

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE
VIDES ZINĀTNES NODAĻA

ARSĒNA SASTOPAMĪBAS NOVĒRTĒJUMS BALTIJAS JŪRAS SEDIMENTOS ĶĪMISKO
IEROČU IZGĀŠANAS VIETĀ

BAKALAURA DARBS

Autors: Aija Hartmane
Stud.apl. ah09015
Darba vadītājs: Juris Aigars,
Dr.ģeogr., doc.

RĪGA 2012

ANOTĀCIJA

Baltijas jūra ir viena no piesārņotākajām jūrām pasaulē. Pēc Otrā pasaules kara jūrā tika izgāzti ķīmiskie ieroči, izveidojot vairākas šo ieroču izgāztuves. Arī netālu no Latvijas krastiem ir šādas izgāztuves, un viena no tādām tika pētīta bakalaura darbā.

Pētījuma mērķis bija noskaidrot, vai atrastā munīcijas izgāztuves vietā vispār tikuši izgāzti ķīmiskie ieroči, kas tika pārbaudīts, nosakot sedimentos arsēna koncentrāciju un salīdzinot to ar references teritoriju.

Pētījumā tika iegūti arhīva dati par munīcijas izgāztuves vietu netālu no Liepājas, kur tika paņemti sedimentu paraugi arsēna un arī citu metālu koncentrāciju noteikšanai. Tika iegūti rezultāti, kas ļauj spriest par arsēna rašanās cēloni pētījuma vietā.

Atslēgas vārdi: ķīmiskie ieroči, Baltijas jūra, arsēns, sedimenti.

ANNOTATION

Baltic Sea is one of the most polluted seas in the world. After World War II chemical weapons were dumped in the sea forming several dumpsites. There are some of those dumpsites not far from Latvia too and one of them was studied in bachelor work.

The aim of this research was to ascertain whether in the found munition dumpsites chemical weapons have been dumped at all. That was examined by determining the concentration of arsenic in the sediments and by comparing it with reference territory.

In this research archive data about munition dumpsite near Liepaja were acquired. From reported coordinates sediment samples were taken. Concentration of arsenic and other metals were determined. The obtained results allow to conclude about the arsenic's origination in the place of research.

Keywords: chemical weapons, Baltic Sea, arsenic, sediments.

SATURA RĀDĪTĀJS

Ievads.....	5
1. Literatūras apskats	7
1.1. Ķīmisko ieroču izgāšanas vēsture.....	7
1.2. Arsēna īpašības un sastopamība Baltijas jūrā.....	11
1.3. Arsēna ietekmes.....	15
1.4. Baltijas jūrā veiktie arsēna pētījumi	19
2. Pētījuma materiāls un metodes	23
2.1. Arhīva materiāli	23
2.2. Paraugu ņemšanas vieta	24
2.3. Paraugu ņemšanas metodes	26
2.4. Paraugu ņemšanas protokoli	27
2.5. Paraugu sagatavošana un apstrāde.....	27
2.5.1. Sedimentu paraugu svēršana un žāvēšana.....	27
2.5.2. Sedimentu paraugu homogenizācija	28
2.5.3. Sedimentu paraugu mineralizēšana.....	28
2.5.4. Metālu noteikšana analīzes šķīdumā ar atomabsorbcijas spektrometriju .	28
2.5.5. LOI%	29
2.6. Rezultātu apstrāde.....	29
3. Pētījuma rezultāti.....	30
3.1. Sedimentu raksturojums	30
3.2. Noteiktā arsēna koncentrācija.....	33
3.3. Noteiktā dzelzs koncentrācija	34
3.4. Noteiktās mangāna, niķeļa, vara un cinka koncentrācijas	35
4. Diskusija par pētījuma rezultātiem	38
4.1. Pētījumu rezultātu salīdzinājums.....	38
4.2. Arsēna korelācija ar LOI %	40
4.3. Arsēna korelācija ar dzelzi, niķeli, varu un cinku.....	41
4.4. Kopējais korelāciju un arsēna ietekmes novērtējums.....	44
Secinājumi	45
Pateicības.....	46
Izmantotā literatūra un avoti.....	47
Pielikums	51

