sulfātu saturs – 0,75 (P=0,999).



Sulfātredukcijas intensitātes izmaiņas sērūdeņraža avotos:

- |                |             |
|----------------|-------------|
| — Bertrāma     | — Paviljona |
| — Lūžņu grāvis | — Akiņa     |
| — Sēradīķi-3   | — Nokrišņi  |
| — Sēradīķi-2   |             |

### 30. att. Sulfātredukcijas ātruma izmaiņas avotos

Sulfātu redukcijas korelācija ar ģeoloģiskajiem un hidroģeoloģiskajiem ir relatīvi vāja. To nosaka tas, ka ir virkne citu parametru (galvenokārt hidroģeokīmisko), kas ievērojami būtiskāk iespaido sulfātu redukcijas ātrumu. Relatīvi laba korelācija novērojama ar ūdens līmeņu

starpību kvartāra ūdens kompleksā un Salaspils ūdens horizontā. Pirmajā brīdī tā šķiet nesaprotama, bet analizējot dziļāk – ir skaidrs, ka bez kvartāra ūdens kompleksa ierobežotas ūdeņu ieplūdes Salaspils horizontā, sulfātu redukcijas process vispār nesāktos. Savukārt korelācijas koeficienta vērtība pamatoti nevar būt augsta, jo sulfīdu degradāciju Salaspils ūdens horizontā nosaka tieši ar skābekli bagāto Kvartāra ūdens kompleksa ūdeņu ieplūde.

Ciešo korelāciju ar vides apstākļiem nosaka sulfātu redukcijas norise, galvenokārt, anaerobā vidē. Relatīvi sliktāka ir korelācija ar  $\text{SO}_4^{2-}$  saturu, bet tā joprojām uzskatāma par augstu, jo šī anjona koncentrācijas Salaspils ūdens horizontā sasniedz līdz pat 1,8 g/l. Ievērojami vājāka ir saistība ar  $C_{\text{org/kop.}}$ , bet tas saprotami, jo maksimālās koncentrācijas saistās ar vietām, kur Salaspils horizonta ūdeņi bagātināti ar kvartāra ūdeņiem, kuros esošās organiskās vielas sulfātu redukcijas baktērijas neizmanto.

Atzīmējams, ka sulfātu redukcijas ātrums labi korelējas ar galvenajiem hidroķīmiskajiem parametriem, kas apstiprina to, ka tieši vides apstākļi, izmantošanai pieejamu organisko vielu un sulfātu klātbūtne, raugoties no hidroģeoķīmiskā viedokļa, ir sulfīdu veidošanās priekšnoteikumi.

Pētījuma eksperimentu gaitā, kas tika veikti, lai noskaidrotu kādas organiskās vielas asimilē sulfātu redukcijas baktērijas, pierādīja, ka no izmēģinātajām 19 aminoskābēm un 10 vitamīniem, vislabākie baktēriju augšanas katalizatori bija: 3 aminoskābes: izoleicīns, lizīns, cistīns un viens vitamīns - kalcija pantotenāts [126]. Pārējos gadījumos augšanas ātrums būtiski nemainījās vai pat samazinājās.

Darba realizācijas gaitā lai, iespēju robežās aizstātu darba un materiālu ietilpīgos urbšanas, atsūkņēšanas un analīžu veikšanas darbus, tik sagatvots regresijas vienādojums, lai varētu prognozēt sulfātu redukcijas ātrumu atkarībā no sulfātu satura Salaspils ūdens horizontā. Pie korelācijas koeficienta starp sulfātu redukcijas ātrumu (mg/l/dnn; y) un sulfātu saturu (mg/l; x)  $r = 0,75$  ( $P=0,999$ ) tika noteikts, ka regresijas vienādojums ir sekojošs [98]:

$$y = 0,0029 + 0,00003x$$

Regresijas vienādojumam, tā izmantošanas gaitā, tika noteikti arī tā pielietojuma ierobežojumi: sulfātu saturs –  $<1000$  mg/l un Eh  $>50$  mV. Šie ierobežojumi saistās ar to, ka pie atšķirīgiem  $\text{SO}_4^{2-}$  un Eh lielumiem kvartāra ūdens horizonta ūdeņu ietekme (pietece) parasti kļūst ļoti būtiska, kas nosaka Salaspils ūdens horizonta ūdeņu vides apstākļu krasu izmaiņu un sulfātu redukcijas izbeigšanos.



### 3.7. Sulfīdus saturošo ūdeņu izplatība Salaspils ūdens horizontā

Sulfīdu saturs pazemes ūdeņos jāraksturo kā mainīgs lielums – atkarībā no kvartāra nogulumu ūdens pieteces apjoma un sulfātu redukcijas ātruma, ko kopumā nosaka konkrētās teritorijas ģeoloģiskā uzbūve, hidroģeoloģiskie un klimatiskie apstākļi, tas var mainīties urbumos līdz pat 40% vietās, kur sulfīdu saturs pārsniedz 30 mg/l. Vienlaicīgi arī atradnes ārējā robeža, kas noteikta sulfīdu saturam mazākam par 0,1 mg/l, ir dinamiska. Tāpēc sulfīdu izplatības kartes, kas sniegta 31.att., sagatavošanai tika izmantoti vidējie rādītāji par laika periodu 03.1980-06.1988, kad „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnē tika veikti ūdens ķīmiskā sastāva, t.sk. sulfīdu satura, sistemātiski režīma novērojumi.

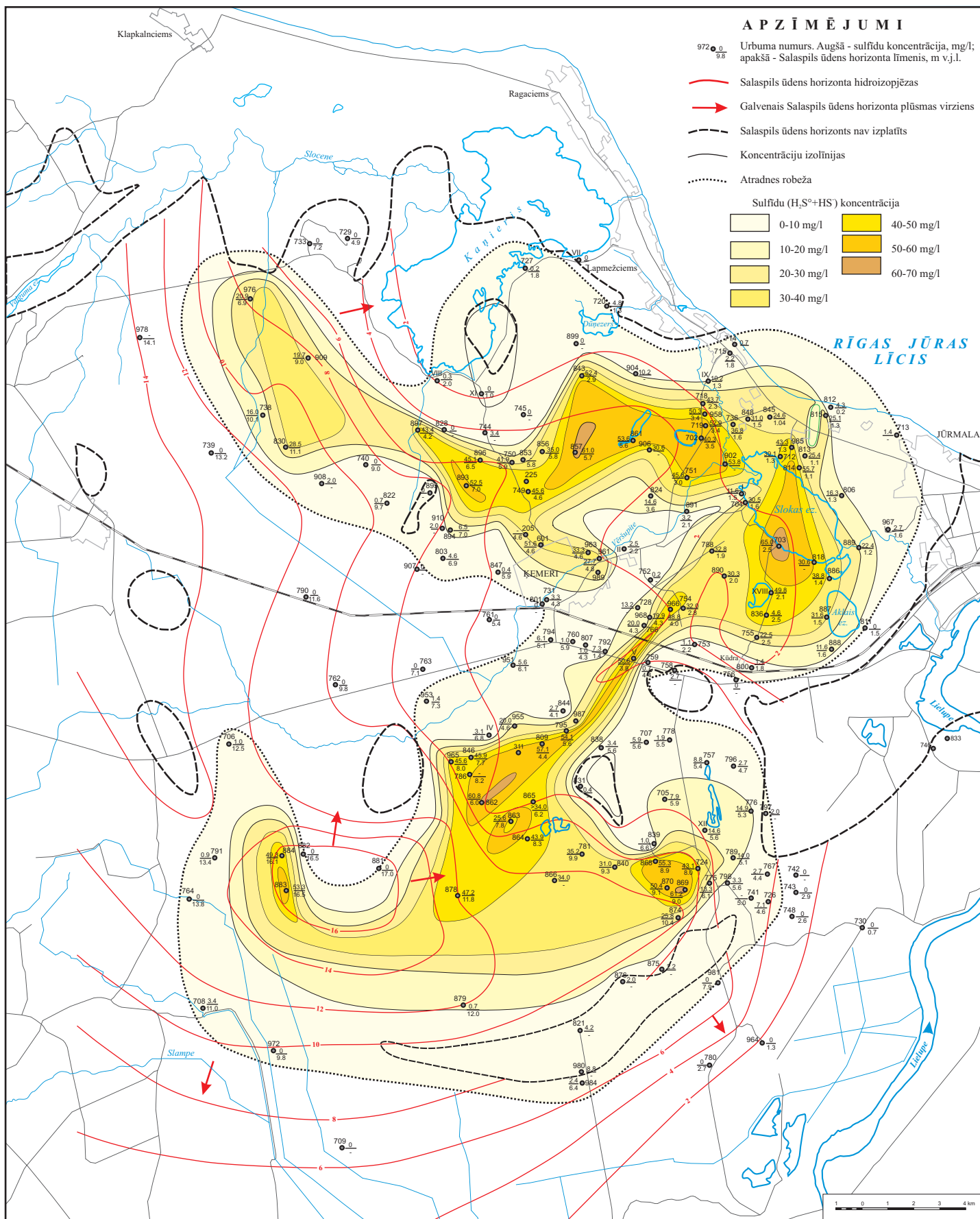
Sulfīdus saturošie ūdeņi izplatīti apmēram 80 km<sup>2</sup> lielā teritorijā. Maksimālais sulfīdu saturs, kā izriet no 31. att., kas lielākoties sakrīt ar purvu izplatības robežām:

- 1) Lielā Tīreļu purva rajonā, kur izvietoti trīs lokāli iecirkņi, kur sulfīdu saturs pārsniedz 50 mg/l. Visi šie iecirkņi ir savstarpēji saistīti, bet sulfīdu saturs ūdeņos zonās starp šiem iecirkņiem samazinās līdz 30-40 mg/L,
- 2) Zaļā un Raganu purvos ir divi iecirkņi, kur sulfīdu saturs pārsniedz 50 mg/l. Arī tie ir savstarpēji saistīti, bet sulfīdu saturs zonā starp abiem iecirkņiem ir robežās starp 40-50 mg/l,
- 3) Slokas purva teritorijā ir viens iecirknis, kur sulfīdu saturs pārsniedz 50 mg/l, bet tieši šeit novērota kā maksimālā vidējā, tā arī maksimālā vienreizējā sulfīdu koncentrācijas – attiecīgi 65 mg/l un 74 mg/l. Abas koncentrācijas raksturo zonu, ko aptver urbums nr. 703, kas atrodas Slokas ezera rietumu krastā.

Papildus atradnes centrālajā daļā iezīmējas ļoti šaura josla, kas kalpo kā tranzīta zona starp atradnes dienvidu un ziemeļu daļām. Arī tās ietvaros sulfīdu saturs pārsniedz 50 mg/l, bet sākotnējā šo ūdeņu izcelsmes vieta ir Lielā Tīreļu purva centrālā daļa, kur maksimālais vidējais sulfīdu saturs – 60,8 mg/l - konstatēts 862. urbumā (vienreizējais maksimālais saturs – 68,6 mg/l).

Vienlaicīgi, analizējot sulfīdu saturu pazemes ūdeņus un Salaspils ūdens horizonta plūsmas virzienu, jāsecina, ka:

- 1) sulfīdu veidošanās process norisinās divos atsevišķos iecirkņos, kas nav savstarpēji saistīti – Lielā Tīreļa purva teritorijā (atradnes dienvidu daļa) un Zaļā – Raganu purva apkaimē (atradnes ziemeļaustrumu daļa),



**31. att. Sulfīdu izplatība Salaspils horizonta ūdeņos**

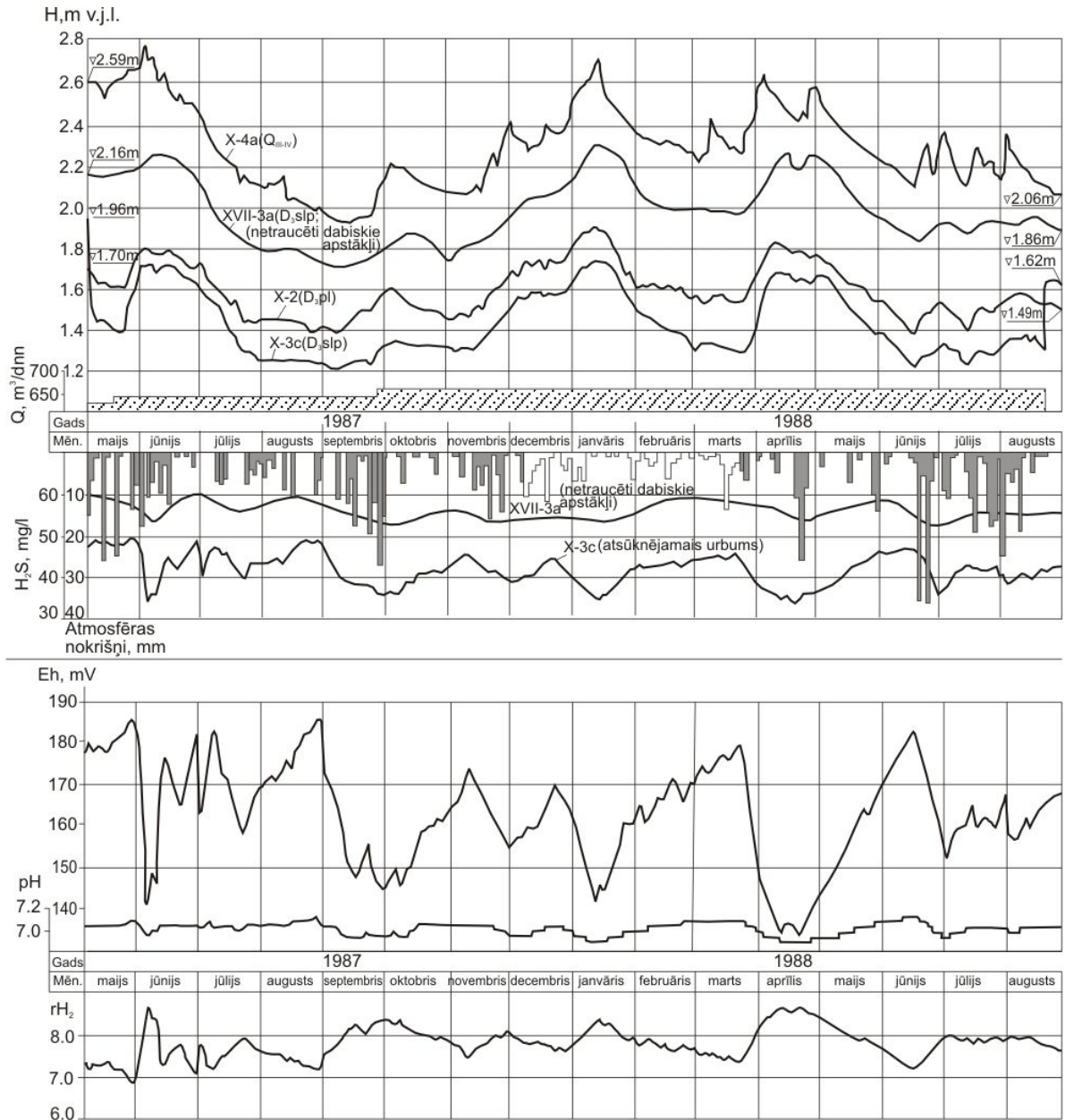
- 2) abas atradnes daļas, pēc būtības, ir savienotas tikai tāpēc, ka starp tām atrodas krasi paaugstinātas ūdensvadāmības zona, kur ūdensvadāmības koeficients pārsniedz 500 – 1000 m<sup>2</sup>/dnn (skat. 11.att.). Ūdens caurplūde caur šo zonu ir tik apjomīga, ka Salaspils ūdens horizontā ieplūstošajos kvartāra nogulumu ūdeņos esošais skābeklis nepaspēj pilnībā nooksidēt ūdens horizontā esošos sulfīdus,
- 3) vietās, kur novērojama būtiska kvartāra nogulumu ūdeņu pieplūde sulfīdi Salaspils ūdens horizontā nav izplatīti. Vēl vairāk – saskaroties abu veidu ūdeņiem, norisinās strauja sulfīdu oksidēšanās līdz to pilnīgai izzušanai.

Sulfīdu satura un citu parametru izmaiņas laika griezumā raksturotas 32.att. Turklāt grafika sagatavošanai izmantoti dati, kas tika iegūti XVIII urbumu kopas atsūkņēšanas gaitā 16 mēnešu garumā no Pļaviņu ūdens horizonta (debits: 625-675 m<sup>3</sup>/dnn). Var viennozīmīgi secināt, ka sulfīdu saturs Salaspils ūdens horizontā, ar lielāku vai mazāku nobīdi, ir apgriezti proporcionāls atmosfēras nokrišņu daudzumam, kas izkrīt lietus veidā. Savukārt ziemas periodā, kad nokrišņi akumulējas sniega veidā, lai arī ne tik izteikti, bet kopumā novērojams sulfīdu satura pieaugums. Minimālās sulfīdu koncentrācijas novērotas pavasaros (visbiežāk aprīlī) un rudenī (visbiežāk novembrī), maksimālās – ziemas periodā (visbiežāk - februārī), retāk – vasarā (visbiežāk - augustā). Arī šim secinājumam ir relatīvs raksturs, jo koncentrāciju izmaiņām, atkarībā no nokrišņu daudzuma, to intensitātes un gaisa temperatūras, konkrētos gadījumos ekstremālās vērtības var tikt novērotas arī netipiskos apstākļos.

Visbeidzot jāuzsver, ka sulfīdu izplatību Salaspils ūdens horizontā, kopumā ņemot, nosaka produktīvā horizonta hidrauliskās saistības pakāpe ar Kvartāta ūdens kompleksu. Turklāt – atkarībā no saistības ciešuma, ietekme uz sulfīdu veidošanās procesu var būt diametriāli pretēja (skat. 5.nodaļu). Tomēr tieši ūdens pietece no Kvartāra ūdens kompleksa ir iemels, kas gala rezultātā nosaka atradnes izzušanu.

Vienlaicīgi jāuzsver, ka katrā konkrētā vietā, papildus hidrauliskajai saistībai ar Kvartāra ūdens kompleksu, ir virkne citu faktoru, kas būtiski ietekmē sulfīdu saturu produktīvajā horizontā. Tie var būt ģeoloģiski – hidroģeoloģiskie, hidroģeoķīmiskie un mikrobioloģiskie parametri, visbiežāk - to kopums. Turklāt dažādās vietās var dominēt atšķirīgi parametri. Tie ir mainīgi ne tikai telpā, bet arī laikā, kas arī nosaka to, ka 31.att. sniegtajam sulfīdu izplatības

kontūram ir relatīvs raksturs – atsevišķos laika periodos konkrētās vietās mainās sulfīdu saturs. Līdz ar to arī atradnes robežai ir dinamisks raksturs.



#### APZĪMĒJUMI

- |                     |                           |                  |                         |
|---------------------|---------------------------|------------------|-------------------------|
| Q <sub>III-IV</sub> | Kvartāra ūdens komplekss  | D <sub>3pl</sub> | Pļaviņu ūdens horizonts |
| D <sub>3slp</sub>   | Salaspils ūdens horizonts | X-4a             | Urbums un tā numurs     |
| Q                   | Atsūkņēšanas debīts       |                  |                         |

**32.att. Kvartāra ūdens kompleksa un Salaspils ūdens horizonta parametru izmaiņu režīma novērojumi**

## 4. SĒRŪDENRAŽA ĢENĒZE UN TO NOSAKOŠIE FAKTORI

Sulfīdu veidošanās pazemes ūdeņos mikrobioloģiskās sulfātu redukcijas ceļā ir viens no vissarežģītākajiem procesiem, kas norisinās pazemes ūdeņos [4,10 u.c.]. Process, kam ir izteikti anaerobs raksturs, norisinās aktīvās ūdens apmaiņas zonā, kur parasti raksturīgi ir oksidējoši, retāk oksidējoši – reducējoši vides apstākļi. Tāpēc tā iniciācija iespējama tikai tad, ja hronoloģiski pareizā secībā sakrīt virkne procesu, kas nereti ir pretvērsti. Šāda situācija veidojas ļoti reti, jo procesiem, kas norisinās pazemes ūdeņos, ir jābūt savstarpēji ļoti labi dabiski sabalansētiem. Ja kāds no tiem neizpildās vai sāk izteikti dominēt – sulfīdu atradne neveidojas vai tā pilnībā izzūd. Pirmajā gadījumā neveidojas priekšnoteikumu komplekss, kas nepieciešamas līdzsvara stāvokļa destabilizācijai, nepārvēršot oksidējoši – reducējošu ūdens vidi par izteikti oksidējošu. Savukārt - otrā gadījumā – produktīvajā horizontā, ja tas nav dabiski izolēts no augšas un apakšas, agrāk vai vēlāk ieplūst skābekli saturoši ūdeņi, kas pilnībā nooksidē sulfīdus.

