

LATVIJAS UNIVERSITĀTE

ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**MIKROELEMENTU SADALĪJUMS LIEPĀJAS
EZERA SEDIMENTOS**

MAĢISTRA DARBS

Autors: **Valters Toropovs**

Studenta apliecības Nr.: vt13008

Darba vadītājs: profesors Dr. chem. Arturs Vīksna

RĪGA

2015

ANOTĀCIJA

Mikroelementu sadalījums Liepājas ezera sedimentos. Toropovs V., zinātniskais vadītājs Dr.chem, prof. Vīksna A. Maģistra darbs, 58 lappuses, 34 attēli, 5 tabulas, 42 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Darbā novērtēts vairāku mikroelementu (Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg un Pb) sadalījums Liepājas ezera sedimentos. Telpiskais elementu sadalījums ir samērā heterogēns, kas norāda uz vairākiem iespējamiem mikroelementu izcelsmes avotiem. Sedimenti tika sadalīti frakcijās ar sekojošiem daļiņu izmēriem: 100 µm, 80 µm, 63 µm, 50 µm un <50 µm. Visaugstākās koncentrācijas visiem elementiem tika konstatētas sedimentu frakcijās ar daļiņu izmēriem 63 un 50 µm. Sedimentu kvalitāte un piesārņotības pakāpe tika novērtēta izmantojot ģeoakumulācijas indeksu, bagātinātības faktoru, piesārņojuma slodzes indeksu un koncentrēšanas faktoru, kas parādīja, ka sedimenti visās frakcijās nav piesārņoti ar Mn, Ti, Ni, un V, savukārt ir piesārņoti ar Pb, Zn, Cu un Cr. Piesārņotības pakāpi attiecībā uz Cd un Hg no iegūtajiem rezultātiem nebija iespējams viennozīmīgi novērtēt.

ELEMENTU SADALĪJUMS, SMAGIE METĀLI, EZERU SEDIMENTI,
DAUDZELEMENTU ANALĪZE

ABSTRACT

Distribution of trace elements in sediments of lake Liepaja. Toropovs V., supervisor prof. Vīksna A. Undergraduate research project in analytical chemistry. 58 pages, 34 figures, 5 tables, 42 references. In Latvian.

Spatial and statistical distribution of heavy metals (Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg and Pb) in sediments of Lake Liepaja was assessed. Spatial distribution of heavy metals showed heterogeneous dispersion in the lake, which suggests the existence of different pollution sources. Sediments were separated into following fractions by particle size: 100 μm , 80 μm , 63 μm , 50 μm and $<50 \mu\text{m}$. Maximum concentrations for all analysed elements were observed in the sediment fractions with particle size of 63 and 50 μm . Sediment quality was characterized by the geoaccumulation index and enrichment factor that show unpolluted level of Mn, Ti, Ni, and V in all fractions and polluted character concerning to Pb, Zn, Cu and Cr. Indefinite pollution status refers to Cd and Hg.

DISTRIBUTION OF ELEMENTS, HEAVY METALS, LAKE SEDIMENTS, MULTI-ELEMENT ANALYSIS

SATURS

IEVADS.....	5
1. LITERATŪRAS APSKATS	7
1.1. Jēdziens par mikroelementiem un makroelementiem.....	7
1.2. Sedimenti, to piesārņotības pakāpes raksturojošie lielumi.....	10
1.2.1. Ķīmisko elementu saturs sedimentos.....	11
1.2.2. Sedimentu piesārņotības kritēriji.....	12
1.3. Pilnas atstarošanas rentgenfluorescence.....	14
1.4. Mikroelementu saturs ezeru sedimentos pētījumi Latvijā un Pasaulē.....	16
1.5. Zinātniskās literatūras scientometriskā analīze	17
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	21
2.1. Pētāmā teritorija.....	21
2.2. Paraugu ņemšana	23
2.3. Iekārtas, reaģenti un paraugu analīze	25
2.4. Datu statistiskā apstrāde	30
2.5. Sedimentu kvalitātes indikatoru aprēķināšana	31
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	33
3.1. Mikroelementu sadalījums sedimentos	33
3.2. Sedimentu kvalitātes rādītāji	38
3.3. TXRF metodes rezultātu salīdzinājums ar FAAS un ICP/MS metožu rezultātiem... 44	
3.4. Sedimentu kvalitātes izmaiņas 5 gadu periodā.....	47
SECINĀJUMI.....	51
IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	52
PIELIKUMI.....	57
1. pielikums. Uzņemto TXRF spektru piemēri	57

IEVADS

Ūdenstilpju sedimenti un to raksturojums no mikroelementu, it īpaši smago metālu, satūra puses ir nozīmīgs vides kvalitātes indikators, jo īpaši ilgtermiņa perspektīvā. Sedimentu piesārņojumu var izraisīt gan dabiski, gan antropogēni faktori. Sedimentu fizikālās un ķīmiskās īpašības ir nozīmīgs ūdeņu ekosistēmu kvalitātes novērtējuma aspekts. Ķīmiskie indikatori sniedz iespēju raksturot kopējo piesārņojuma līmeni pētāmajā teritorijā un aplēst potenciālos negatīvos efektus un dzīvajiem organismiem. Savukārt bioloģiskie indikatori ļauj precīzāk novērtēt faktisko ķīmiskā piesārņojuma ietekmi uz bentiskajiem organismiem. Tiem būtu jāietver arī bioakumulācijas mērījumus, lai novērtētu ilgtermiņa efektus uz dzīvajiem organismiem [1].

Ņemot vērā to, ka smagie metāli tiek izmantoti daudzos rūpnieciskos procesos, to koncentrāciju līmeņi tiek plaši izmantoti ūdenstilpju sedimentu novērtēšanai. Smago metālu piesārņojuma indikatori var tikt iedalīti trīs tipos: a) piesārņojuma indikatori, kas salīdzina situāciju pētāmajā objektā ar mērījumiem citā objektā (kas var būt gan tīrs, gan piesārņots); b) pamatlīmeņa piesātinātības indikatori – kas salīdzina piesārņotāju saturu ar pamatlīmeņu (dabiskajām) koncentrācijām, un c) ekoloģisko risku indikatori – kas salīdzina rezultātus ar Sedimentu Kvalitātes Vadlīnijām [2, 3]. Koncentrēšanas faktors (CF), bagātinātības faktors (EF) [3], ģeokumulācijas indekss (I_{geo}) [4], un piesārņojuma slodzes indekss (PLI) [4] ir galvenie izmantotie rādītāji novērtējot sedimentu kvalitāti pēc mikroelementu, tajā skaitā smago metālu, koncentrācijas. CF, EF, un I_{geo} tiek izmantoti, lai novērtētu viena elementa koncentrācijas līmeni, bet PLI izmanto vairāku elementu summārajai novērtēšanai.

Šajā darbā kā pamata metode ir izmantota pilnīgas atstarošanas rentgenfluorescences (TXRF) analīze, lai novērtētu mikroelementu sadalījumu Liepājas ezera sedimentu virsējā slānī, kā arī to sadalījumu dažādās sedimentu granulometriskajās frakcijās.

Darba inovatīvie un praktiskie aspekti sevī ietver dažādu sedimentu frakciju atšķirīgo piesārņojumu ar smagajiem metāliem, kas Latvijā līdz šim ir maz pētīts, kā arī potenciālo praktisko pielietojumu kā izejas datiem par vietējo ezeru sedimentu kvalitāti, kas var kalpot par pamatu labas vides kvalitātes definēšanai ķīmiskajiem parametriem sedimentu frakcijā ES Ūdens Struktūrdirektīvas un ar to saistīto nacionālo normatīvo aktu ietvaros.

Darba mērķis ir novērtēt Liepājas ezera ziemeļu daļas, kurā ir novērojama ievērojama antropogēnā ietekme, sedimentu kvalitāti izmantojot CF, EF, I_{geo} un PLI un novērtēt, kurā granulometriskajā frakcijā ir lielākais piesātinājums ar mikroelementiem.

Darba uzdevumi ir:

1. Noteikt mikroelementu sadalījumu dažādās ezera sedimentu granulometriskajās frakcijās;
2. Novērtēt potenciālo ezera sedimentu piesārņojuma līmeni pēc dažādiem indikatoriem;
3. Veikt dažādu analītisko metožu salīdzinājumu ar iegūtajiem rezultātiem;
4. Veikt sedimentu kvalitātes novērtējuma salīdzinājumu 5 gadu laika posmā

Darbā iegūto rezultātu praktiskais pielietojums saistāms ar vides kvalitātes indikatoru sistēmu izveidi un normatīvās bāzes papildināšanu. Piemēram, Ūdens struktūrdirektīvā 2000/60/EC noteikts, ka ES Dalībvalstīm līdz 2020. gadam jāasniedz laba iekšzemes ūdeņu kvalitāte. Kvalitātes standarti ūdenim ir noteikti vienoti visā ES teritorijā, savukārt sedimentiem tos var izveidot katra dalībvalsts, vadoties pēc vietējiem apstākļiem ūdenstilpēs. Šādi pētījumi var kalpot kā pamats standartu izveidei un pamatošanai.

Daļa no darba rezultātiem (2009g pētījumi) publicēti starptautiskajās zinātniskajās konferencēs ECOpole (*Proceedings of ECOpole, 2009, Vol.3, No.2, 383-386*) un 15th ICHMET (*Proceedings of 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment, 2010, 530-537*), kā arī LU 67., 68. un 69. konferencēs.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Jēdziens par mikroelementiem un makroelementiem

Apkārtējās vides ķīmiskā sastāva izpēte tika uzsākta jau 19.gs. otrajā pusē. Dabas pētnieki bija atklājuši, ka starp iežu, ūdens, augsnes un atmosfēras ķīmisko sastāvu pastāv zināmas likumsakarības. Tika atklāts, ka visu Zemes garozas apvalka komponentu saturu 99 % veido tikai 10 – 15 elementu no visas elementu periodiskās tabulas, kas nozīmē, ka gandrīz visu apkārtējo vidi veido tieši šie elementi. Līdz ar to, radās arī jautājums, kāda ir pārējo zināmo elementu loma un nozīme dabas vides sistēmās notiekošo procesu rakstura un īpašību veidošanā.

Jau šajā laikā bija noskaidrots, ka dabā sastopamās dabiskās vielas neeksistē tīrā veidā - tās sastāv no ļoti daudziem elementiem, taču tas nenozīmē, ka tiem visiem jābūt dabiskās vielas veidotājiem. Ievērojama daļa no visiem elementiem vielā atrodas, bet neveido to kā tādu.

Visus ķīmiskos elementus varēja iedalīt divās lielās grupās, pirmajā - elementi, kuri veido pamatvielu, bet otrajā - tie, kuri vielā atrodas ļoti mazā koncentrācijā jeb izkliedētā veidā esošie ķīmiskie elementi. Radās jautājums kā tad iedalīt tos elementus, kuri atkarībā no dabas apstākļiem atrodas dažādā koncentrācijā, kur vienā gadījumā tie varētu tikt pieskaitīti pie vielas pamat veidotājiem, bet citā tie atrodas tik niecīgā koncentrācijā, ka tie pieskaitāmi pie izkliedētā veidā esošiem elementiem.

Šis jautājums likās vēl sarežģītāks, kad pēc šī principa mēģināja iedalīt arī biomasu, jo tā aptver ne tikai litosfēru, bet arī ūdens un atmosfēras gaisa sistēmas, jo ne visi elementi, kas Zemes garozas apvalkos atrodas pirmajā grupā tajā atrodas arī dzīvajos organismos. Piemēram, fosfors – okeānā tas sastāda procenta miljono daļu, bet dzīvajos okeānos tam ir simt tūkstoš reizes lielāka koncentrācija, savukārt ūdeņradis – atmosfēras gaisā tam ir niecīga nozīme, bet Pasaules okeānā tā koncentrācija ir aptuveni 10 %.

Atšķirībā no pirmās grupas pārstāvošajiem elementiem, otrās grupas elementi nevar būt kā galvenie ne dzīvās vielas masā, ne nedzīvajā dabas vidē, to koncentrācija parasti ir zemāka par 0,1 %. Ar šo lielumu tad arī nosaka, kuri elementi pieder pie pirmās grupas, kuri pie otrās. Otrās grupas elementi jeb elementi, kuri attiecīgajā vielā atrodas izkliedētā veidā, tiek mērīti ar % tūkstošdaļām vai 10 tūkstošdaļām.

Niecīgais piemaisījums nenozīmē, ka tiem ir maza mēroga izkliede. Piemēram, Klusā okeānā ūdenī vien ir izkliedēta tāda zelta masa, kas daudzas reizes pārsniedz visas pasaules zelta rūdas krājumus. Tāpat smilšmāla iežos, uz kuriem atrodas Maskava,

izkliedētā vara daudzums ievērojami pārsniedz šī metāla gada patēriņu tādās tehniski attīstītās valstīs kā Vācija un Lielbritānija.

Elementu izkliedētība ir ļoti sarežģīta un to pastiprina elementu dažādās formas, kurā elementi spēj atrasties vienā vai vairākās dabas vides sistēmās. Tomēr tiem visiem ir viena kopīga pazīme – ļoti niecīga koncentrācija.

Izkliedēto elementu koncentrācijai un tās izmaiņai ir svarīga loma fiziskajā ģeogrāfijā, ekoloģijā, augsnes zinātnē un citās dabas zinātnēs. Kaut arī pastāv vēl daudz neskaidrību ir zināms, ka elementi, kuri noteiktā dabas vidē atrodas niecīgā koncentrācijā, pavisam savādāk reaģē uz apkārtējās vides ietekmējošiem apstākļiem, nekā tie paši elementi, tikai esot lielākā koncentrācijā. Tāpat arī izkliedētie elementi vienā dabas sistēmā var izpausties pavisam savādāk nekā citā dabas sistēmā. Tādēļ šo elementu izpēte apkārtējā vidē ir ļoti kompleksa, jo tajā sastopas ģeogrāfijas, ģeoloģijas, bioloģijas un ķīmijas zinātņu intereses.

Pētījumu pirmsākumos izkliedētos elementus, to zemās koncentrācijas dēļ, praktiski nebija iespējams noteikt. Ar laiku, kad sāka attīstīties elementu noteikšanas analītiskās metodes ar uzlabotu jutību, bija iespējams precīzāk noteikt elementu koncentrācijas vielās. Līdz ar analītisko metožu attīstību, atklājās arī izkliedēto elementu klātbūtne, bet vēl nepietiekami attīstīto tehnoloģiju dēļ, ne vienmēr izdevās tos korekti noteikt, tādēļ tika uzskatīts, ka tā ir reta parādība. Ģeoķīmijā radās pat jauni jēdzieni, kā “retie elementi” un “maz izplatītie elementi”, bet šie jēdzieni nav jāsaprot burtiski, proti, ka elementi dabā ir reti sastopami, bet gan to niecīgās koncentrācijas dēļ tie vielās ir grūti nosakāmi.

Vēlāk, attīstoties un pilnveidojoties analītisko metožu tehnoloģijai, arvien precīzāk varēja iegūt informāciju par izkliedētajiem elementiem. Izrādījās, ka izkliedētības parādība dabas vidē ir diezgan plaši izplatīta. Tika atklātas dažu elementu daudzveidīgās formas, migrācijas ceļi, kā arī to nozīme augu, dzīvnieku un cilvēku fizioloģijā.

Krievu valodas literatūrā bieži tiek lietota V. Vernadska termins “elementu izkliedētība” retāk tos pašus elementus dēvē par retajiem, mazajiem, vai piemaisījuma elementiem. Bet Rietumeiropas, Austrālijas, Ziemeļamerikas un Japānas literatūrā 20. gs 30-tajos gados ieviesās ievērojamā norvēģu ģeoķīmiķa V.M. Goldšmidta un viņa kolēģu radītais termins – “pēdas nospiedumu elementi” (trace elements – angļu val.), tāpat arī termins “retie elementi” (rare elements – angļu val.) un “mazie elementi” (minor – angļu val.). 20. gs. 2. pusē paralēli iepriekšminētajiem terminiem visās valodās plaši sāka izmantot terminu – mikroelementi.

Mikroelementu mērvienības var būt dažādas, piemēram, angļu valodā runājošajās valstīs lieto tādu mērvienību kā ppm (parts per million), bet citās izmanto arī % daļas (ppm = $1 \cdot 10^{-4}\%$). Ja mikroelementus nosaka sedimentos vai augsnē tad to koncentrāciju izsaka mg/kg, jeb $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, bet ūdenī $\mu\text{g}/\text{l}$ un gaisā $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Mikroelementiem ir raksturīgs, tas, ka, pārsniedzot zināmas robežkoncentrācijas, to iedarbība kļūst akūti indīga (toksiska). Metālu un mikroelementu koncentrācijas sedimentos uzskatāmas par labu metālisko elementu koncentrācijas rādītāju vidē [3].

Metālisko elementu un mikroelementu avoti dabas vidē ir ne tikai dabiskie procesi (iežu dēdēšana), bet tie ir cieši saistīti ar cilvēka darbību. Rūpnieciskie notekūdeņi, virszemes notece lauksaimniecības rezultātā, atmosfēras nokrišņi veido iedarbību grupas, kuras var ievērojami ietekmēt ūdens sastāvu un ilgā laika posmā atspoguļojas sedimentos. Daudzi mikroelementi uzskatāmi par prioritāras nozīmes vidi piesārņojošām vielām, no kurām īpaši nozīmīgi ir šādi elementi: Cd, Hg, Pb, Ag, Be, As, Cr, Cu, Ni, Sb, Se, Tl, Zn [6].

Vides piesārņojumam ar šiem elementiem ir vairāki nozīmīgi avoti:

- *Ūdens vides piesārņojums ar mikroelementiem lauksaimnieciskās darbības rezultātā*, kuru nosaka izskalošanās no augsnes un tieša nokļūšana ūdenstilpnēs;
- *Ūdens vides piesārņojums ar mikroelementiem rūpnieciskās sadarbības rezultātā*. Rūpnieciskā darbība, ar to saprotot metālu ieguvī, pārstrādi un tos saturošu ķīmisku savienojumu ražošanu, uzskatāmas par nozīmīgāko metālisko elementu avotu vidē. Metālu ieguve un rūdu pārstrāde pēc sava apjoma ir nozīmīgs piesārņojuma avots, kas ietekmē metālisko elementu koncentrācijas vidē, gan reģionāli, gan globāli;
- *Ūdens vides piesārņojums, ko rada sadzīves un ražošanas atkritumi*.

Mūsdienās vides piesārņojums ar mikroelementiem uzskatāms par vienu no nozīmīgākajām vides problēmām [6].

Makroelementi ir ķīmiskie elementi, kas dzīvo organismu normālai augšanai un attīstībai nepieciešami salīdzinoši lielā daudzumā un arī sedimentos parasti ir sastopami samērā augstās koncentrācijās - lielākās par 0,01 %. Makroelementi ir piemēram, ogleklis, slāpeklis, skābeklis, fosfors, [6].

1.2. Sedimenti, to piesārņotības pakāpes raksturojošie lielumi

Okeānu, jūru, ezeru, upju un citu ūdens tilpņu sedimenti ir nozīmīga ūdens ekosistēmas sastāvdaļa, kuros relatīvi ilgā laika posmā koncentrējas dabiskajā vidē nonākošās ķīmiskās vielas. Jebkurā ūdens baseinā tās nokļūst ar atmosfēras nokrišņiem, upju, strautu un citu ūdens teču noplūdi un sanesumiem, kā arī no dažāda veida atkritumiem, kas atrodas tieši ūdens tilpnes tuvumā vai saistībā ar to noplūdi vai noskalošanos, vai avāriju rezultātā [13].