IEVADS

Baltijas jūra ir viena no visvairāk piesārņotākajām jūrām pasaulē. Daudz dažādu toksisku vielu apdraud Baltijas jūru, un viena no šādu vielu grupām ir ķīmiskā munīcija, kas izgāzta pēc Otrā Pasaules kara. Korozijas ietekmē ķīmisko ieroču lādiņi un mucas sadalās, un jūrā nonāk liels daudzums dažādu ķīmisku vielu. Bīstamo ķīmisko vielu noplūde Baltijas jūrā izraisa nepārtrauktu toksisko vielu piegādi jūras videi, kas, kā tiek uzskatīts, var ietekmēt Baltijas jūras ekosistēmu. Vienas no ķīmiskajos ieročos sastopamākajām vielām ir dažādi arsēna savienojumi, kas var saglabāties jūras gultnē ilgu laiku un reaģēt ar ūdeni ļoti lēni.

Ķīmiskās vielas var radīt dažāda veida draudus. Pirmkārt, ķīmiskā munīcija vēl joprojām ir sprādzienbīstama; otrkārt ķīmiskās vielas var radīt draudus ekosistēmai, bioakumulējoties dzīvajos organismos un, treškārt, var tikt radīti draudi cilvēkiem – gan tiešā saskarē ar ķīmisko munīciju, gan lietojot pārtikā zivis, kuru organismā ir bioakumulējušās ķīmiskās vielas. Tieši arsēnu saturošiem savienojumiem noteikts visvairāk paaugstināts biokoncentrācijas faktors no visiem izgāztajiem ķīmiskajiem ieročiem. Kaut gan pamatojoties uz arsēna ķīmiskajām īpašībām, ir zināms par tā toksisko iedarbību, tomēr vēl joprojām nav īstas skaidrības par tā „uzvedību” jūras ūdenī un līdz ar to bīstamību jūras videi un cilvēkiem. Tāpēc, lai mazinātu iespējamās bažas un novērtētu piesārņojuma apmēru, ir nepieciešams veikt pētījumus, nosakot piesārņojuma esamību Baltijas jūrā.

Ķīmisko ieroču izgāztuves kā bakalaura darba tēma izvēlēta vairāku iemeslu dēļ. Pirmkārt, tāpēc, ka Latvijā nav veikti plaši pētījumi par ķīmisko ieroču izgāztuvēm Latvijas ekonomiskās zonas ūdeņos. Otrkārt, ķīmisko ieroču izgāztuves rada bīstamību un dažādas nevēlamas ietekmes, kuru apspriešana ir aktuāla arī mūsdienās. Treškārt, šī tēma piesaista ne vien ar interesantiem vēstures faktiem, bet arī ar nozīmīgiem pētījumiem ķīmisko ieroču ietekmes novērtēšanā.

Darba mērķis: Pētījuma mērķis galvenokārt, ir noskaidrot, vai pēc arhīva datiem uzrādītas munīcijas izgāztuves vietā vispār tikuši izgāzti ķīmiskie ieroči, kas tiks pārbaudīts, nosakot arsēna koncentrāciju ievāktos jūras sedimentu paraugos uz ZR no Liepājas un nepiesārņotas jūras daļā, un, salīdzinot iespējamās atšķirības dažādās vietās ņemtajos jūras paraugos, tiks novērtēts piesārņojuma apmērs, akumulēšanās sedimentos, kā arī arsēna iespējamā ietekme uz jūras ekosistēmu.