Tāpēc turpmāk izskatīti sulfīdu ģenēzes priekšnoteikumi, to veidošanās mehānisms un izplatības likumsakarības. Procesu nosakošās likumsakarības, hipotēze par sulfīdu veidošanos, pārnesi, akumulāciju un degradāciju balstās, galvenokārt uz datiem, kas iegūti par visdetālāk izpētīto „Ķemeru-Jaunķemeru” atradni, bet izmantota arī šī darba autora iegūtā informācija par „Baldonē” un „Hilovo” sulfīdus saturošo ūdeņu atradnēm, kuru izpētē ir piedalījies promocijas darba autors, iesk. sulfātu redukcijas ātruma noteikšanu.

### 4.1. Sērūdenraža ģenēzes priekšnoteikumi

Ir virkne priekšnoteikumu, lai pazemes ūdeņos dabiskā ceļā sāktos sulfīdu veidošanās [4,10,19,59,90,109 u.c.]. Ņemot vērā, ka visās četrās izskatāmajās atradnēs sulfīdi veidojas bioķīmiskā ceļā, t.i. sulfātu redukcijas procesā, šie faktori var tikt sadalīti sekojošās trijās grupās:

1. Ģeoloģiskie un hidroģeoloģiskie faktori:
  - ūdeni filtrējošu iežu, kas satur sulfātus un, optimālā gadījumā, organiskās vielas klātbūtne,
  - pietiekami laba iežu filtrācijas īpašības,

- produktīvā horizonta pietiekami laba izolētība tā lai, agrāk vai vēlāk, pazemes ūdeņos tiktu pilnībā izmantots tajos esošais skābeklis,
- ūdens horizontu hidrauliskās saistības atšķirības teritorijās, kur nonāk skābekli nesaturošie produktīvā horizonta ūdeņi,
- produktīvā horizonta hidrauliskā izolētība teritorijās, kur tas satur sulfīdus.

## 2. Hidroģeoloģiskie faktori:

- anaerobas vai, ja tāda neveidojas, aerobas – anaerobas vides, kas nobīdīta aerobas vides virzienā, esamība ūdens horizontā,
- sulfātu klātbūtne pazemes ūdeņos,
- organisko vielu klātbūtne pazemes ūdeņos,
- izteikti oksidējošu vielu trūkums ūdens horizontā.

## 3. Mikrobioloģiskie faktori:

- aerobas – anaerobas vai, optimālā gadījumā, anaerobas vides esamība ūdens horizontā,
- sulfātu redukcijas baktērijām pieejamu vielu klātbūtne pazemes ūdeņos,
- vides apstākļi, kur sulfātu redukcijas baktērijas dominē salīdzinot ar citām baktēriju grupām, kas darbojas bez skābekļa apstākļos.

Pie tik daudziem faktoriem, kas nosaka procesu virzību ūdens horizontā, iespējamas ļoti dažādas to kombinācijas kā rezultātā sulfīdu veidošanās aktīvās ūdens apmaiņas zonas ūdeņos bioģeoloģiskā ceļā tiek novērota ļoti reti. Tieši tāpēc šo faktoru izpratne un pārzināšana ir nepieciešama, lai varētu izvirzīt hipotēzi par sulfīdu veidošanos, pārnesei, akumulāciju un degradāciju aktīvās ūdens apmaiņas zonas ietvaros.

### ***4.1.1. Ģeoloģiskie un hidroģeoloģiskie faktori***

Optimāls avots sulfātiem sistēmā “iezi-ūdens” ir ģipsis, bet šo nogulumu filtrācijas īpašības vērtējamas kā vājas. Ņemot vērā, ka sulfātu redukcijas procesa sākumam minimālais nepieciešamais sulfātu saturs pazemes ūdeņos ir 10 mg/l [90], kā sulfātu avots var kalpot praktiski jebkuri nogulumi, kas ietver ģipsi. Visās četrās atradnēs tie ir dolomīti, kas satur ģipsi un nelielus tā starpslāņus, kuru biezums ļoti reti pārsniedz 30-50 cm. Turklāt ģipša slāņu biezums un izplatība produktīvā horizonta robežās, kā likums, ir nevienmērīgi.

Šiem nogulumiem arī raksturīgas labas filtrācijas īpašības – ūdens vadāmības koeficients mainās no 100 m<sup>2</sup>/dnn līdz 3775 m<sup>2</sup>/dnn, visbiežāk esot robežās aptuveni no 300 m<sup>2</sup>/dnn līdz 1000 m<sup>2</sup>/dnn [126].

Visi aktīvās ūdens apmaiņas zonas horizonti sākotnēji barojas ar atmosfēras nokrišņiem un/vai virszemes ūdeņiem, kas satur skābekli. Šajos apstākļos sulfātu redukcija nevar norisināties. Tāpēc it jāpaiet laikam, kamēr skābeklis tiek pilnībā iztērēts dažādu ķīmisko un mikrobioloģisko procesu gaitā. Tas nozīmē, ka produktīvajam ūdens horizontam ir jāveido “slēgta sistēma”, kur nepieplūst skābekli saturošie ūdeņi. Ja šādu ūdeņu pieplūde norisinās, tad nenotiek ūdens vides apstākļu stabilizācija un sulfīdu veidošanās nenorisinās. Visās trijās atradnēs („Baldone”, „Ķemeri-Jaunķemeri” un „Hilovo”) produktīvais horizonts augšpus pazemes ūdeņu plūsmi no atradnes teritorijas nesatur skābekli, un tā ūdens vide, atkarībā no ūdens ķīmiskā sastāva, raksturojas kā aerobi – anaeroba, kur oksidēšanās – reducēšanās potenciāls (Eh) ir apmēram no +5mV līdz +50 mV. Šādā vidē ķīmiskie un mikrobioloģiskie procesi norisinās lēni, jo sistēmā “ieži - ūdens” ir iestājies līdzsvara stāvoklis, t.i. tajā nav aktīvi oksidējošu un reducēju elementu un savienojumu [40,43,70 u.c.].

Lai jebkurā sistēmā, kas stabilizējusies un atrodas līdzsvara stāvoklī, sāktos procesi, kas tajā nenorisinās, nepieciešama sistēmas (ūdens horizonta ūdeņu vides) līdzsvara stāvokļa izjaukšana. To var nodrošināt tikai ūdens pieplūde no ārpusē, kam atšķirīgi vides apstākļi. Visās izskatāmajās atradnēs novērojama tā saucamo “hidroģeoloģisko logu” klātbūtne caur kuriem ieplūst Kvartāra nogulumu ūdens kompleksa ūdeņi. Šis process detalizēti ir pētīts “Ķemeru-Jaunķemeru” atradnes teritorijā un konstatēts, ka [45]:

- visbiežāk zonās, vērojama ūdens pieplūde no Kvartāra nogulumu ūdens kompleksa, produktīvajā horizontā esošais sistēmas “iezis – ūdens” līdzsvars tiek izjaukts tiktāl, ka tā praktiski atgriežas sākotnējā stadijā, kad ūdeņi satur skābekli un norisinās, raugoties no mikrobioloģiskā viedokļa, galvenokārt aerobie procesi,
- ļoti reti aina ir atšķirīga – līdzsvars tiek destabilizēts, bet produktīvajā horizontā ar ūdeni ieplūdušais skābeklis tiek ātri patērēts un sākas sulfātu redukcija, kuras rezultātā, horizonta ūdeņos parādās sulfīdi.

Izskatāmajā teritorijā (185,1 tūkst. km<sup>2</sup>) teritorijā ir tūkstošiem vietu, kur sulfātus saturošo ūdeņu horizontos, kur sistēmā “iezis – ūdens” valda līdzsvara stāvoklis, ieplūst Kvartāra ūdens kompleksa ūdeņi, bet tikai četrās vietās konstatētas atradnes, kurās sulfīdu saturs pārsniedz 5

mg/l (protams, pastāv iespēja, ka kāda no atradnēm vēl nav atklāta). Papildus zināmas līdz 20 vietas, kur maksimālais sulfīdu saturs nepārsniedz 0,5-1,5 mg/l. Jāsecina, ka izšķirošā loma acīmredzot ir produktīvajā horizontā ūdens horizontā ieplūstošo ūdeņu daudzumam un sastāvam, it īpaši skābekļa saturam šajos ūdeņos. Detāli šis jautājums izskatīts darbā [43,45], bet galvenie secinājumi ir sekojoši:

- 1) skābekļa saturs produktīvajā horizontā ieplūstošajos Kwartāra nogulumu ūdeņos nedrīkst pārsniegt 0,5-1,0 mg/l, ja pieplūde konkrētajā teritorijā nepārsniedz 8-10% no produktīvā horizonta caurteces apjoma. Šādi apstākļi raksturīgi “Ķemeru – Jaunķemeru” sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnei,
- 2) skābekļa saturs ieplūstošajos ūdeņos var būt arī lielāks, bet tad proporcionāli ir jāsamazinās ieplūstošo ūdeņu apjomam. Šis gadījums novērots “Baldones” un “Hilovas” atradņu gadījumos,
- 3) produktīvā horizonta sistēmas “iezis – ūdens” līdzsvars netiek izjaukts, ja skābekļa saturs ieplūstošajos ūdeņos ir mazāks kā 0,3 mg/l. Tas novērots “Ķemeru-Jaunķemeru” atradnes dienvidrietumu daļā, kur vietām ieplūstošo ūdeņu apjoms sasniedz pat līdz 20%. Krītas produktīvā horizonta ūdeņu mineralizācija (no 2,3÷2,6 g/l līdz 1,7÷ 2,0 g/l), bet praktiski nemainās ūdens vides apstākļi, t.i. Eh nepārsniedz 30-60 mV.

Jāatzīmē vēl viens svarīgs aspekts – visās vietās, kur pazemes ūdeņos dabiskā ceļā veidojas sulfīdi, izplatīti purvu nogulumi. Purvu nogulumu ūdeņos esošās organiskās vielas, kā to pierāda “Ķemeru – Jaunķemeru” atradnē veiktie pētījumi, sulfātu redukcijas baktērijas nevar izmantot [126], bet purva nogulumu ūdeņu ieplūšana cita sastāva kvartāra nogulumu ūdeņos izraisa krasu skābekļa patēriņa pieaugumu. Tāpēc skābekļa saturs vietās, kur smilšu nogulumu ūdens horizontā ieplūduši purva ūdeņi, ir būtiski mazāks kā normālos apstākļos. Tieši šāda sastāva ūdeņiem ieplūstot produktīvajā horizontā, sākas sulfīdu veidošanās “Ķemeru-Jaunķemeru” un “Hilovas” atradnēs.

Iespējams arī otrs papildus faktors, kas var veicināt sulfātu redukcijas uzsākšanos – organiskās vielas, kas kopā ar purva ūdeņiem ieplūdušas ar skābekli bagātos ūdeņos, sadalās veidojot savienojumus, ko turpmāk var izmantot sulfātu redukcijas baktērijas, ja sistēmā “iezis – ūdens” iestājas aerobi – anaerobi apstākļi. Tomēr šim faktoram ir tikai hipotētisks raksturs, jo šādi pētījumi nav veikti.



Visās atradnēs sulfīdi veidojas tikai tajās zonās, kur produktīvais horizonts ir labi izolēts kā no apakšas, tā arī no augšas. Pēc būtības, nav īpašu problēmu ar izolāciju no apakšas, jo devona Salaspils (“Baldone”, Ķemeri – Jaunķemeri’), tās analogu Dubņiku (“Hilovo”) un Tatulas svītu (“Likēnai”) apakšējās daļas veido mālaini nogulumi. Ievērojami sarežģītāka ir situācija ir ar produktīvā horizonta izolāciju no augšas, it īpaši tajās gadījumos, kad tā nogulumu augšējā daļa ir erodēta. Šajā gadījumā kā lokālais sprostsplānis kalpo morēnas nogulumi, kam visbiežāk ir mozaīkas veida izplatība. Tieši šo nogulumu izplatība ļoti lielā mērā nosaka kā atradnes veidošanās iespējas, tā arī tās lielumu. Tas tā ir tāpēc, ka šie nogulumi, kopumā ņemot, aizsargā produktīvo horizontu no skābekli saturošo ūdeņu pieplūdes.

#### **4.1.2. Hidroģeokīmiskie faktori**

Izskatāmajās atradnēs sulfātu bioķīmiskā redukcija norisinās kā anaerobos, tā arī aerobi - anaerobos apstākļos, kur minimāla Eh vērtība (-195 mV) konstatēta “Ķemeru – Jaunķemeru” atradnē [99]. Savukārt, atradnēs “Hilovo” un “Baldone” Eh nekrītas zemāk attiecīgi par 125 mV un 76 mV.

Visās četrās atradnēs sulfātu saturs pazemes ūdeņos ievērojami pārsniedz sulfātu redukcijai nepieciešamo minimālo koncentrāciju (10 mg/l). To saturs ūdeņos, kas nav atšķaidīti ar Kvartāra nogulumu ūdens kompleksa ūdeņiem, mainās no 587 mg/l “Likēnai” [29] līdz 1836 mg/l “Ķemeru” [126].

Ne mazāk nozīmīgs faktors ir organisko vielu klātbūtne pazemes ūdeņos, ko var izmantot sulfātredukcijas baktērijas. Var būt trīs šo vielu avoti:

- 1) horizonta ūdeņos esošās organiskās vielas,
- 2) organiskās vielas, kas ieplūst no citiem horizontiem ar ko produktīvais horizonts ir hidrauliski saistīts,
- 3) produktīvā horizonta iežu organiskās vielas, ja horizonta ūdeņi ir agresīvi pret tos saturošajiem iežiem,

Summāro oglekli saturošo organisko vielu daudzumu ūdenī un iežos raksturo parametrs  $C_{org/kop}$ , kas ir ļoti atšķirīgs ne tikai starp dažādu horizontu ūdeņiem, bet arī viena horizonta ietvaros.  $C_{org/kop}$  sulfīdus saturošajos ūdeņos pētīts : “Ķemeru-Jaunķemeru”, “Hilovo” un “Baldones” atradnēs. Visos gadījumos  $C_{org/kop}$  saturs, kad produktīvā horizonta ūdeņi nav atšķaidīti ar organiskajām vielām bagātiem ūdeņiem, ir neliels un mainās no 7,7 līdz 9,8 mg/l. To sastāvā izteikti dominē ūdenī izšķīdušās organiskās skābes (89-100% no kopējā

daudzuma), t.sk. arī gaistošās, kas veido 21-52% no organiskajām skābēm. Tieši gaistošās skābes, ņemot vērā to mazo molekulāro masu, izmanto sulfātu redukcijas baktērijas [4]. Ūdenī vienmēr konstatēti asfaltogēni, reizēm – bitumi un skābie sveķi, retos gadījumus nelielas fulvoskābju (līdz 0,8 mg/l) un humīnskābju (līdz 0,03 mg/l) koncentrācijas.

Organisko vielu saturs produktīvā horizonta iežos pētīts tikai “Ķemeru-Jaunķemeru” atradnē, kur Salaspils svītā tas ir ļoti atšķirīgs dažāda sastāva nogulumiem.  $C_{org/kop}$  var sasniegt no 0,65 g/kg (dolomīts) līdz 1,5 g/kg (māls) (skat.3.3.nodaļu). Bitumu saturs iežos, % no kopējās masas, ir nelielas un mainās no  $(4,9 \div 9,4) \cdot 10^{-3}$  g/kg dolomītos līdz  $(52,0 \div 99,9) \cdot 10^{-3}$  g/kg mālos [126]. Ņemot vērā, ka kvartāra ūdens kompleksa ūdeņi, kas ieplūst Salaspils ūdens horizontā, ir stipri agresīvi pret  $CaSO_4$ ,  $CaCO_3$  un  $CaMg(CO_3)_2$ , notiek intensīva kā dolomītu, tā arī ģipša izskalošana (skat. 3.5.6. nodaļu). Šajā gadījumā ūdens vidē papildus nonāk organiskās vielas, kuru sastāvs un struktūra ir ievērojami vienkāršāki, salīdzinot ar purva nogulumu organiskajām vielām, kuru pamatmasu veido fulvoskābes un humīnskābes [13,24,32,62].

Organisko vielu daudzums krasi pieaug gadījumos, kad Salaspils ūdens horizonts barojas ar Kvartāra ūdens kompleksa ūdeņiem, it īpaši tiem, kas nāk no purva nogulumiem. Šajā gadījumā  $C_{org/kop}$  saturs produktīvajā horizontā sasniedz līdz pat 38,7 mg/l (skat. 3.18.tab.), kas apmēram 3,9 reizes pārsniedz maksimālo koncentrāciju, kas konstatēta Salaspils ūdens horizontā vietās, kur tas nav hidrauliskā saistībā ar kvartār ūdens kompleksu. Šajā gadījumā mainās organisko vielu sastāvs – joprojām dominē ūdenī izšķīdušās organiskās skābes, bet ievērojami pieaug fulvoskābju un humīnskābju daļa (līdz 32% no  $C_{org/kop}$  satura). Krasi samazinās gaistošo organisko skābju koncentrācijas un nereti tās pat nav konstatētas. Ūdenī vienmēr konstatēti sveķi, bitumi un asfaltogēni. Izteikti dominē pirmie.

Laika posmā līdz „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnē veiktajiem kompleksajiem pētījumiem valdīja uzskats, ka organisko vielu avots sulfātu redukcijas baktērijām ir purvu organiskās vielas, kas Salaspils ūdens horizontā nonāk no Ķemeru apkaimē esošajiem purviem. Turklāt šis viedoklis, ko sākotnēji izvirzīja Mihailovskis un Jēkabsons [115,123], neiedziļinoties jautājuma būtībā plaši tika tirāžēts pa visu PSRS kā aksiomu pasniedzot slēdzienu, ka sulfīdu pazemes ūdeņu aktīvās ūdens apmaiņas zonā Austrumeiropas platformā veidojas izmantojot purvu organiskās vielas [76,88-92,99,103,105,116 u.c.].

Tomēr promocijas darba autors šim viedoklim nevar piekrist, jo vietas, kur vienlaikus sastopami kā ģipsi saturoši ieži, tā arī purvu nogulumi, kas ir savstarpēji hidrauliski saistīti, ir pietiekami bieži sastopamas kā Latvijā, tā arī visā Austrumeiropas platformas daļā, kur izplatīti devona un jaunāku sistēmu nogulumi, bet sulfīdu veidošanās pazemes ūdeņos tiek novērota ļoti reti. Tātad – pat pieņemot, ka purvu nogulumu ūdeņos esošajām organiskajām vielām var būt svarīga loma sulfātu veidošanās procesā, ir jāmeklē vēl kāds viens vai vairāki faktori, kas nosaka sulfīdu veidošanās procesa uzsākšanos.

Veicot „Ķemeru – Jaunķemeru” un „Baldones” atradņu pētījumus tika apsvērtas dažādas iespējas un veikti attiecīgie pētījumi un eksperimenti, kas ļāva droši secināt, ka purva nogulumu ūdens horizontā esošās organiskās vielas sulfātu baktērijas savā darbībā neizmanto (sk. 3.6.2. sadaļu). No otras puses – Salaspils ūdens horizontā, lielākās vai mazākās koncentrācijās, vienmēr ir konstatētas organiskās vielas, bet tas nebūt nenosaka to, ka sulfīdi šī horizonta ietvaros veidojas visur, kur horizonta ūdeņi nesatur skābekli. Tika secināts, ka vienīgā iespēja, kas var izraisīt sulfīdu veidošanās uzsākšanos ūdens horizontā, pieņemot, ka ir izpildījušies visi citi nepieciešamie priekšnoteikumi, ir process, kura rezultātā mainās organisko vielu struktūra ūdens horizontā. Tā, piemēram, daudzos naftas ieguves urbemos Pievolgā, pēc īsāka vai garāka laika sprīža (0,5-2,0 gadi), parādījās sulfīdu koncentrācijas, kas mērāmas simtos mg/l, kas ar laiku samazinās [102]. Minētā darba autori atzīmē, ka sulfīdi pazemes ūdeņos agrāk nebija novēroti un norāda, ka to klātbūtni, neapšaubāmi, nosaka sulfātu redukcijas baktēriju darbība, nesniedzot nekādus skaidrojumus par to, kas varētu būt šī procesa iemesls.