Sedimenti ir ūdens organismu dzīves vide, kuras kvalitāte tika sevišķi degradēta rūpniecības, zemkopības industrializācijas, kā arī citu nozaru attīstības rezultātā galvenokārt līdz 20. gs. 60. gadiem. Līdz tam laikam valdīja uzskats, ka dabā, ieskaitot arī ūdens tilpņu sedimentus, notiekošie bioloģiskie un fizikāli ķīmiskie procesi spēj “iznīcināt” piesārņojumu, ko dabiskajā vidē izraisa tautsaimniecības netraucēta attīstība no vides aizsardzības viedokļa, t.i., bez pienācīgas dabiskās vides aizsargājošo pasākumu izstrādāšanas un ievērošanas. Šādas stratēģijas sekas ir tagad konstatētais dabiskās vides, arī ūdens tilpņu sedimentu piesārņojums ar naftu, naftas produktiem, smagajiem metāliem, radioaktīvajām un citām vielām. Rezultātā sedimentos ūdens organismu dzīves vide tika un tiek būtiski ietekmēta [13].

Lai novērstu jau eksistējošās ekosistēmu dabiskās kvalitātes izmaiņas un to degradāciju, kā arī iepriekšējo gadu kļūdas, pēdējos 20 – 30 gados pasaulē ir izveidojusies cita, vidi sargājoša stratēģija – vides aizsardzības problēmu izvirzīšana kā prioritāti, kas veicina dabas un sociālo zinātņu un vides administrēšanas metožu savstarpējo integrēšanos ar mērķi uzturēt saprātīgu līdzsvaru starp dabisko vidi un tautsaimniecības attīstību [14].

Viens no sabalansētās attīstības priekšnoteikumiem ir pētāmā apgabala dabiskās vides kvalitātes noteikšana, kuru raksturo ar fizikālajiem, ķīmiskajiem un mikrobioloģiskajiem parametriem. Pēdējo lietošana ir atkarīga no vairākiem faktoriem, piemēram, no izvēlēta dabas objekta, kura ķīmiskā sastāva izmaiņas ir “jūtīgas” attiecībā uz iespējamā piesārņojuma avota ietekmi, no tā intensitātes un citiem faktoriem. Visbiežāk ģeokīmiskajos pētījumos un vides kvalitātes raksturošanai tiek lietoti šādi fizikālie parametri – pH, elektrokonduktivitāte, temperatūra un redokspotenciāls. Savukārt ķīmiskie parametri ietver elementu Na, K, Ca, P, N, kā arī organisko vielu, “organiskā” oglekļa kopējā satura, mikroelementu As, Hg, Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, neorganisko ligandu CO_3^{2-} ,

HCO₃⁻, SO₄²⁻, mono- un poliaromātisko ogļūdeņražu, polihlorbifenilu, naftas, naftas produktu un dažu citu ķīmisko savienojumu koncentrāciju noteikšanu [4].

Ūdens tilpņu sedimentu analīžu rezultāti un to izvērtējums sniedz informāciju par ilgstoši veidojošos piesārņojumu apvidū, kurā atrodas pētāmais ūdens baseins. Vides stāvokļa ķīmiskajā raksturojumā ne vienmēr ietver visus norādītos parametrus. Ļoti bieži ir pilnīgi pietiekoši novērtēt tikai ķīmisko elementu un galvenokārt mikroelementu koncentrāciju izmaiņas sedimentos. Pateicoties daudzelementu noteikšanas metožu attīstībai, pēdējos 30 – 40 gados ir iespējams iegūt precīzu informāciju par 30 – 50 elementu saturu ppm (1×10^{-4} %) un ppb (1×10^{-7} %) koncentrāciju līmeni sedimentos, kā arī dažādos citos dabas objektos [13].

1.2.1. Ķīmisko elementu saturs sedimentos

Vielu akumulācija sedimentos ir atkarīga no vielai piemītošajām īpašībām.

Sedimenti sastāv no sīkām, vidēji un rupjgraudainām minerālu (māla, kvarca, ilmenīta, kalcīta, ģipša u.c.) daļiņām, antropogēnas izcelsmes neorganiskajām un organiskajām vielām, kā arī no nedzīvajiem ūdens organismiem. Sedimentu ķīmiskais sastāvs ir ļoti dažāds. Tas ir atkarīgs gan no ūdens tilpnes rakstura, piemēram, ezers, upe vai kanāls, gan no tās ģeoloģiskās veidošanās apstākļiem un atrašanās vietas, saimnieciskās darbības veida (rūpniecības uzņēmumi, naftas termināli, rekreācijas zonas, īpaši aizsargājamās teritorijas u.c.), kas tiek veikts pētāmā ūdens baseina tuvumā, kā arī no saimnieciskās darbības radītās ietekmes uz vidi kopumā un citiem faktoriem [8].

Sedimentus veidojošie ķīmiskie elementi atrodas ļoti plašā koncentrāciju intervālā – no dažiem desmitiem procentu līdz pat $n \times 10^{-8}$ % [13]. Elementu koncentrāciju sadalījuma raksturošanai ir lietderīgi tos iedalīt 3 grupās: grupā ir iekļauti elementi, kuru saturs ir robežās no 1% līdz 10 % (tie ir makroelementi, piemēram, Na, Mg, Al, Ca, K, Fe), grupā elementi – no 1 % līdz 10 µg/g (1×10^{-3} %), piemēram, Ti, Mn, Sr, Ba, Zr. Šīs grupas elementiem latviešu un angļu valodās lieto apzīmējumu –minor elements, grupā elementi - < 10 µg/g (tos sauc par mikroelementiem, piemēram, Cd, Hg, Ag, In) [8].

1.2.2. Sedimentu piesārņotības kritēriji

Vides piesārņojuma novērtēšanai ar mikroelementiem lieto dažādas analīžu metodes, rezultātā iegūtās mikroelementa koncentrācijas salīdzina ar šī elementa maksimāli pieļaujamo koncentrāciju (MPK) konkrētā dabas objektā, piemēram, virszemes ūdeņos, atmosfēras gaisā vai citur. Tomēr ne visiem dabas objektiem ir noteiktas elementu MPK. Tas attiecas arī uz ūdens tilpņu sedimentiem [8]. Tāpēc šādu objektu piesārņotības līmeņa novērtēšanai izmanto elementu “klarkus” neatkarīgi no augstāk norādītajām atšķirībām. Sedimentu piesārņotības novērtēšanai ir izstrādātas vairākas formulas (sk. 1.1. tabulu).

1.1. tabula

Sedimentu piesārņotības novērtēšanas kritēriji

Nr. p.k.	Kritērijs	Kritērija raksturojums
1.	$K_{Kcl} = c_{cl}/C$	$K_{Kcl} > 1$ norāda uz iespējamo piesārņojumu
2.	$PR = c_{cl}/BEK.$	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $PR < 0,5$ – dabisks stāvoklis, ▪ $0,5 < PR < 1$ – nepiesārņots vai nenozīmīgs piesārņojums, ▪ $PR \approx 1$ – “viegli” piesārņots, ▪ $PR > 1$ – nogulumi vērtējami kā piesārņoti
3.	$I_{geo} = \log_2 [C_n/(1,5 B_n)]$	$I_{geo} \leq 0$ – nepiesārņots, $0 < I_{geo} < 1$ – nepiesārņots līdz mēreni piesārņotam, $1 < I_{geo} < 2$ – mēreni piesārņots, $2 < I_{geo} < 3$ – mēreni piesārņots līdz stipri piesārņotam, $3 < I_{geo} < 4$ stipri piesārņots, $4 < I_{geo} < 5$ stipri piesārņots līdz sevišķi piesārņotam, $6 > I_{geo}$ sevišķi piesārņots
4.	$EF = (c_{cl}/c_M)/(C/C_M)$	$EF \leq 1$ - elementa koncentrācija nogulumos uzskatāma kā dabiska, $EF > 1$ vai $EF \gg 1$ – nogulumi ir piesārņoti ar noteikto elementu

5.	$PLI = \sqrt[n]{\prod K_{K_{el},I}}$	Jo lielāka PLI vērtība, jo piesārņotāki ar noteiktajiem elementiem ir nogulumi
----	--------------------------------------	--

kur:

$K_{K_{el}}$ – elementa klarka koncentrācija, c_{el} – elementa analītiskā koncentrācija, $\mu\text{g/g}$ un C – elementa klarks, $\mu\text{g/g}$.

BEK – elementa koncentrāciju, kas nerada būtiskas ietekmes uz bentiskiem organismiem.

PR – piesārņotības kritērijs.

I_{geo} – ģeoakumulācijas indekss.

EF – elementa bagātināšanās faktors.

c_M – elementa koncentrācija paraugā, attiecībā pret kuru rēķina bagātināšanas faktoru.

C_M – šī elementa klarks; par šādu elementu izmanto Al, Mn, Fe.

PLI – piesārņojuma slodzes indekss (raksturo kopīgo visu noteikto elementu radīto slodzi uz sedimentu kvalitāti), kuru nosaka kā elementu klarku koncentrāciju ģeometrisko vidējo.

Viens no populārākajiem un plašāk pielietotajiem kritērijiem sedimentu piesārņojuma ar smagajiem metāliem noteikšanā ir ģeoakumulācijas indekss. To ieviesa Millers 1979. gadā. Ar ģeoakumulācijas indeksu ir iespējams noteikt sedimentu piesārņojumu ar organiskām un neorganiskām vielām salīdzinot pašreizējās vielu koncentrācijas ar pirms-rūpniecības perioda līmeņiem. Ģeoķīmiskā fona vērtības katru reizi tiek reizinātas ar konstanti 1,5, lai pieļautu dotās viela sastāva fluktuācijas vidē kā arī ļoti niecīgas antropogēnās ietekmes.

Ģeoakumulācijas indeksu izsaka ar sekojošu vienādojumu $I_{geo} = \log_2 (C_n/1,5 B_n)$, kur C_n – pētāmā elementa n izmērītā koncentrācija apakšējos sedimentos; B_n – dotā elementa n ģeoķīmiskā fona vērtība un faktors 1,5 ir fona matricas korekcijas faktors saistībā ar litoģenēzes ietekmēm [9].

Atkarībā no ģeoakumulācijas indeksa vērtības ir izveidotas sešas sedimentu piesārņotības pakāpes jeb klases (izveidoja Millers, 1981. gadā) (sk. 1.2. tabulu.).

6. klase ietver visas ģeoakumulācijas indeksa vērtības, kas ir lielākas par 5 [10].

Salīdzinot sedimentu piesārņotības pakāpes novērtējumus pēc iepriekš minētajiem kritērijiem $K_{K_{el}}$, PR un I_{geo} redzams, ka, pielietojot pēdējo, iespējams iegūt daudz precīzāku novērtējumu, jo pēc ģeoakumulācijas indeksu vērtībām izveidotās sedimentu piesārņotības klases ir ar šaurākiem intervāliem [12].

Sedimentu piesārņotības pakāpes ģeoakumulācijas indeksu klases

Klases						
0	1	2	3	4	5	6
$I_{geo} \leq 0$	$0 < I_{geo} < 1$	$1 < I_{geo} < 2$	$2 < I_{geo} < 3$	$3 < I_{geo} < 4$	$4 < I_{geo} < 5$	$5 < I_{geo}$
Nepiesārņots	Nepiesārņots līdz mēreni piesārņots	Mēreni piesārņots	Mēreni piesārņots līdz stipri piesārņots	stipri piesārņots	Stipri piesārņots līdz sevišķi piesārņots	Sevišķi piesārņots

1.3. Pilnas atstarošanas rentgenfluorescence

Darbā kā analītiskā pamatmetode tika izmantota pilnas atstarošanas rentgenfluorescence (TXRF). TXRF ir enerģijas dispersijas rentgenfluorescences (EDXRF) metodes modifikācija ar speciālu ierosināšanas un detektācijas ģeometriju. Standarta EDXRF metodē leņķis starp starojuma avotu un paraugu ir 45° (1.1. attēls), savukārt TXRF gadījumā ierosinošais stars krīt pret paraugu, kas novietots uz plakanas, pulētas virsmas, pilnīgas atstarošanās leņķī, kā rezultātā lielākā daļa ierosināto fotonu tiek atstaroti tikai no parauga virsmas (1.2. attēls). TXRF tehnika balstās uz faktu, ka pilnīga atstarošanās var notikt, ja starojums krīt uz optiski plānākas vides robežas. Rentgenstariem refrakcijas indekss, n , sastāv no divām daļām: vienas reālās ($1-\delta$), un vienas imaginārās (β), saskaņā ar

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (1)$$

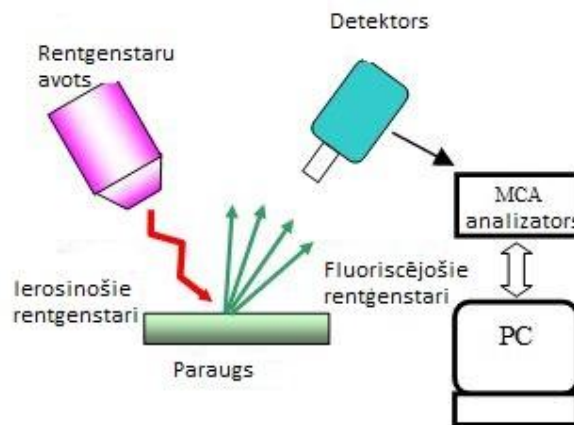
kur $i^2 = -1$ un β apraksta rentgenstaru pavājināšanos materiālā. Refrakcijas indeksa reālā daļa ir nedaudz mazāka par viens (β ir ar kārt 10^{-6}).

Ar δ arī tiek definēts pilnīgās atstarošanās kritiskais leņķis – leņķis, zem kura noris pilnīgā atstarošanās. Kritiskais leņķis var tikt atvasināts no Snella likuma:

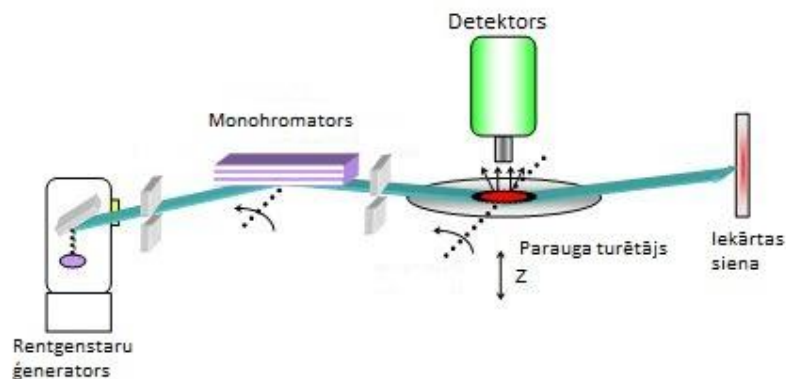
$$\varphi^2 = \delta \quad (2)$$

Kritiskais leņķis δ ir apgriezti proporcionāls ierosināšanas starojuma enerģijai un rentgenstarojumam ir 5 – 15 KeV robežās. Kritiskais leņķis ir proporcionāls arī apstarojamā materiāla daudzumam.

Šīs konfigurācijas dēļ fona troksnis spektrā ir zemāks nekā EDXRF, jo starojums skar tikai paraugu, bet ne virsmu, uz kuras tas novietots, kas nozīmē augstāku signāla/fona attiecību.



1.1. att. EDXRF shematisks attēlojums [8]



1.2. att. TXRF shematisks attēlojums [8]

Pie metodes trūkumiem jāatzīmē nepieciešamību pēc iekārtas elementu izvietojuma periodiskas pārbaudes, it īpaši mazāka izmēra iekārtām (kāda tika izmantota arī šajā darbā), kā arī parauga precīzas novietošanas uz turētāja virsmas [6].

1.4. Mikroelementu satura ezeru sedimentos pētījumi Latvijā un Pasaulē

Mikroelementu pētījumi ezeru sedimentos ir samērā plašs virziens gan ekoloģiskajās, gan ģeokīmiskajās nozarēs. Pasaulē ik gadu tiek publicēti vairāki zinātniski raksti par mikroelementu sastāvu dažādu ezeru sedimentos un ar to saistītajiem jautājumiem. Arī Latvijā šādi pētījumi ir veikti, galvenokārt no LU Ģeogrāfijas un zemes zinātņu fakultātes pētnieku puses, taču parasti tie nav fokusēti uz kāda noteikta ezera padziļinātu izpēti, bet gan pārskatu par vairākiem ezeriem Latvijas teritorijā.

Izņēmums ir samērā nesen pētītais Engures ezers prof. Kļaviņa vadībā [7]. Pētījums apskata ne tikai Engures ezeru, kas arī ir lagūnas tipa ezers, un pēc savas ģeomorfoloģiskās uzbūves ir samērā līdzīgs Liepājas ezeram, bet arī sniedz pārskatu par mikroelementu satura pētījumiem vairākos citos Latvijas ezeros. Lai arī rezultāti ir grūti salīdzināmi ar šajā pētījumā iegūtajiem, jo tajos netika veikta sedimentu paraugu sadalīšana pa granulometriskajām frakcijām, var secināt, ka kopumā elementu savstarpējais sadalījums ir līdzīgs. Arī koncentrācijas apskatītajiem elementiem ietilpst pētījumā analizēto ezeru rezultātu diapazonā, kas gan ir ārkārtīgi plašs, piemēram, Mn svārstās no 49 līdz 2153 mg/kg, Pb no 2 līdz 61 mg/kg un Cr no 0,9 līdz 33,9 mg/kg. Kā salīdzinoši augstas Liepājas ezerā pret minētā pētījumā apskatītajiem ezeriem varētu tikt novērtētas Zn, Fe un Cu koncentrācijas.

Interesanta arī ir pētījuma daļa par sedimentu kodola vecuma datēšanu Engures ezerā ar ^{210}Pb metodi, kuru resursu trūkuma dēļ neizdevās veikt šī pētījuma ietvaros Liepājas ezerā. Tā parāda, ka sedimentu virsējie 10 cm veidojušies pēdējo 20 gadu laikā, savukārt 25 cm – aptuveni 150 gadu laikā. Lai arī Liepājas ezerā šie rādītāji varētu atšķirties, tie tomēr sniedz zināmu priekšstatu par iegūto sedimentu paraugu veidošanās laika posmu abu ezeru samērā līdzīgās ģeomorfoloģijas dēļ.

Oficiāli sedimentu kvalitātes mērījumi Latvijā virszemes saldūdens objektos valsts monitoringa programmas ietvaros faktiski netiek veikti. Ar zināmu regularitāti tie tiek veikti Rīgas jūras līcī, taču iegūtos rezultātus ir grūti salīdzināt ar saldūdens objektu rezultātiem atšķirīgo sedimentācijas apstākļu dēļ. Latvijas Vides monitoringa programmā 2015.-2020. gadam ir norādīts, ka atsevišķos punktos virszemes saldūdens ūdenstilpēs tiks veikti sedimentu kvalitātes mērījumi attiecībā uz ķīmisko piesārņojumu, taču ne biežāk kā

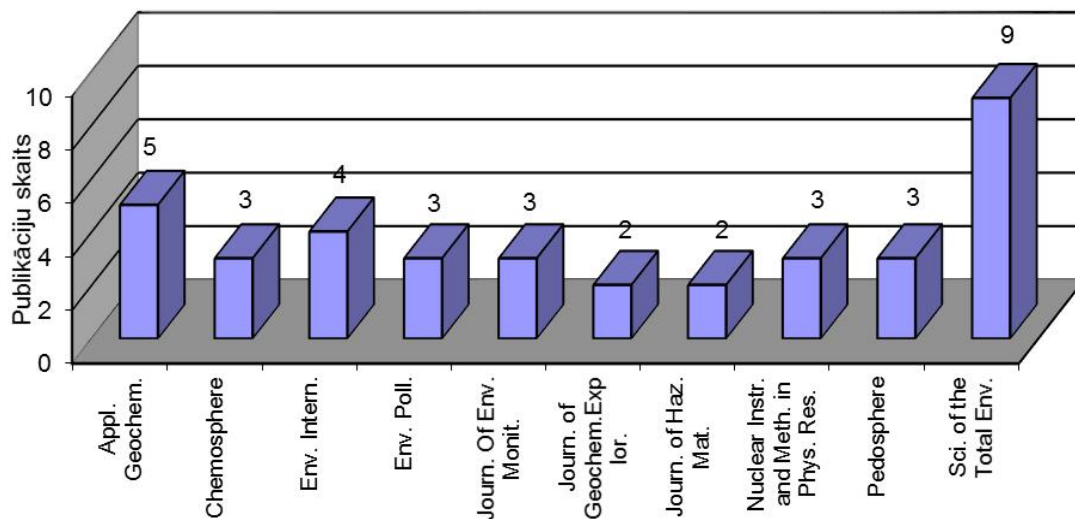
reizi 3 gados un tikai attiecībā uz prioritārajām un prioritārajām bīstamajām vielām, kuru skaitā no mikroelementiem ir tikai svins, dzīvsudrabs, niķelis un kadmijs.