Darba uzdevumi:

1. Iepazīties ar vēsturiskajiem faktiem par Baltijas jūrā izgāztajām ķīmisko ieroču kravām;
2. Iegūt informāciju par to, kāda veida krava atrodas jūras dzelmē;

3. Noskaidrot arsēna saturošo ķīmisko vielu īpašības;
4. Noskaidrot šo ķīmisko vielu ietekmes;
5. Atrast koordinātas paraugu ņemšanai ķīmisko ieroču piesārņotā zonā;
6. Noteiktajās koordinātās paņemt jūras sedimentu paraugus;
7. Noteikt arsēna un citu metālu koncentrāciju iegūtajos jūras sedimentu paraugos;
8. Salīdzināt arsēna un citu metālu koncentrāciju „piesārņotajos” un „nepiesārņotajos” paraugos;
9. Salīdzināt noteiktās arsēna koncentrācijas ar citiem Baltijas jūrā veiktiem arsēna pētījumiem;
10. Pēc iegūtajiem rezultātiem secināt par ķīmisko ieroču piesārņojuma esamību sedimentos;
11. Noskaidrot arsēna rašanās cēloni un pierādīt vai noraidīt tā izcelsmi no ķīmiskajiem ieročiem;
12. Novērtēt iespējamo ietekmi uz jūras ekosistēmu un to, vai draudi tiek radīti vēl joprojām vai arī tie ir bijuši pagātnē.

Bakalaura darba ietvaros tika veikti pētījumi ķīmisko ieroču izgāšanas vietā Baltijas jūrā ~ 30 km uz ZR no Liepājas un references teritorijā ~ 27 km attālumā no izgāztuves, kur tika ņemti jūras sedimentu paraugi. Paraugi tika ievākti laika posmā no 2011. gada aprīļa beigām līdz maija beigām. Sedimentu paraugi tika ievākti, izmantojot Van Veen tipa grunts paraugu ņēmēju. Paņemtajos paraugos tika noteikts tieši arsēns, jo tas ir galvenais tādu ķīmisko ieroču, kā Clark I, Clark II, adamsīta, luizīta komponents, kā arī tas ir vidē noturīgs sadalīšanās produkts, ko ir iespējams noteikt laboratorijas apstākļos.

Bakalaura darba izstrādes laikā, izpētot Latvijas Valsts arhīva materiālus, iegūtas izgāzto kaujas munīciju koordinātas netālu no Liepājas krastiem, kuras nav minētas plaši pieejamos informācijas avotos, kā arī nav informācijas, vai šajā vietā jebkad veikti pētījumi. Iegūtās koordinātas tika atliktas kartē, un pēc tam izveidots reisa plāns paraugu ņemšanai. Koordinātās esošajās vietās un references stacijā paņemti sedimentu paraugi, kuros noteiktas arsēna un paralēli citu metālu koncentrācijas. Pēc iegūtajiem rezultātiem secināts par vietas piesārņotību ar arsēnu, un rezultāti salīdzināti ar citiem pētījumiem Baltijas jūrā.

Darba struktūra: darbs sastāv no ievada, 4 nodaļām, 18 apakšnodaļām, secinājumiem, pateicībām, izmantoto informācijas avotu saraksta un pielikuma. Darbā ir 18 attēli un 4 tabulas.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Ķīmisko ieroču izgāšanas vēsture

Otrā pasaules kara laikā tika saražots ievērojams daudzums ķīmiskās munīcijas. Ķīmiskās kaujas vielas ražoja vairākas pasaules valstis – konfliktējošās Ass valstis (Vācija, Itālija, Japāna), kur pārsvarā kaujas vielas ražoja Vācija, kā arī otra konfliktējošā puse – Sabiedrotie (PSRS, ASV, Lielbritānija, Francija, Ķīna). Kara laikā ne Vācija, ne arī sabiedroto spēki neizmantoja ķīmiskās kaujas vielas, un abas puses kopumā uzkrāja milzīgu daudzumu ķīmiskās munīcijas - no pusmiljona līdz vienam miljonam tonnu (Nord Stream, 2009a). Šī kara laikā tikai Vācija vien saražoja apmēram 65 000 tonnu dažādu ķīmisko kaujas vielu. Tika saražots ap 27 000 tonnām iprīta, kas ir dzeltenīgi brūna gāze, kas kož acīs, kā arī izraisa ādas un elpošanas ceļu apdegumus. Saražoto vielu skaitā bija arī ~ 12 000 tonnas tabūna, kas ir zināms kā nervu gāze, ~ 7 100 tonnas asaru gāzes, ~ 13 000 tonnas arsēna saturošu savienojumu, kas zināmi kā elp vadu kairinātāji, kā arī 5 900 tonnas fosgēna, kas ir smacējoša gāze, un arī citas vielas (Cērmāne, 2006).