Promocijas darba autors uzskata, ka procesa, kas agrāk netika novērots, sākšanās iemesls ir ļoti līdzīgs tam, kas novērojams „Ķemeru-Jaunķemeru” un citās līdzīgās atradnēs – naftas ieguves urbumu ierīkošanas gaitā ir notikusi sistēmas „ūdens-iezis” dabiskā līdzsvara izjaukšana. Naftas ieguves urbumu gadījumā viss var tikt raksturots relatīvi vienkārši:

- kā ūdens avots urbuma sagatavošanai un urbuma skalošanai tika izmantoti virszemes ūdeņi, kas bagāti ar skābekli. Iekļūstot naftu saturošajā horizontā šie ūdeņi izjauca sistēmas „iezis – ūdens” dabisko līdzsvaru, to izteikti nobīdot oksidējošas vides virzienā,

- ņemot vērā organisko vielu daudzumu slānī, skābeklis tika ļoti ātri izmantots. Tomēr, šī procesa rezultātā horizontā esošo organisko vielu pilnas vai daļējas destrukcijas veidā radās tās vielas, kas pieejamas sulfātu redukcijas baktērijām,
- ņemot vērā to, ka nafta pati pa sevi ir produkts, kas sastāv no organiskām vielām, oksidēšanās un aerobie mikrobioloģiskie procesi norisinājās ļoti strauji, kas arī noteica ātru oksidējošo vides apstākļu izbeigšanos un strauju sulfīdu ģenēzes uzsākšanos. Acīmredzot aerobo vides apstākļu laikā pārveidoto sulfātu redukcijas baktērijām pieejamo organisko vielu daudzums nav tik liels, lai procesa ātrums aizvien pieaugtu vai saglabātos sākotnējā līmenī – tāpēc tas, agrāk vai vēlāk – kad iestājas organisko vielu deficīts, tā ātrums krītas vai tas vispār izbeidzas.

Šī problēma sadaļā izskatīta apzināti, jo lielā mērā kalpo kā pierādījums tam, ka Salaspils vai līdzīgos ūdens horizontos, norisinās organisko vielu transformācija, lai sāktos sulfīdu veidošanās. Turklāt, kvartāra ūdeņi, kas ieplūst produktīvajā horizontā, ir izteikti agresīvi pret dolomītu un ģipsi. Tas nozīmē, ka izteikti lokālos īslaicīgi aerobos apstākļos no iežiem tiek izskalotas organiskās vielas. Ņemot vērā to, ka to uzbūve ir vienkāršāka kā purva nogulumu organiskajām vielām, saskaņā ar 1. termodinamikas likumu, sākotnēji tiek sadalītas tieši vienkāršākās organiskās vielas, kurām izbeidzoties pienāk kārta nākošajiem jau komplicētākajiem savienojumiem, ja vidē ir saglabājies to sašķelšanai nepieciešamais potenciāls [24,25,108,113 u.c.].

Visbeidzot – ir labi zināms, ka mikroorganismiem to darbības nodrošināšanai ir nepieciešams slāpekļis, ogleklis un citi elementi. Turklāt oglekļa savienojumi tiek izmantoti arī kā enerģijas avots [4,10,94,109 u.c.]. Pieņemts uzskatīt, ka baktēriju optimāla darbība norisinās tad, ja oglekļa un slāpekļa attiecība ir  $20 \div 25 / 1$  [4,18]. Aprēķini, kas veikti par „Ķemeru – Jaunķemeru” atradni rāda, ka šī proporcijas ir robežās  $7,6 \div 15,1$  [119]. Jāsecina, ka slāpekļis nevar būt mikrobioloģiskos procesus ierobežojošais faktors. Acīmredzot, ka galvenais limitējošais faktors ir oglekļa organisko vielu trūkums. Turklāt, proporcija iegūta izmantojot datus par  $C_{org/kop.}$ . Ja no  $C_{org/kop.}$  tiek atrēķināta tā organisko oglekli saturošo vielu daļa, ko sulfātu redukcijas baktērijas neizmanto (humīnskābes, fulvoskābes u.t.t.), tad kļūst skaidrs, ka C/N proporcija tur ļoti tālu no optimālās, t.i. ir viegli konstatēt, ka vidē valda izteikts oglekli saturošo organisko savienojumu, kas pieejams sulfātu redukcijas baktērijām, deficīts. Cik liels – to šobrīd diemžēl nav iespējams skaidri pateikt, jo ir zināmas tā organiskās vielas, ko sulfātu

redukcijas baktērijas neizmanto, bet nav pilnas skaidrības par konkrētajām organisko grupām, ko tās izmanto. Tas ir jautājums, kas jārisina kā turpmāko pētījumu, tā arī eksperimentu ceļā, sākot detalizētu organisko vielu noteikšanu pazemes ūdeņos un beidzot ar ūdeņos identificēto vielu izmantošanu par kurām jau šobrīd zināms, kas tā tiek transformētas sulfātu redukcijas baktēriju darbības rezultātā, eksperimentālajās baktēriju barotnēs.

#### **4.1.3. Mikrobioloģiskie faktori**

Nepieciešama vide, lai sāktos sulfātu redukcijas baktēriju darbība, kurā nav skābeklis vai kāds cits izteikti oksidējošs elements vai savienojums [4,18,86,109 u.c.]. Šāda vide, lielākā vai mazākā teritorijā, eksistē visās atradnēs. To pierāda sulfātu redukcijas norises process, kas ir atšķirīgs dažādās atradnēs atkarībā vides oksidēšanās – reducēšanās apstākļiem. Tā ātrums izmainās sekojoši:

- „Kemeris – Jaunkemeris” – līdz 0,071 mg/l/dnn,
- „Hilovo” – līdz 0,032 mg/l/dnn,
- „Baldonē” – līdz 0,019 mg/l/dnn.

Sulfīdu veidošanās norisinās kā aerobi – anaerobajā, tā arī aerobi – anaerobajā zonās. Tomēr procesa norise un tā raksturlielumi abās zonās ir atšķirīgi.

Aerobi – anaerobajā zonā (skat. 15. un 17. att. iepriekš), kur Eh mainās no -70 mV līdz +80 mV (pie pH 6,9-7,2), bet sulfīdi – no 0 mg/l līdz 20 mg/l, vienlaicīgi norisinās dažādu baktēriju darbībā, t.sk. novērojama arī sulfātu redukcijas baktēriju aktivitāte. Vidējais sulfātu redukcijas ātrums šeit ir 0,030 mg/l/dnn, bet maksimālais novērotais sasniedz 0,041 mg/l/dnn [44,126]. Šajā zonā – pat vietās, kur novērots maksimālais sulfātu redukcijas ātrums, sulfīdu saturs ūdeņos ir neliels. Zonas ietvaros vidējais sulfīdu saturs ir 5,65 mg/l, bet pieaugot vides anaerobitātei tas palielinās līdz 20 mg/l vietās, kur šī zona robežojas ar anaerobo zonu.

Nelielo sulfīdu saturu, pie relatīvi liela sulfātredukcijas ātruma, var izskaidrot ar aktīvu tioni baktēriju darbību. Par šo baktēriju darbības aktivitāti liecina to augstais titrs (0,01) izteikti lielākajā daļā no analizētajiem ūdens paraugiem [119,121,122], kas ņemti anaerobās – aerobās zonas ūdeņu robežās.

Jāatzīmē, ka lielākajā daļā no vietām, kur pazemes ūdeņos veidojas sulfīdi, to veidošanās norisinās tieši anaerobi – anaerobos apstākļos, kas arī nosaka to mazās koncentrācijas pazemes ūdeņos. Izskatāmajā teritorijā ir tikai divas atradnes – „Kemeris – Jaunkemeris” un „Hilovo”,

kur izplatīta anaerobā zona, kuras Eh mainās no -70 mV līdz -200 mV (pie pH 6,9-7,2) (skat. 15. un 17. att. iepriekš), bet sulfīdi – no 20 mg/l līdz 74 mg/l [44,126].

Tieši šajā zonā sulfātu redukcijas baktērijas ir visaktīvākās – vidējais procesa ātrums ir 0,048 mg/l/dnn, bet maksimālais – 0,071 mg/l/dnn. Maksimālie sulfātu redukcijas ātrumi novēroti vietās, kur norisinās sulfīdu sākotnējais veidošanās process. To akumulācijas zonas, ko neietekmē kvartāra nogulumu ūdeņi, šis process palēninās, kā likums, nepārsniedzot 0,040 mg/l/dnn, bet zonās, kur vērojama neliela kvartāra ūdeņu pietece, tas krītas pat līdz 0,020 mg/l.

Minētais raksturojums nav uzskatāms par absolūtu – tas aptver vidējos datus par 7 gadiem, bet jāņem vērā, ka procesam ir sezonālu svārstību raksturs. Tā, piemēram, urbumā X-3c laika posmā no 07.1982 līdz 05.1988 sulfātu redukcijas ātrums svārstījās no 0,026 mg/l/dnn līdz 0,049 mg/l/dnn [126].

#### **4.2. Sērūdeņraža veidošanās mehānisms**

Klasiskā izpratnē sulfīdu veidošanās pazemes ūdeņos mikrobioloģiskās sulfātu redukcijas procesā norisinās, ja ūdens horizontā ir anaeroba vide, pietiekams sulfātu (vairāk kā 10 mg/l) un organisko vielu daudzums [90]. Tomēr, kā rāda hidroģeoķīmisko apstākļu (3.5. nodaļa) un sulfīdu ģenēzes priekšnoteikumu analīze (4.1. nodaļa), situācija nebūt nav tik vienkārša un viennozīmīga – visbiežāk visi teorētiski nepieciešamie priekšnoteikumi izskatāmajā reģionā (skat. 27.att.) eksistē ārkārtīgi daudzās vietās, kas skaitāmas tūkstošos, bet reāla sulfīdu veidošanās norisinās dažos desmitos vietu un tikai četrās no tām sulfīdu saturs pazemes ūdeņos pārsniedz 5 mg/l. Tieši tāpēc, lai noskaidrotu procesa iniciēšanas un norises apstākļus tika veikta ne tikai atradnes hidroģeoķīmisko apstākļu zonēšana, bet arī noteiktas zonas, kur sākās, attīstās un izbeidzas sulfātu redukcija.

Salaspils ūdens horizonta hidroģeoķīmiskie apstākļi atradnes teritorijā ir ārkārtīgi atšķirīgi. Tie raksturojas sākot no izteikti anaerobiem (Eh līdz -200 mV) un beidzot ar raksturīgiem aerobiem (Eh = +200 mV un vairāk) [43,44,96,99], ko nosaka, galvenokārt, sulfīdu un skābekļa klātbūtne ūdens horizontā. Tāpēc, lai sistematizētu ūdens horizonta hidroģeoķīmiskos apstākļus, kas nepieciešams sulfīdu veidošanās, akumulācijas un oksidēšanās procesa izpratnei, tika veikta horizonta hidroģeoķīmisko apstākļu zonēšana (skat. 3.nodaļu). Izmantojot papildus informāciju par ūdens ķīmisko sastāvu (galvenokārt makrokomponentiem un ūdenī izšķīdušajām gāzēm, t.sk. He saturu), kā arī par iežos un

pazemes ūdeņos esošajām organiskajām vielām [112,119,130], un veicot datu izvērtējumu un analīzi, tika identificētas piecas principiāli atšķirīgas hidroģeokīmiskās zonas, kas tiešā veidā saistās ar sulfīdu veidošanos pazemes ūdeņos mikrobioloģiskā ceļā [43]:

- 1) organisko vielu intensīvās oksidēšanās zona,
- 2) pirīta veidošanās zona,
- 3) “miera stāvokļa” zona,
- 4) sulfīdu veidošanās un akumulēšanās zona,
- 5) sulfīdu oksidēšanās zona.

Kopsavilkums par zonas raksturojošajiem galvenajiem hidroģeokīmiskajiem parametriem sniegts 4.1.tabulā, bet to savstarpējā saistība raksturota 33. attēlā.

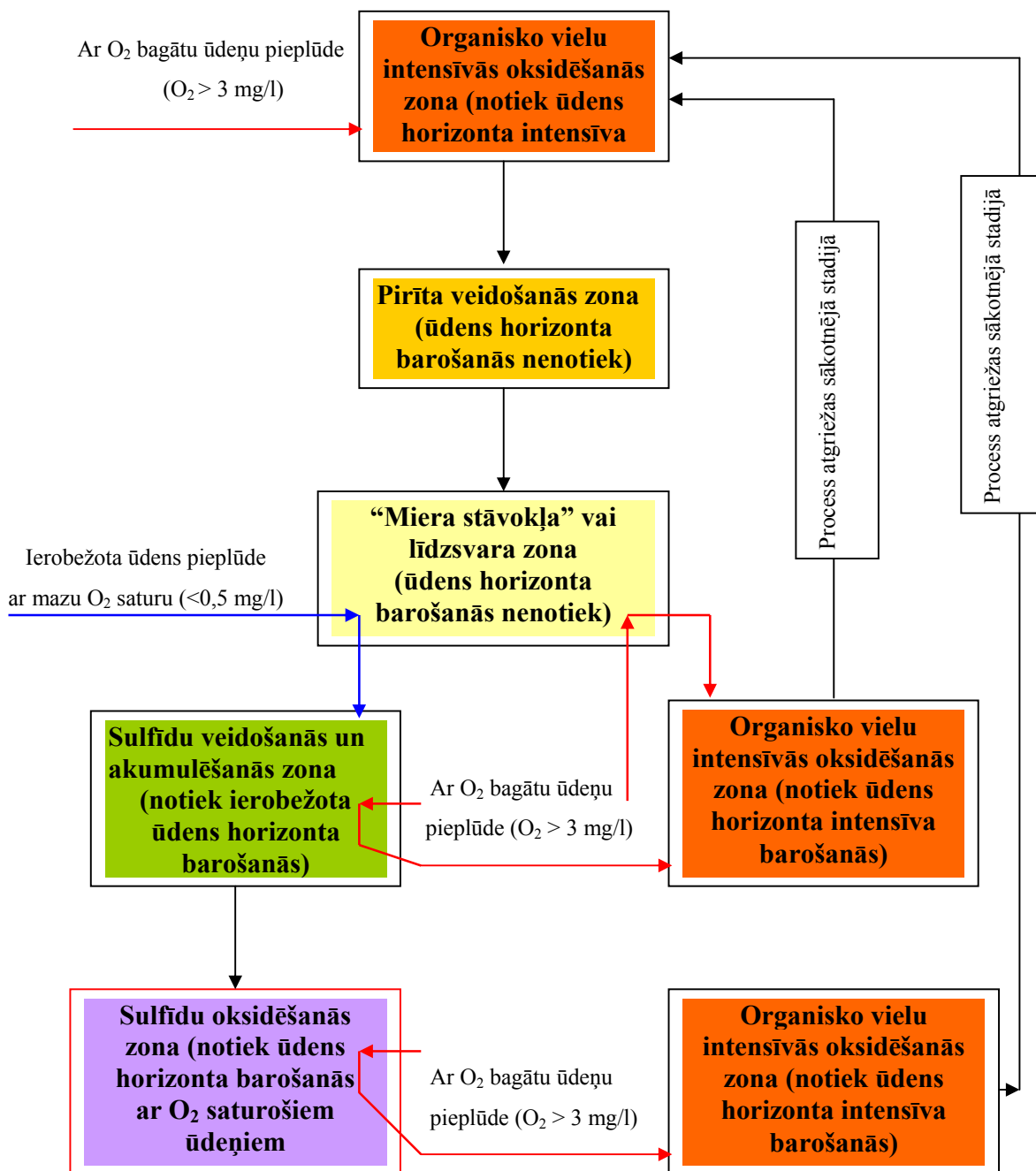
**4.1. tabula: Salaspils ūdens horizonta sulfīdu veidošanās zonu raksturojums [43]**

Zona	Parametrs			
	Eh, mV	pH	H <sub>2</sub> S, mg/l	O <sub>2</sub> , mg/L
Organisko vielu intensīvās oksidēšanās	>200	6,5 ~ 7,2	0,00	>5
Pirīta veidošanās	50 ~ 200	6,7 ~ 7,0	~ 0	<1
“Miera stāvokļa”	-50 ~ 50	6,8 ~ 7,2	~ 0	~ 0
Sulfīdu veidošanās un akumulēšanās	- 50 ~ -240	6,8 ~ 7,2	≤ 74	0
Sulfīdu oksidēšanās	-50 ~ 200	6,7-7,1	0 ~ 15	>1

*Organisko vielu intensīvās oksidēšanās zona* atrodas ārpus atradnes teritorijas – tai raksturīgi izteikti oksidēšanās apstākļi, kur skābekļa saturs pazemes ūdeņos sasniedz 5 mg/L un vairāk, bet oksidēšanās – reducēšanās potenciāls ir apmēram no 200 mV līdz 300 mV un pat vairāk. Šajā zonā intensīvi norisinās kā iežos, tā arī ūdenī esošo organisko vielu mikrobioloģiskā un hidrolītiskā oksidēšanās. Procesa ilgums šajā zonā ir atkarīgs no organisko vielu daudzuma iežos, skābekļa satura ūdenī un filtrācijas ātruma.

*Pirīta veidošanās zona* konstatēta atradnes perifērijas daļās. Šajā zonā krasi samazinās skābekļa saturs un līdz ar to krītas redokspotenciāls, kas nepārsniedz 50-200 mV. Atšķirībā no iepriekšēji raksturotās zonas, palielinās anaerobo procesu īpatsvars. Ap organisko vielu ieslēgumiem karbonātiskajos iežos veidojas bezskābekļa apstākļi, un sākas sērūdeņraža (sulfīdu) mikrobioloģiskā veidošanās. Tomēr sērūdeņradis neuzkrājas, jo horizonta ūdeņi, kopumā - vēl satur nelielas skābekļa koncentrācijas (parasti ne vairāk kā 1 mg/l). Tāpēc šeit Pļaviņu veidojas pirīts, kas aizstāj iežos esošās organiskās vielas.

“Miera stāvokļa” zonu veido ūdeņi, kas praktiski nesatur ne skābekli, ne arī sulfīdus – tās oksidēšanās reducēšanās potenciāls parasti ir starp -50 mV un +50 mV. Šajā zonā, salīdzinot ar divām iepriekšējām, sāk dominēt anaerobie apstākļi. Šeit veidojas slēgta sistēma, kur kā



33.att. Salaspils ūdens horizonta hidroģeokīmiskās zonas [43]



anaerobo, tā anaerobo procesu aktivitāte raksturojama kā zema. Tā, piemēram, skābekļa pietiekamu koncentrāciju iztrūkuma dēļ, šeit norisinās nepilna organisko vielu oksidēšanās, kuras gala produkti ir etiķskābe un skudrskābe [130].

*Sulfīdu veidošanās un akumulēšanās zonā* norisinās sērūdeņraža veidošanās, uzkrāšanās, kā arī tā pārnese ūdens horizontā. Šajā zonā norisinās sekojoši procesi:

- 1) ūdens vides izmaiņu vai attīrīšanās procesi,
- 2) sulfīdu veidošanās, uzkrāšanās un tranzīta procesi.

Šai zonai raksturīgi izteikti anaerobi vides apstākļi, kur redokspotenciāls ir robežās no  $-50$  mV līdz  $-240$  mV. Šajā zonā konstatēts arī maksimālais sērūdeņraža saturs –  $74$  mg/l [43].

Ūdens vides izmaiņas saistās ar gruntsūdeņu pieplūdi, kas satur nelielas skābekļa koncentrācijas (parasti ne lielākas kā  $0,5$  mg/L). Kā to pierādīja hidroģeoloģiskā modelēšana un analītiskie aprēķini [97,126,129], gadījumos, kad gruntsūdeņu pieplūde nepārsniedz  $3-8\%$  no Salaspils ūdens horizonta caurteces apjoma, skābekļa klātbūtnē noslēdzas metabolisma produktu, kas veidojas “miera stāvokļa” zonā, oksidēšanās process – etiķskābe un skudrskābe tiek sadalītas līdz ogļskābei un molekulārajam ūdeņradim [108,112,130,131].