Ārvalstu pētījumos dominē sedimentu kvalitātes pētījumi tekošās saldūdens ūdenstilpēs – upēs, to lagūnās, jo šīs vietas parasti vēsturiski ir augsti urbanizētas, līdz ar to antropogēnās ietekmes novērtēšana tur ir visaktuālākā. Iegūto rezultātu salīdzināšana ar Liepājas ezera rezultātiem ir nelietderīga ļoti dažādo apstākļu un līdz ar to arī mikroelementu koncentrāciju dēļ. Piesārņojuma pakāpes novērtējuma indeksi (CF, PLI, I_{geo}) ir salīdzināmāki un tiek izmantoti samērā regulāri [11;12;17]. Visbiežāk paaugstinātas koncentrācijas tiek novērotas attiecībā uz Pb, Zn, Cu, Cd un Mn, kas principiāli atbilst arī Liepājas ezerā novērotajam.

1.5. Zinātniskās literatūras scientometriskā analīze

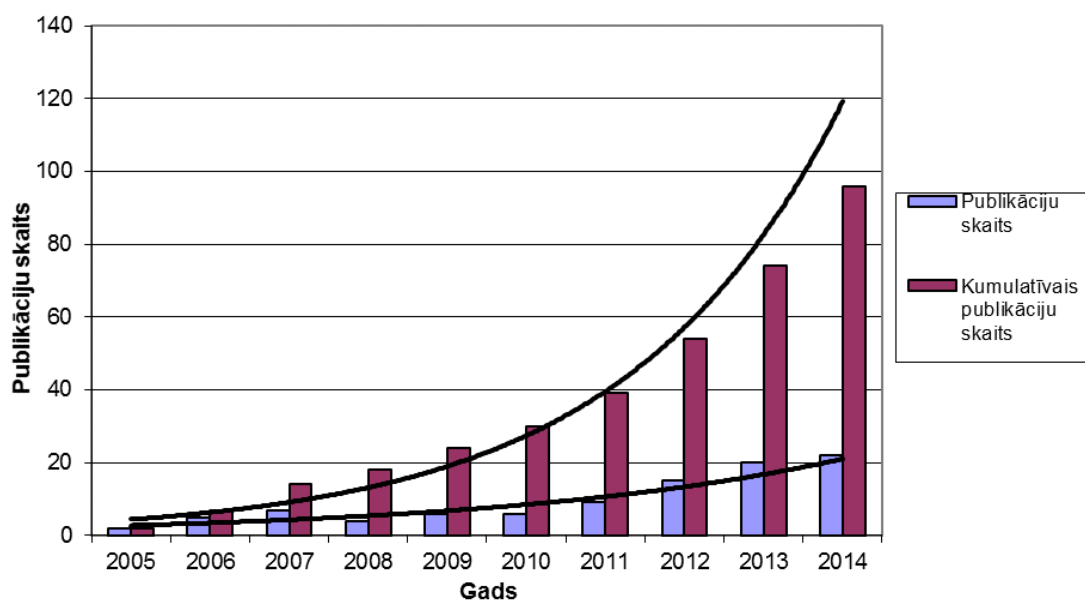
Tā kā mikroelementu koncentrācijas ūdenstilpju sedimentos ir viens no ekosistēmas un vides kvalitātes indikatoriem, tas samērā regulāri tiek apskatīts zinātniskajās publikācijās. Lai izvērtētu pētījumā iegūtos datus, salīdzinātu izvēlēto paraugu savākšanas, sagatavošanas un analīzes metodiku ar citur Pasaulē izmantotajām, tika veikta zinātniskās literatūras scientometriskā analīze. Analīzē tika apskatītas visas publikācijas, kurās apskati mikroelementu pētījumi ezeru sedimentos. Publikācijas meklētas datubāzēs *ScienceDirect* un *Thomson Reuters Web of Science*, kopumā atrasti 96 raksti laika posmā no 2005. līdz 2014. gadam.

Visvairāk publikāciju (9) par apskatāmo tēmu publicētas žurnālā *Science of the Total Environment*, kam seko *Applied Geochemistry* un *Environment International*. Pārējās publikācijas samērā vienlīdzīgā skaitā publicētas vairākos citos izdevumos, t.sk. *Chemosphere*, *Pedosphere*, *Environment International*, u.c. Izdevumu sadalījums, kuros visbiežāk publicēti pētījumi par apskatāmo tematu, redzams 1.3. attēlā.



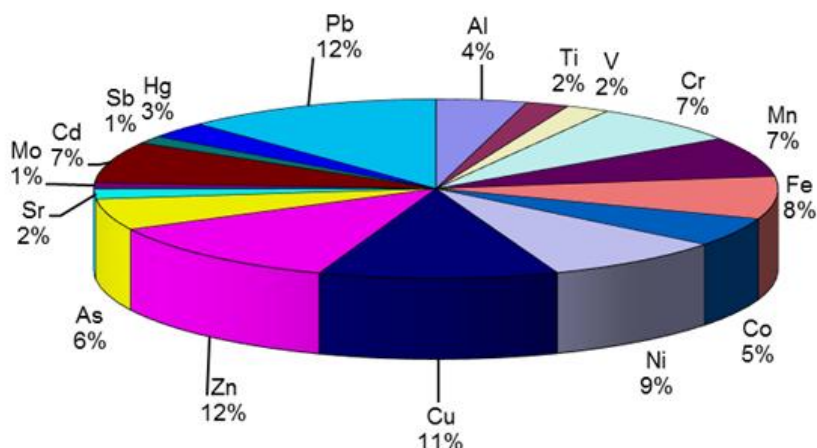
1.3. att. 10 žurnāli ar visvairāk publicētiem pētījumiem par mikroelementiem ezeru sedimentos 2005 – 2014

Scientometriskā izpēte rāda samērā vienmērīgu ikgadēji publicēto pētījumu skaitu – 6 – 7 katru gadu, ar nelielu pieaugumu 2012.–2014. gados. 2014. gadā publikāciju skaits ir vislielākais - 22 (1.4. attēls).



1.4. att. Publikāciju skaits par mikroelementu saturu ezeru sedimentos

Publikācijas var arī tikt sakārtotas pēc elementa, kurš ir visbiežāk pētīts. 1.3. attēlā redzams, ka visvairāk pētītie elementi ezeru sedimentos ir Zn, Pb, Cu, Cr, Cd, Mn un Ni. No tā var izdarīt secinājumu, ka minētie elementi ir visbiežāk sastopamie starp mikroelementiem un vislabāk raksturo sedimentu kvalitāti.



1.5. att. Elementu sadalījums pēc pētīšanas biežuma apskatītajās publikācijās

Paraugu ievākšanas paņēmieni var tikt iedalīti divās galvenajās kategorijās – dziļo paraugu kodolu kategorijā (parauga dziļums >50 cm, sasniedzot pat 190 cm), ja pētījums vērsts uz ģeohronoloģiju vai paleohidroloģiju [21;22;24;30] un seklo paraugu kodolu kategorijā (parauga dziļums <50 cm) vai arī tikai paša virsējā sedimentu slāņa ievākšanā, ja pētīts elementu sadalījums, potenciālais dažādu ietekmju uz ezera kvalitāti izvērtējums vai līdzīgi pētījumi [19;23;25;26]. Jāatzīmē, ka pētījumos nav novērojama kāda noteikta paraugu kodola ievākšanas dziļuma dominānce – katrs autors to izvēlas individuāli, atbilstoši situācijai, piemēram, ģeomorfoloģiskajiem apstākļiem, sedimentācijas ātrumam, u.c.

Starp analītiskajām metodēm ir vērojama atsevišķu metožu dominānce – ICP-MS/AES (aptuveni pusē pētījumu), kā arī AAS (gan liesmas gan elektrotermālā, atkarībā no nosakāmo elementu koncentrācijas paraugā). Arī XRF tiek izmantota samērā bieži, taču ne tik plaši kā iepriekš minētās problemātiskās jutības dēļ elementiem mikro- un ultramikro koncentrācijās. Bieži tiek izmantota dažādu metožu kombinācija, lai pārliecinātos par iegūto rezultātu pareizību. Mineralizācijā vairumā gadījumu paraugu dažādās proporcijās tiek izmantota HNO₃, HCl un HF. Ir gadījumi, kad paraugi tiek analizēti ar specifiskām

metodēm bez mineralizācijas, taču pētījumi, kur šāda pieeja tiek izmantota, ir izteiktā mazākumā (~15% no kopējā skaita).

Nevar izcelt kādu Pasaules valsti vai reģionu, no kura nāktu izteikts vairākums pētījumu, lai ar Ziemeļamerikas zinātnieku aktivitāte vērtējama kā virs vidējās. Tāpat arī pēdējos gados pieaug pētījumu skaits Āzijā, it īpaši Ķīnā [26;31;33].

Kopumā var secināt, ka pēdējos 10 gados līdzīgos zinātniskos pētījumos izmantotās metodes un paņēmieni ir līdzīgi šajā pētījumā izmantotajiem un iegūtajiem rezultātiem būtu jābūt salīdzināmiem.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Pētāmā teritorija

Pēc fiziogēogrāfiskā iedalījuma Liepājas ezers atrodas Piejūras zemienes Bārtavas līdzenumā, kurš atrodas uz pamatiežu pazeminājuma un kura nogāzes pazeminās Baltijas jūras depresiju virzienā [9].

Pēc Ministru kabineta noteikumiem Nr.858 "Noteikumi par virszemes ūdensobjektu tipu raksturojumu, klasifikāciju, kvalitātes kritērijiem un antropogēno slodzi noteikšanas kārtību" Liepājas ezers pieder seklo dzidrūdēns ezeru grupai un pieskaitāms pie karpveidīgo zivju ūdeņiem.

Liepājas ezers ir viens no lielākajiem un nozīmīgākajiem lagūnas tipa ezeriem ar iesāļiem ūdeņiem raksturīgām augu sugām. Lagūnas tipa ezeri ir Baltijas jūras seno nosprostoto lagūnu paliekas. Šie ezeri veidojušies vienā no Baltijas jūras attīstības stadijām – Litorīnas jūras laikā, kad jūra aizņēma plašu pašreizējās sauszemes teritorijas daļu. Lagūnas tipa ezeri ir lieli, bet sekli – ne dziļāki par 10 m. Tie intensīvi aizaug un tos stipri ietekmē cilvēka saimnieciskā darbība [10].

Ezera ūdens cietība ir augsta. To raksturo augsti elektrovadītspējas rādītāji. Liepājas ezera sateces baseins ir 2495 km². To veido ezerā ietekošo upju baseini un ezera pamatbaseins. Liepājas ezerā ietek - Bārta, Otaņķe, Dorupe, Ālande. [9].

Hidroloģiskais režīms ezerā ir atkarīgs no vēja virziena, ietekošo upju ūdens rezervju izlietojuma un galvenokārt no Baltijas jūras ūdens līmeņa, jo ezers un jūra ir savienoti ar Liepājas Ostas kanālu. Liepājas Ostas kanāla (Tirdzniecības kanāls) garums - 3.4 km, būvdarbi sākti 1697.gada 1.oktobrī, laikā, kad Līvas upe bija aizsērējusi un Liepāja palikusi bez ostas. 1703.gadā kanāls bija izrakts, daļēji nostiprināti tā krasti. Lai ezera ūdeni novirzītu tikai pa kanālu, Pērkones upes izteka no ezera tika aizbērta [9].

Rudeņos, kad pūš rietumu vēji, ūdens līmenis Liepājas ezerā paceļas par 0,5-1,0 m. Ezera krastu virsmas absolūtās atzīmes sastāda 0,63-4,12 m. Esošais krastu reljefs daļēji ir veidojies uz rūpniecības un celtniecības materiālu atkritumu bāzes [10].

Ezera noteci ietekmē mākslīgi veidotie dīķi un ūdenskrātuves. Ezera ietekošām upēm raksturīga jaukta tipa ūdens režīms (gan sniega, gan lietus, gan grunts), kuram ir

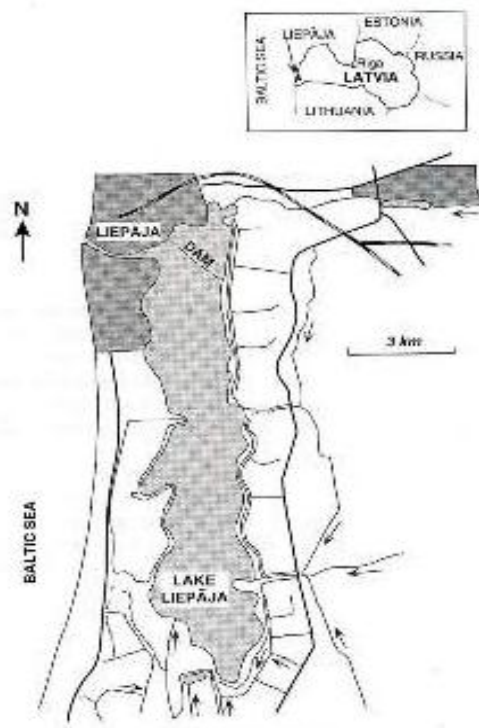
savas īpatnības, kas saistītas ar nepastāvīgiem laika apstākļiem ziemās un pavasara periodos. Noteces režīms raksturojas ar salīdzinoši augstiem pavasara paliem, salīdzinoši zemu mazūdens periodu, periodiskiem vasaras un rudens plūdiem un paaugstinātu ūdens līmeni ziemas periodā. Ziemas mazūdens periodā 3-4 reizes var būt plūdi. Sateces baseinam raksturīga zema pavasara notece [10].

Rietumu, Ziemeļrietumu un Dienvidrietumu Atlantijas vēji izsauc paisuma un bēguma parādību t.i. Liepājas ezera ūdens līmeņa svārstības. [10].

Liepājas ezers atrodas Baltijas jūras piekrastes upju hidroloģiskajā rajonā. Šis ir viens no 17 Latvijā pēc virszemes un pazemes ūdeņu hidroloģiskā režīma viendabīguma rādītājiem izdalītajiem hidroloģiskajiem rajoniem. Teritorijas hidroloģisko režīmu kopumā raksturo visam izdalītajam rajonam raksturīgie nokrišņu un noteces rādītāji. Hidroloģiskā rajona, kuram pieder dabas lieguma teritorija, raksturīgie nokrišņu, noteces un iztvaikošanas rādītāji ir samērā zemi [9].

Apkārtējās teritorijas hidrogrāfiskais tīkls ir samērā blīvs. Vidējais upju blīvums teritorijā ir 490 metri vienā kvadrātkilometrā. Teritoriju atūdeņo Baltijas jūras baseinam piederošās upes[9].

Liepājas ezers robežojas ar Liepājas pilsētu, Nīcas un Grobiņas novadiem (Sk. 2.1.



attēlu.). Tas ir sestais lielākais ezers Latvijā. Tā platība ir 3715 ha, bet kopā ar salām 3751 ha. Garums 16.2 km, lielākais platums 3.5 km, lielākais dziļums 2.8 m. Krasta līnijas garums ir 44,6 km. Tas ir aizaugošs piejūras lagūnu jeb jomu ezers zemos, lēzenos, daudzviet grūti pieejamos krastos. Vidēji tas atrodas 0.2 m vjl. Starp ezeru un Baltijas jūru izveidojusies 2- 3 km plata josla. Ezera krasti ir ļoti līčaini, ar daudzām pussalām, ir 15 salu [18]. Lielākās salas ezerā – Zirgu, Attekas un Bārtas deltas veidojumi. Ezerdobe līdzena, atrodams sapropelis. Eitrofs ezers, kas stipri aizaudzis. Lai novērstu apkārtējo zemju pārpurvošanos,

2.1. att. Liepājas ezera atrašanās vieta [18]

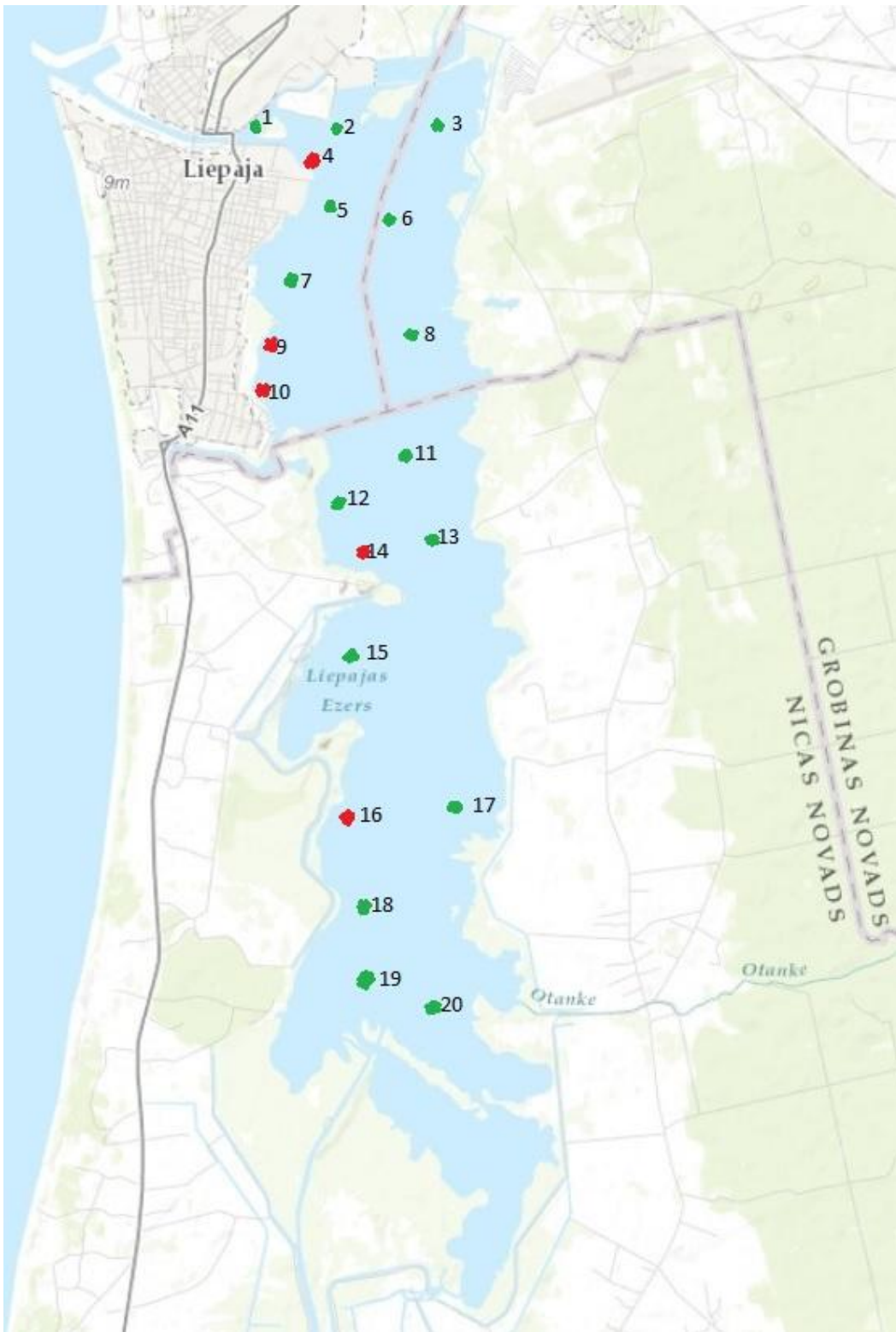
ežera krasti iedambēti, ežera vidusdaļai un Dienvidu daļai pieguļošajās teritorijās izbūvēti polderi, gar Austrumu un Dienvidu krastu – 16 km garš apvadkanāls uz Bārtas ieteku. Tas aizvada Orbupes, Dorupes u.c. pieteku ūdeņus. Lielākās ežera pietekas – Bārta (sateces baseins 1955 km²), Otaņķe (sateces baseins 141 km²), Ālande (sateces baseins 193 km²) [10].