Kara laikā šīs vielas netika lietotas, un tāpēc pēc kara beigām bija nepieciešams atrast ātrus un ekonomiskus ķīmisko ieroču likvidēšanas veidus. Parastās iznīcināšanas metodes kā detonācija, dedzināšana vai pat vienkārši čaulu iztukšošana bija laikietilpīga un arī bīstama, tāpēc ķīmisko ieroču nogremdēšana jūrā šķita daudz efektīvāka un attiecībā uz vispārējo drošību – mazāk problemātiska (Koch et al., 2008). Tādēļ pēc Otrā Pasaules kara simtiem tūkstošiem tonnu Padomju Savienības, Vācijas, Lielbritānijas un Amerikas Savienoto Valstu ķīmiskie ieroči tika izgāzti Atlantijas okeāna Ziemeļos, Ziemeļjūrā un citur – tai skaitā arī Baltijas jūrā. Galvenā ideja bija ķīmisko munīciju nogremdēt cik vien tālu un dziļi iespējams, tāpēc lielākās izgāztuves Baltijas jūrā atrodas uz A no Bornholmas, uz DA no Gotlandes salas un austrumu Skagerakā. Ziemeļu un Baltijas jūrās tika izgāzti lielākā daļa Vācijas un Padomju Savienības ķīmisko munīciju un konteineru, kas saturēja indīgās vielas – arsēnu, sinepju gāzi, balto fosforu, nervu gāzes un citas augsti toksiskas ķīmiskas vielas (Hawley, 2006; HELCOM MUNI, 2012).

Šo izgāzto ķīmisko munīciju var iedalīt pēc iedarbības un veida: kairinātājgāzes, kas izraisa čūlas – sēra iprīts ($C_4H_8Cl_2S$), slāpekļa iprīts ($C_5H_{11}Cl_2N$) un luizīts ($C_2H_2AsCl_3$); deguna un kakla kairinātāji – adamsīts ($C_{12}H_9AsClN$), Clark I ($C_{12}H_9AsCl$) un Clark II ($C_{13}H_{10}AsN$); asaru gāzes – hloracetofenons (CAP) (C_8H_7ClO); asins aģents – ciklons B (HCN); plaušu kairinātāji – fosgēns (CCl_2) (un arī difosgēns); nervu gāze – tabūns ($C_5H_{11}N_2O_2P$); arsēna eļļa: organoarsēna kairinātājgāze – trifenilaršēns ($C_{18}H_{15}As$),

fenildihlorīdarsēns ($C_6H_5AsCl_2$), trihlorīdarsēns ($AsCl_3$); kā arī piedeva ķīmiskajiem ieročiem – monohlorbenzols (C_6H_5Cl) (Nord Stream, 2009a).