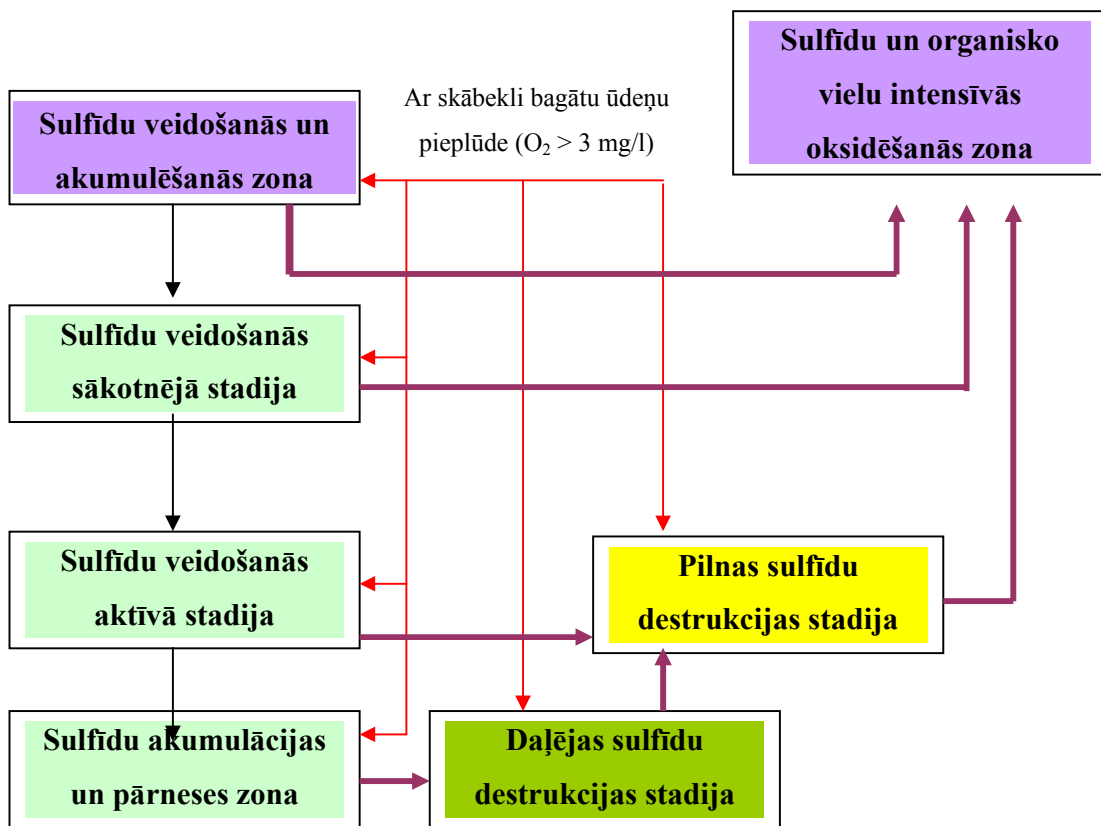
Brīdī, kad atjaunojušies izteikti anaerobie vides apstākļi (skābeklis pilnībā izmantots metabolisma produktu sašķelšanai), sākas strauja anaerobās mikrofloras attīstība, ko neierobežo metabolisma produktu klātbūtne, t.sk. sāk norisināties arī sulfātu reducēšanās process. Jo attīrītāka vide, jo lielāks sulfātu reducēšanās ātrums, kas ar laika gaitā samazinās, ņemot vērā pieejamo organisko vielu deficītu. Sērūdeņradis sāk uzkrāties ūdens horizontā un tāpēc vairākās vietās atradnē, kur sulfātu redukcija ir relatīvi lēna, ir konstatētas maksimālās sērūdeņraža koncentrācijas [119].

*Sulfīdu oksidēšanās zona* veidojas tajās atradnes teritorijās, kur Salaspils ūdens horizontā ieplūst ar skābekli bagāti gruntsūdeņi. Tāpēc vietās, kur atradnes teritorijā nav izplatīti morēnas nogulumi (lokālais sprostsānis starp Kvartāra ūdens kompleksu un Salaspils ūdens horizontu), sērūdeņradis Salaspils ūdens horizontā nav izplatīts. Savukārt, vietās, kur robežojas sulfīdu uzkrāšanās / akumulēšanās zona ar sērūdeņraža oksidācijas zonu, sērūdeņradis ir konstatēts kopā ar hidrotroilītu, kas ir viens no sērūdeņraža oksidācijas starpposmiem līdz elementārā sēra izveidei. Jāatzīmē, ka Salaspils ūdens horizonta atslodzes vietās virszemes ūdens tecēs sērūdeņradis oksidējas līdz sēram, kas izgulsnējas ūdens teču gultnēs (piemēram, Lūžņu grāvis, Vēršupīte u.c.) [119,123,126].

### 4.3. Sulfīdus saturošo ūdeņu izplatību nosakošās likumsakarības

Jebkuru sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnes teritoriju, kur produktīvajā horizontā izplatīti sulfīdi, var iedalīt divās, principiāli atšķirīgās daļās (skat. 34. att.):

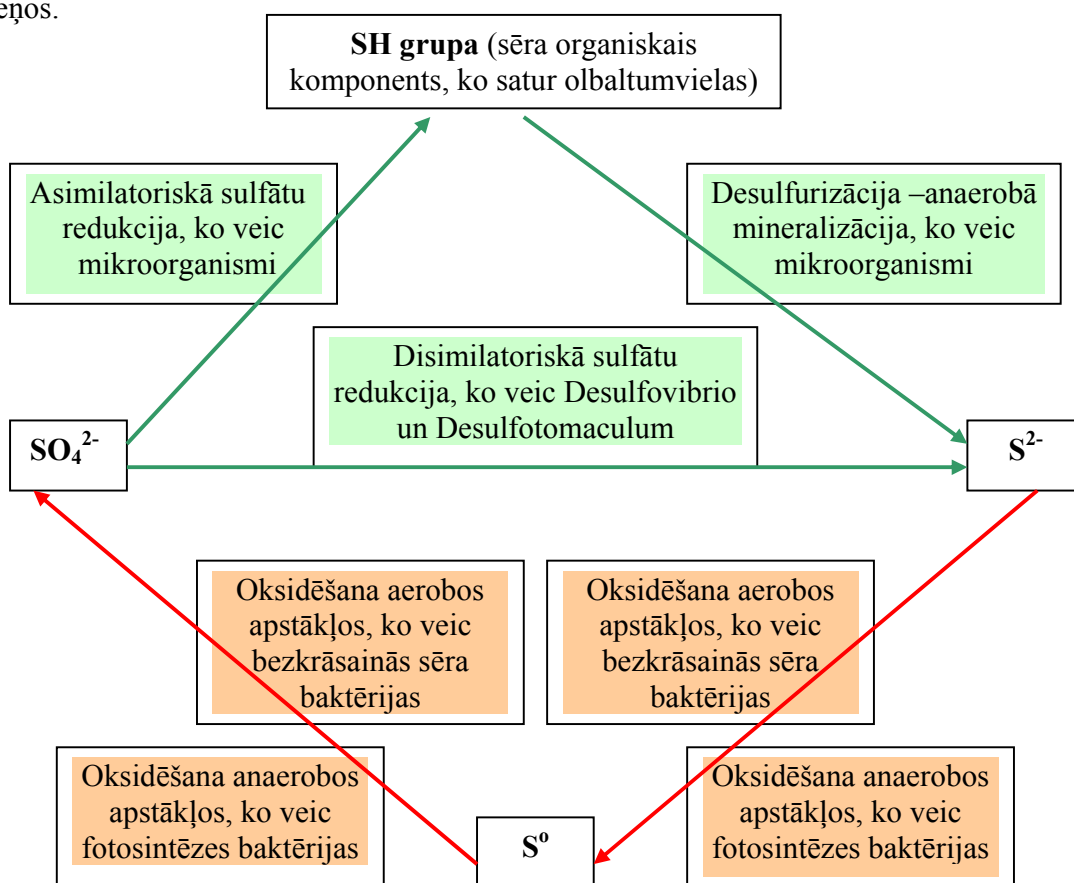
- 1) sulfīdu veidošanās un akumulēšanās zona - teritorija, kurā veidojas un uzkrājas sulfīdi. Priekšnoteikums – produktīvajā ūdens horizontā neieplūst skābekli saturoši ūdeņi vai to pieplūde ir tik niecīga, ka būtiski neietekmē sulfīdu veidošanās un uzkrāšanās procesu,
- 2) sulfīdu un organisko vielu intensīvas oksidēšanās zona - teritorija, kurā atradne tiek degradēta, tas ir - sulfīdi tiek oksidēti. Priekšnoteikums – horizontā valdošo vides apstākļu krasa izmaiņa, kuras rezultātā iestājas izteikti aerobi vides apstākļi.



34. att. Sulfīdu sadalījuma un destrūkcijas procesa shēma [43]

Visbeidzot ļoti svarīgi uzsvērt, ka sulfīdu veidošanās un akumulēšanās procesā, izšķiroša loma ir mikrobioloģiskajiem procesiem, bet to destrūkcijas teritorijās ķīmiskajiem oksidēšanās

procesiem, kaut arī pakārtota loma ir arī mikrobioloģiskajiem procesiem. Tāpēc ir svarīgi izprast sēra aprites ciklu kopumā un atradnes teritorijā konkrēti. 35. att. raksturota mikrobioloģisko procesu loma, kas lielā mērā nosaka konkrēto sēra formu atrašanos pazemes ūdeņos.



### 35.att. Mikroorganismu loma sēra cikla aprītē dabā

Starp abām atšķirīgajām daļām eksistē arī pārejas zona, kur valda anaerobi – aerobi vides apstākļi. Tomēr tās izmēri nav salīdzināmi ar abu pārējo zonu dimensijām – atsevišķos gadījumos šis, kur produktīvā horizonta iežiem ir labas filtrācijas īpašības un / vai norisinās ļoti strauja skābekli saturošo ūdeņu pieplūde, zonas platums nepārsniedz 30-50 m. Biežāk, kur produktīvā horizonta iežu filtrācijas īpašības ir salīdzinoši sliktākas, zonas platums sasniedz dažus simtus metru. Turklāt „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnes teritorijā, lielākās vai mazākās platībās, novērojama visu Salaspils ūdens horizonta ūdeņu tipu vides apstākļu izmaiņa līdz izteikti aerobiem.

#### **4.3.1. Veidošanās vietas un ātrums**

Sulfīdu veidošanās sākas vietās (kā minimums – trijās), kur Salaspils ūdens horizontā, kura iežu ūdensvadāmība nepārsniedz dažus simtus  $m^2/dnn$ , caur „hidroģeoloģiskajiem logiem” ieplūst limnoglaciālo nogulumu ūdens horizonta ūdeņi, kas ir barojušies ar purva nogulumu ūdens horizonta ūdeņiem, un tāpēc ir relatīvi nabadzīgi ar skābekli (parasti tā koncentrācijas nepārsniedz 0,5 mg/l), jo tas lielā mērā jau ir iztērēts purva nogulumu organisko vielu oksidācijai. Ieplūstot šiem ūdeņiem Salaspils ūdens horizontā veidojas lokālas anomālijas, kur skābeklis ātri tiek patērēts organisko vielu destrukcijai, kuras rezultātā veidojas organiskie savienojumi, ko izmanto sulfātu redukcijas baktērijas.

Tomēr procesa kvantitatīvais raksturojums – cik liela kvartāra nogulumu ūdeņu pieplūde ir pieļaujama nav tik viennozīmīgs. Tā, piemēram, L.Tīreļa purva (skat. 25.att.) austrumu daļā izveidojies kupols, kas par apmēram 2,0-2,5 m pārsniedz Salaspils ūdens horizonta līmeni pieguļošajās teritorijās. Tomēr šī ir viena no sulfīdu veidošanās zonām, ko nosaka tas, kas minētajā teritorijā izplatīti Salaspils svītas augšējās pasvītas mālainie nogulumi kā rezultātā horizonta ūdensvadāmība nepārsniedz dažus simtus  $m^2/dnn$ .

Absolūti atšķirīga ir situācija zonās, kur augšējās pasvītas nogulumi nav izplatīti un ūdensvadāmība pārsniedz 1000  $m^2/dnn$  – šajās teritorijās Salaspils ūdens horizonta plūsma iegūst sarežģītāku konfigurāciju, ko lokālās teritorijās nosaka limnoglacionālo nogulumu horizonta ūdeņu pietece, bet ūdens līmenis ceļas mazāk kā par 1m un Salaspils ūdens horizonta līmeņi kupolus, kas liecina par ūdens horizonta lokālu barošanu, neveido. Šī situācija novērojama teritorijās, ko aizņem Raganu un Slokas purvi.

Trešais variants, kas novērots teritorijā, ko aizņem Zaļais purvs, ir sekojošs – Salaspils horizonta iežu ūdensvadāmība ir  $<100 m^2/dnn$ , bet kupols neveidojas – sarežģītāka kļūst tikai Salaspils ūdens horizonta plūsmas konfigurācija. Tomēr arī šajā gadījumā neapšaubāmi novērota sulfīdu veidošanās procesa uzsākšanās, bet atšķirībā no abiem iepriekšējiem variantiem, maksimālais sulfīdu saturs šajā teritorijā nepārsniedz 30 mg/l.

Maksimālais sulfātu redukcijas ātrums (0,071 mg/l/dnn) konstatēts tieši vienā no šīm zonām, kas izvietota L.Tīreļa purva centrālajā daļā. Svarīgi atzīmēt, ka maksimālais sulfātredukcijas ātrums nav novērojams zonās, kur konstatētas maksimālās sulfīdu koncentrācijas. Pēdējās

sulfātu redukcijas ātrums mainās no 0,35 mg/l/dnn līdz 0,50 mg/l/dnn. Minētajam, šķietami pretrunīgajam faktam, ir loģisks izskaidrojums:

- 1) horizontā tā ūdeņu plūsmas virzienā notiek sulfīdu akumulācija un, lai arī lēnāk, bet veidojas papildus sulfīdi, kas nosaka maksimālo koncentrāciju izplatību horizonta ūdeņos,
- 2) kā vienīgo sulfātu redukcijas ātruma samazināšanās iemeslu var izteikt piemērotu organisko vielu trūkumu, jo vide ir izteikti anaeroba un sulfātu saturs ūdenī pārsniedz 1 g/l.

Tādēļ jau 1987. gadā tika veikta virkne eksperimentu, lai noteiktu kā tās vai citas organiskās vielas ietekmē sulfātu redukcijas procesa norisi. Salaspils ūdens horizonta paraugi, kas tika izmantoti sulfātu redukcijas ātruma noteikšanai, tika bagātināti ar dažāda sastāva ūdeņiem. Rezultāti bija sekojoši [126]:

- sulfātu redukcijas ātrums nepalielinājās nevienā no astoņiem gadījumiem, kad barotne tika bagātināta ar purva nogulumu ūdeņiem, kur  $C_{org/kop}$  bija 86 mg/l. Vienā no gadījumiem sulfātu redukcijas ātrums nedaudz samazinājās,
- sulfātu redukcija praktiski apstājās visos astoņos gadījumos, kad barotnē ievadīja smilšu nogulumu ūdeņus, kur  $C_{org/kop}$  un  $O_2$  saturs bija attiecīgi 17,5 mg/l un 1,52 mg/l,
- sulfātu redukcijas ātrums pieauga par visos astoņos gadījumos, kad paraugos tika ievadīts Salaspils horizonta ūdens, kas nesaturēja skābekli, bet kur karbonskābju saturs bija 5 mg/l. Tā izmaiņas, salīdzinot ar nemainīta sastāva paraugu, kam tika noteikts sulfātu redukcijas ātrums, bija no 1,7 reizēm (urb. V-3c, attiecīgi 0,046 mg/l/dnn un 0,78 mg/l/dnn) līdz 2,05 reizēm (urb. XVIII-3/2, attiecīgi 0,037 mg/l un 0,76 mg/l). Jāatzīmē, ka šie eksperimenta gaitā novērotie sulfātu redukcijas ātrumi ir lielāki kā maksimālais konstatētais dabiskos apstākļos (0,071 mg/l/dnn).

Eksperimenta gaitā iegūtie rezultāti ļauj izdarīt trīs principiāli svarīgus secinājumus:

- 1) purvu nogulumu ūdens horizonta organisko vielu klātbūtne nav izšķirošais priekšnoteikums tam, lai pazemes ūdeņos sāktos sulfātu redukcijas process. Tas, ka eksperimenta gaitā praktiski neizmainījās sulfātu redukcijas ātrums liecina tikai par

to, ka sulfātu redukcijas baktērijas ir indiferentas pret purva nogulumos esošajām organiskajām vielām,

- 2) sulfātu redukcijas ātrums būtiski pieaug, ja ūdens vidē parādās mazmolekulāri, baktērijām vieglāk pieejami organiskie savienojumi,
- 3) limitējošais faktors sulfātu redukcijas ātruma attīstībai ir ūdenī esošo organisko vielu, ko var izmantot sulfātu redukcijas baktērijas, deficīts.

Šie apsvērumi ņemti vērā sagatavojot sulfīdu ģenēzes (skat. 33.att.) un sadalījuma – destrukcijas procesu (skat. 34.att.) shēmas. Jāmin, ka sulfīdu veidošanās procesa sākumu Salaspils ūdens horizontā pilnībā nosaka ne tik daudz ūdeņu pieteces apjoms no Kwartāra nogulumu ūdens kompleksa, cik skābekļa saturs šī kompleksa ūdeņos. Svarīgi, ka minētās sulfīdu veidošanās vietas ir relatīvi labi aizsargātas, jo atrodas zem lielo purvu masīviem (skat. 9.att. un 10.att. 3.nodaļā).

#### **4.3.2. Pārnese un akumulēšanās**

Atradnes teritorijā eksistē divas sulfīdu tranzīta zonas, kas saistās ar paaugstinātas ūdensvadāmības zonām Salaspils ūdens horizontā, kur ūdensvadāmība pārsniedz 500 m<sup>2</sup>/dnn (skat. 11.att.). Zonu izvietojums ir sekojošs:

- 1.zona – virzienā no Lielā Tīreļa purva austrumu un centrālās daļas uz Slokas ezeru un Jaunķemeriem (no atradnes austrumu un centrālās daļas uz ziemeļaustrumiem),
- 2. zona – virzienā no Zaļā purva uz Raganu purvu un uz Slokas ezeru (no atradnes austrumu daļas uz rietumiem).

Šajās zonās, kopumā ņemot novērotas maksimālās sulfīdu koncentrācijas pie mazāka sulfātu redukcijas ātruma. Tas tikai vēlreiz norāda uz to, ka pie vairāk kā pietiekama sulfātu daudzuma un palielinoties ūdens vides aerobitātei, vienīgais faktors, kas var palēlināt sulfātu redukcijas ātrumu ir baktērijām pieejamu organisko vielu deficīts.

Tieši šīs zonas veido atradnes visjūtīgāko daļu, it īpaši 1. zona, kur norisinās aktīva saimnieciskā darbība. Šeit nav pieļaujamas nekādas hidroloģisko un hidroģeoloģisko apstākļu izmaiņas, kas varētu veicināt skābekli saturošo kvartāra nogulumu ūdens pieplūdi, jo tas nekavējoties atsauksies uz vides apstākļiem Salaspils ūdens horizontā izraisot sulfīdu satura samazināšanos vai pat izzušanu produktīvajā horizontā.

### **4.3.3. Degradācija**

Relatīvi viegli ir veikt ūdens horizonta hidroķīmisko zonēšanu, bet ievērojami problemātiskāka ir iemeslu noteikšana, kas ir cēlonis konstatētajai zonalitātei. Analizējot ūdens vides oksidēšanās – reducēšanās apstākļus, jāsecina, ka tās vai citas zonas izplatību nosaka produktīvā Salaspils ūdens horizonta, kas satur sulfīdus, un Kwartāra nogulumu ūdens kompleksa, kas satur skābekli, savstarpējā hidrauliskā saistība. Tādējādi procesa kvalitatīvā puse ir skaidra, bet izšķirošā nozīme ir tieši šī procesa kvantitatīvajiem rādītājiem. Diemžēl šeit nav iespējama viennozīmīga atbilde, jo:

- svarīgs ir ūdens daudzums, kas infitrējas no kvartāra ūdens kompleksa Salaspils ūdens horizontā,
- ne mazāk svarīgs, bet nereti izšķirošais, faktors ir skābekļa saturs Kwartāra nogulumu ūdens kompleksa ūdeņos.

Atradnes izpētes gaitā šim jautājumam tika pievērsta nopietna vērība, lai – pēc iespējas ticamāk – noteiktu ūdens horizontu savstarpējo hidraulisko saistību un iegūtu dabus hidrodinamiskā modeļa sagatavošanai. Tāpēc tika veiktas ilgstošas (1-11 mēneši) atsūknēšanas no 29 urbumu kopām [119,126], kas visos gadījumos, kā minimums, ietvēra prodektīvo Salaspils ūdens horizontu, tā arī virs un zem tā iegulošos kvartāra nogulumu ūdens kompleksu un Pļaviņu ūdens horizontu. Vilsilgākā atsūknēšana tika veikta no Pļaviņu ūdens horizonta vienlaicīgi no trijiem urbumiem ar kopējo debītu 24-26 l/s. Tās rezultātā ūdens līmenis Pļaviņu ūdens horizontā tika pazemināts par 4 m un depresijas piltuves zona aptvēra vairāk kā 4 km [97,126]. Šīs eksperimentālās sūkņēšanas mērķis bija sulfīdu satura izmaiņu noteikšana Salaspils ūden horizontā traucētos apstākļos. Novērojumi uz Salaspils horizontu depresijas piltuves zonā tika veikti 15 urbumos.