Ezerā mājō raudas, asari, līdakas, vimbas, līņi, zuši, plauži, karūsas, karpas, zandarti, ruduļi, salakas. Ihtiofauna bagātinās no jūras [10].

2.2. Paraugu ņemšana

Paraugu ievākšana tika veikta divos posmos – sākotnēji 2009. gada jūlijā, kad tika ņemti paraugi visos izvēlētajos punktos, kā arī 2014. gada jūlijā, kad 5 punktos tika veikta atkārtota paraugu ievākšana rezultātu salīdzināšanas nolūkos. Pirms paraugu ievākšanas tika plānotas potenciālas paraugu ņemšanas vietas, kurās paraugus būtu iespējams ievākt, ņemot vērā arī praktiskos lokālos ģeogrāfiskos un bioloģiskos faktoros (sedimentu blīvums, ūdensaugu segas biezums), kas tiešā veidā var ietekmēt iespējas konkrētā vietā ievākt sedimentu paraugu. Paraugi tika ievākti cenšoties maksimāli aptvert visu ežera teritoriju, lai novērtētu iespējamās ietekmes no Liepājas pilsētas un rūpnieciskajiem uzņēmumiem.

Pētījumā tika izdalītas trīs ežera zonas Liepājas ezerā: Ziemeļu daļa, centrālā daļa un Dienvidu daļa. Ziemeļu daļā tika ievākts visvairāk paraugu, jo šī ežera daļa ir visvairāk antropogēni ietekmēta, tā ir rūpnieciskās darbības zona, kā arī šeit ieplūst jūras ūdens ar Liepājas ostas radīto iespējamo piesārņojumu. Ežera centrālā daļā paraugi tika ievākti, lai noskaidrotu iespējamo lauksaimniecības zemju ietekmi. Centrālā daļā tika ievākts vismazāk paraugu, jo izpētot ežera iespējamās ietekmes, šī teritorija uzskatāma par pašu neitrālāko, t.i., fonu attiecībā pret pārējām ežera daļām. Savukārt Dienvidu daļā ievāktie paraugi raksturo iespējamo apkārtējo lauksaimniecības zemju, kā arī Bārtas, Otaņķes un Toseles upju baseinu ietekmi uz ežera sedimentiem. Paraugu ņemšanas vietu izkārtojums izvēlēts tā, lai pēc iespējas vienmērīgāk pārklātu pētāmo teritoriju. Sākotnēji tika veikta paraugu ņemšanas vietu izvēle uz kartes, *ArcView* programmā noteikta izvēlēto punktu koordinātes, pēc kā vasaras sezonā veikta paraugu ievākšana izvēlētajā punktā, atrodot to izmantojot GPS aparāturu. Visu paraugu ievākšanas atrašanās vietas Liepājas ezerā attēlotas 2.2. attēlā.



2.2. att. Paraugu ņemšanas vietas Liepājas ezerā

2.2 attēlā ar zaļu krāsu atzīmētas tās paraugu ievākšanas vietas, kur paraugi tika ņemti tikai 2009. gadā (kopumā 20), bet ar sarkanu – tās vietas, kur paraugi tika ievākti arī atkārtoti 2014. gadā (kopumā 5).

Paraugu ievākšanai tika izmantota paraugu noņemšanas caurule (2.3. attēls).



2.3. att. Paraugu savākšanas caurule

Paraugu savākšanas caurules diametrs 5 cm, augstums 60 cm. Paraugu savākšanas caurules izejmateriāls – organiskais stikls ar diviem vakuma gumijas korķiem. Paraugi tika ņemti no ezera sedimentu virsējā slāņa, 25 – 30 cm biezumā. Pēc paraugu noņemšanas, tie tika ievietoti plastmasas traukos ar vāku. Kopumā savākti 25 paraugi.

Lai novērtētu AS “Liepājas metalurģis” darbības iespējamo ietekmi uz sedimentu kvalitāti, it īpaši Liepājas ezera ziemeļu daļā, tika iegūti arī trīs paraugi no rūpnīcas krāšņu emisiju putekļiem. Paraugi iegūti ar AS “Liepājas metalurģis” darbinieku palīdzību laikā, kad rūpnīcā vēl notika pilna mēroga ražošana.

2.3. Iekārtas, reaģenti un paraugu analīze

Iekārtas un reaģenti.

- Žāvētājs *Memmert IFE 500* (maks. temperatūra +300°C)
- Sijātāju un sieti *Retsch AS 200* (iespējamais sietu acu diametrs 20 μm – 25 mm, amplitūda 0 – 3 mm)
- Analītiskie svāri *Kern ALJ 220-4* (svēršanas diapazons 0,1 mg – 220 g)

- Plītiņa *BIOSAN thermo block TDB – 400* (maks. temperatūra +350°C)
- Vibromaisītājs *Janke & Kunkel IKA Labasso VF2*
- Liofilizators *Labconco Free Zone 1* (darba temperatūra -50°C)
- *RÖNTEC PicoTAX* pilnas atstarošanas rentgenfluorescences spektrometrs (Mo anods, 50 kV un 1 mA, Ni/C atstarošanas modulis (atstarošana 80%) un Be detektors (laukums – 10 mm², biezums – 7,5 μm))
- *Perkin Elmer AAnalyst 200* liesmas atomabsorbcijas spektrometrs (izmantotas katram elementam specifiskas Atomax lampas)
- Induktīvi saistītas plazmas masspektrometrs *Perkin Elmer SCIEX ELAN DRC-e* (radio frekvences jauda 1500 W)
- Slāpekļskābe *CHEMPUR Nitric acid 65% pure p.a.*, HNO₃ – 63,01 g/mol
- Ūdeņraža peroksīds *CHEMPUR Hydrogen peroxide analytically pure*
- Sertificētie references materiāli *SLRSS-2 river water, BCSS - coastal marine sediments*; Analytical Chemistry Standards NRC, Canada

Paraugu sagatavošana analīzei un analīze. Paraugu plastmasas trauki pirms žāvēšanas tika atvērti. Paraugi tika žāvēti Latvijas Universitātes Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātes (LU ĢZZF) Iežu pētījumu laboratorijā. Paraugi tika žāvēti 50° C, 48 h.

Pēc paraugu žāvēšanas sekoja to sijāšana ar tērauda sietiem. Katrs paraugs tika sijāts 30 min., ar 70. sijāšanas amplitūdu jeb intensitāti. Iespējamie piemaisījumi no iepriekšējā parauga sastāda apmēram 1 %, tāpēc pirms katra nākamā parauga sijāšanas, sieti tika rūpīgi iztīrīti. Izsijātie paraugi tika ievietoti atsevišķos plastmasas glāzītēs ar vāciņu. Sijāšanā tika atdalītas šādas frakcijas 100 μm, 80 μm, 63 μm, 50 μm un <50 μm.

Paraugu mineralizācijā tika veiktas šādas darbības - vispirms uz analītiskajiem svāriem tika nosvērts 1 g analizējamā parauga. Tad to ievietoja 100 ml mērglāzē ar atzīmi 15 ml, un tam pievienots 25 ml 50 % HNO₃ un 5 ml 30 % H₂O₂. Mērglāzi ar analizējamo šķīdumu novietoja uz elektriskās plīts karsēties 170°C temperatūrā un ietvaicēja līdz 15 ml līmenim. Tad paraugam pievienota 25 ml 50 % HNO₃ un atkal karsēja līdz viršanas temperatūrai. Pēc tam iegūto šķīdumu atdesēja un filtrēja cauri papīra filtram, lai atdalītu

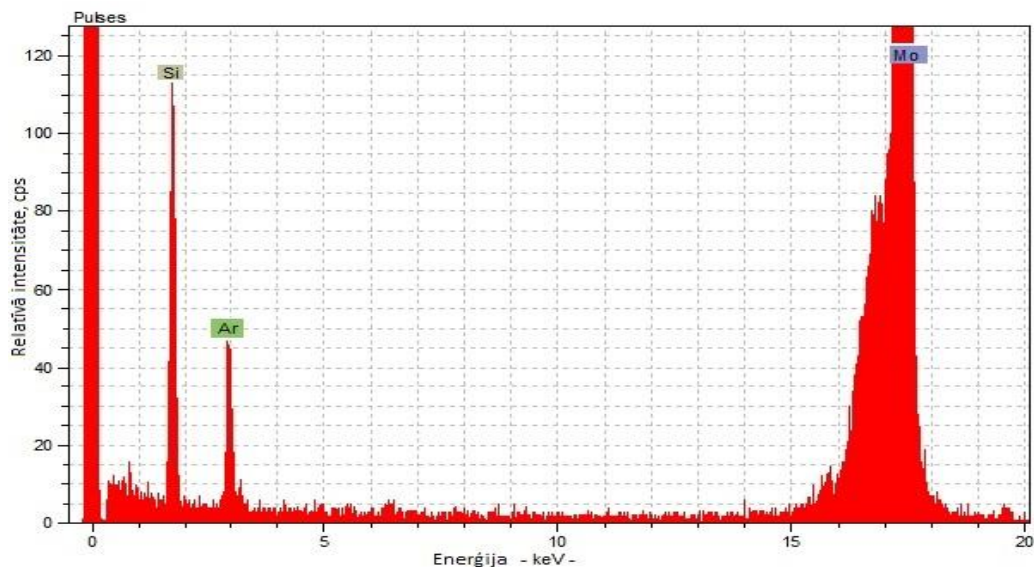
parauga neizšķīdusās sastāvdaļas. Pēc analizējamā šķīduma izsūkšanās caur filtru, filtru skaloja ar destilētu ūdeni līdz filtrāta tilpums, ietekot cilindrā, sasniedza 50 ml. Iegūto paraugu ievietoja 10 ml stikla mēģenēs ar korķi. No mēģenēm ar mikropipeti tika paņemti 190 mikrolitri iegūtā šķīduma un ievietoti 1,5 ml plastmasas mēģenē, tad tika pievienoti 10 μ l gallija standarta. Iegūtais maisījums tika sakratīts uz vibromaisītāja līdz homogēnam stāvoklim. Pēc parauga sajaukšanas ar mikropipeti tika paņemti 10 μ l šķīduma un novietoti uz RFA iekārtas analīzes veikšanas stikliņa. Uz stikliņa esošo paraugu izžāvēja liofilizatorā. Pēc žāvēšanas paraugs ir gatavs XRF analīzei.

“Tukšo” eksperimentu veic tieši tāpat kā iepriekš aprakstīto paraugu šķīdināšanu, bet bez analizējamā parauga klātbūtnes.

Mērījumu kvalitātes nodrošināšanai ar analītiskajām iekārtām iegūtie rezultāti tika salīdzināti arī ar references materiāliem, iegūtie rezultāti bija 95% SRM ticamības līmenī.

Elementu koncentrācijas tika noteiktas ar *RÖNTEC PicoTAX* rentgenfluorescences spektrometru (anods – Mo). Elementu noteikšanai izmantotas sekojošas enerģijas (KeV): Ti – 4.512; Cr – 5.415; Mn – 5.9; Ni 7.84; Cu – 8.046; Zn – 8.637; As – 10.543; Cd – 3.13; Hg – 14.165 un Pb – 10.551. Ga šķīdums ar koncentrāciju 0.5 mg/l tika izmantots kā standarts. Izmantotajai metodei ir sekojošas noteikšanas robežas (mg/kg): Ti – 1.1; Cr – 0,6; Mn – 0,45; Ni – 0,15; Cu – 0,15; Zn – 0,1; As – 0,05; Cd – 0,1; Hg – 0,1 un Pb – 0,1.

Pirms mērījumu veikšanas veikta iekārtas darbības pārbaude, uzņemot spektru aparātā ievietotam tukšam parauga turētājam, uz kura uzpilināts silikona šķidrums piliens, līdzīgi kā tas tiek darīts gatavojot analīzei īstu paraugu. Pārbaudes mērķis ir pārliecināties, vai iekārtas galveno sastāvdaļu savstarpējais novietojums nav novirzījies no pareizās ģeometrijas, kā arī vai aparatūrā nav iekļuvuši traucējoši piesārņotāji, kas var dot kļūdainu signālu. Pārbaudes rezultāti bija vērtējami kā labi, Si (no silikona šķidrums), Ar (no apkārtējās atmosfēras, jo analīzes norit gaisa vidē) un Mo (iekārtas anoda materiāls) signālu smailes novērotas pareizā attiecībā, lieki signāli nav konstatēti (2.4. attēls).

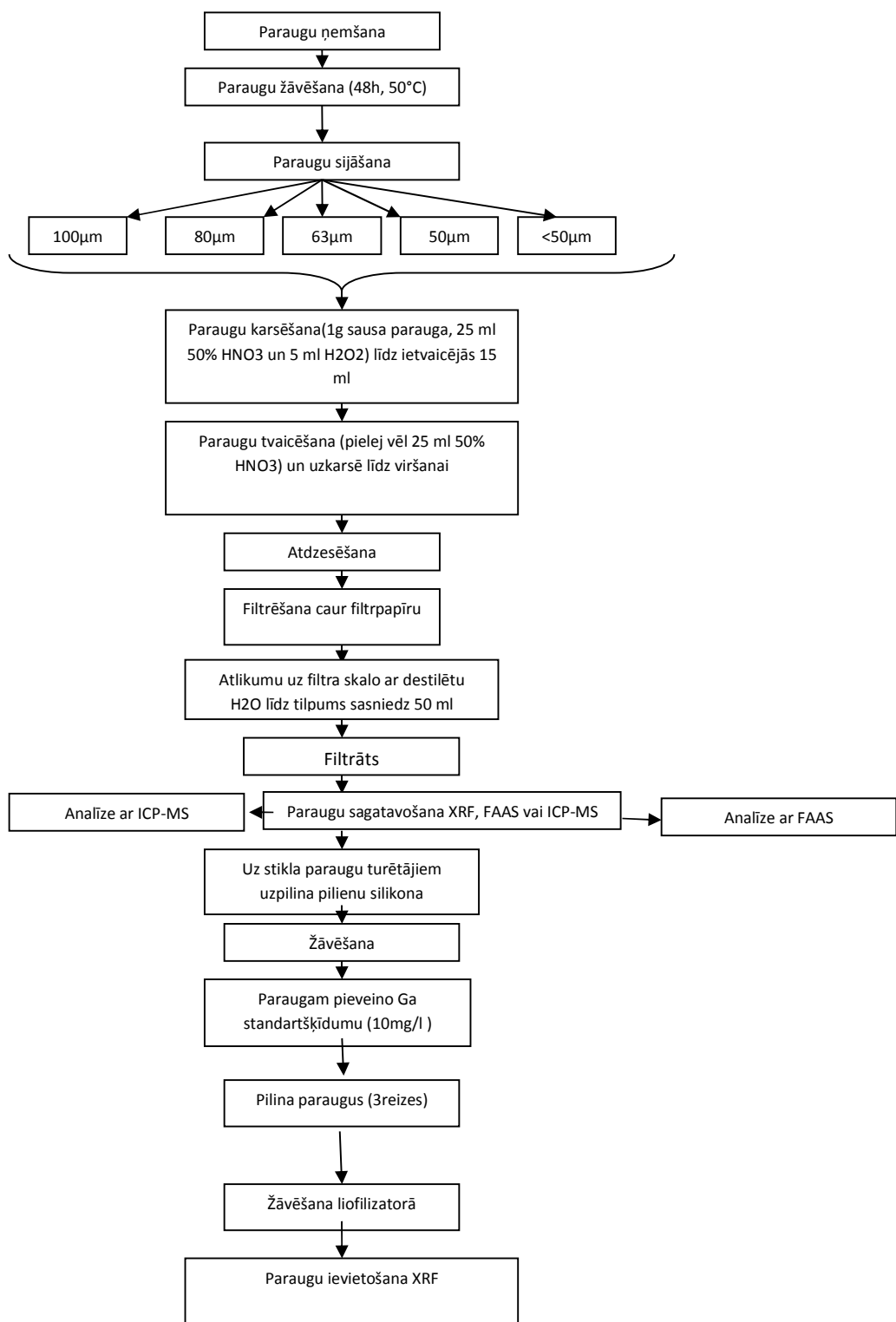


2.4. att. Ar silikonu pārklāta paraugu turētāja spektrs

10 paraugi paralēli XRF tika analizēti arī ar FAAS metodi. Abām analizēm izmantoti vieni un tie paši sagatavotie paraugi, ņemot vērā, ka XRF analīzei izmantojamais šķīduma daudzums ir neliels. Mērījumi veikti ar *PerkinElmer* instrumentu *AAnalyst 200* ar liesmas atomizāciju. Mērījumi Na, Mg, K, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd un Pb veikti gaisa – acetilēna liesmā. Mērījumi Ca un Cr veikti N₂O un acetilēna liesmā. Absorbēcija tiek mērīta ar fona korekciju. Tāpat kā XRF analīzē, tiek izmantoti 3 tukšie paraugi.

Līdzīgā veidā 2 sedimentu paraugi (no katra 5 granulometriskās frakcijas, kopumā 10 paraugi) tika paralēli analizēti ar ICP-MS metodi. Analīzei tika izmantoti tie paši analīzei sagatavotie paraugi, kas tika izmantoti XRF analīzei. ICP-MS metodes kalibrēšanas grafiks bija lineārs intervālā no 5 līdz 200 ppb, $R^2 > 0,995$.

Paraugu ievākšanas, sagatavošanas un analīzes principiālā shēma redzama 2.5. attēlā.



2.5. att. Paraugu sagatavošanas un analīzes shēma

2.4. Datu statistiskā apstrāde

Lai veiktu rezultātu statistisko apstrādi tika izmantota MS Excel programma. Iegūto rezultātu matemātiski statistiskā apstrāde ietvēra šādu variācijas rindas raksturotājlielumu noteikšanu.

Variācijas rindas amplitūdu raksturoja ar iegūto rezultātu minimālo (min) un maksimālo (max) vērtību [12,17].

Aritmētiskais vidējais (\bar{x}) ir datu kopas centrālās tendences rādītājs, ko aprēķina pēc formulas (1) [2.,12.,17.]:

$$\bar{x} = (\sum x_i)/n \quad (3),$$

kur x_i – atsevišķais mērījuma rezultāts, n – mērījumu skaits.