Baltijas jūrā ievērojamu Vācijas munīcijas apglabāšanas uzdevuma daļu paveica Krievija 1947. gada vasarā un 1948. gadā, izmantojot Vācijas baržas locekļus. Šajos gados austrumos no Bornholmas un pie Gotlandes pēc padomju militārās administrācijas Vācijā pasūtījuma tika izgāztas aptuveni 34 000 tonnas ķīmiskās munīcijas, kas saturēja apmēram 12 000 tonnu ķīmiskās kaujas vielas, kuru sastāvā bija blistera (tulznu), vemšanas, asaru izraisošu līdzekļu, fosgēnu saturošas vielas. Visvairāk tika izgāzti dažādi blistera līdzekļi – sinepju gāze un arsēna saturoši savienojumi (Clark I un adamsīts) (HELCOM CHEMU, 1994; Nord Stream, 2009a; Sanderson et al., 2010). Kā piemērus munīcijas gremdēšanā var minēt, ka ķīmiskās vielas uz A no Bornholmas tika nogremdētas 6 km rādiusā, ~ 50 km attālumā no šīs salas un ~ 85 m dziļumā, savukārt Gotlandes ieplakā ķīmiskās vielas nogremdētas aptuveni 100 km no Kurzemes piekrastes, 40 x 40 km plašā zonā 70 – 120 m dziļumā (Cērmāne, 2006). Bornholmas baseins un teritorija DA no Gotlandes kā ķīmisko ieroču izgāšanas vieta tika izvēlēta saspringtā grafika un finanšu ierobežojuma dēļ, kā arī tāpēc, ka tās ir dziļākās vietas Vācijas ostu tuvumā (Nord Stream, 2009a).

Savukārt austrumu Skagerakā (Kategatā) pie Zviedrijas krastiem netālu no Māseskār nogremdēti vismaz 9 pilni kuģi aptuveni 200 m dziļumā. Šeit ir izgāztas aptuveni 20 000 tonnas toksisko vielu, dažos avotos minēts pat par 50 000 tonnām (Missiaen, 2006). Ķīmiskā munīcija tika nogremdēta arī dienvidu ieejā Mazajā Beltā 30 m dziļumā, kas ir vissekļākā izgāztuve Baltijas jūrā. Dienvidu ieeja Mazajā Beltā ir teritorija, ko izmantoja Vācijas karaspēks munīcijas iznīcināšanai Otrā pasaules kara pēdējās dienās. Šajā vietā 1945. gadā vāciešu kara flote nogremdēja divus kuģus ar aptuveni 1000 tonnām tabūna lādiņu. Turklāt 5000 tonnas fosgēna bumbas un tabūna lādiņu tika pārmesti pār bortu (HALCOM MUNI, 2012). Svarīgi pieminēt, ka precīzs kopējais Baltijas jūrā nogremdētās munīcijas un spridzekļu daudzums nav zināms, jo šo informāciju kara laika sabiedrotie joprojām glabā noslēpumā (Koch et al., 2008).

Vienlaicīgi ir norādes, ka transportēšanas laikā uz norādītajām teritorijām austrumos no Bornholmas un dienvidaustrumos no Gotlandes, munīcija tikusi izmesta pār bortu, kamēr kuģi bija ceļā. Šeit jāmin fakts, ka Sabiedrotie: Anglija, Francija un ASV ķīmisko munīciju gremdēja noteiktajās vietās, bet krievi patvaļīgi izmainīja maršrutu un gremdēja munīciju nerasniedzot noteiktās atbrīvošanās vietas. Jāpiebilst, ka krievi munīciju gremdēja ar visām koka kastēm, kas ir veicinājis to, ka munīcijas izplatības rajona robežas ir nenoteiktas, jo,

gremdējot ar kastēm, tika veicināta munīcijas dreifēšana pirms nogrimšanas (Andrulewitz, 2007; Cērmāne, 2006; HELCOM CHEMU, 1994; Nord Stream, 2009a).

Attiecībā uz ķīmisko ieroču gremdēšanu ir jāmin, ka vides aspekti un jūras aizsardzības jautājumi šajā laikā tika pilnībā ignorēti. Pirmās diskusijas par iespējamo riska potenciālu attiecībā uz vidi un cilvēku radās tikai 80. gadu vidū (Koch et al., 2008).