Sulfīdu koncentrācijas samazināšanās, skaitot no atsūknēšanas sākuma, tika novērota pēc 3-5 mēneši 13 urbumos no 15. Turklāt šim procesam bija skaidri izteikts raksturs – sulfīdu koncentrācijas samazinājās ne tik daudz tieši atsūknējamo urbumu tuvumā, cik vietās, kur smilts nogulumu saguļ tieši uz Salaspils svītas iežiem. Pirmajā gadījumā sulfīdu saturs samazinājās par 12-15%, otrajā pat līdz 26%. Tā, piemēram, novērošanas urbumā XVIII-3, kas atradās tiešā atsūknējo urbumu tuvumā (12 m attālumā) sulfīdu saturs izmainījās no 56,2 mg/l līdz 48,3 mg/l, bet urbumos, kas atrodas 1,0-1,2 km uz dienvidrietumiem no atsūknēšanas vietasun kuru griezumā nav konstatēti morēnas nogulumu, sulfīdu koncentrācijas samazinājās

no 52-56 mg/l līdz 40,6-42,6 mg/l. Pēc atsūknēšanas izbeigšanas sākotnējās koncentrācijas šajos urbumos atjaunojās 10-29 dienu laikā. Atsūknēšanas eksperiments apstiprināja to, ka:

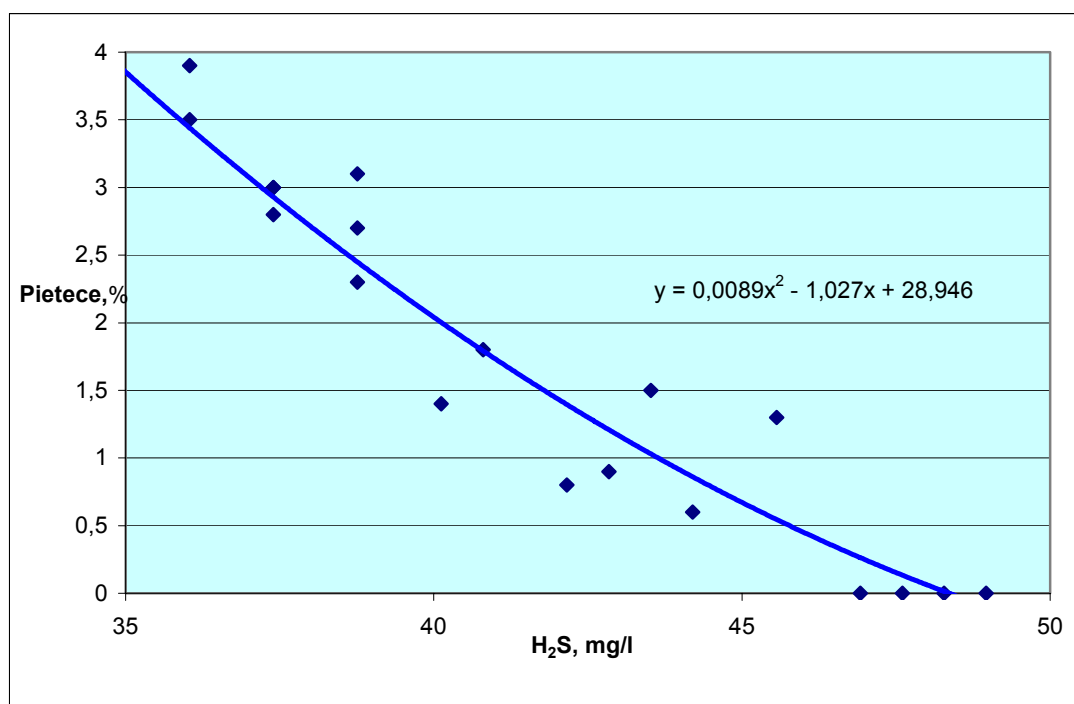
- neskatoties uz mālaino nogulumu pasvītas klātbūtni Salaspils svītas apakšējā daļā, starp Salaspils un Pļaviņu ūdens horizontiem eksistē hidrauliskā saistība, kas izteikti pastiprinās traucēta režīma apstākļos,
- starp Kwartāra nogulumu ūdens kompleksu un Salaspils ūdens horizontu eksistē tieša hidrauliska saistība vietās, kur nav izplatīti morēnas nogulumi,
- ūdens pārtece no Kwartāra nogulumu ūdens kompleksa ietekmē sulfīdu saturu ne tikai konkrētajā pārteces vietā, bet ar lielāku vai mazāku novēlošanos, ūdens plūsmas virzienā arī tajās vietās, kur abu ūdens horizontus atdala morēnas nogulumi.

Izmantojot darbā [93] sniegto metodiku par hidroķīmisko parametru izmantošanu ūdens pārteces aprēķiniem starp ūdens horizontiem, tika veikts kvartāra nogulumu ūdens kompleksa ūdeņu pārteces aprēķims uz Salaspils ūdens horizontu (skat. 36.att.). Tika izmantota vielu koncentrāciju sajaukšanās metode, pieņemot, ka vidējais sulfātu saturs Salaspils ūdens horizontā ir 1320 mg/l (koncentrācija, kas konstatēta pirms atsūknēšanas sākuma). Tika aprēķināts, ka pārteces apjoms veido līdz 3,9% no Salaspils ūdens horizonta caurplūdes apjoma vai līdz  $24,9 \text{ m}^3/\text{dnn}/\text{m}^2$  [97,126]. Sulfīdu saturs konkrētajā gadījumā kritās no 48,2 mg/l atsūknēšanas sākumā līdz 36 mg/l (skat.36.att.). Ņemot detālās informācijas esamību par atradni, iegūtie dati tika izmantoti regresijas vienādojuma sagatavošanai, kas veiksmīgi tika izmantots turpmākajā izpētes gaitā prognozējot sulfīdu satura izmaiņas pie tā vai cita atsūknēšanas debita. Tā, piemēram, izpētes teritorijas austrumu daļā par kuru tika uzskatīts, ka sulfīdi tur nav izplatīti, ņemot vērā aprēķinu rezultātus, tika ierīkoti vairāki urbumi, kuros tiešām tika konstatēta sulfīdu klātbūtne – 837. urb. (12,2 mg/l), 975 urb. (4,8 mg/l) u.c. Tas ļāva ne tikai precizēt atradnes robežu, bet arī būtiski atviegloja analīzes veikšanu par sulfīdu veidošanās procesu, konstatējot, ka Zaļajā purvā ir neatkarīgs sulfīdu veidošanās areāls.

Vienlaicīgi eksperiments pierāda, ka sulfīdu destrukcijas iemesls Salaspils ūdens horizontā ir ūdeņu pietece no kvartāra nogulumu ūdens kompleksa. Turklāt, 6 no 15 novērošana urbumiem, kas bija ierīkoti uz Salaspils ūdens horizontu, tika novērota makiavīta veidošanās Salaspils ūdens horizonta augšējā slānī, ko var izraisīt tikai  $\text{O}_2$  saturošu ūdeņu ieplūde produktīvajā horizontā. Jāatzīmē, ka pirms atsūknēšanas eksperimenta uzsākšanas šis process



konkrētajās vietās nebija novērots un, ka tas izbeidzās apmēram mēneša laikā pēc eksperimenta pabeigšanas [126].



**36.att.H<sub>2</sub>S koncentrācijas izmaiņas atkarībā no ūdens pietece no Kvartāra ūdens kompleksā**

## **5. IZVIRZĪTĀS HIPOTĒZES PAR SULFĪDU VEIDOŠANOS PAZEMES ŪDEŅOS PRAKTISKĀS IZMANTOŠANAS IESPĒJAS**

Vienmēr ikviena hipotēze vai teorija tiek radīta, lai risinātu fundamentālus teorētiskus vai, visbiežāk, praktiskas dabas jautājumus. Arī promocijas darbā izvirzītā hipotēze par sulfīdu veidošanos un eksistenci pazemes ūdeņos var tikt izmantota dažādu praktiskas dabas jautājumu risināšanai, tajā skaitā:

- 1) lokāla rakstura problēmu risināšanai, kas saistās ar to vai citu zemes izmantošanas jautājumu izlemšanu,
- 2) sulfīdu veidošanās preventācija naftu saturošos horizontos,
- 3) dažāda veida un sastāva notekūdeņu attīrīšanai,
- 4) balneoloģisko pakalpojumu kompleksa paplašināšanai konkrētās vietās:

### **5.1. Lokāla rakstura problēmu risināšana**

Pieņemot, ka ikviena pašvaldība, kuras teritorijā atrodas dabiskie balneoloģiskie resursi, ir ieinteresēta to izmantošanā, lai izveidojot nepieciešamo infrastruktūru, piesaistītu cilvēku loku, kam nepieciešami balneoloģiskie pakalpojumi un tādējādi ģenerētu finansu līdzekļus, kas nepieciešami pašvaldībai tiem vai citiem mērķiem, izvirzīto hipotēzi var izmantot sekojošu uzdevumu risināšanai:

- 1) konkrētas sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnes teritorijas vides apstākļu zonēšanai un, balstoties uz iegūto informāciju, plānot tās izmantošanu un aizsardzību, lai nepieļautu derīgā komponenta izsīkšanu vai izzušanu atradnes pazemes ūdeņos. Šāda pieeja jau ir realizēta, piemēram, „Ķemeru – Jaunķemeru” sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnes teritorijā,
- 2) pašvaldības teritoriālās plānošanas veikšanai atradnes teritorijā, pieļaujot praktiski jebkuru saimniecisku darbību aerobās (oksidēšanās) zonas ietvaros un stingri limitējot to aerobās-anaerobās un, it īpaši, anaerobās zonu izplatības teritorijās tā, lai nepieļautu izveidojušos hidroģeoloģisko apstākļu izmaiņas un saglabātu atradnes teritorijā izveidojušos stacionāro režīmu,

- 3) derīgo izrakteņu ieguves plānošanai teritorijās, kuru izmantošana citām saimnieciskām vajadzībām ir apgrūtināta vai pat praktiski neiespējama. Tas attiecas, piemēram, uz kūdras ieguvi purvu masīvos.

Minēto uzdevumu risināšanas nozīmīgumu ir grūti pārvērtēt. Tikai trīs piemēri, kas raksturo to nozīmīgumu:

- 1) 20. gs. 30. -50. gadi: intenesīva kūdras ieguve „Ķemeru –Jaunķemeru” atradnes teritorijā Mazā Tīreļa purva teritorijā un Lielā Tīreļa ziemeļaustrumu daļās izsauca sulfīdu satura izmaiņas produktīvajā horizontā: M.Tīreļa iecirknī tie izzuda, kaut gan vēl 30. gadu beigās to koncentrācija bija 20-25 mg/l, bet L.Tīreļa ziemeļaustrumu daļās samazinājās no 45-50 mg/l līdz 5-20 mg/l [57],
- 2) 20. gs. 60. gadu sākumā „Likenai” atradnes teritorijā veiktie meliorācijas darbi izraisīja sulfīdu izzušanu „Smardones” avota ūdeņos [29],
- 3) 1987. gadā veicot sūknēšanu ar nepamatoti augstu debītu atradnē „Baldone” sulfīdu saturs nokritās no 16 mg/l līdz 4 mg/l, 2008. gada vasarā to saturs joprojām bija mazāks kā 5 mg/l (promocijas darba autora novērojumi).

Minētie fakti tikai vēlreiz apstiprina to, ka sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnes ir ārkārtīgi jūtīgas pret dabiskās vides izmaiņām un, ja tās grib saglabāt, tad to teritorijā veicamie pasākumi ir rūpīgi jāizvērtē raugoties no to ietekmes uz atradnes ekosistēmu konkrētajā vietā un atradnē kopumā.

## **5.2. Sulfīdu veidošanās preventācija naftu saturošos horizontos**

Savulaik promocijas darba autora izvirzītā hipotēze par sulfīdu veidošanos pazemes ūdeņos „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnē, veicot atradnes izpētes rezultātu un sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu ekspluatācijas krājumu aizstāvēšanu PSRS Valsts krājumu komisijā Maskavā, tika vērtēta atšķirīgi. Lielākā daļa jautājuma izskatīšanā iesaistīto speciālistu to uzskatīja par ne pilnībā pierādītu, bet labi argumentu, kam, izmantojot atskaitē [126] sniegto informāciju, grūti izvirzīt kādu alternatīvu skaidrojumu. Starp tiem bija arī E.Rozanova, kas pati nodarbojās ar sulfīdu izplatības izpēti naftas horizontos un ar to saistītajām problēmām [102] un bija ieinteresēta promocijas darba autora izvirzītās hipotēzes attīstībā veicot pētījumu kompleksu nevis minerālūdeņu atradnēs, bet gan naftas atradnēs, kur to ekspluatācijas gaitā sāk veidoties H<sub>2</sub>S.

Sulfīdu izplatība naftu saturošajos horizontos ir ierobežota, bet vienlaicīgi to var sastapt pietiekami bieži. Tie pilnīgi viennozīmīgi neveidojas tajos gadījumos, kad nafta nesatur ūdeni, kā tas norādīts E.Rozanovas darbā jau 1974. gadā [102]. Savukārt, vietās, kur horizontos izplatīta naftas – ūdens emulsija, sulfīdu veidošanās konstatēta diezgan bieži. Tas tiek skaidrots ar to, ka dažādu naftas struktūru izolētība ir atšķirīga – tas ir: slēgtās struktūras parasti sulfīdus nesatur, bet atvērtas struktūrās, kur norisinās naftas sadalīšanās, sulfīdu klātbūtne konstatēta praktiski vienmēr. Atsevišķos gadījumos, kad sulfīdi konstatēti arī slēgtajās struktūras pieņemts uzskatīt, ka tas liecina par naftas iegulas sadalīšanos senos laikos, kad tai vēl nebija slēgts raksturs [22,73,91]. Tomēr šī hipotēze nevar izskaidrot gadījumu, kas naftas slānī sulfīdi parādās tikai atradnes ekspluatācijas laikā.

Tāpēc tika pieņemts, ka promocijas autora izvirzītā hipotēze par sulfīdu veidošanos pazemes ūdeņos, iespējams, var tikt izmantota arī minētā procesa izskaidrošanai. Kā piemērs, kas pamatotu pētījumu nepieciešamību un aktualitāti par sulfīdu veidošanos naftas atradnēs, kur tie sākotnēji nav konstatēti, pēc E.Rozanovas ieteikuma, tika izskatīta Pokrovskas naftas atradne Pievolgā, kuru pētījusi bija arī E.Rozanova [102]. Atradnes struktūra raksturojama kā slēgta un tās izpētes gaitā sulfīdi netika konstatēti, bet izstrādes procesā to daudzums 4 mēnešu laikā sasniedza 120 mg/l un šī koncentrācija tika novērota praktiski visā atradnes izstrādes gaitā [120].

Līdzīga situācija novērota arī citās vietās, piemēram, Rietumsibīrijā [86], Romaškinskas atradnē Volgas – Urālu naftas provincē [91,92], Nebitdagas atradnē Vidusāzijā [73]. Visos gadījumos novērots, ka sulfīdu veidošanās norisinās tieši ūdens – naftas kontakta zonās.

Pamatojot jaunā izpētes darba nepieciešamību, tika pieņemts, ka sulfātu redukcija norisinās tajos gadījumos, kad to vai citu iemeslu pēc tiek izjaukts slānī esošais vides stāvokļa līdzsvars. Konkrēti Pokrovskas atradnē tie bija virszemes ūdeņi, kas tika izmantoti kā skalošanas aģents māla duļķes vietā, lai nepieļautu filtrācijas īpašību pasliktināšos urbuma – slāņa kontakta (filtra) zonā. Tieši tajos esošā O<sub>2</sub> klātbūtne, ļoti ticami, bija noteicošais faktors, kas izjauca sistēmas līdzsvara stāvokli, kas, savukārt, bija ceļonis tam, lai atradnes teroriņā sāktu veidoties sulfīdi. Vienlaicīgi svarīgi atzīmēt, ka mikrobioloģiskie procesi pazemes ūdeņos tiek novēroti tikai tad, ja konstatēta pazemes ūdeņu plūsma, bet stagnantos apstākļos tie nenorisinās [31,78 u.c.].

Diemžēl 1989. gadā, strauji mainoties politiskajai un ekonomiskajai situācijai, plānotais pētījumu komplekss netika realizēts. Tomēr, pēc promocijas autora domām, agrāk vai vēlāk iepriekš izskatītais pieņēmums tiks izpētīts un izanalizēts, jo šobrīd pasaulē naftas attīrīšanai no sulfīdiem tiek tērēti milzīgi līdzekļi, bet vienmēr preventīvie pasākumi ir lētāki un efektīvāki kā seku likvidācija.

### **5.3. Notekūdeņu attīrīšana**

Kā minēts 1.1. nodaļā, ir sulfātu redukcija šobrīd pasaulē tiek izmantota kalnrūpniecības ūdeņu attīrīšanai no smagajiem metāliem, kur process norisinās divās stadijās. Pirmā no tām ir sulfātu redukcija, kuras rezultātā veidojas sulfīdi, bet otrā – sulfīdu reakcija ar metāliem, veidojot sulfātu sāļus [17]. Promocijas darba autors uzskata, ka šis ir ļoti perspektīvs virziens kalnrūpniecības nozarē, ņemot vērā procesa augsto efektivitāti un salīdzinoši lētās izmaksas, t.sk. pārpaliekošo sulfīdu oksidācija, kas tiek panākta vienkāršā ceļā veicot intensīvu ūdens aerāciju [17].

### **5.4. Balneoloģisko pakalpojumu kompleksa paplašināšana kūrortos**

Sulfīdu veidošanās procesa pazemes ūdeņos pārzināšana, kā arī dažādu eksperimentālo un praktisko pētījumu rezultāti par bioreaktoru izmantošanu sulfātu redukcijas procesa norises nodrošināšanai, ļauj izdarīt pieņēmumu, ka nākotnē virknē no kūrortiem, it īpaši tajos kur tiek izmantotas dažādas ārstnieciskās dūņas, varētu tikt organizēta mākslīga sulfīdu ražošana, jo to izmantošana kompleksā ar dūņām ir būtiski efektīvāka kā katra komponenta izmantošana atsevišķi [35,64]. Latvijā tas, iespējams, nav tik būtiski, jo „Ķemeru-Jaunķemeru” sulfīdus saturošo ūdeņu atradne spēj nodrošināt visu balneoloģijas vajadzībām nepieciešamo ūdens daudzumu. Tomēr sulfīdu saturs tajā nepārsniedz 74 mg/l, bet virknē gadījumu daudz efektīva ir ūdeņu izmantošana, ja sulfīdu koncentrācijas ir ap 150-200 mg/l (sulfīdu koncentrācija patreiz izmantojamajos ūdeņos ir ap 50 mg/l) [79,90].

## 6. DISKUSIJA UN INTERPRETĀCIJA

Ikviens kompleksa rakstura pētījums tiek uzskatīts par veiksmīgu, ja tiek sasniegts šī pētījuma mērķis. Konkrētajā gadījumā tas ir sasniegts – noskaidrots sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu veidošanās mehānisms, atradnes eksistenci un izzušanu nosakošie faktori apvienojot tos vienotā hipotēzē par procesa norisi. Izvirzītajai hipotēzei nav pietiekami pamatotu alternatīvu, ko varētu pamatot izmantojot iegūtos datus, bet vienlaicīgi, ņemot vērā sulfīdu veidošanās, akumulācijas un degradācijas procesa sarežģītību konkrētajā vidē, eksistē virkne līdz galam nenoskaidrotu vai diskutējamu jautājumu. To atrisināšana ļautu būtiski samazināt esošo problēmu loku, atļautu vienkāršot un formalizēt izvirzīto hipotēzi par sulfīdu veidošanos, nodrošinot teorētisko secinājumu vienkāršāku un ekonomiski attaisnotāku praktisko ieviešanu dzīvē, plānojot „Ķemeru - Jaunķemeru” un tai līdzīgu atradņu izmantošanu un aizsardzību.

### 6.1. Iegūto rezultātu novitāte

Pētījumu pirmā posma ietvaros (1980.-1988.gg.) pirmo reizi bijušajā Padomju Savienībā kādā no atradnēm tika realizēts tik visaptverošs komplekss kā „Ķemeru – Jaunķemeru” sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnē. Diemžēl jākonstatē, ka pēc izpētes pagājušajos jau vairāk kā 20 gados, nekas līdzīgs nav realizēts nekur pasaulē. Protams, sasniegumi un zināms progress ir novērojams daudzos no tobrīd izmantojamajiem pētījumu metodēm, piemēram, tritija satura izpēte ūdens relatīvā vecuma noteikšanai ir aizstāta ar oglekļa – argona metodi ūdens absolūtā vecuma noteikšanai ( $\pm 1$  gads!), Eh, pH un citu parametru noteikšana lauka apstākļos ir kļuvusi par tradicionālu paņēmieni u.t.t., bet kas svarīgi – daļēji ir mainījušās pētījumu metodes, bet metodoloģiskā pieeja – skatīt procesus vienotā kompleksā, nesadalot tos ģeoloģiskos, ķīmiskos, mikrobioloģiskos u.t.t., ir kļuvusi par pašsaprotamu lietu. Atskatoties pagātnē, jākonstatē, ka tobrīd atradnes izpētei izmantotās netradicionālās metodes, šobrīd ir kļuvušas par neatņemamu komponenti līdzīga rakstura pētījumu veikšanā.