Mediāna (Me) ir sakārtotas variāciju rindas vidū esošā vērtība. Mediāna tāpat kā aritmētiskais vidējais ir centrālās tendences rādītājs. Mediānu aprēķina šādi (2) [2,12,17].

$$Me = (x_m + x_{m+1})/2, \text{ ja } n = 2m \text{ (n – pāru mērījumu skaits) un} \quad (4),$$

$$Me = x_{m+1}, \text{ ja } n = 2m \text{ (n - nepāru mērījumu skaits)}$$

Standartnovirze (s_N) raksturo iegūto rezultātu (x_i) vērtību vidējo izkliedi ap aritmētisko vidējo vērtību (\bar{x}) un to aprēķina pēc formulas (3) [2,12,17].

$$s_N = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}, \quad (5).$$

No tālākas rezultātu apstrādes tika izslēgti tie mērījumu rezultāti, kuri apmierināja šādu nevienādību [2].

$$(|x_i - \bar{x}|)/s > \tau_{1-p} \quad (6),$$

τ_{1-p} - τ kvantīlis, kura vērtības pie nozīmības līmeņa $\alpha = 0,05$ atrod tabulā.

Variācijas koeficients raksturo visu mērījumos iegūto rezultātu vidējo izkliedi ap aritmētisko vidējo [12,17].

$$v = s/\bar{x} \quad (7).$$

Aritmētiskā vidējā standartnovirzi aprēķina pēc formulas (6) [2,12,17].

$$s_{\text{vid}} = \pm s/\sqrt{n} \quad (8).$$

Iegūtā vidējā aritmētiskā ticamības intervālu nosaka pie izvēlēta nozīmības līmeņa α . Šajā darbā vidējā aritmētiskā ticamības intervāls noteikts pie $\alpha = 0,05$ (95 % varbūtība), tas ir, aritmētiskā vidējā standartnovirzi reizina ar Stjudenta kvantīli ($t_{1-p/2}$) pie $\alpha = 0,05$. Tāpēc iegūtā rezultāta ticamības intervāls ir

$$x_{\text{vid}} - (t_{1-p/2}) \times s_{\text{vid}} \leq a \leq \bar{x} + (t_{1-p/2}) \times s_{\text{vid}} \quad (9) [2.,12.,17.].$$

Lai novērtētu kļūdas, kas rodas parauga sagatavošanas mērījumiem un mērīšanas laikā, pēc nejaušības principa izvēlēts paraugs (jau mineralizēts) tika 10 atkārtotos piegājienos sagatavots analizēm un analizēts. Mērījumu rezultāti, standartnovirzes un drošības intervāli apkopoti 2.1. tabulā.

2.1. tabula

Viena parauga 10 atkārtotu mērījumu rezultāti

	Ti, mg/kg	V, mg/kg	Cr, mg/kg	Mn, mg/kg	Fe, mg/kg	Ni, mg/kg	Cu, mg/kg	Zn, mg/kg
1	396	68	184	597	24579	57	89	857
2	422	70	204	674	28191	64	109	967
3	404	60	175	589	23081	56	99	844
4	436	64	191	610	26315	56	89	842
5	401	72	218	645	28842	58	105	895
6	429	69	198	635	26880	59	102	895
7	442	72	208	676	29632	66	111	980
8	385	59	177	591	22278	54	87	826
9	431	66	193	614	25419	57	98	877
10	401	61	174	571	24807	53	89	835
Vidēji	415	66	192	620	26002	58	98	882
SDEV	19,5	4,6	13,6	32,3	2396	3,7	8,3	54,0
D.I.	13,9	3,3	9,7	23,1	1713	2,6	6,0	38,6

Kā redzams, mērījumu sēriju rezultātu izkliede svārstās 4 līdz 8% robežās no sērijas vidējās vērtības, kas ir uzskatāms par labu rezultātu.

2.5. Sedimentu kvalitātes indikatoru aprēķināšana

CF, EF, I_{geo} , un PLI tika aprēķināti visām sedimentu frakcijām. CF tiek aprēķināts izdalot vidējo elementa koncentrāciju ar pamatvērtību: $CF = C_n(\text{paraugs})/B_n$, kur $C_n(\text{paraugs})$ – elementa koncentrācijas vidējā vērtība un B_n – elementa pamatvērtība.

EF aprēķins balstīts uz konkrēta elementa standartizāciju pret references elementu [11]. Šajā pētījumā kā references elementi tika izmantots dzelzs un titāns: $EF = [C_n(\text{paraugs})/B_n] / [Fe/Ti(\text{paraugs})/B_{Fe/Ti}]$, kur $Fe/Ti(\text{paraugs})$ – dzelzs vai titāna koncentrācijas vidējais rādītājs un $B_{Fe/Ti}$ – dzelzs koncentrācijas pamatvērtība.

I_{geo} tiek iegūts logaritmējot elementa CF, piem.: $I_{geo} = \text{Log}_2(CF/1.5)$ [8].

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Mikroelementu sadalījums sedimentos

Rezultāti liecina par plašu koncentrāciju diapazonu asimetrisku Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Fe, Cd, un Hg koncentrāciju Liepājas ezera sedimentos. Heterogēna koncentrāciju telpiskā izkliede liecina par dažādiem mikroelementu koncentrācijas ietekmējošiem ārējiem faktoriem. Visiem analizētajiem elementiem visaugstākās koncentrācijas tika konstatētas atklātā teritorijā, netālu no krasta ezera Ziemeļu daļā, kur rezultātus var ietekmēt gan tuvējā satiksmes infrastruktūra, tuvumā esošie rūpnieciskie objekti, kā arī savienojuma kanāls ar Liepājas tirdzniecības ostu.

Iegūtie rezultāti attēloti 3.1. tabulā.

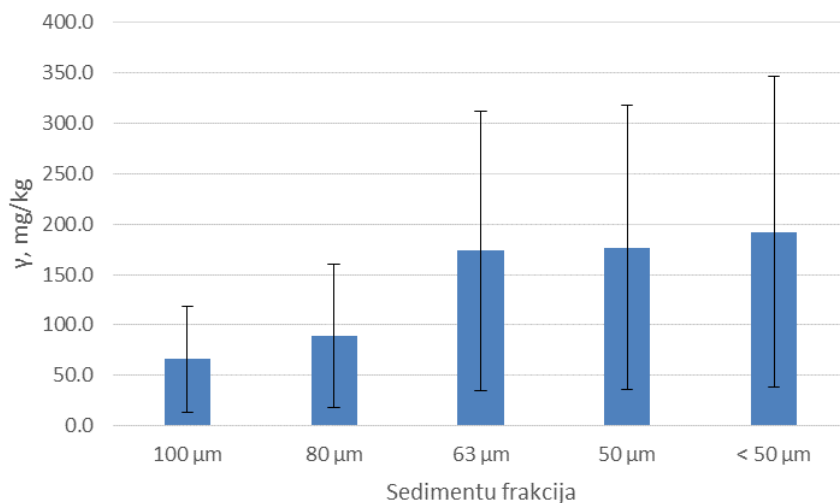
3.1. tabula

Mikroelementu raksturojums Liepājas ezera sedimentos (koncentrācijas, to diapazons, standartnovirzes - Sn, koncentrēšanās faktori - CF un ģeoakumulācijas indeksi - I_{geo})

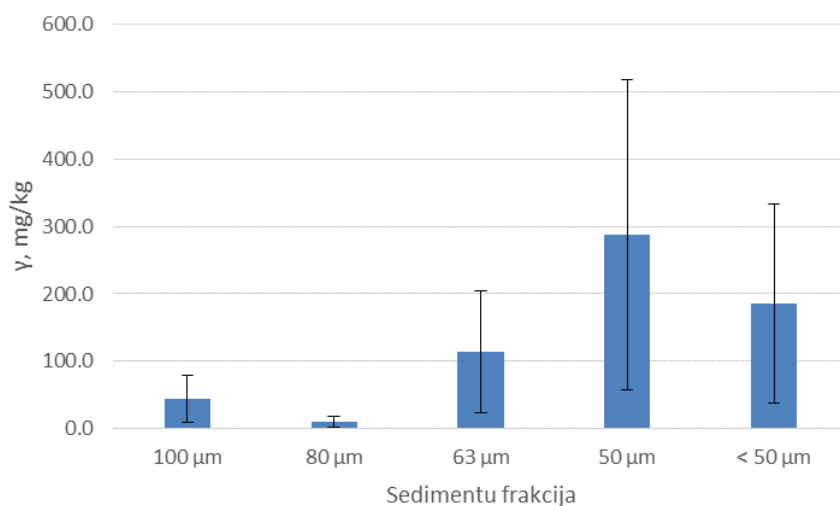
Elementi	Sedimentu frakcija, μm	Vidējais saturs, mg/kg N=25	Sn	Koncentrāciju diapazons, mg/kg	CF	I_{geo}
Zn	100	71,1	26,9	20,7 – 132,1	0,8	-0,8
	80	57,5	23,5	7,3 – 145,0	0,6	-1,3
	63	199,9	81,6	42,7 – 423,3	2,4	0,7
	50	155,2	69,4	48,0 – 242,8	1,9	0,4
	< 50	305,4	124,7	78,5 – 890,9	3,2	1,1
Ni	100	5,0	1,9	1,0 – 9,9	0,1	-3,8
	80	5,1	2,1	0,6 – 5,0	0,1	-4,0
	63	16,1	6,6	11,3 – 35,2	0,4	-2,1
	50	38,2	15,6	4,9 – 76,5	0,7	-1,0
	< 50	18,7	8,4	4,2 – 17,9	0,4	-2,1
Mn	100	92,8	37,9	14,1 – 230,8	0,1	-3,5
	80	62,0	27,7	12,7 – 187,1	0,1	-4,1
	63	138,5	61,9	49,0 – 352,6	0,2	-2,8
	50	201,6	90,2	45,1 – 567,4	0,3	-2,4
	< 50	244,6	122,3	72,3 – 656,0	0,3	-2,2
Cr	100	44,2	19,8	2,1 – 147,0	0,6	-2,1
	80	9,5	4,8	3,9 – 19,5	0,1	-3,5
	63	113,4	46,3	9,9 – 316,0	1,6	0,1
	50	288,2	128,9	11,0 – 956,2	4,0	1,4
	< 50	185,4	82,9	8,4 – 560,9	2,6	0,8
Pb	100	13,8	5,2	0,9 – 41,8	0,8	-0,9
	80	23,0	10,3	1,5 – 47,9	1,2	-0,3
	63	45,1	20,2	9,3 – 67,8	2,8	0,9
	50	78,7	29,7	10,1 – 174,1	4,6	1,6

Elementi	Sedimentu frakcija, μm	Vidējais saturs, mg/kg N=25	Sn	Koncentrāciju diapazons, mg/kg	CF	I_{geo}
	< 50	74,0	33,1	20,1 – 126	3,9	1,4
As	100	2,9	1,7	0,8 – 6,6	0,4	-2,0
	80	6,3	3,2	4,2 – 9,1	0,9	-0,7
	63	7,4	3,7	3,7 – 13,7	1,0	-0,6
	50	5,0	2,9	3,5 – 6,0	0,7	-1,2
	< 50	4,7	2,7	1,1 – 9,2	0,6	-1,3
Cu	100	7,6	3,1	3,5 – 15,3	0,3	-2,6
	80	12,2	4,6	0,9 - 33,3	0,4	-2,0
	63	26,4	10,8	10,6 – 44,5	0,8	-0,9
	50	51,7	21,1	10,8 – 145	1,6	0,02
	< 50	36,7	15,0	10,8 – 79,8	1,1	-0,1
Ti	100	66,0	26,9	15,1 -123	0,02	-6,4
	80	88,8	36,3	11,2 – 242	0,02	-6,1
	63	173,5	70,8	41,7- 445	0,05	-5,0
	50	176,4	78,9	43,0 – 270	0,04	-5,3
	< 50	192,4	86,0	38,3 – 433	0,05	-5,0

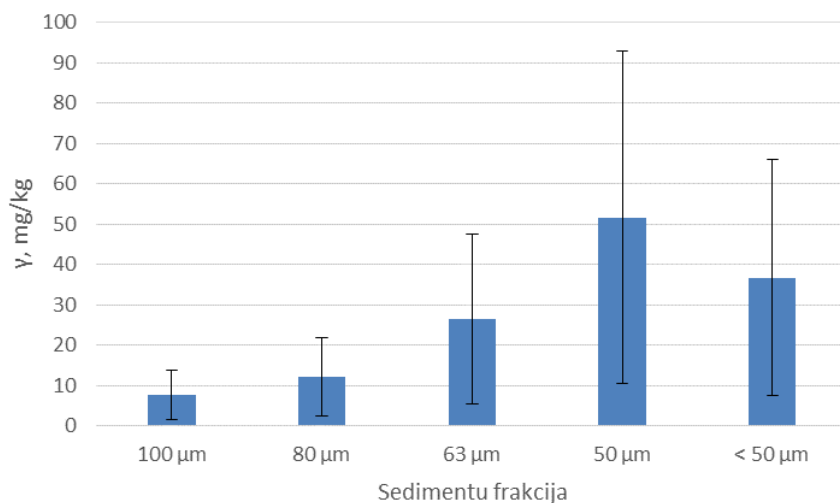
Gandrīz visiem analizētajiem elementiem ir tendence sasniegt visaugstāko koncentrāciju granulometriskajās frakcijās ar daļiņu izmēriem 50 un 63 μm , it īpaši izteikti attiecībā uz Ni, Cu, Cr un Ti (3.1. – 3.4. attēli). Visticamāk, tas ir saistīts ar lielāku daļiņu kopēju virsmu šajās frakcijās. Šīs novērotās tendences apstiprina agrāk veiktie pētījumi [5, 6], tomēr citās analizētajās frakcijās elementi izrāda neviendabīgas tendences attiecībā uz augstākajām koncentrācijām. Var izteikt pieņēmumu, ka to izraisa dažādas adsorbcijas īpašības uz dažādu izmēru daļiņām dažādu elementu gadījumā.



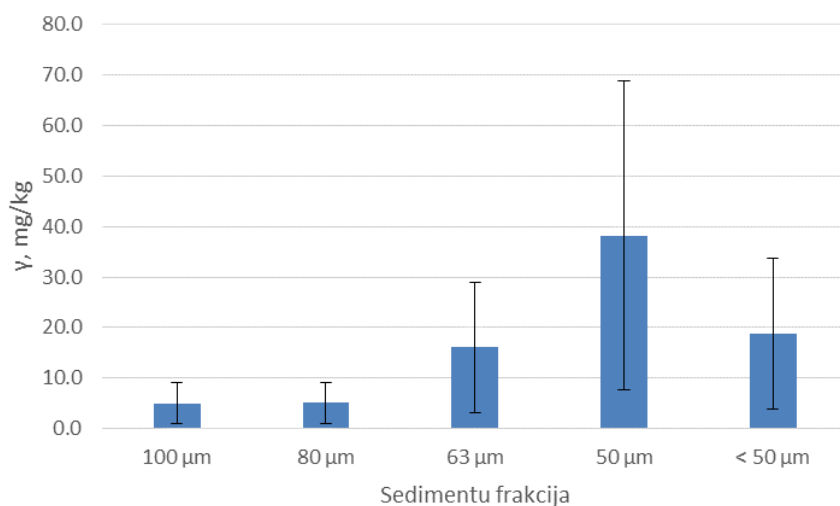
3.1. att. Ti koncentrāciju sadalījums pa sedimentu frakcijām (visa ezera rezultāti, 25 paraugu ņemšanas vietas)



3.2. att. Cr koncentrāciju sadalījums pa sedimentu frakcijām (visa ezera rezultāti, 25 paraugu ņemšanas vietas)

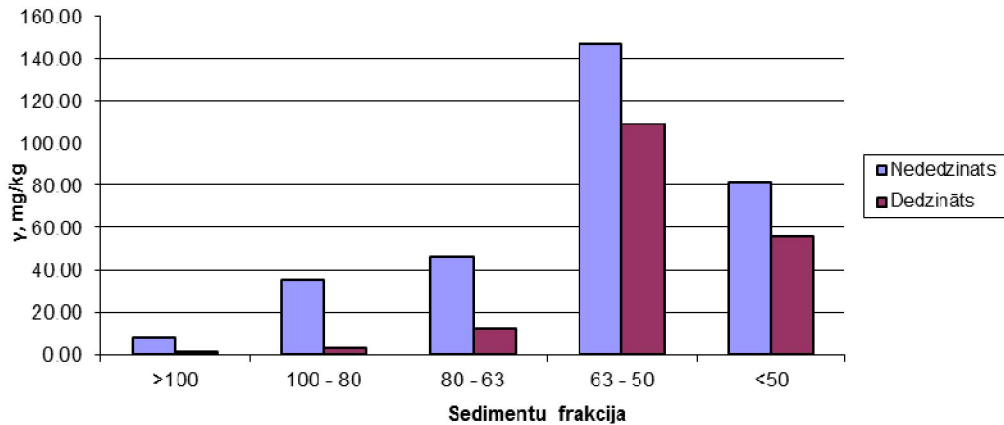


3.3. att. Cu koncentrāciju sadalījums pa sedimentu frakcijām (visa ezera rezultāti, 25 paraugu ņemšanas vietas)

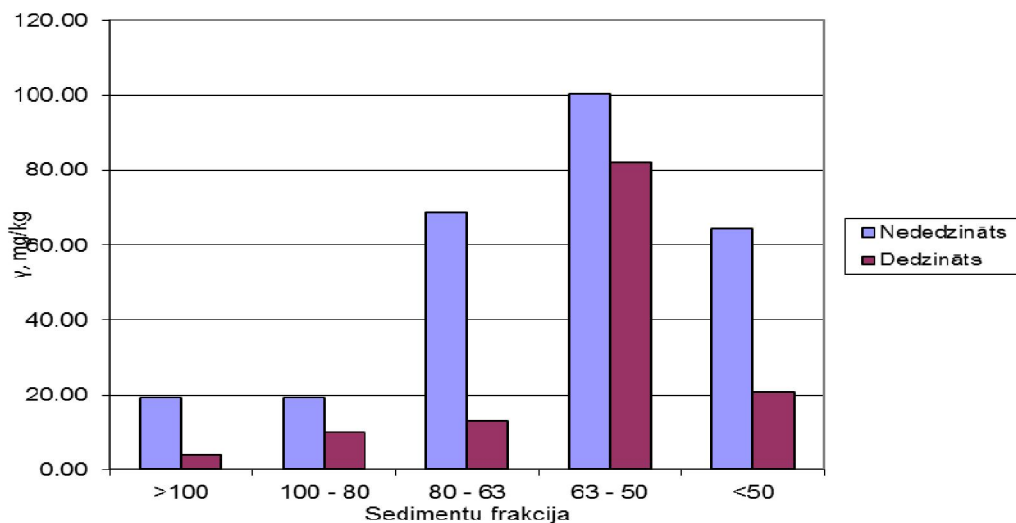


3.4. att. Ni koncentrāciju sadalījums pa sedimentu frakcijām (visa ezera rezultāti, 25 paraugu ņemšanas vietas)

Diviem paraugiem tika veikti paralēli mērījumi – viens sagatavots mineralizācijai uzreiz pēc sijāšanas, bet otrs – dedzināts muflēkrāsnī un analizēts pēc tam. Eksperimenta mērķis bija noskaidrot, cik liela daļa no mikroelementiem adsorbējas sedimentu organiskajā frakcijā, kas ar karsēšanas palīdzību tiek sadedzināta. Paraugu analīzes rezultātu piemēri attiecībā uz Cu un Pb redzami 3.5. un 3.6. attēlos.



3.5. att. Cu koncentrācijas dedzinātos un nededzinātos sedimentu paraugos



3.6. att. Pb koncentrācijas dedzinātos un nededzinātos paraugos

Kā redzams, pēc dedzināšanas mufelkrāsnī elementu koncentrācijas par 20 līdz 80%, atkarībā no sedimentu granulometriskās frakcijas. Tas norāda uz to, ka it īpaši rupjākajās frakcijās ievērojama loma mikroelementu akumulācijā ir sedimentu organiskajai frakcijai, kas ar dedzināšanu tiek aizvadīta prom. Visbiežāk šī frakcija sastāv no atmirušām augu (niedres, ūdenszāles) un dzīvnieku (gliemenes) daļām, kas uz savas virsmas adsorbē mikroelementus. Smalkajās frakcijās šo orgsnismu palieku nav tik daudz un mikroelementu adsorbcija lielākoties norit uz minerālo daļiņu virsmas, līdz ar to tajās, lai arī novērojams, koncentrāciju kritums pēc dedzināšanas nav tik liels.