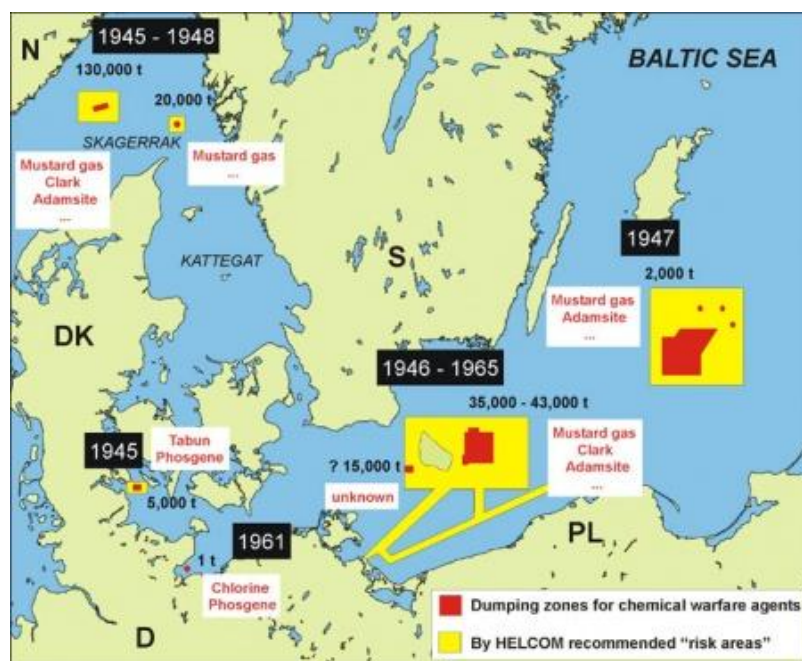
Ķīmiskie ieroči no Otrā Pasaules kara Baltijas jūras gultnē atrodas jau vairāk nekā 50 gadus. Šeit derīgi pieminēt, ka no brīža, kad munīcija saskaras ar jūras ūdeni, sākas metālu korozijas procesi. Kopumā korozijas ātrums ir atkarīgs no šādiem parametriem: ūdens temperatūras – temperatūras paaugstināšanās ir korozijas veicinoša; skābekļa procentuālā sastāva ūdenī – skābeklis veicina koroziju; tērauda kvalitātes un biezuma – tēraudam ar augstu oglekļa saturu ir liels korozijas risks; dažādu metālu klātbūtnes iekšā/ uz tērauda korpusa; ūdens straumēm izgāztuvē – spēcīgas straumes bagātina ūdeni ar skābekli, kā arī pārvietotās smilšu daļiņas veicina mehānisko eroziju (Missiaen, 2006).

Zemā ūdens temperatūra (4 – 6 °C) un ūdens reakcija tuvu neitrālai piegrunts ūdeņos aizkavē metāla korpusu koroziju, un šis process var ilgt pat ļoti daudzus gadus (Marine Research Department..., 2011). Pēc HELCOM (The Helsinki Commission) aprēķiniem un pieņēmumiem korozijas ātrums novērtēts 0,05 – 0,575 mm/gadā atkarībā no korpusu tipa un arī no to kvalitātes (Sanderson et al., 2008). Tāpēc saskaņā ar zinātnieku datiem munīcijas čaulas var tikt noārdītas 8 - 390 gadu laikā (Ministry of Foreign..., 2002). Kad apvalks korodē, tiek atbrīvotas no 1 kg līdz 200 kg kaujas vielas (Missiaen, 2006). Baltijas jūras reģionā vissliktākā situācija ir Skageraka šaurumā, kur praktiski visi konteineri ar ķīmisko kravu ir viscaur sarūsējuši. Toksiskas ķīmiskās vielas, piemēram, luizīts, kas satur arsēna savienojumus, jau ir noplūduši Baltijas jūras ūdeņos (Hegelund, 2006).

1992. gadā Eiropas Parlaments izlēma, ka ir jāizpēta un jāapraksta vides un cilvēku veselības riski, ko ir izraisījušas Baltijas jūrā izgāztās kaujas vielas. Tas bija nepieciešams, lai varētu izlemt par turpmākajām iespējamām darbībām seku novēršanai. Saskaņā ar šo lēmumu HELCOM izveidoja šim gadījumam domātu ķīmiskās munīcijas darba grupu (CHEMU), kura 1993. gadā pēc Krievijas varas iestāžu sniegtās ķīmisko kaujas vielu izgāšanas informācijas apkopošanas, izsecināja, ka seku novēršana saistībā ar ķīmiskajiem ieročiem nav nepieciešama. Taču 20. gs. beigās un 21. gs. sākumā tika uzsākta zinātniskā izpēte, kas tika veikta vairākās ķīmisko ieroču izgāztuvēs. 2005. gadā ES Komisija izveidoja projektu – MERCW par jūrā izgāzto ķīmisko ieroču ekoloģiskā riska modelēšanu (Nord Stream, 2009a).