*Par rezultātu novitāti:*

- 1) pirmo reizi Austrumu blokā tika veikta atradnes zonēšana vadoties nevis no ūdens ķīmiskā sastāva īpatnībām, kas toreiz tika uzskatīts par praktiski obligātu, bet gan izmantojot vides apstākļu zonēšanu, tas ir nosakot tās pH un Eh. Tas ļāva ne tikai izprast atradnē notiekošos procesus un prognozēt to norisi un attīstību, bet jau pašu

pētījumu gaitā koriģēt darbu izpildes metodoloģiju tā, lai iegūtu iespējami pilnīgu informāciju, kas nepieciešama pamatotas hipotēzes izveidei par sulfīdu veidošanos Salaspils ūdens horizontā,

- 2) pirmo reizi Padomju Savienībā minerālūdeņiem tika veikta plaša spektra organisko vielu sastāva analīze, noteikts sulfātu redukcijas ātrums, ūdens relatīvais vecums u.c. Tomēr tam nav īpašas nozīmes, jo svarīgāka ir datu kompleksa ieguve par sulfīdu veidošanos pazemes ūdeņos, bet ne tik daudz šī kompleksa atsevišķām sadaļām. Būtiskāka nozīme ir atradnē esošo ūdeņu klasifikācijas izveidei, kas ļāva noteikt atradnē notiekošo procesu secību, prognozēt to rezultātus un līdz ar to veikt atradnes shematizāciju attiecībā uz sulfīdu veidošanās, pārnesei un akumulāciju un, visbeidzot – degradāciju,
- 3) pirmo reizi tika izvirzīta jauna, agrāk pat neminēta, hipotēze par sulfīdu veidošanos Salaspils ūdens horizontā, kas nosaka, ka sulfātu redukcijas var uzsākties tikai tad, ja tiek izjaukts tajā izveidojies līdzsvara stāvoklis sistēmā „iezis – ūdens”. Tika pierādīts, ka šis līdzsvaru nobīdošais „aģents” ir skābekli saturošo Kvartāra ūdens kompleksa ūdeņu ierobežota pieplūde produktīvajā horizontā caur tā saucamajiem „hidroģeoloģiskajiem” logiem, t.i. vietām, kur nav izplatīti morēnas nogulumu un ūdeni saturošie smilšu nogulumu saguļ tieši uz Salaspils svītas iežiem. Tāpat tika secināts, ka vietās, kur novērota esošā līdzsvara ierobežota izjaukšana, mainās organisko vielu saturs un daļu no tām turpmāk izmanto sulfātu redukcijas baktērijas sulfīdu veidošanai. Līdzsvara izjaukšanas fakts tika pierādīts nosakot ūdens relatīvo vecumu, t.i. tika konstatēts, ka sulfīdus saturošie ūdeņi ir ievērojami jaunāki kā tie, kas pie atradnes robežas atrodas līdzsvara stāvoklī,
- 4) eksperimentālā ceļā tika pierādīts, ka sulfātu redukcijas neizmanto purva nogulumu organiskās vielas. Līdz ar to tika secināts, ka iepriekš izplatītā hipotēze, pēc būtības, teorija [43,96,113 u.c.] sulfīdu veidošanās situāciju skaidro nepilnīgi, atsevišķos gadījumos – pat neadekvāti. Vienlaicīgi, promocijas darba autors pieļauj, ka purva nogulumu organisko vielu transformācija dabiskā līdzsvara izjaukšanas zonās iespējama tiktāl, ka sadalīšanās produkti kļūst pieejami sulfātu redukcijas baktērijām. Faktiskie pētījumu dati gan vairāk liecina, ka drīzāk tiek izmantotas Salaspils ūdens horizontā jau esošās organiskās vielas, kas papildus

sadalās pēc līdzsvara izjaukšanas un / vai iežos esošās organiskās vielas, jo kvartāra nogulumu ūdens horizonta ūdeņi ir izteikti agresīvi pret dolomītu. Tomēr, lai arī jautājums par vienīgo vai galveno organisko vielu avotu nav viennozīmīgs, tas nav principiāli jaunizvirzītajai hipotēzei, jo izšķirošais ir sistēmā „ūdens – iežis” esošā līdzsvara izjaukšana, kur jauno vai esošo aktivizējušos procesu rezultātā norisinās organisko vielu transformācija tiktāl, ciktāl tās kļūst pieejamas sulfātu redukcijas baktērijām

Kopumā ņemot, izvirzīta jauna hipotēze par sulfīdu veidošanos aktīvās ūdens apmaiņas zonas ietvaros ūdens horizontos, kas platformu apgabalos iegul tuvu zemes virsmai. Galvenā un ļoti principiālā atšķirība starp agrākajiem uzskatiem [76,88-92,103-105 u.c.] un jaunizvirzīto hipotēzi [43,96,119,126] ir tā, ka sulfīdu veidošanos nosaka nevis purva nogulumu organisko vielu klātbūtne, bet gan sistēmā „iežis – ūdens” esošā līdzsvara stāvokļa izjaukšana nelielās teritorijās ierobežotā apjomā. Kā pierādīja veiktie eksperimenti – purva nogulumu organiskās vielas tiešā veidā, bez to transformācijas, sulfātu redukcijas baktērijas neizmanto. Analizējot „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnes izpētes gaitā iegūtos datus, jākonstatē, ka nav neviena konkrēta fakta, kas neietilptu jaunizvirzītās, atšķirībā no iepriekšējās, hipotēzes ietvaros. Protams, ir virkne problēmu jautājumu (skat. 6.2. nodaļu) un galvenais starp tiem ir – kas ir vienīgais vai, ticamāk, galvenais organisko vielu avots sulfātu redukcijas darbības nodrošināšanai? Tomēr neatkarīgi no tā vai avots ir produktīvā ūdens horizonta iežu organiskās vielas, ko izskalo pret dolomītu agresīvie kvartāra nogulumu ūdeņi, vai horizontā jau esošās ūdenī izšķīdušās vielas, vai līdzsvara izjaukšanas procesā transformētas ūdeņos sākotnēji esošās, izskalošanās no iežiem vai purva nogulumu organiskās vielas, tas nemaina izvirzītās hipotēzes būtību un nekādi nekonfliktē ar secinājumiem, kas izriet no hipotēzes piemērošanas sulfīdu veidošanās, akumulēšanās un destrukcijas procesa raksturošanai.

## **6.2. Problēmu jautājumi un diskusija**

„Ķemeru – Jaunķemeru” sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradne kopumā raksturojas kā dinamiska, patstāvīgi mainīga sistēma, kuras stāvokli konkrētajā laika periodā, nosaka virkne dažādu faktoru. Turklāt, atradne iegul tuvu zemes virsmai, kas vēl vairāk sarežģī situāciju, jo daļa no tās, tiešā vai pastarpinātā veidā, ir tieši saistīta ar atmosfēras nokrišņu infiltrāciju produktīvajā slānī. Tieši šī saistība nosaka atradnes ļoti sarežģīto konfigurāciju, jo atmosfēras



nokrišņi satur skābekli, kas nokļūstot produktīvajā horizontā, nekavējoties oksidē tur esošos sulfīdus.

Korektu parametru izvēle dabiskas dinamiskas daudzkomponentu sistēmas raksturošanai un to shematizācija vienmēr ir stūrakmens, kas nosaka pētījuma nozīmīgumu - atklāto likumsakarību pamatotību un iegūto rezultātu adekvātumu. Tāpēc parametru izvēlei, kas raksturo atradnē notiekošos procesus, tika pievērsta galvenā uzmanība darba sākuma stadijā, nosakot, ka dabiskas dinamiskas sistēmas objektīvai raksturošanai nepieciešami tās stāvokļa režīma novērojumi, kas arī tika veikti laikā posmā no 1980. gada līdz 1988. gadam. Lai pēc iespējas objektīvāk raksturotu sistēmas stāvokli ilgtermiņa periodā, tika veikta iegūto režīma novērojumu matemātiskā apstrāde, un dažādu procesu raksturošanai un grafiskai attēlošanai izmantoti tieši vidējie statistiskie rādītāji, bet ne ekstremālās parametru vērtības. Jāatzīmē, ka 9 gadu laika periods objektīvi ataino situāciju, jo papildus pētījumi, kas tika veikti 2007. un 2008. gada vasarās (sulfīdu saturs, ūdens ķīmiskais sastāvs), deva rezultātus, kas pilnībā iekļaujas agrāk veikto režīma novērojumu ietvaros.

Jebkuras dabiskas dinamiskas sistēmas vides apstākļu shematizācija vienmēr ir problemātisks jautājums. Vēl 1985. gadā Dr. geol. A.Freimanis, recenzējot darbu [sk. pielikumu darbam 119], kā galveno metodoloģisko trūkumu norādīja, ka darba [119] autori nepamatoti nav izmantojuši datus par ūdens ķīmisko sastāvu kā stūrakmeni atradnes un tajā notiekošo procesu raksturošanai, bet piešķīruši tiem tikai pakārtotu nozīmi kā bāzes informāciju izmantot datus par ūdens vides fizikāli – ķīmisko stāvokli (pH, Eh). Tas, pēc recenzijas autora domām, ir bijis neveiksmīgs risinājums, kā rezultātā sniegts nepilnīgs raksturojums par galvenajām likumsakarībām, kas nosaka ūdens ķīmiskā sastāva izmaiņas ([119], 203.lpp.). Jautājums par to, kuru no abām šīm pieejām izmantot vienmēr ir bijis aktuāls, it īpaši 20. gs. 80. gadu sākumā, kad tieši „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnē visā Padomju Savienībā pirmo reizi tika veikti plaši ūdens vides stāvokļa pētījumi nevis laboratorijā, bet tieši *in situ*. Mūsdienā skatījumā ir saprotams, ka abas metodes ir izmantojamas konkrētiem mērķiem, kur nepieciešams, pielietojot to kompleksu [10,31,54 u.c.]:

- informācija par ūdens ķīmisko sastāvu (t.sk. hidroģeoķīmiskās kartes) – lai raksturotu ūdens ķīmisko sastāvu kā tādu un tā atbilstību konkrētām prasībām,

- informācija par ūdens vides stāvokli – lai noteiktu un analizētu procesus, kas raugoties no oksidēšanās – reducēšanās viedokļa, var norisināties un norisinās konkrētā vidē.

Pēdējā gadījumā, raugoties no cēloņu – seku sakarības viedokļa, jāizmanto visa pieejamā hidroķīmiskā informācija, kas ir būtiska, lai pārbaudītu teorētiski noteikto procesu norises esamību konkrētajā vidē.

Jāatzīmē, ka darbs pie „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnes veidošanās mehānisma apzināšanas sākotnēji norisinājās tieši A.Freimaņa norādītajā veidā. Bet, kad kļuva skaidrs, ka Salaspils ūdens horizontā, raugoties no hidroķīmijas viedokļa, izplatīti dažādi ūdens tipi (skat. 3.3. tab. 3. nodaļā), neatkarīgi no tā vai ūdenī ir vai nav sulfīdi, tika uzsākta atradnes oksidēšanās – reducēšanās apstākļu izpēte, kuras gaitā iegūtie rezultāti ļāva veikt objektīvu atradnes vides apstākļu shematizāciju, kas bija par pamatu horizontā notiekošo procesu analīzei un, visbeidzot, hipotēzes izvirzīšanai par sulfīdu veidošanos, akumulāciju un degradāciju.

Par svarīgākajiem problēmu jautājumiem, kas ir diskutējami un vēl nav atrisināti viennozīmīgi, pēc promocijas darba autora domām, izvirzāmi sekojoši:

1. *Atradnes produktīvā – sulfīdus saturošā ūdens horizonta apstākļu shematizācija*, kam, kā minēts 6.1. nodaļā, ir izšķiroša loma atradni veidojošo un pastāvēšanu nosakošo procesu izpratnei. Runājot par shematizāciju, netiek domāts par oksidēšanās – reducēšanās apstākļiem, kuru shematizācija ir izstrādāta pilnībā, bet gan par Salaspils ūdens horizonta ūdeņu hidroķīmiskajiem veidiem, kas šobrīd noteikti kā 12 (skat. 18.att.) un to tipiem kas, apvienojot minētos 12 veidus, sadalīti 7 tipos (skat. 3.3.tab.). Izmantojot tritija satura noteikšanu ir konstatēts, ka šiem ūdeņu tipiem ir atšķirīgs vecums, bet tā sastāva noteikšanai nebija masveida raksturs. Šobrīd pasaulē eksistē metodes ne tikai ūdens sastāva vecuma relatīvā, bet arī absolūtā vecuma noteikšanai [42,54 u.c.]. Tas, ļoti iespējams, ļautu būtiski vienkāršot horizonta shematizāciju un precizēt nepieciešamos turpmāko pētījumu virzienus. Tomēr šāda veida darbi, kur nepieciešama vairāku simtu paraugu korekta noņemšana un analīze, ir dārgs pasākums, ko promocijas darba autors nespēja realizēt 2007. -2008.gg. vasarās, un tas noteikti ir pētījumu veids, kas jāveic nākotnē, kad tiks atsākta intensīva „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnes izmantošana balneoloģijas vajadzībām. Turklāt tam būtu ne tikai teorētiska, bet arī izteikti praktiska nozīme, kas ļautu objektīvi pamatot atradnes izmantošanas un aizsardzības

- priekšnoteikumus, iesk. sanitārās aizsardzības zonu noteikšanu, kas šobrīd noteiktas ņemot vērā tikai Salaspils ūdens horizonta un tajā esošās sulfīdu zonas izplatību.
2. *Organisko vielu, ko izmanto sulfātu redukcijas baktērijas, grupu sastāva noteikšana.* Ir zināms, ka limitējošais faktors sulfātu redukcijas ātrumam ir tieši nepieciešamo organisko vielu trūkums, jo pat izteikti anaerobos vides apstākļos, sulfātu redukcijas ātrums, attālinoties no sākotnējām sulfīdu veidošanās vietām, krītas. Diemžēl  $C_{org.kop.}$  sastāvā esošo aminoskābju, vitamīnu, spirtu u.c. vielu kvalitatīvais saturs nav noteikts. Līdzīgas nenoteiktības izriet no Salaspils svītas iežos esošo organisko vielu grupveida rezultātiem. Var pieļaut, ka detalizēta ūdenī un iežos esošo organisko vielu satura pētījumi ļautu to koncentrācijas saistīt ar sulfātu redukcijas ātrumu, un identificēt tās konkrētās vielas, kas nosaka vai būtiski ietekmē sulfātu redukcijas ātrumu. Tādējādi detalizēta organisko vielu sastāva noteikšana jāuzskata par augstāko prioritāti, meklējot viennozīmīgu atbildi par sulfātu saturu nosakošajiem un limitējošajiem faktoriem Salaspils ūdens horizontā.
  3. *Dažādu organisko vielu, piemēram, aminoskābju un vitamīnu, satura pazemes ūdeņos ietekmes uz sulfātu redukcijas ātrumu novērtējums.* Ir veikti eksperimenti, lai noteiktu kā purva nogulumu un iežos esošo organisko vielu kopums iespaido sulfātu redukcijas baktēriju ātrumu (attiecīgi – neietekmē un paātrina), kā to ietekmē virkne aminoskābju un vitamīnu (atsevišķos gadījumos iegūti pozitīvi rezultāti, sk. 4. nodaļu). Tomēr visi šie pētījumi veikti tikai speciālās barotnēs, kas tiek izmantotas baktēriju audzēšanai. Šādai videi, ja vispār, ir tikai attāla līdzība ar dabisko ūdens vidi, kurā eksistē un darbojas sulfātu redukcijas baktērijas. Tāpēc nepieciešami eksperimentālie pētījumi izmantojot dabisko baktēriju eksistences vidi. Jāpiezīmē, ka atradne, raugoties no ģeoloģiskās uzbūves un hidroģeoloģisko apstākļu viedokļa, ir ļoti labi izpētīta. Tāpēc iespējama arī eksperimentu veikšana dabā, iepludinot urbumā to vai citu konkrēto organisko vielu un novērojot kā mainās baktēriju aktivitāte pazemes ūdeņu plūsmā attālinoties no injekcijas urbuma.
  4. *Ar sulfātu redukcijas baktērijām konkurējošo baktēriju darbības ietekmes uz sulfātu redukciju novērtējums.* Piemēram, tiek uzskatīts, kas sulfātu redukcijas baktērijas sagatavo vidi, kur aktīvi sāk darboties metāna baktērijas [4,86 u.c.]. Tomēr atradnes ūdeņos, kur izplatīti sulfīdi, vienmēr konstatēta nelielu metāna koncentrāciju klātbūtne

(skat. 3. nodaļu). Tas nozīmē, ka vienlaicīgi ar sulfātu redukciju norisinās arī metāna veidošanās process. Pie  $\text{pH}=6,5\div 8,0$  un  $\text{Eh}=+100\text{mV}\div 300\text{mv}$  [4] galvenā reakcija, kuras rezultātā veidojas metāns, ir  $\text{CO}_2$  reducēšana:



Tomēr konkrētajā gadījumā šim procesam vairāk ir teorētiskā kā praktiska nozīme, jo  $\text{H}_2$  koncentrācijas Salaspils horizonta ūdeņos ir niecīgas vai visbiežāk tas nav vispār konstatēts. Tāpēc, ticamāk, metāna klātbūtni varētu izskaidrot ar spirtu sadalīšanos līdz etiķskābei un metānam, ko raksturo sekojošas divas un virkne tām līdzīgu reakciju:



Nevar izslēgt arī metāna baktēriju darbību, jo šī baktēriju grupa pētījumu gaitā netika noteikta. Tāpēc, pēc promocijas darba autora domām, nepieciešams veikt pētījumu kompleksu, kas jāsadala divos hronoloģiski trijos etapos: metāna veidotāju baktēriju aktivitātes noteikšana, spirtu satura noteikšana pazemes ūdeņos un eksperimenti, kuru rezultātā jānoskaidro vai sulfātu redukcijas baktērijas izmanto vai neizmanto spirtus (ja to klātbūtne ir konstatēta pazemes ūdeņos).

5. *Atradnes hidroģeoloģiskā modelēšana.* Ir skaidrs, ka modelēšana jāveic divos etapos: hidrodinamiskā (ūdens plūsmas) modeļa sagatavošana un masas transporta (vielu pārnese) modeļa sagatavošana. Pirmā veida modeļa sagatavošana ir ļoti darbietilpīgs, bet relatīvi vienkāršs uzdevums, ko būtiski sarežģī divi faktori:

- mainīgā virszemes un gruntsūdeņu līmeņu starpība lielā daļā no atradnes teritorijas. Tas ir – gada mitrajā periodā virszemes ūdeņi baro gruntsūdeņus, bet gada sausajam periodam raksturīga pretēja situācija,
- līmeņu starpība starp Salaspils ūdens horizontu un Kwartāra nogulumu ūdens kompleksu ir atšķirīga dažādās atradnes daļās (skat. 12.att.), un konkrētās vietās var būt augstāki kā Salaspils ūdens horizonta, tā arī Kwartāra nogulumu ūdens kompleksa līmeņi. Turklāt šī līmeņu starpība ir mainīga laikā un, atkarībā no atmosfēras nokrišņu daudzuma, konkrētās vietās pārmaiņus var būt augstāki (zemāki) kā viena, tā arī otra ūdens horizonta līmeņi.

Ievērojami problemātiskāka ir masas transporta modeļa sagatavošana. Šobrīd izplatītas daudzas šo modeļu klasifikācijas, bet, pēc promocijas darba autora domām, viena no labākajām sniegta darbā [54] izdalot sekojošas modeļu grupas:

- vielu migrācijas formu modeļi,
- vielu pārnese modeļi,
- vidē notiekošo procesu modeļi.