3.2. Sedimentu kvalitātes rādītāji

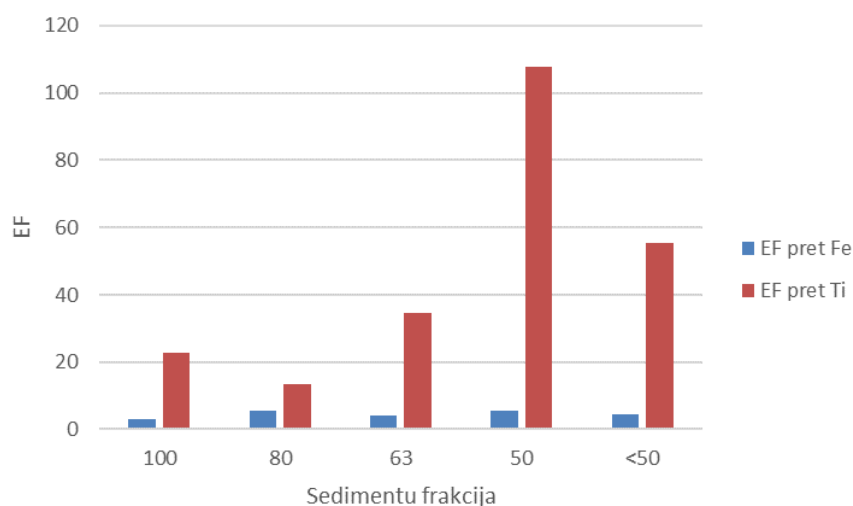
CF, EF un I_{geo} tika aprēķināti, lai novērtētu piesārņojuma līmeni katrā no frakcijām. No izmantotajiem indikatoriem CF ir vienkāršākais un tiek izmantots, lai aprēķinātu EF un I_{geo} . Aprēķini parāda, ka Mn un Ti ir ļoti zemas CF un I_{geo} vērtības visās sedimentu frakcijās. Tās norāda uz Mn un Ti vērtībām, kas ir tuvas pamata jeb dabiskajām vērtībām. Līdz ar to var teikt, ka šie metāli var tikt izmantoti kā references elementi EF noteikšanai, lai arī Fe ir biežāk izmantota reference.

I_{geo} tika izmantots, lai novērtētu kopējo sediment piesārņotības pakāpi. Sedimenti var tikt klasificēti kā nepiesārņoti ($I_{geo} \leq 0$), nepiesārņoti vai mēreni piesārņoti ($0 \leq I_{geo} \leq 1$), mēreni piesārņoti ($1 < I_{geo} \leq 2$), mēreni līdz augsti piesārņoti ($2 < I_{geo} \leq 3$), augsti piesārņoti ($3 < I_{geo} \leq 4$), augsti līdz ļoti piesārņoti ($4 < I_{geo} \leq 5$), un ļoti piesārņoti ($I_{geo} > 5$) [8]. Saskaņā ar šiem kritērijiem I_{geo} vērtības Mn, Ti, Ni, V, Cu, un As liecina par nepiesārņotu sedimentu stāvokli. Mērens piesārņojuma līmenis ir attiecināms uz Cr sedimentu frakcijā 50 μm , Pb sedimentu frakcijās 50 μm un < 50 μm , un Zn sedimentu frakcijā < 50 μm . Ļoti augstas Hg un Cd koncentrācijas tika novērotas vissmalkākajās frakcijās 50 μ un < 50 μm , tomēr tikai atsevišķās paraugu ņemšanas vietās. Šo metālu I_{geo} vērtības norāda uz ļoti augstu piesārņotības līmeni. Visticamākais piesārņojuma avots – nekontrolētas noteces no rūpnieciskajām teritorijām.

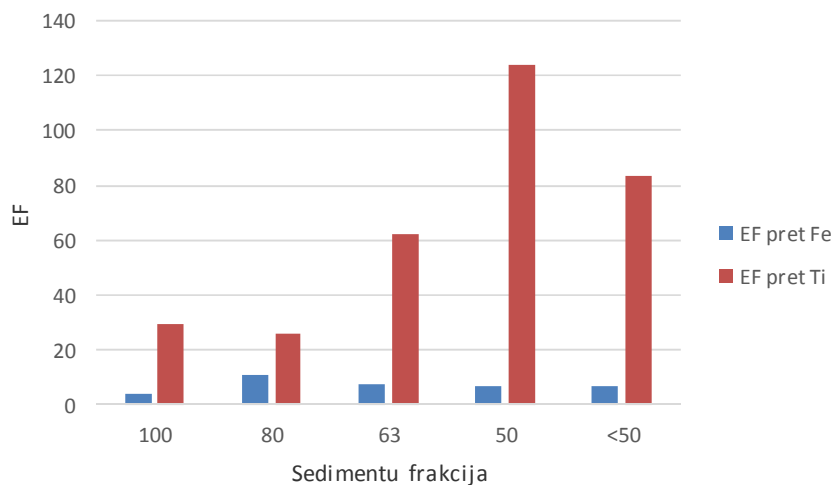
Aprēķinātās EF vērtības pret Fe varētu tikt iedalītas divās grupās: pirmajā Mn, Ti, V, un Ni, kam $EF \leq 1$ visās sedimentu frakcijās (liecina par nepiesārņotu līmeni), bet otrajā – smagie metāli Pb, Zn, Cr, As, un Cu, kuriem $EF \geq 1$ (norāda uz piesārņotu līmeni). Augstākās EF vērtības tika konstatētas Pb, As, un Cu (maksimums frakcijā 80 μm), Cr (maksimums frakcijā 50 μm), un Zn (frakcijā 63 μm). Tajā pašā laikā, kā bāzes elementu ņemot dzelzi, šīs vērtības gandrīz nevienam no elementiem nepārsniedza 10, bet vairumā gadījumu tikai nedaudz pārsniedz 1, norādot uz koncentrācijām, kas tikai nedaudz pārsniedz dabisko līmeni. Ņemot vērā pētāmā objekta specifiku – atrašanos urbanizētas teritorijas un metalurģiskās rūpniecības objektu tiešā tuvumā – ir maz ticams, ka iegūtās vērtības ir objektīvas. Līdz ar to EF tika aprēķināts arī kā bāzes elementu izmantojot titānu. Iegūtās vērtības ir ievērojami augstākas, nekā tās, kuras tika rēķinātas pret dzelzi (attēli 3.7. – 3.14.) un, salīdzinot

ar citu pētījumu rezultātiem, visticamāk, korektāk atspoguļo patieso situāciju divu iemeslu dēļ:

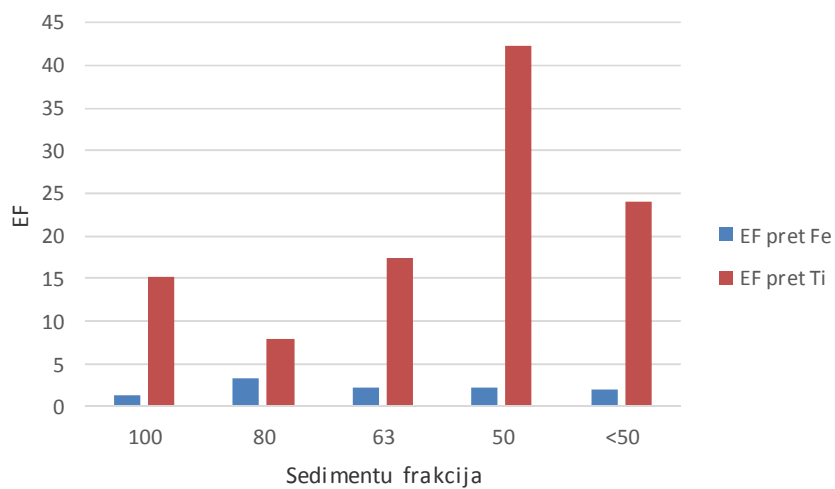
1. Ezerā esošā dzelzs koncentrācija ir augstāka nekā tas ir dabiski ilgstošās specifiskās antropogēnās ietekmes dēļ, līdz ar to tas nav izmantojams kā objektīvs references elements;
2. AS “Liepājas metalurģis” izmešu filtra putekļos atsevišķi elementi, kuri parādās ļoti augstās koncentrācijās (attēls 3.15.), arī sedimentos uzrāda augstas EF vērtībām, aprēķinot tās pret titānu.



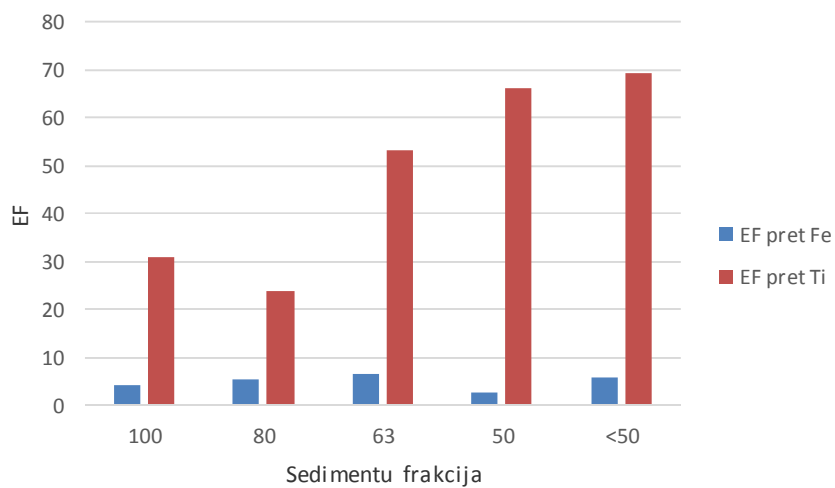
3.7. att. Cr bagātināšanās faktori



3.8. att. Pb bagātināšanās faktori

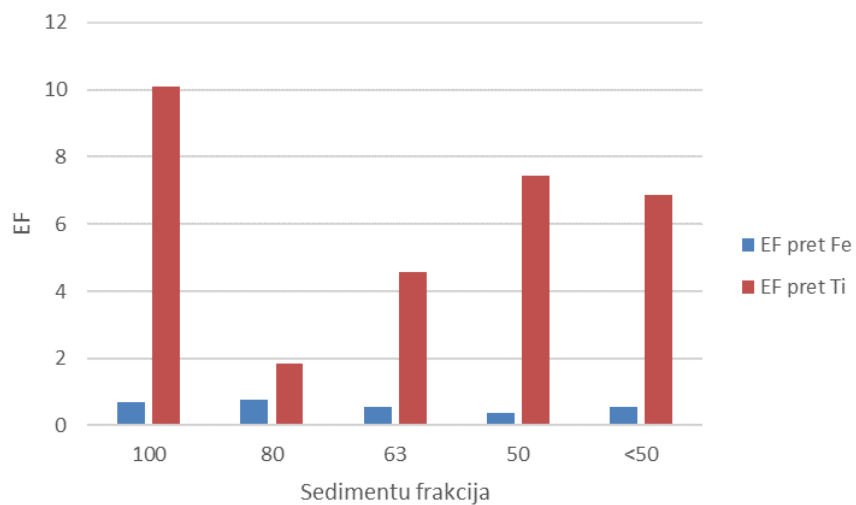


3.9. att. Cu bagātināšanās faktori

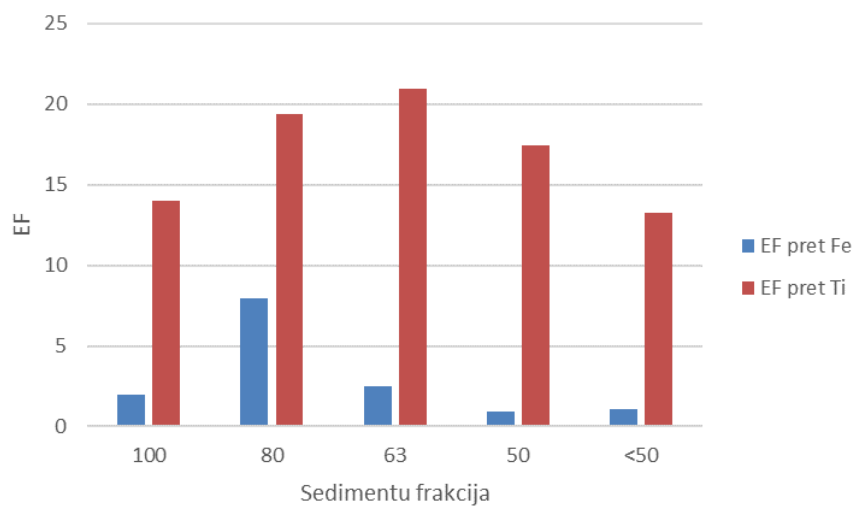


3.10. att. Zn bagātināšanās faktori

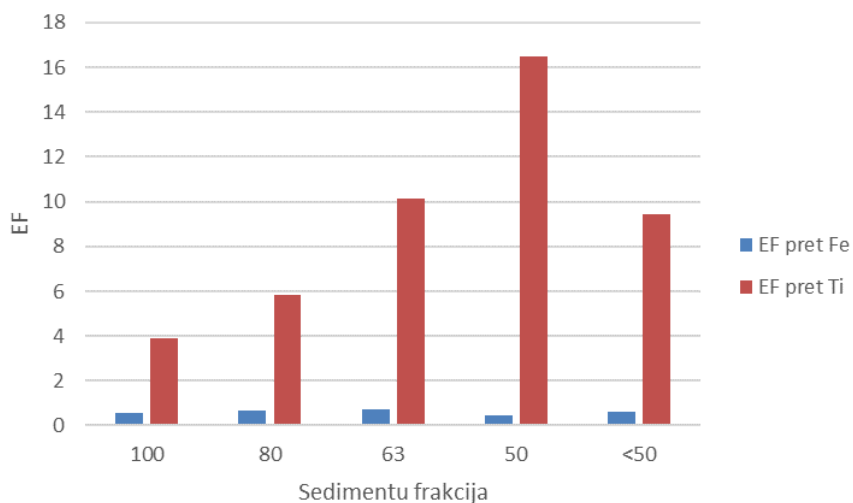
Attiecībā uz Cr, Pb, Cu un Zn novērojami visaugstākie bagātināšanās faktori, kas, atkarībā no sedimentu frakcijas, svārstās intervālā no 20 līdz 125.



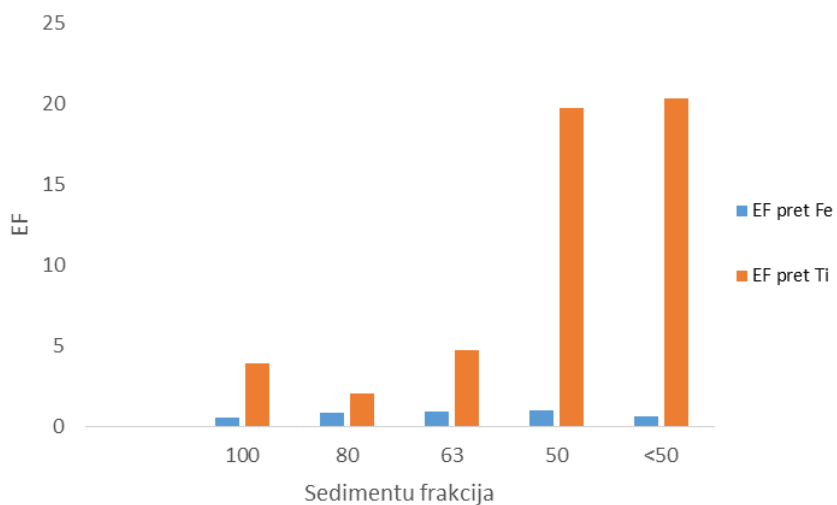
3.11. att. Mn bagātināšanās faktori



3.12. att. As bagātināšanās faktori

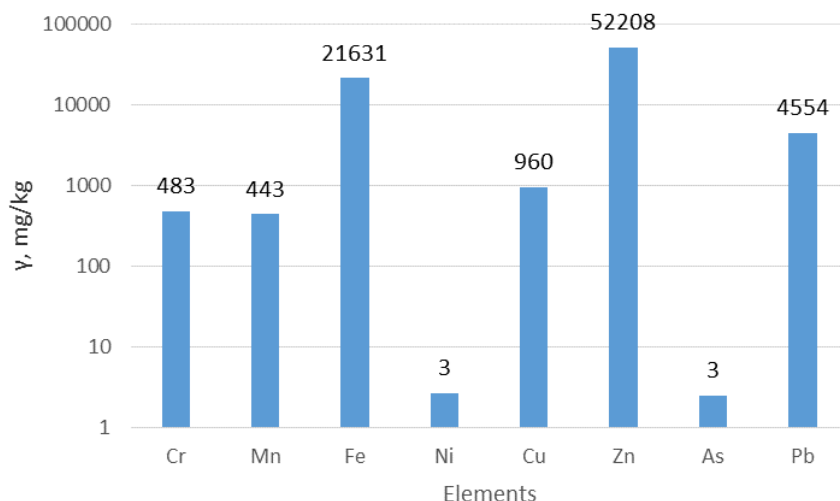


3.13. att. V bagātināšanās faktori



3.14. att. Ni bagātināšanās faktori

Attiecībā uz Mn, As, V un Ni, bagātināšanās faktori ir zemāki un svārstās intervālā no 2 līdz 21. Jāatzīmē, ka As vērtības jāvērtē uzmanīgi, jo tā līnijas spektrā pārklājas ar Pb līnijām. Šis jautājums apskatīts sīkāk 3.3. nodaļā.



3.15. att. Elementi AS “Liepājas metalurģs” izmešu filtra putekļos

Var secināt, ka nozīmīgs Zn, Pb un Cu avots ezera sedimentos ir AS “Liepājas metalurģs”. Tāpat tas arī ir attiecināms uz Fe, pamatojot Ti izvēli kā references elementu pārējo elementu bagātināšanās faktora aprēķiniem.

Augstākās EF vērtības, līdzīgi kā elementu koncentrācijas, vairumā gadījumu vērojamas sedimentu frakcijās, ar daļiņu izmēriem zem 63 μm .

Kopumā var secināt, ka iegūtās EF un I_{geo} vērtības savstarpēji ir sakritīgas. Tas pats attiecināms arī uz piesārņojuma slodzes indeksu (3.1. tabula), kas norāda uz augstākajām piesārņojuma vērtībām attiecībā uz Pb, Zn un Cr.