1.1.1. attēlā redzamas ķīmisko kaujas vielu izgāšanas vietas. Ar sarkanajiem laukumiem ir attēlotas ķīmisko kaujas vielu izgāztuves, ar dzeltenajiem laukumiem – riska teritorijas jeb

sekundārās izgāztuves, bet ar sarkanajiem punktiem – konkrētas izgāztuves. Riska teritorijas izveidotas tāpēc, ka, kā jau iepriekš tika minēts, tiek uzskatīts, ka ķīmiskās kaujas vielas ceļā uz izgāztuvēm ir izgāztas pār bortu. Un tāpēc par riska teritorijām tika definētas vietas ap izgāztuvēm, kā arī vietas pa un gar kuģošanas maršrutiem, kas ved uz šīm vietām. Jāmin, ka izgāztuvēs ir aizliegta zvejošana, kā arī noenkurošanās. Bet attiecībā uz zvejas kuģiem, kas darbojas šajos riska apgabalos, tiem jābūt pirmās palīdzības aprīkojumam gadījumā, ja notiek saskarsme ar ķīmiskajām kaujas vielām (Nord Stream, 2009a).



1.1.1. attēls. Ķīmisko kaujas vielu izgāšanas vietas un riska zonas (Koch et al., 2008)

Ne tik senā vēsturē konstatēts daudz gadījumu, kad notikusi cilvēku saskarsme ar ķīmiskajiem ieročiem. Piemēram, Dānijā laikā no 1985. līdz 1992. gadam reģistrēti 342 gadījumi, kad izzvejota ķīmiskā munīcija. Pastāv uzskats, ka Dānijā ir reģistrēts šāds gadījumu skaits, jo ķīmiskās munīcijas atradējam bija paredzēta kompensācija. Bet Zviedrijā kopš 1980. gada ir ziņots par 4 zvejas kuģu incidentiem ar ķīmiskajiem ieročiem uz DA no Gotlandes. Polijas ekonomiskajā zonā ir bijuši identificēti 16 gadījumi, kad ir atrasti sena munīcija un ieroči. Tāpat arī Lietuvas zvejniekiem ik pa laikam ir gadījusies saskarsme ar ķīmiskajiem ieročiem. Un arī Latvijā ir ziņots par zvejnieku saskarsmi ar ķīmisko munīciju. Kontakti pārsvarā ir bijuši 50 - , 70 - tajos gados, kā arī daži kontakti - vēlākajos gados. Dažos gadījumos kontakts ar ķīmiskajiem ieročiem ir izraisījis smagas sekas zvejniekiem. Liepājā reģistrēti seši gadījumi, kad zvejnieki saskārušies ar ķīmiskajām kaujas vielām, izzvejojot ķīmisko ieroču lādiņus kopā ar lomu (Cērmāne, 2006; HELCOM CHEMU, 1994).