Vielu migrācijas modeļi ir pazīstami jau kopš 20 gs. 50. gadiem. Šādu modeli konkrēti „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnes apstākļiem promocijas darba autors, sadarbībā ar Latvijas ZA Fizikas institūta speciālistu J.Petkeviču, izveidoja jau 1987. gadā. Iegūtie rezultāti izskatīti promocijas darbā, un tie ļāva konstatēt, ka dzelzs klātbūtne pazemes ūdeņos neietekmē sulfātu redukcijas ātrumu, bet paātrina sulfīdu degradāciju zonās, kur Salaspils ūdens horizontā ieplūst Kwartāra nogulumu ūdens kompleksa ūdeņi, kas bagāti ar skābekli. Šo pētījumu var atkārtot, bet principiāli jaunu rezultātu ieguve nav paredzama. Vielu pārnese modelis, pēc promocijas darba autora domām, „Ķemeru-Jaunķemeru” atradnes gadījumā nav nepieciešams, jo tas neko neizskaidros un neatrisinās. Tāpēc ir vajadzīgs sulfātu redukcijas procesa modelis. Procesu modeļi pasaulē tiek veidoti jau apmēram 20 gadus, bet visbiežāk tie aprobežojas ar kāda piesārņojošā komponenta (piemēram, naftas produktu) migrācijas / pārnese modelēšanu [8,9,22 u.c.] vai kāda savienojuma (arī minerālu) veidošanās procesa modelēšanu konkrētā ūdens slānī [17,21 u.c.]. Pasaulē uz 2009. gada 1. jūniju, saskaņā ar Starptautiskās hidroģeologu asociācijas sniegto informāciju, nebija neviena modeļa, kas modelētu sulfātu redukcijas norisi dabiskos apstākļos mikrobioloģiskā ceļā. Jāatzīst, ka šādu modeli šobrīd pat teorētiski nevar sagatavot arī par „Ķemeru – Jaunķemeru” atradni, jo iztrūkst pietiekami detalizēta informācija par tām ūdeņos esošajām organiskajām vielām, ko izmanto sulfātu redukcijas baktērijas. Tātad – lai varētu īstenot procesa modeli, vispirms nepieciešama ūdenī izšķīdušo organisko vielu grupu un to kvantitatīvā sastāva detalizēta izpēte.

Šajā nodaļā izskatīti tikai svarīgākie problēmu un diskutējamie jautājumi bez kuru atrisināšanas nav iespējama pamatotas un labi argumentētas teorijas izveide par sulfīdu veidošanos bioķīmiskās sulfātu redukcijas ceļā aktīvās ūdens apmaiņas zonas horizontos, kas saugu tuvu zemes virsmai. Tāpēc promocijas darba autors, kas problēmas izpētei veltījis

astoņus gadus, veicot pētījumu kompleksa realizāciju un darbu koordinēšanu ar iesaistītajām organizācijām (Maskavas Valsts Universitātes, institūta VSEGINGEO (Zelonoje, Maskavas apg.), Latvijas PSR ZA Mikrobioloģijas un Organiskās sintēzes institūti, dažādas laboratorijas u.c.) grib uzsvērt, ka šajā darbā tiek izvirzīta jauna hipotēze par sulfīdu bioķīmisko redukciju pazemes ūdeņos, bet ne izstrādāta vispusīga teorija par šo jautājumu. Promocijas darba autors nešaubās, ka – agrāk vai vēlāk – atsāksies intensīva Ķemeru – Jaunķemeru kūrortu izmantošana balneoloģiskām vajadzībām, jo sulfīdu ūdeņu, it īpaši kompleksā ar ārstnieciskajām dūņām, izmantošanas efektivitāte dažādu slimību ārstēšanai ir teorētiski un praktiski pierādīts fakts. Tāpēc ir pamats pārliecībai, ka atsāksies arī atradnes pētījumi, kas ar laiku ļaus realizēt to pētījumu spektra daļu, kas nepieciešama šajā darbā izvirzītās hipotēzes transformācijai par labi nopamatonu teoriju.

## SECINĀJUMI

Komplekso pētījumu, kas veikti, galvenokārt, „Ķemeru-Jaunķemeru” atradnes teritorijā, rezultāti analīze un apstrāde ļauj izdarīt sekojošus galvenos secinājumus, kas nodrošina izpratni par sulfīdu veidošanās un izplatības mehānismu pazemes ūdeņos ūdens aktīvās apmaiņas zonas robežās:

1. Sulfīdu veidošanos un izplatību pazemes ūdeņos nosaka ģeoloģiski – hidroģeoloģisko, hidroģeoķīmisko un hidroģeomikrobioloģisko faktoru kopums, kas rada labvēlīgus apstākļus sulfīdu veidošanās, pārneses un akumulācijas procesiem vai pretēji – nosaka sulfīdu degradāciju ķīmisko un mikrobioloģisko procesu rezultātā. Minēto faktoru kopumu, kas nosaka ūdens vides apstākļus produktīvajā ūdens horizontā, raksturo ūdens vides oksidēšanās – reducēšanās apstākļi, kas ir būtiski atšķirīgi „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnes dažādās daļās. Salaspils ūdens horizontā pētītajā teritorijā (246 km<sup>2</sup>) konstatētas visas trīs oksidēšanās – reducēšanās zonas (16.att. 3.4.nodaļā):
  - a) anaerobā zona:  $rH_2 > 16$ ,
  - b) aerobā – anaerobā:  $11,5 \leq rH_2 \leq 16$ ,
  - c) anaerobā:  $rH_2 < 11,5$ .
2. Vadoties no ūdens vides apstākļiem, veikta atradnes ūdeņu klasifikācija, kuras ietvaros dažādos ūdens horizontos noteikti atšķirīgi ūdens tipi (3.4.5.nodaļa):
  - a) Kvartāra nogulumu ūdens kompleksā - 7 tipi: divi purva nogulumu ūdens horizontā, viens Litorīnas jūras nogulumu ūdens kompleksā un četri Baltijas Ledus ezera glaciolimnisko nogulumu ūdens kompleksā,
  - b) Salaspils ūdens horizontā, atkarībā no šajos ūdeņos notiekošajiem procesiem - 7 tipi, kas raksturo atšķirīgus hidroģeoķīmiskos un ģeomikrobioloģiskos apstākļus.
3. Izvirzīta hipotēze par sulfīdu veidošanās, pārneses, akumulācijas un destrukcijas procesu norisi un to secību piecās hidroģeoķīmiskajās zonās, ņemot vērā ūdens vides apstākļus, dažādo ūdens tipu hidroģeoķīmiskos un ģeomikrobioloģiskos parametrus sekojošās zonās:
  - a) organisko vielu intensīvās oksidēšanās zonā,
  - b) pīrīta veidošanās zonā,

- c) “miera stāvokļa” zonā,
- d) sulfīdu veidošanās un akumulēšanās zonā,
- e) sulfīdu oksidēšanās zonā.

Secināts, ka „Ķemeru – Jaunķemeru” atradnē sulfīdu veidošanās process sākas tikai tad, ja Salaspils ūdens horizonta „miera stāvokļa” zonā lokālos iecirkņos sistēmā „iezis-ūdens” tiek izjaukti stabilizējušies vides (oksidēšanās – reducēšanās) apstākļi tos nedaudz nobīdot oksidēšanās procesu virzienā. Tas norisinās vietās, kur starp Salaspils ūdens horizontu un Kvartāra ūdens kompleksu nesaguļ glaciālo nogulumu sprostslnānis, kas nosaka tā saucamo „hidroģeoloģiskie logu” veidošanos, kur novērojama abu ūdens horizontu tieša hidrauliskā saistība.

4. Apstiprināts 1926. gadā A.Kupča [30] un 1960. gadā P.Mihailovska un līdzautoru [115,123 u.c.] izteiktais pieņēmums, ka sulfīdu veidošanās notiek bioķīmiskā ceļā. Pirmo reizi noteikts sulfātu redukcijas ātrums, kas „Ķemeru-Jaunķemeru” atradnē sasniedz 0,074 mg/l/dnn. Eksperimentālā ceļā pierādīts, ka purva nogulumu organiskās vielas tiešā veidā sulfātu redukcijas baktērijas neizmanto. Vienlaicīgi, Salaspils ūdens horizontā sulfīdu veidošanās zonā, kur īslaicīgi valda vāji aerobi ( $O_2$  saturs līdz 0,5 mg/l) apstākļi, norisinās horizonta ūdeņos esošo organisko vielu transformācija tā, ka daļa no tām kļūst pieejamas sulfātu redukcijas baktērijām. Iespējams, ka tās ir arī iežu organiskās vielas, jo kvartāra nogulumu ūdens kompleksa ūdeņi ir izteikti agresīvi pret Salaspils svītu veidojošajiem iežiem. Tieši piemērotu organisko vielu deficīts ir sulfātu redukcijas ātrumu (sulfīdu saturu) ierobežojošais faktors.
5. Noteiktas atradnes robežas un nokartēta sulfīdu izplatība tās teritorijā. Maksimālais konstatētais sulfīdu saturs ir 74 mg/l, bet sulfīdu, kuru koncentrācija lielāka par 10 mg/l, izplatības areāls ir apmēram 90 km<sup>2</sup>. Atradnes izplatību un tās izzušanu nosaka kvartāra nogulumu ūdens kompleksa ūdeņu pieplūde, kas satur  $O_2$ , Salaspils ūdens horizontā. Pakārtota nozīme ir tionbaktēriju darbībai, kas nosaka sēra izgulsnēšanos (novērojama praktiski visu avotu atslodzes vietās) un  $Fe^{2+}$  saturam, kas reaģējot ar sulfīdiem, veido makinavītu ( $FeS$ ; process novērots tikai urbumos).
6. Atradne, tās anaerobajā un anaerobi – aerobojās zonās, ir ārkārtīgi jūtīga pret visām iespējamajām izmaiņām, kas traucē stacionāro plūsmu, kas izveidojusies atradnes



teritorijā. Tāpēc minētajās zonās, bez attiecīgās ietekmes novērtējuma, nevar tikt veiktas nekādas saimnieciskās darbības, kas var izsaukt atradnes dabiskā stāvokļa izmaiņas. Savukārt, aerobās zonas ietvaros ir iespējama praktiski jebkura darbība, kas nerada izmaiņas divās iepriekš minētajās zonās.

## **PATEICĪBAS**

Promocijas darba autors uzskata par obligātu vispirms izteikt savu atzinību un pateicību kolēģiem ar kuriem sadarbojās „Ķemeru – Jaunķemeru” sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnes izpētes gaitā un kuri realizēja virkni dažādu pētījuma sadaļu un ir līdzautori darbiem, kas sagatavoti par šo tematu un glabājas SIA „Latvijas vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centrs” Valsts Ģeoloģiskajā fondā [118,119,126]:

- V.Driķim, hidroģeologam, kurš ne tikai vadīja Ķemeru hidroģeoloģiskās izpētes partiju, bet arī nodarbojās ar dažādu hidroģeoloģisko jautājumu risināšanu kā atradnes sākotnējā, tā arī iepriekšējās un detālās izpētes stadijās,
- A.Krivcovam, hidroģeologam, kurš atradnes iepriekšējās izpētes gaitā veica un daļēji apstrādāja urbumu atsūkņēšanas rezultātus,
- S.Freimanei, bioloģijas zinātņu kandidātei, kura koordinēja mikrobioloģisko pētījumu veikšanu, t.sk. sulfātu redukcijas noteikšanu visu izpētes darbu stadijās,
- A.Prolei, hidroģeoloģei, kura veica hidroģeoloģisko pētījumu un ķīmisko analīžu datu statistisko apstrādi atradnes detālās izpētes laikā.

Promocijas darba autors izsaka pateicību trīs kolēģiem, kuri formāli nav līdzautori atskaitēm par nevienu no pētījumu stadijām, bet kuru palīdzība ļāva iegūt rezultātus, kas ir aktuāli joprojām:

- ķīmiķiem S.Kozlinskim un J.Petkēvičam, kuri sniedza nesavtīgu atbalstu programmas sagatavošanā ķīmisko elementu un savienojumu migrācijas formu noteikšanai, kā arī tās realizēšanai (aprēķinu veikšanai) Latvijas PSR ZA Fizikas institūtā,
- O.Aleksām, hidroģeologam, kurš laipni ļāva izmantot paša sagatavotās programmas ūdens līmeņu režīma novērojumu apstrādei un morēnas nogulumu filtrācijas koeficienta noteikšanai.

Nenosaucot vārdā autors grib izteikt savu atzinību arī tiem vairāk 50 Ķemeru hidroģeoloģiskās izpētes partijas inženieriem, tehniķiem un strādniekiem, kuri formāli nebija atskaišu līdzautori

nevienā no izpētes stadijām, bet bez kuru dalības nebūtu sagatavotas ne minētās atskaites, ne arī šis promocijas darbs.

Vienlaicīgi autors ir pateicīgs kolēģiem, kuri šobrīd dzīvo un strādā, galvenokārt, ārpus Latvijas, un kas savulaik ne tikai izteica kritiskas piezīmes par darbu, tā attīstību un iegūtajiem rezultātiem, bet arī izvirzīja konstruktīvus priekšlikumus tā uzlabošanai un attīstībai:

- savulaik vadošā hidroģeoloģijas Institūta „VSEGINGEO” speciālistiem – V.Kirjuhinam, ģimijas zinātņu kandidātam, V. Ščekam, hidroģeologam un V.Zakutinam, ģeoloģijas zinātņu kandidātam,
- Maskavas Valsts universitātes Ģeoloģijas fakultātes Hidroģeoloģijas katedras docentam V.Česalovam,
- Ļeņingradas Ždanova v.n. Valsts universitātes Ģeoloģijas fakultātes Hidroģeoloģijas katedras vadītājam profesoram A.Voronovam,
- Viļņas Kapsukas v.n. Valsts universitātes Dabas zinību fakultātes Hidroģeoloģijas katedras vadītājam profesoram V.Juodkazim,
- Latvijas speciālistiem – Dr. geol. A.Freimanim un Dr.geol. I.Semjonovam, tehnisko zinātņu kandidātam (šobrīd Dr.geol.).

Autors augstu novērtē darba vadītāja profesora, Dr. ģeol. V.Segliņa padomus un rekomendācijas darba saturam un tā sagatavošanai, kā arī ir ļoti pateicīgs par izrādīto pacietību un darba satura konstruktīvo kritiku, kā arī sniegto atbalstu publikāciju sagatavošanā par promocijas darbu.

Īpaša pateicība Dr. ģeol. I. Levinam un Dr. ģeol. A. Dēliņai, par atbalstu, kuru tie sniedza promocijas darba sagatavošanas, it īpaši iegūto rezultātu apspriešanas, gaitā. Tas ļāva ne tikai konkretizēt atsevišķu darba sadaļu saturu, bet arī ietvert tajā principiāli jaunas sadaļas, kas darba autoram likās ne tik svarīgas – piemēram, dzelzs loma sulfīdu ūdeņu atradnes eksistencē un ūdens piesātinājuma ar dolomītu un ģipsi aprēķina sadaļas.

Autors ir ļoti pateicīgs kartogrāfei N.Nartišai, kura sagatavoja kartes ArcView vidē. Svarīgs ir ne tik daudz to profesionālais noformējums, cik tas, ka tās sagatavotas izmantojot vienotu datu bāzi, ko var mainīt un papildināt.

Visbeidzot – īpaša pateicība manai sievai I.Štālai, vienlaicīgi ģimiķei, kurai pietika pacietības veikt šī darba korekciju, t.sk. konstatēto pretrunu un kļūdu izskaušanu.

# LITERATŪRAS SARAKSTS

## 1. Publikācijas

1. Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., Mac Carthy, eds. Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterisation. New York, John Willey, 1985, 692 p.
2. Alderdice D.S., Craven B.R., Creswick W., Johnson W.D. Humic substances in swamps of the Myall Lakes Region, N.S.W. Australian Journal of Soils Research, 1978, No. 16, pp. 41-52.
3. Baas Becking L.G.M., Kaplan I.R., Moor D. Limits of natural environment in terms of pH and oxidation – reduction potential. Journal of Geology, v.63, #3, 1960, p. 243-284.
4. Barton L.L., Hamilton W.A., editors. Sulphate – reducing Bacteria. Cambridge University Press, Cambridge, 2009, 562 p.
5. Belenitskaya G.A. Distribution pattern of hydrogen sulphide-bearing gas in the former Soviet Union. Petroleum Geoscience, 2000, vol. 6, No. 2, pp. 175-187.
6. Berthouex P.M., Brown L.C. Statistics for Environmental Engineers. Lewis Publishers, Boca Raton, 2002, 489 p.
7. Botrell S.H., Robert J.G., Mortimer M. Insights into redox cycling of sulphur and iron in peatlands using high-resolution diffusive equilibrium thin film (DET) gel probe sampling. Chemical Geology, vol. 244, iss. 3-4, 2007, pp. 409-420.
8. Brown C.J., Schoonen M.A.A., Candela J.L. Geochemical modelling of iron, sulphur, oxygen and carbon in a coastal plain aquifer. Hydrogeology, #237, 2000, pp. 147-168.
9. M.Carolina dos Ramos, Clare McCABE. Modelling of the Phase Behavior, Excess Enthalpies and Henry's Constants of the H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>S Binary Mixture Using the SAFT+VR+D Approach. Accepted Manuscript Fluid Phase Equilibria, 2009, 46 p.
10. Chapelle F.H. Ground-Water Microbiology and Geochemistry. John Willey, New York, 2001, 477 p.
11. Chapelle F.H., Bradley P.M., Goode D.J., Lacombe P.J., etc. Biochemical indicators for the availability of organic carbon in groundwater. Ground Water, No. 47 (1), 2009, Jan-Feb, pp. 8-21.

12. Chapelle F.H., Lovley D.R. Rates of Microbiological Metabolism in Deep Coastal Plain Aquifers. *Applied Environmental Microbiology*, vol. 56 (6), 1990, pp. 1865-1874.
13. Dawson H.J., Hrutfiord B.F., Zasoski R.J., Ugolini F.C. The molecular weight and origin of yellow organic acids. *Soil service*, 1981, No. 132, pp. 191-199.
14. Devereux R., D Stahl. Phylogeny of sulphate-reducing bacteria and a prospective for analyzing their natural communities. In *The sulfate-reducing bacteria: contemporary perspectives*. Springer, Berlin, Germany, 1993, pp. 131-160.
15. Diliūnas J., Jurevičius A. Geležis Lietuvos gelame pažeminiame vandenyje. – Vilnius, Lietuvos geologijos tarnyba, 1998, 76 p.
16. Dockins W.S., OISON g.j., McFeters G.A., Turbak S.C. Dissimilatory bacterial sulfate reduction in montana groundwaters. *Geomicrobiology Journal*, vol. 2, iss. 1, 1980, pp. 83-98.
17. Drury W.J. Modelling of Sulphate Reduction in Anaerobic Solid Substrate Bioreactors for Mine Drainage Treatment. *International Mine Water Association*, Montana, 2006, pp. 19-29.
18. Ehrlich H.L. Geomicrobiology: its significance for Geology. *Earth-Science Reviews*, vol. 45, iss. 1-2, 1998, pp. 45-60.
19. Ehrlich H.L., Newman D.K. *Geomicrobiology*. New York, Taylor & Francis, 2008, 606 p.
20. Elion L. Formation of Hydrogen Sulfide by the Natural Reduction of Sulphates. *Industrial and Engineering Chemistry*., 1927, vol. 19, No 12, p.1368.
21. Engesgaard P., Kipp K.L. A geochemical transport model for redox-controlled movement of mineral fronts in groundwater flow systems: a case of nitrate removal by oxydation of pyrite. *Water Resources Research*, #28 (10), 1992, pp.2829-2843.
22. Fukui M., Harms G., et. al. Anaerobic degradation of oil hydrocarbons by sulphate-reducing bacteria and nitrate-reducing bacteria. Department of Biology, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, 2009, 9 p.
23. *Groundwater and wells*. F.G.Driscoll, Principal author and editor. Johnson Screens, St. Paul, Minnesota 55112, 2003, 1089 p.

24. Hayes M.Y.B. Evolution of Concepts of Environmental Natural Nonliving Organic Matter. University of Limeric, Limeric, 2009, 39 p.
25. Hayes M.H.B., Swift R.S. Genesis, isolation, composition and structures of soil humic substances. // Soil Colloids and Their Associations in Aggregates. Plenum, New York, 1990, pp. 245-305.
26. Hem J.D. Chemical Factors that influence the Availability of Iron and Manganese in Aqueous Systems. // Geological Society of America Bulletin, v.83, no. 2. 1972, Geological Society of America. -p. 443-450.
27. Hem J.D. Chemical Equilibrium Diagrams for Ground-water Systems. // Principles and Application of aquatic chemistry. – New York, Wiley-IEEE PH, 1993. –p.45-53.
28. Hose L.D., Palmer A.N., Palmer M.V., Northup D.E., etc. Microbiology and geochemistry in a hydrogen-sulphide rich karst environment. Chemical Geology, vol. 169 (3-4), 2000, pp. 399-423.
29. Juodkazis V., A.Klimas. Theodor Grotthus and modern hydrogeochemistry. Geologija, vol. 53, 2006, pp. 38-46.
30. Kupcis J. Sērūdeņraža cēlonis Ķemeru sēravotos un dažu vēl neizpētītu sēravotu ķīmiskais sastāvs. Latvijas Farmācijas žurnāls, Rīgā, 1926, 12.-14.lpp.
31. Langmuir D. Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1997, 600 p.
32. Larson R.A., Weber E.J. Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry. Boca Raton, Florida, Lewis Publishers, 1994, 433 p.
33. Latvijas PSR kūdras fonds. Uz 1980. gada 1.janvāri. Latvijas valsts meliorācijas projektēšanas institūts, Rīga, 1980, 717 lpp.
34. Linde Ē., Kalēja E. Ķemeru un Baldones sērūdeņražu mikroflora un tās bioloģiskās īpašības. Rīga LPSR ZA izdevniecība, 1960, 113 lpp.
35. Linde Ē., Stūris T. Minerālūdeņu un ārstniecisko dūņu atradnes. „Zinātne”, Rīga, 1966, 116 lpp.
36. Lowley D.R., Coates J.D. Benzene oxydation coupled to sulphate reduction. Applied Environmental Microbiology, # 61, 1995, pp. 953-958.