3.1. tabula

Piesārņojuma slodzes indeksi

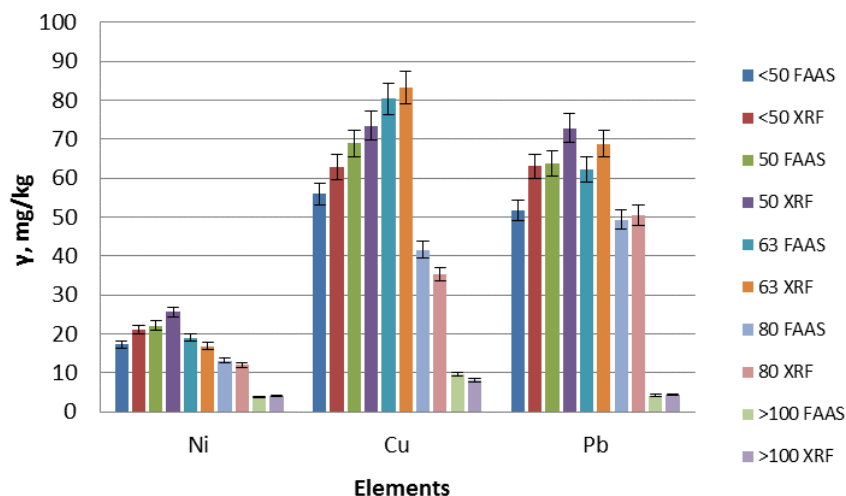
Elements	PLI
Ni	0,24
Pb	2,02
Cr	1,05
Cu	0,65
Ti	0,03
Zn	1,38
Mn	0,17
As	0,72
V	0,24

Statistiski elementu koncentrācija atbilst eksponenciālam sadalījumam ($f(x)=\lambda \exp(-\lambda x)$, kur $\lambda=1/\text{vidējais}$), izņemot Mn gadījumā. No statistiskā sadalījuma var secināt, ka aptuveni 30 - 40% no novērotajām koncentrācijām atbilst dabiskajiem fona līmeņiem. Atlikusī daļa raksturo sedimentu virskārtas piesārņojumu ar dažādiem mikroelementiem, galvenokārt – atsevišķiem smagajiem metāliem. Šis piesārņojums var būt radies no dažādiem avotiem, vairākus no kuriem ir grūti identificēt, it īpaši ņemot vērā faktu, ka arī līdzīgi pētījumi nesniedz viennozīmīgu piesārņojuma avotu identifikāciju [38;39].

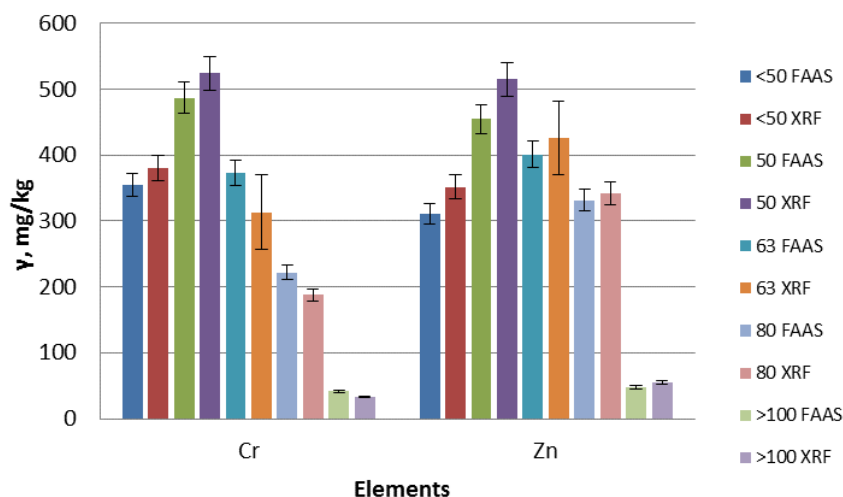
3.3. TXRF metodes rezultātu salīdzinājums ar FAAS un ICP/MS metožu rezultātiem

Zinātniskās literatūras analīze par līdzīgiem pētījumiem pēdējā desmitgadē parāda, ka bieži iegūto rezultātu pārbaudei un to ticamības palielināšanai tiek izmantotas vairākas analītiskās metodes – dažādās kombinācijās tiek lietotas ICP, XRF un AAS metodes. Katrai no tām ir sava specifika un ierobežojumi, kas summā var dot pilnīgāku pārskatu par elementu sadalījumu pētāmajā paraugā.

Šajā pētījumā kā pamata metode tika izmantota XRF, taču daļa (10) paraugu tika analizēti ar FAAS metodi. Iegūtie dati liecina par samērā labu abu metožu rezultātu sakrītību (attēli 3.16. un 3.17.).



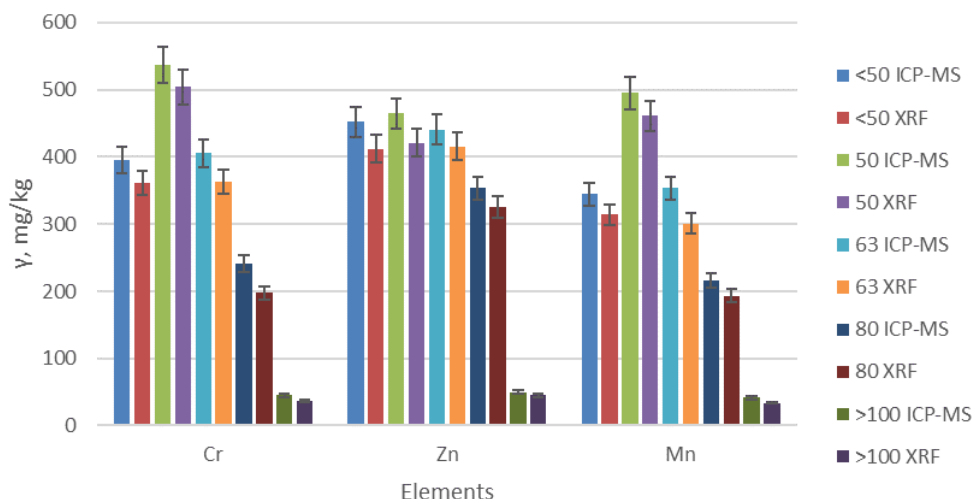
3.16. att. XRF un FAAS rezultātu salīdzinājums Ni, Cu un Pb koncentrācijām dažādās sedimentu frakcijās



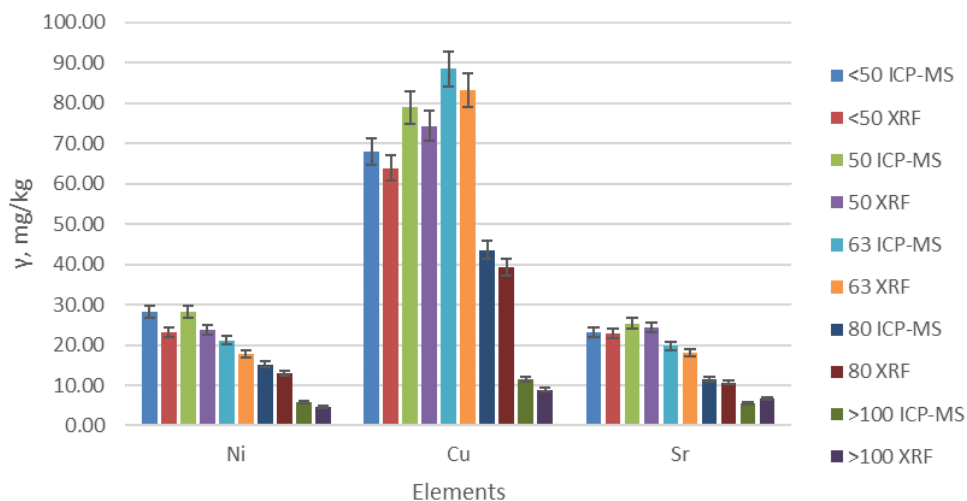
3.17. att. XRF un FAAS rezultātu salīdzinājums Cr un Zn koncentrācijām dažādās sedimentu frakcijās

Kā redzams, vairumā gadījumu rezultātu atšķirības nepārsniedz 6 – 7%, kas ir uzskatāms par labu sakrītību. Lielākajās sedimentu granulometriskajās frakcijā, kurās elementu koncentrācijas ir salīdzinoši zemākas, rezultātu sakrītības ir ļoti labas, koncentrācijām palielinoties, ir tendence palielināties arī rezultātu atšķirībām starp metodēm. Vairumā gadījumu ar XRF iegūtie rezultāti uzrāda augstākas koncentrācijas. Tāpat arī novērojama labāka rezultātu sakrītība elementiem, kas XRF tiek noteikti pēc K līnijām, elementiem kas tiek noteikti pēc L līnijām (piem. Pb) atšķirības ir lielākas. Šādas tendences, arī salīdzinot XRF un ICP-OES, ir samērā tipiskas līdzīgos pētījumos [36;41]. Atsevišķiem elementiem, piemēram Cd, rezultāti nebija salīdzināmi, jo jau pēc XRF spektra bija redzams, ka šī metode nedod korektus rezultātus. Tam ir vairāki iemesli – gan tas, ka Cd sedimentos ir zemās koncentrācijās, gan tas, ka kadmijs tiek noteikts tikai pēc L līnijām, gan arī fakts, ka izmantotajā iekārtā, ir Mo anods un Cd līnijas „bagātinās” no Mo līnijām [40;42].

Līdzīgā veidā divu paraugu visas granulometriskās frakcijas tika paralēli analizētas ar XRF un ICP-MS metodēm. Iegūtie rezultāti ir savstarpēji salīdzināmi un attēloti 3.18. un 3.19. attēlos



3.18. att. XRF un ICP-MS rezultātu salīdzinājums Cr, Zn un Mn koncentrācijām dažādās sedimentu frakcijās



3.19. att. XRF un ICP-MS rezultātu salīdzinājums Ni, Cu un Sr koncentrācijām dažādās sedimentu frakcijās

Atšķirībā no salīdzinājuma ar FAAS, ar ICP-MS iegūtie rezultāti vairumā gadījumu izrādījās augstāki, nekā ar XRF iegūtie, tomēr, ņemot vērā metožu kļūdas, tie ir savstarpēji salīdzināmi. Vislabākās rezultātu sakritības vērojamas attiecībā uz Sr, kur atšķirības nepārsniedza pāris procentus. Tāpat arī ar ICP-MS metodi paraugos tika veikti Pb un As mērījumi, kas parādīja, ka visos paraugos Pb ir ievērojami augstākā koncentrācijā. Šie mērījumi ir nozīmīgi izvērtējot ar XRF iegūtos Pb un As rezultātus,

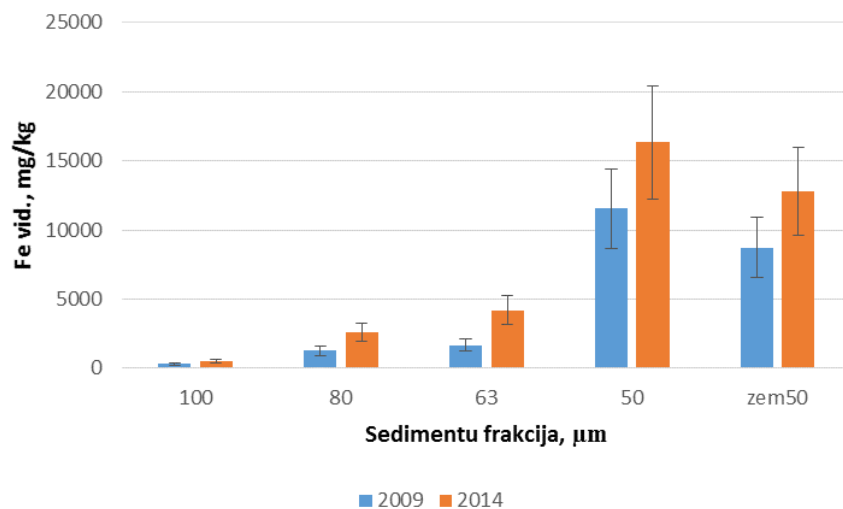
jo abu elementu spektros smailes pārklājas un ir grūti izšķirt, cik kura elementa faktiski ir analizējamajā paraugā. Ar ICP-MS iegūtie rezultāti apliecina, ka XRF mērījumos iegūtie dati pamatā vērtējami kā Pb koncentrācijas.

Līdz ar to var secināt, ka visas trīs analītiskās metodes vairumam elementu dod korektus un ticamus rezultātus, taču noteiktiem mikroelementiem XRF kā pamata metode nav izmantojama. Tāpat arī var secināt, ka noteiktu elementu iegūto rezultātu korektai interpretācijai nepieciešams izmantot paralēlu paraugu analīzi ar vēl vismaz vienu citu analītisko metodi.

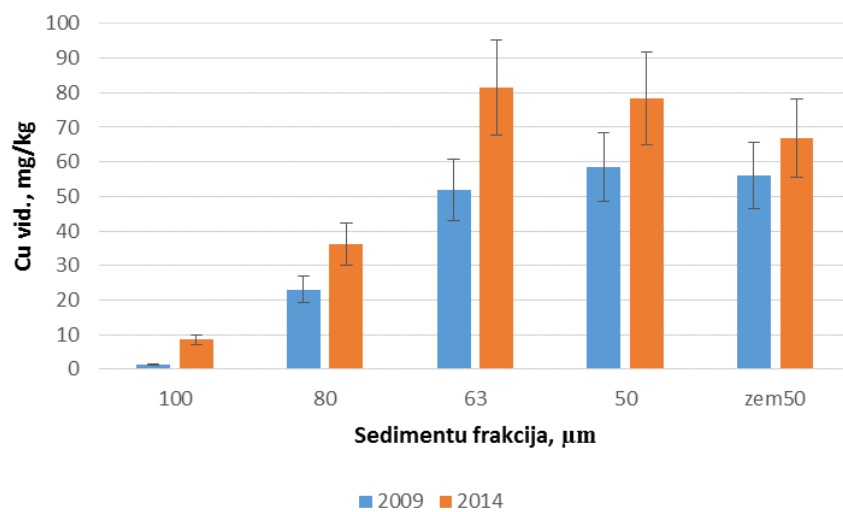
3.4. Sedimentu kvalitātes izmaiņas 5 gadu periodā

Lai novērtētu iespējamās mikroelementu koncentrāciju izmaiņas vairāku gadu laikā, 2014. gadā, piecus gadus pēc sākotnējās paraugu ievākšanas 2009. gadā, tika veikta atkārtota paraugu ievākšana 5 punktos (skat. 2.2. attēlu). Paraugu ievākšana, sagatavošana un analīze tika veikta identiski kā pirmajā reizē, lai nodrošinātu iespējami uzticamāku iegūto rezultātu salīdzināšanu. Atkārtotas paraugu ievākšanas vietas tika izvēlētas ar mērķi novērtēt iespējamās izmaiņas gan ezera ziemeļu daļā ar augsti urbanizētu piekrasti, gan arī vidus un dienvidu daļās, kur piekrastē dominē pļavas vai lauksaimniecības zemes.

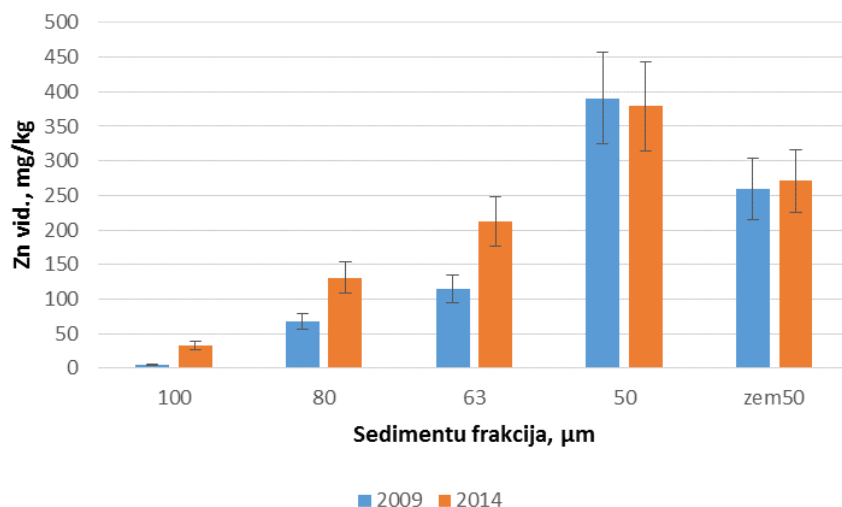
Iegūtie rezultāti apliecina mikroelementu sadalījuma tendences sedimentos pēc sedimentu granulometriskā sastāva, kā arī kopumā uzrāda nelielu tendenci uz koncentrāciju pieaugumu vairumam elementu. Koncentrāciju mediānu salīdzinājums atsevišķiem elementiem redzams 3.20. – 3.24. attēlos.



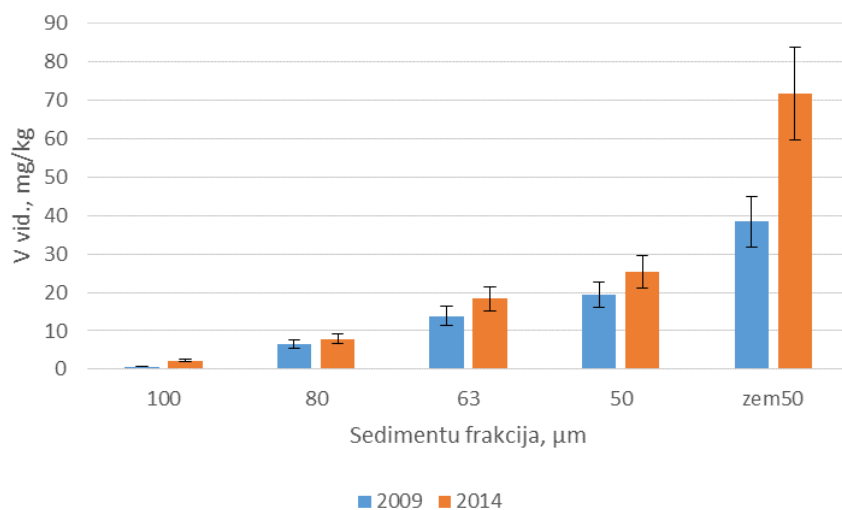
3.20. att. Fe koncentrāciju salīdzinājums 2009. un 2014. gados



3.21. att. Cu koncentrāciju salīdzinājums 2009. un 2014. gados

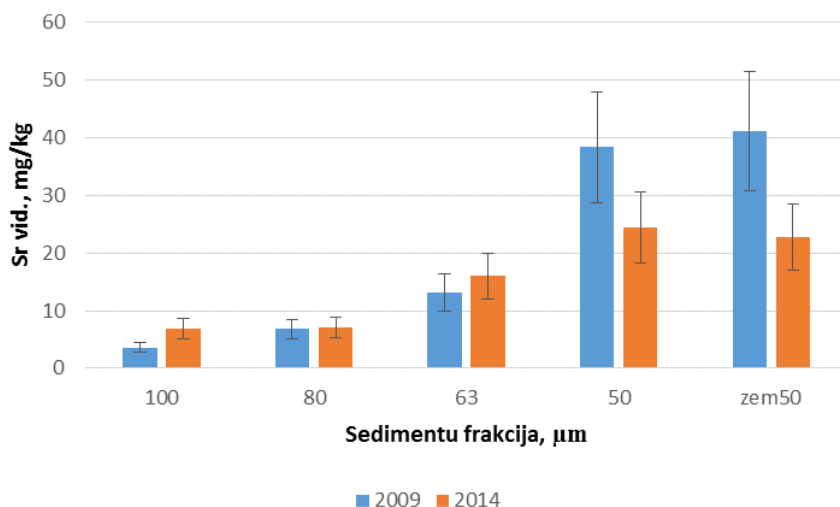


3.22. att. Zn koncentrāciju salīdzinājums 2009. un 2014. gados



3.23. att. V koncentrāciju salīdzinājums 2009. un 2014. gados

Dzelzim, varam, cinkam un vanādiem sadalījums pa sedimentu granulometriskajām frakcijām saglabājās ļoti līdzīgs, ar augstākajām koncentrācijām 63, 50 un <50 μm frakcijās. Lai arī visiem šiem elementiem vērojamas pieauguma tendences visās sedimentu frakcijās, ņemot vērā rezultātu izkliedi un standartnovirzes, statistiski nozīmīgu pieaugumu var konstatēt faktiski tikai atsevišķos gadījumos smalkākajās frakcijās.



3.24. att. Sr koncentrāciju salīdzinājums 2009. un 2014. gados

Stroncijs, atšķirībā no vairuma cita elementu, uzrādīja tendences uz koncentrāciju samazinājumu. Sadalījums dažādās granulometriskās frakcijās saglabājās līdzīgs.