37. McKinley J.P., Stevens T.O., Fredrickson J.K., Zachara J.M., etc., Biogeochemistry of anaerobic lacustrine and paleosol sediments within an aerobic unconfined aquifer. *Geomicrobiology J.*, 1997, #14, pp. 23-29.
38. Mudryk Z.J. The occurrence and activity of sulphate-reducing bacteria in the bottom sediments of the Gulf of Gdansk. *Oceanologia*, 2000, vol. 42 (1), pp. 105-117.
39. Mukhopadhyay A., Al-Haddad A., Al -Otabi M., Al-Senafy M. Occurrence of hydrogen sulfide in the ground water of Kuwait. *Environmental Geology*, 2007, vol. 52, No. 6/June, pp. 1151-1161.
40. Odom J.M. Industrial and Environmental activities of sulfate-reducing bacteria. In *The sulfate-reducing bacteria: contemporary perspectives*. Springer-Verlag Inc., New York, 1993, pp. 189-210.
41. O'Sullivan C., Clarke W., Lockington D. Sources of hydrogen sulfide in groundwater on reclaimed land. *Journal OF environmental Engineering*, 2005, vol. 133 (3), pp. 471-477.
42. Powers J.P., Corwin A.B., et al. *Construction Dewatering and Groundwater Control*. John Willey 7 sons, HOBOKEN, New Jersey, 2007, 638 p..
43. Prols J., Dēliņa A., Segliņš V. Ķemeru –Jaunķemeru sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnes hidroģeokīmiskā zonācija un sulfīdu veidošanās mehānisms. Nodots publikācijai, 2009.g.
44. Prols J., Dēliņa A., Segliņš V. Oksidēšanās – reducēšanās apstākļi Salaspils ūdens horizontā. *RTU Zinātniskie raksti: Materiālzinātne un ķīmija*, 1. sērija, 19. sēj., 2009, lpp. 159-167.
45. Prols J., Dēliņa A., Segliņš V. Starphorizontu ūdens pārteces ietekme uz sulfīdu veidošanos Salaspils ūdens horizontā. *RTU Zinātniskie raksti: Materiālzinātne un ķīmija*, 1. sērija, 19. sēj., 2009, lpp. 150-158
46. Prols J., Segliņš V. Ķemeru –Jaunķemeru sulfīdus saturošo pazemes ūdeņu atradnes kvartāra ūdens kompleksa hidroģeokīmiskais raksturojums. Nodots publikācijai, 2009.g.
47. Prols J., Seglins V., Kuplais G.. Distribution of iron and iron compounds in the Kemeru – Jaunkemeru occurrence of sulphide water. 2010, in publication.

48. Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M. Environmental Organic Chemistry. New York, John Wiley & Sons, 1993, 681 p.
49. Singer, P.C., Stumm W. The solubility of ferrous iron in carbonate-bearing water. // Journal of American Water Works Association, vol. 63, №3, 1970. -p. 198-202.
50. Spratt H.G., Morgan M.D., Good R.E. Sulfate Reduction in Peat from a New Jersey Pinelands Cedar Swamp. Applied Environmental Microbiology, vol. 53 (7), 1987, pp. 1406-1411.
51. Stambuck-Giljanovic N. Characteristics and origion of the hydrogen sulphide spring water from the Split spa (Southern Croatia). Environmental Monitoring and Assessment, 2008, No. 1-3, pp. 109-117.
52. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 14th Edition, American Public Health Association, 1975, 1193 p.
53. Stoessell R.K., Moore Y.H., Cike J.G. The Occurence and Effect of Sulphate Reduction and Sulfide Oxidation on Coastal Limestoen Dissolution in Yucatan Cenotes. Groundwater, vol. 31, No. 4, 1993, pp. 566-575.
54. Thangarajan M., edit. Groundwater. Resource Evaluation, Augmentation, Contamination, Restoration, Modelling and Management. New Delhi, Springer, 2007, 362 p.
55. Yamanaka M., Nakano T., Tase N. Sulphate reductions and sulphide oxidation in anoxic confined aquifers in the northeastern Osaka Basin, Japan. Journal of Hydrogeology, 2007, #335, pp. 55-67.
56. Yun-Juan Chang, Aaron D.Peacock, Philip E. Long., etc. Diversity and Characterization of Sulfate-Reducing Bacteria in Groundwater at a Uranium Mill Tailing Site. Applied and Environmental Microbiology, July 2001, pp. 3149-3160.
57. Vītiņš J. Ķemeru sērūdeņražu aizsargājamais apvidus. Vispārīga rakstura pētījumi. ZBPI, Rīga, 1941, 210 lpp.
58. Wonnacott T.H., Wonnacott R.J. Intraductory Statistics. John Willey 7 Sons, Inc., New York, 1977, 650 p.
59. Ансберг Е.А., Крамаренко Л.А. и др. О взаимосвязи гидробиохимической, гидрохимической, гидродинамической зональностей подземных вод

- Молдавского артезианского бассейна. В книге: Гидрохимия основных гидрогеологических структур СССР. Ленинград, т.43, стр. 85-93.
60. Бакулина А.Г., Скопинцев Б.А. Определение валового содержания органического углерода в природных водах методом мокрого сжигания. Гидрохимические материалы, т. 56, Ленинград, 1969, стр. 133-142.
  61. Баранов И.В. Основы биопродукционной химии. Москва, Легкая и пищевая промышленность, 1982, 109 с.
  62. Барс Е.А., Селезнева Л.И., Скульская З.М. Водорастворимые органические вещества осадочной толщи. Москва, Недра, 1990, 243 с.
  63. Беляев С.С. Геохимическая деятельность метанообразующих бактерий. В книге: Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов. АН СССР, Научный центр биологических исследований, Пущино, 1976, стр. 139-152.
  64. Берзинь Э.А., Пролс Я.А., Терентьева Л.В. К истории изучения природных лечебных ресурсов Латвии. В книге: Развитие географической мысли в Латвии. ЛГУ, Рига, 1988, стр. 69-77.
  65. Бородаев Ю.С., Еремин Н.И. Лабораторные методы исследования минералов, руд и пород. Москва, «Недра», 1988, 296 с.
  66. Быкова У.Л., Бродовская А.А., Дудова М.Е. Методы исследования органических веществ подземных вод. Москва, Недра, 1969, 98 с.
  67. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. Москва, Мир, 1968, 368 с.
  68. Генералова В.А. Определение содержания фульвокислот в природных водах. Гидрохимические материалы, т. 60, Ленинград, 1974, стр. 186-191.
  69. Голева Г.А., Огильви Н.А., Семендяева Л.В. Методические рекомендации по математическим методам интерпретации гидрохимической информации. Москва, ВСЕГИНГЕО, 1970, 65 с.
  70. Горленко В.М., Дубинина Г.А., Кузнецов С.И. Экология водных микроорганизмов. Москва, «Наука», 1977, 288 с.
  71. Государственный контроль качества минеральной воды и напитков. Москва, ИПК Издательство стандартов, 2003, 839 с.



72. Гудзь В.И., Эленбоген В.И. Расчет форм миграции химических элементов в подземных водах. В книге: Соиременные методы исследований в гидрогеологии и инженерной геологии. Москва, ВСЕГИНГЕО, 1970, стр. 58-65.
73. Дутова Е.Н., Петрова Н.А. Микрофлора подземных вод Небит-Дагского нефтяного месторождения. В книге: Геология и нефтегазоносность западной части Средней Азии. Ленинград, Гостехиздат, т. 46, вып. 2б., 1961, стр.453-455.
74. Зеленский Н.Д., Брусловский Е.М. Отчеты о деятельности Одесского бальнеологического общества с 1982 по 1893 г. Одесское бальнеологическое общество, вып. 5, 1987, 47 с.
75. Звягинцев Д.В. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями. Москва, МГУ, 1972, 176 с.
76. Егоров С.В., Авчинникова М.Н. Сероводород в подземных водах северо-запада Русской платформы. Труды ВСЕГЕИ, Новая серия, 1978, т. 69, стр. 72-85.
77. Заводнов С.С. Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах. Ленинград, «Гидрометеиздат», 1965, 120 с.
78. Зайцев И.К. Закономерности распространения и формирования минеральных вод. Москва, «Недра», 1972, 278 с.
79. Классификация минеральных вод и лечебных грязей для целей их сертификации. Методические указания № 29-2000.34. Москва, Минздрав России, 2000, 12 с.
80. Ковалев В.А., Генералова В.А., Шухвицкая А.Л. Природа и основные факторы формирования кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных свойств среды торфяных болот. В книге: Геохимическое изучение гиперсфурь. Москва, «Наука и техника», 1977, стр. 104-136.
81. Кондратьева Е.Н., Гоготов И.Н. Микроорганизмы – продуценты водорода. Москва, Известия Академии наук СССР, Серия биологическая, 1976, №1, стр. 69-87.
82. Крайнов С.Р., Соломин Г.А., Закутин В.П. Железо в подземных водах хозяйственно-питьевого назначения. Москва, серия «Гидрогеология и инженерная геология», ВИЭМС, 1987, 56 с.
83. Крайнов С.Р. Основы геохимии подземных вод. Москва, «Недра», 1980, 286 с.

84. Крайнов С.Р., Соломин Г.А., Василькова Г.И. и др. Геохимические типы железосодержащих подземных вод с околонеutralной реакцией. Геохимия, № 3, 1982. стр. 400-420.
85. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. Москва, Недра, 1987, 237 с.
86. Крамаренко Л.У. Геохимическое и поисковое значение микроорганизмов подземных вод. Ленинград, «Недра», 1983, 182 с.
87. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. Москва, МГУ, 1990, 325 с.
88. Плотникова Г.Н. Закономерности распространения и формирования сульфидных вод. Сульфидные воды СССР. Труды Научно исследовательского института курортологии и физиотерапии. Т. XXXIII, Москва, 1977, стр. 20-28.
89. Плотникова Г.Н. Гидрогеологические и геохимические условия формирования сульфидных вод артезианских бассейнов. Известия ВУЗов, Геология и разведка, № 9, 1978, стр. 109-117.
90. Плотникова Г.Н. Сероводные воды СССР. Москва, «Недра», 1981, 132 стр.
91. Плотникова Г.Н. Современные представления о геохимии и генезисе сероводорода. Сульфидные воды СССР. Труды Научно исследовательского института курортологии и физиотерапии. Т. XXXIII, Москва, 1977, стр. 10-20.
92. Плотникова Г.Н. Сульфидные воды СССР. Труды Института курортологии и физиотерапии, т. XXXVIII, 1977, 257 с.
93. Плугина Т.А. Оценка взаимосвязи этажно залегающих водоносных горизонтов по гидрохимическим показателям вод. В книге: Водообмен в гидрогеологических структурах Украины. В книге: Методы изучения водообмена. Киев, «Научная думка», 1988, стр. 152-154.
94. Преобразование нефтей микроорганизмами. Труды ВНИГРИИ, вып. 281, Ленинград, 1970, 219 с.
95. Пролс Я.А. Химический состав и строение органической массы болот, приуроченных к району месторождения слабосульфидных вод Кемери. В книге: Актуальные вопросы исследований природных ресурсов, реабилитации и лечения больных на курортах Латвийской ССР. Рига, «Авотс», 1988, стр. 36-40.

96. Пролс Я.А. Формирование и распределение сероводорода в Кемерском месторождении сульфидных вод. В книге: Минеральные воды Советской Прибалтики и перспективы их использования для курортного строительства. Вильнюс, Литовский научно-исследовательский геологоразведочный институт, 1987. стр.55-57.
97. Пролс Я.А., Дрикис В.А. Прогноз изменения концентрации сероводорода на Кемерском месторождении под влиянием проектируемых водозаборов. Прогнозные ресурсы полезных ископаемых Прибалтики. Рига, Зинатне, 1988. стр. 217-228.
98. Пролс Я.А., Фреймане С.О. 1990. Корреляционная оценка значимости геолого – гидрогеологических и гидрогеобioхимических показателей в процессе образования сероводорода. Разведка и охрана недр. Москва, Недра, 1990. стр.44-47.
99. Пролс Я.А., Фреймане С.О. Районирование Кемерского месторождения с целью оценки ресурсов сероводородных вод. Прогнозные ресурсы полезных ископаемых Прибалтики. Рига, Зинатне, 1988. стр. 28-37.
100. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы химического анализа природных вод. Москва, Недра, 1971, 488 с.
101. Розанова Е.П. Бактерии, осуществляющие восстановление соединений серы: видовой состав и экология. В книге: Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов. АН СССР, Научный центр биологических исследований, Пущино, 1976, стр. 58-70.
102. Розанова Е.П., Кузнецов С.И. Микрофлора нефтяных месторождений. Москва, Наука, 1974, 198 с
103. Розенфельд М.К. Органическое вещество сероводородных вод и соленых минеральных вод Латвийской ССР. В книге: Вопросы курортологии. Рига, «Звайгзне», 1968, т. I (VII), стр. 25-30.
104. Розенфельд М.К. Характеристика гумусовых веществ латвийских лечебных вод. В книге: Вопросы курортологии. Рига, «Звайгзне», 1968, т. I (VII), стр. 30-34.

105. Сафронова К.П. Сульфидные воды северо-европейской области. В книге: Труды ЦНИИКиФ, Москва, т. XXXIII, стр. 76-89.
106. Семенова М.К. Выделение гумусовых кислот из природных вод и их количественное определение. Известия ТСХА, Химия и физика, т. 6, Москва, 1969, стр. 163-177.
107. Соломин Г.А. Ионные равновесия в подземных водах. Гидрохимические материалы, т. 43, Гидрометеиздат, Ленинград, 1967, стр. 88-93.
108. Швец В.М. Органические вещества подземных вод. Москва, Недра, 1973, 190 с.
109. Шлегель Г. Общая микробиология. Москва, Мир, 1972, 476 с.
110. Фреймане С.О. Интенсивность процесса образования сероводорода в минеральных водах курорта Кемери. Вопросы курортологии. т. XII. Рига, Авотс, 1983. стр. 27-30.
111. Фрейманис А.А., Тимофеев Н.Ф. Исследования сероводородных вод месторождения Кемери. В книге: Актуальные вопросы исследований природных ресурсов, реабилитации и лечения больных на курортах Латвийской ССР. Рига, «Авотс», 1988, стр. 32-35.
112. Щека В.М. Распределение водорастворенных органических веществ в природных водах Кемери. Материалы Всесоюзной конференции «Проблемы изменения, охраны и рационального использования водных ресурсов». Москва, 1983, стр. 259-261.
113. Щека В.М., Кладовщикова Е.А. Новые данные о формировании сульфидных вод Кемери. В книге: Минеральные воды Советской Прибалтики и перспективы их использования для курортного строительства. Вильнюс, Литовский научно – исследовательский геологоразведочный институт, 1987, стр. 57-59.
114. Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов. Отв. Редактор Иванов М.В. Пушино, Издательство Академии наук СССР, 1976, 179 с.
115. Якобсон Г.П. Роль болот и формирования месторождений сероводородных вод. Известия АН Латвийской ССР. т. 1(126). Рига, АН ЛатССР, 1958. стр. 156-161.

116. Яроцкий Л.А. Основные закономерности образования сероводородных вод. В книге: Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР. Москва, МинГео СССР, 1960, стр. 163-168.

## **2. Latvijas Vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas aģentūras fondu materiāli**

117. Дмитриев Е.И., Кривцов А.С., Лысаковская Х.И. Отчет о предварительной разведке минеральных лечебных сульфатных кальциевых вод курорта Балдоне за 1980-1982 г.г. . Пос. Скрунда, 1982, т. 1.
118. Дрикис В.А., Пролс Я.А. и др. Отчет о гидрогеологических работах в районе „Кемери – Яункемери” по изучению взаимовлияния сероводородных и пресных подземных вод с целью выявления необходимости переоценки их запасов. Пос. Скрунда, 1982.
119. Дрикис В.А., Пролс Я.А. и др. Отчет о гидрогеологических работах в районе Кемери и Яункемери по изучению (на предварительной стадии) взаимовлияния сероводородных и пресных вод с целью выяснения необходимости переоценки их запасов. Пос. Скрунда, 1985, т. 1-2.
120. Кондиции на минеральную воду скважины № X-3ц участка «Яункемери» (г. Юрмала Латвийской ССР). Москва, ВНИИМРиФТ, 6 мая 1989 г.
121. Линде Э.А., Вевере И.Н. Отчет о договорной работе 5-79 от 07.04.78 года на тему «Микробиологические исследования бальнеологических ресурсов в районе Кемери Латвийской ССР». Рига, Институт микробиологии им. Августа Киркенштейна АН ЛССР, 1982.
122. Линде Э.А., Вевере И.Н. Отчет о договорной работе 5-82 от 16.02.82 года на тему «Микробиологические исследования бальнеологических ресурсов в районе Кемери Латвийской ССР». Рига, Институт микробиологии им. Августа Киркенштейна АН ЛССР, 1984.
123. Михайловский П.М., Инданс А.П. и др. Отчет об изысканиях Кемерского месторождения сероводородных вод. Рига, Институт Геологии АН Латвийской ССР, 1959.
124. Михайловский П.М., Ульгис М.Я. Отчет о результатах исследований условий формирования, динамики и распространения сероводородных вод в районе Кемери-Чаукциемс в Тукумском районе. Рига, ГРЭ, 1976.

125. Озолиньш В.П. Отчет о производстве гидрогеологических работ по оконтуриванию месторождения минеральных вод Кемери. Рига, Управление Геологии Латвийской ССР, 1966.
126. Пролс Я.А., Проле А.Л. Результаты детальной разведки минеральных сероводородных вод участка Яункемери курорта Кемери (г. Юрмала). Скрунда, 1989, т. 1-3.
127. Толстов Я.Б., Левина Н.Н. и др. Отчет по теме «Изучение режима и баланса подземных вод на территории Латвийской ССР за период 1959-1976 г.г.». Рига, ГРЭ, 1977.
128. Фрейманис А.А. Изучение подземных вод. т. IV отчета по теме н.8 «Изучение геологического строения, минерально-сырьевой базы и подземных вод Латвийской ССР». Министерство ГазПром СССР ВМННО «Союзморинжгеология», 1983.
129. Чесалов С.М., Газенко Х.В. и др. Отчет по теме «Гидрогеологические условия Кемерского месторождения минеральных вод в связи с ее расширением». Москва, МГУ, 1983.
130. Щека В.М., Кладовщикова Е.А. Отчет по теме «XIII-Ж/700(025)-121-3/344-81д «Роль органических веществ в формировании сероводородных вод Кемери»». Пос. Зелёный, ВСЕГИНГЕО, 1984.

### **3. Interneta resursi**

131. Biological sulfide reduction. [http://wiki.biomine.skelleftea.se/wiki/index.php/Biological\\_sulfide\\_production](http://wiki.biomine.skelleftea.se/wiki/index.php/Biological_sulfide_production).
132. Roth S., V.Goodwin. Health Effects of Hydrogen Sulphide: Knowledge Gaps. <http://www3.gov.ab.ca/env/info/infocentre/publist.cfm>
133. Smardone Spring. [http://www.geocaching.com/seek/cache\\_details.aspx?guid=16613f91-9264-4f98-be1c-9e686aed6b63](http://www.geocaching.com/seek/cache_details.aspx?guid=16613f91-9264-4f98-be1c-9e686aed6b63)
134. Геологическая деятельность бактерий. <http://www.geoman.ru/books/item/f00/s00/z.0000000/st016.shtml>
135. Курорт Хилово. [http://www.hilovo.com/index.php?option=com\\_content&task=view&id=11&Itemid=20](http://www.hilovo.com/index.php?option=com_content&task=view&id=11&Itemid=20)