Ezera ziemeļu, centrālajā un dienvidu daļās atkārtoti ievāktie un analizētie paraugi uzrādīja samērā līdzīgas tendences – atsevišķiem elementiem smalkākajās frakcijās vērojamas pieauguma tendences, taču, lai novērtētu vai novērojamas atšķirības elementu pieauguma tendencēm starp ezera apgabaliem ar augsti urbanizētu piekrasti no mazāk apdzīvotiem rajoniem, būtu nepieciešama ievērojami lielāka parauga skaita analīze. Izvērtējot dažādos gados iegūtus rezultātus, to interpretācija jāveic ļoti uzmanīgi, ņemot vērā, analizējamās matricas – sedimentu – īpašības, it īpaši homogenitāte. Līdz ar to, kaut arī dažādās ezera vietās ievāktos paraugos vidējās koncentrācijas izrāda pieauguma tendences, pilnīgi objektīvam novērtējumam būtu nepieciešams ievērojami lielāks atkārtoti ievāktu paraugu skaits nekā pieci, it īpaši ņemot vērā atšķirīgos antropogēnos faktorus dažādos ezera reģionos, kas var tiešā veidā ietekmēt mikroelementu koncentrācijas.

Tajā pašā laikā, var secināt, ka iegūtie rezultāti ir viennozīmīgi savstarpēji salīdzināmi, gan pēc elementu koncentrāciju diapazoniem, gan arī to sadalījumu pa sedimentu granulometriskajām frakcijām, kas apstiprina sākotnēji iegūto rezultātu uzticamību.

SECINĀJUMI

1. Liepājas ezera sedimentu analīze parāda heterogēnu un asimetrisku sekojošu elementu sadalījumu: Ti, Cd, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Hg un Pb. Visaugstākās koncentrācijas visos gadījumos tika novērotas 63 un 50 μm frakcijās. Tas lielā mērā skaidrojams ar lielāku daļiņu laukumu un elementu adsorbcijas spēju nekā frakcijās ar lielākiem daļiņu izmēriem. Visu analizētu elementu koncentrāciju sadalījums, ar izņēmumu Mn gadījumā, atbilst eksponenciālam sadalījumam.
2. Sedimentu kvalitātes novērtējums izmantojot ģeoakumulācijas indeksu un bagātināšanās faktoru norāda uz nepiesārņotiem vai maz piesārņotiem līmeņiem attiecībā uz Mn, Ti, Ni un V visās frakcijās, bet uz piesārņotiem līmeņiem Pb, Zn, Cu un Cr gadījumā. Neviennozīmīgs piesārņojuma stāvoklis ir attiecībā uz Cd un Hg.
3. Iegūtie rezultāti ar XRF un FAAS vairumam nosakāmo elementu ir savstarpēji salīdzināmi. Elementiem, kuri sedimentos ir ļoti zemās koncentrācijās un ar XRF metodi tiek noteikti pēc L līnijām, piemēram, kadmijam, ticami rezultāti iegūstami tikai ar FAAS metodi. Arī ar XRF un ICP-MS iegūtie rezultāti ir savstarpēji salīdzināmi. ICP-MS rezultāti attiecībā uz atsevišķiem elementiem, piemēram Pb un As, var palīdzēt korekti interpretēt XRF rezultātus.
4. Salīdzinot 2009. un 2014. gadā iegūtos rezultātus, var secināt, ka mikroelementu sadalījums visās sedimentu frakcijās saglabājies līdzīgs. Vairumam elementu ir vērojama koncentrācijas pieauguma tendence, taču statistiski nozīmīga tā ir tikai atsevišķos gadījumos.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Bettinetti R., Galassi S., Falandysz J., Camusso M., Vignati D. A. L. Sediment Quality Assessment in the Gulf of Gdańsk (Baltic Sea) Using Complementary Lines of Evidence, *Environmental Management* **2009** 43:1313–1320.
2. Bowen H.J.M., *Environmental Chemistry of the Elements* (1979), Academic Press, London, New York, Toronto, Sydney, Sanfrancisco.
3. Caeiro S, Costa M.H., Ramos T.B., Fernandes F., Silveira N., Coimbra A., Medeiros G., Painho M. (2005) Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach, *Ecological Indicators* 5, 151–169.
4. Chatterjee, M., Filho S., E. V., Sarkar, S. K., Sella S. M. ; Bhattacharya A., Satpathy K.K., Prasad M.V.R., Chakraborty S., Bhattacharya B.D. (2007). Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of a tropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance. *Env. International*, Vol. 33, Issue 3: 346-356
5. Glasby,G.P., Szefer,P., Geldon,J., Warzocha,J. (2004). Heavy-metal pollution of sediments from Szczecin Lagoon and the Gdansk Basin, Poland. *Sc. of the Tot. Env.* 330: 249-269
6. Horowitz, A. J. (1987). The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Appl. Geochem.* Vol. 2, Issue 4: 437-451
7. Stosnach, H., *Environmental Trace-Element Analysis Using a Benchtop Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer.* *Analytical Sciences* 21(7) (2005) 873-877
8. Misra, N. L., Total reflection X-ray fluorescence and energy-dispersive X-ray f;luorescence characterizations of nuclear materials. *Pramana – journal of physics* 76(2) (2011) 201-212
9. Kļaviņš, M. et al. Past human impact and pollutant loading reconstruction in Lake Engure as a tool for lake basin management. *Proceedings of Latvian Academy of Sciences. Section B*, Vol. 68 (2014), No. 1/2 (688/689), 31-37

10. Liepa, R., Rodionov, V., Cimdiņš, P., Parele E., Springe, G., Urtāns, A. and Zarubov, A., 1989. The present ecological state of the lake Liepāja. Proc. Latvian S.S.R. Acad. Sci., 5: 70-78 (in Russian, with English abstract).
11. Marchetto, A., Musazzi, S. (2001). Comparison between sedimentary and living diatoms in Lago Maggiore (N. Italy): Implications of using transfer functions. *J. Limnol.* 60(1), 19–26.
12. Saunders, K. M., Hodgson, D. A., Harrison, J., McMinn, A. (2008). Palaeoecological tools for improving the management of coastal ecosystems: A case study from Lake King (Gippland Lakes) Australia. *J. Paleolimnol.*, 40 (1), 33–47.
13. Müller (1986). Schadstoffe in Sedimenten - Sedimente als Schadstoffe. *Umweltgeologie* Band, 79, S. 107-126.
14. Praveena S.M., Radojevic M., Mohd H. Abdullah M.H. (2007) The Assessment of Mangrove Sediment Quality in Mengkabong Lagoon: An Index Analysis Approach, *International Journal of Environmental & Science Education*, 2(3), 60 – 68
15. Ruiz, F. (2001). Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish Coast. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 482–490.
16. Simex, S. A., Helz, G. R., (1981). Regional geochemistry of trace elements in Chesapeake Bay. *Environ. Geo.*, 3 , 315-323 .
17. Tomlinson, D. L. Wilson, J. G. Harris C. R. and Jeffrey, D. W. (1980) Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index, *Helgoland Marine Research*, Volume 33, Numbers 1-4, 566-575
18. Vircavs, M., 1995. An evaluation of the environmental state of Lake Liepāja (Latvia) using elemental distributions in sediments. *Chem. Geology*, 124 (1995): 135-141.
19. Abdel-Moati M.A.R., El-Sammak A.A. 1997. Man-made Impact on the Geochemistry of the Nile Delta Lakes. A Study of Metal Concentrations in Sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*. 413-429 p.

20. Alloway B.J., Ayres D.C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. London – Glasgow – Weinheim – New York – Tokyo – Melbourne – Madras: Blackie Academic & Professional, 1993. 291 p.
21. Chalmers, A. T., Van Metre, P. C., Callender, E. The chemical response of particle-associated contaminants in aquatic sediments to urbanization in New England, U.S.A. *Journal of Contaminant Hydrol.* 91, (2007), 4–25.
22. Horowitz, A. J. Determining annual suspended sediment and sediment-associated trace element and nutrient fluxes. *Science of the Total Environment*, 400, (2008), 315-343.
23. Li, R. Y., et al. Fractionation of Heavy Metals in Sediments from Dianchi Lake, China. *Pedosphere* 17(2), (2007), 265-272.
24. Ng, S. L., King, R. H. Geochemistry of Lake Sediments as a Record of Environmental Change in a High Arctic Watershed. *Chemie der Erde* 64, (2004), 257 – 275.
25. Outridge, P. M., et al. Trace metal profiles in the varved sediment of an Arctic lake. *Geochim. et Cosmochim. Acta* Vol. 69, No. 20, (2005), 4881–4894
26. Tanaka, K., et al. Rare earth element geochemistry of Lake Baikal sediment: its implication for geochemical response to climate change during the Last Glacial/Interglacial transition. *Quaternary Science Reviews* 26, (2007), 1362-1368.
27. Tuncer, G., Tuncel, G., Balkas, T. Evolution of Metal Pollution in the Golden Horn (Turkey) Sediments between 1912 and 1987. *Marine Pollution Bulletin* 42, (2001), 350-360.
28. Shuchun, Y., et al. Lead pollution recorded in sediments of three lakes located at the middle and lower Yangtze River basin, China. *Quaternary International*, (2009), 1-6.
29. Lepane, V., et al. Sedimentary record of heavy metals in Lake Rõuge Linnjärv, southern Estonia. *Estonian Journal of Earth Sciences* 56 (2007), 12-17
30. Rabajczyk, A. Preparation of bottom deposit samples for speciation analysis of heavy metals. *Environmental Chemistry and Engineering* 15 (2008), 123-137

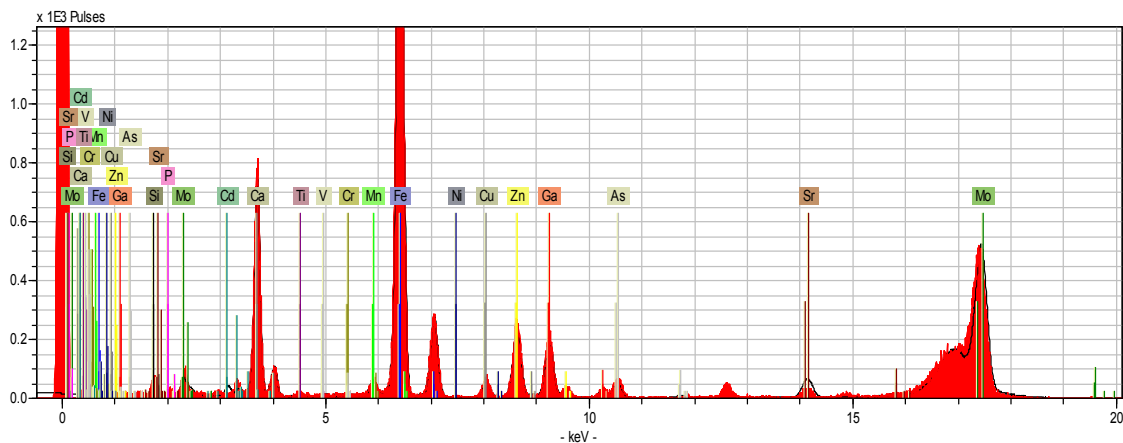
31. Gong, X. F. Determination of trace elements in the Sediments of Poyang lake basin by Microwave-Assisted-ICP-AES. *Spectroscopy and Spectral Analysis* 27 (2007), 1634-1637
32. Routh, J., et al. Sedimentary geochemical record of recent environmental changes around Lake Middle Marviken, Sweden. *Journal of Paleolimnology*. 37 (2007), 529-545
33. Arain, M. B., et al. Total dissolved and bioavailable elements in water and sediment samples and their accumulation in *Oreochromis mossambicus* of polluted Manchar Lake. *Chemosphere* 70 (2008), 1845-1856
34. Stojanovic A., et al. Major and trace element geochemistry of superficial sediments and suspended particulate matter of shallow saline lakes in Eastern Austria. *Chemie der Erde* 69 (2009), 223-234
35. Evenset, A. et al. Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjøen, Bjørnøya, Norwegian Arctic. *Environmental Pollution* 146 (2007), 196-205
36. Zhifeng, Y., et al. Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream, tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan, China. *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009), 1186-1194
37. Gill, T. E., et al. Elemental geochemistry of wind-erodible playa sediments, Owens Lake, California. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 189 (2002), 209-213
38. Jin, Z., et al. Geochemistry of Daihai Lake sediments, Inner Mongolia, north China: Implications for provenance, sedimentary sorting, and catchment weathering. *Geomorphology* 80 (2006), 147-163
39. Wällstedt, T., Borg, H. Metal burdens in surface sediments of limed and nonlimed lakes. *Science of the Total Environment* 336 (2005), 135-154
40. Klavins, M., Vircavs, M. Metals in sediments of inland waters of Latvia. *Boreal Environemnt Research* 6 (2001) 297-306

41. Delgado, P. M., et al. Comparison of ICP-OES and XRF Performance for Pb and As Analysis in Environmental Soil Samples from Chihuahua City, Mexico. *Physical Review & Research International* 1(2) (2011) 29-44
42. Csuros, M., Csuros C. "Environmental Sampling and analysis for metals", Boca Raton: CRC Press, 2002.

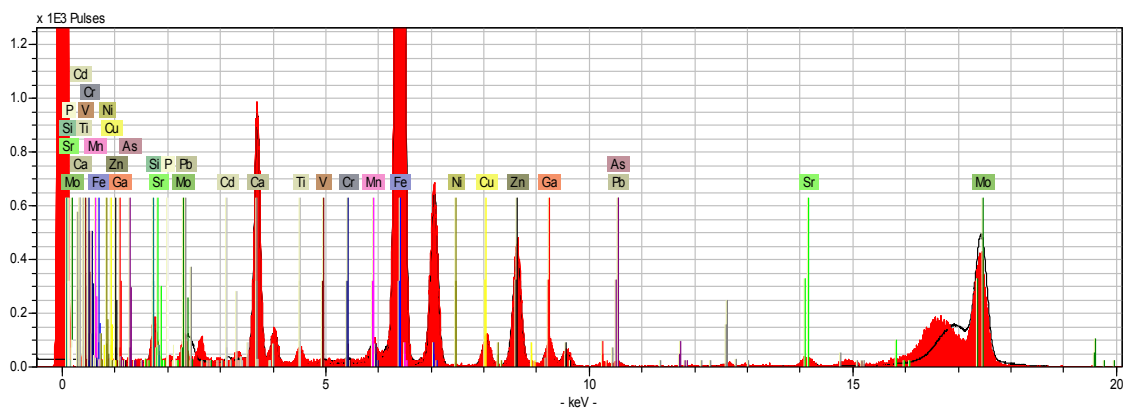
Literatūras scientometriskās izpētes daļā apskatītas kopumā 96 publikācijas, no kurām visas nav minētas literatūras sarakstā.

PIELIKUMI

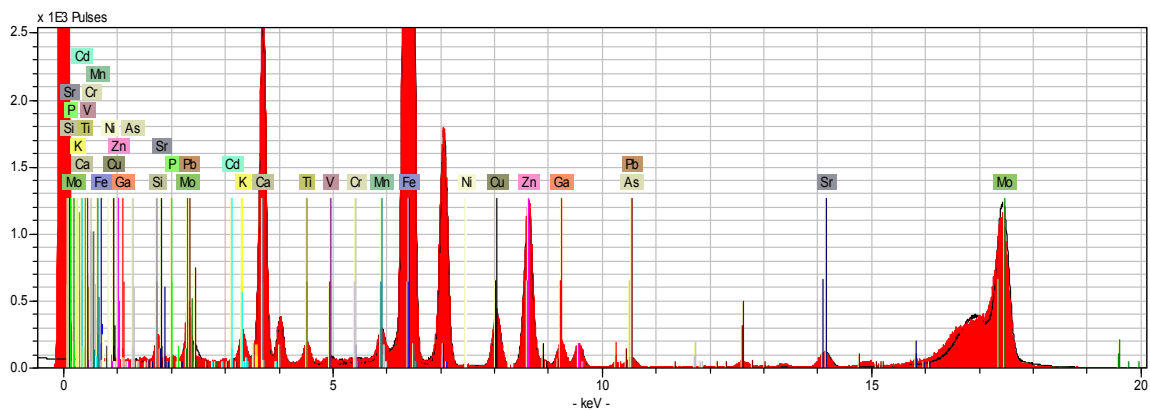
1. pielikums. Uzņemto TXRF spektru piemēri



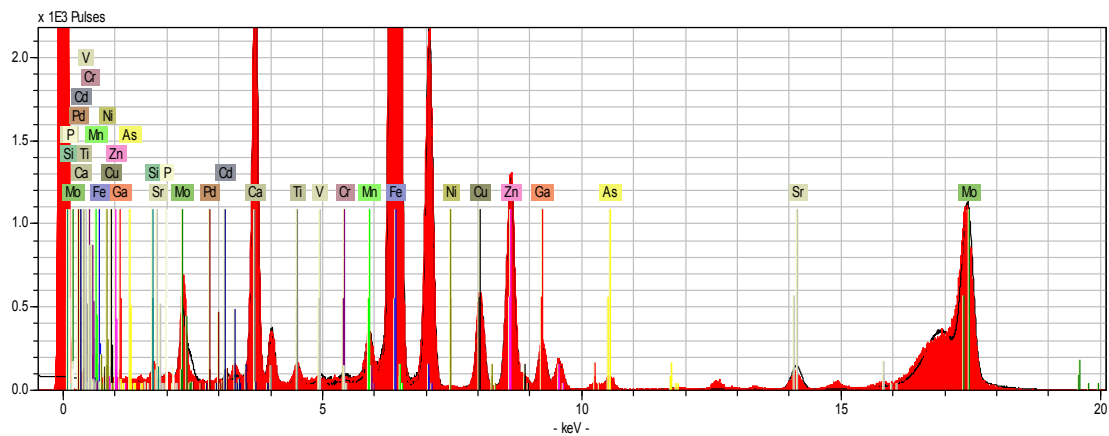
1. att. TXRF spektra piemērs >100 μm frakcijai



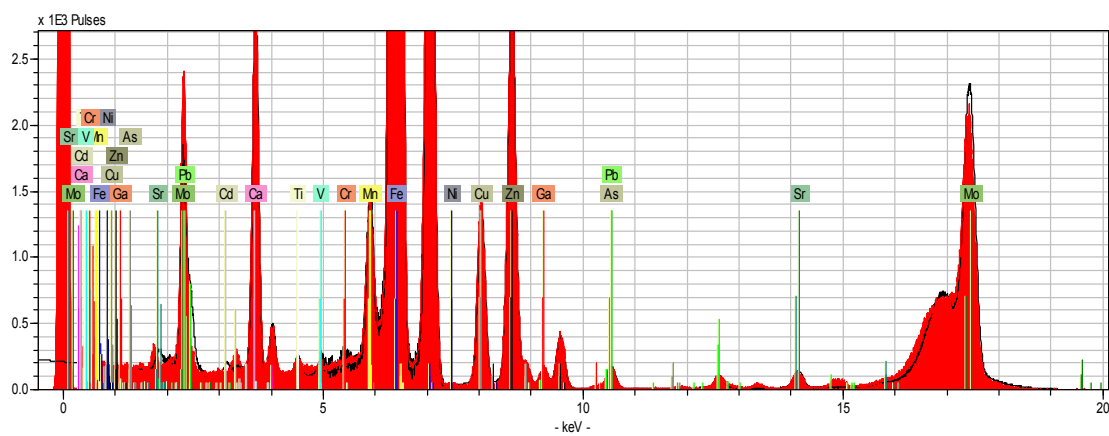
2. att. TXRF spektra piemērs 80 μm frakcijai



3. att. TXRF spektra piemērs 63 μm frakcijai



4. att. TXRF spektra piemērs 50 μm frakcijai



5. att. TXRF spektra piemērs <50 μm frakcijai