1.2. Arsēna īpašības un sastopamība Baltijas jūrā

Arsēns ir metaloīds, kas sastopams divās modifikācijās. Tās ir pelēkais metāliskais arsēns, kas ir kristāliska slāņaina viela un kas vada elektrisko strāvu, un dzeltenais nemetāliskais arsēns, kas ir indīga kristāliska viela ar ķiploku smaku un kas labi šķīst sērogleklī. Sausā gaisā pelēkais arsēns ir stabils, bet mitruma klātbūtnē tas oksidējas par arsēna trioksīdu, savukārt dzeltenais arsēns ir nestabila viela – to sildot vai arī gaismā tas pārvēršas pelēkajā arsēnā. Pelēkais arsēns, salīdzinot blīvumus, ir trīs reizes blīvāks nekā dzeltenais arsēns. Svarīgi pieminēt, ka elementārs arsēns ir ūdenī nešķīstošs un tas neizraisa saindēšanos, indīgi ir tā savienojumi (Kaļķis un Roja, 2001). Arsēnam ir vairākas formas un oksidācijas stāvokļi, jo tas veido savienojumus ar metāliem un kovalentās saites ar ūdeņradi, skābekli, oglekli un citiem elementiem (Hughes et al., 2011). Arsēns kopā ar tādiem elementiem, kā piemēram, skābekli, hloru un sēru veido neorganisko arsēnu, bet kopā ar oglekli un ūdeņradi – organisko arsēnu, kurš eksistē trīsvērtīgā un piecvērtīgā stāvoklī (US EPA, 2000). Trīsvērtīgā arsēna savienojumi, salīdzinot ar piecvērtīgā arsēna savienojumiem, ir toksiskāki (Kaļķis un Roja, 2001).

Arsēns ir dabīgs elements Zemes garozā, kas parasti atrodas kopā ar citiem elementiem. Tas ir sastopams gan pārtikā, gan ūdenī, gan augsnē, gan arī gaisā. Taču šeit jāpiemin, ka arsēna ievade no antropogēnajiem avotiem ir 3 – 12 reizes lielāka nekā no dabiskajiem avotiem (Emelyanov and Kravtsov, 2004; Hughes et al., 2011; US EPA, 2000). Okeānā un jūrās arsēns pastāv četrās galvenajās formās: arsenāts - HAsO_4^{2-} ; arsenīts - HAsO_2 ; metilarsenāts - $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})\text{O}^-$; dimetilarsenāts - $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$. Metilarsenāts uzkrājas, galvenokārt, fotosintēzes slānī, kur tā koncentrācija ir 0,015 – 0,23 $\mu\text{g/l}$. Arī dimetilarsenāts koncentrējas galvenokārt fotosintēzes slānī (Emelyanov and Kravtsov, 2004). Jūras organismi normāli satur arsēnu sākot no mazāk par 1 līdz vairāk nekā 100 mg/kg, galvenokārt, organiskā arsēna veidā (Tørnes et al., 2002)

Arsēns ir sastopama kā stabila sastāvdaļa daudzos ķīmiskajos ieročos, kas izgāzti Baltijas jūrā. To var lietot kā noplūdes indikatoru jūras vidē. Arsēns ir iekļauts šādās ķīmiskajās vielās: difenilarsīna hlorīds (Clark I), difenilarsīna cianīds (Clark II), fenarsazīna hlorīds (adamsīts), 2-hlorvinildihlorarsīns (luizīts ($\text{C}_2\text{H}_2\text{AsCl}_3$)), difenilarsīna dihlorīds (PhAs_2Cl_2) un arsēna sviests, kā arī arsēna eļļa, kas sastāv no 5% arsēna (III) hlorīda, 50% difenilarsēna dihlorīda, 35% Clark I un 5% trifenilarsēna. Arsēna sviests tika izmantots maisījumos ar (2-hloretil) sulfīdu (Emelyanov et al., 2010).

Arsēna saturošu ķīmisko savienojumu daudzums ir aptuveni 1/3 no ķīmiskajām kaujas vielām, kas ir izgāztas uz austrumiem no Bornholmas un uz dienvidaustrumiem no Gotlandes

(HELCOM CHEMU, 1994). Kā tika minēts jau iepriekšējā nodaļā, izgāztās ķīmiskās munīcijas apvalki jūras ūdenī korodē, un pēc noteikta laika sākas ķīmisko vielu izplūšana jūras ūdenī. Sākotnēji, vielām izplūstot jūrā, maksimālā sākuma koncentrācija jūras ūdenī ir 100 mg/l, iespējams, zemāka. Šī sākuma koncentrācija lielākoties strauji samazinās jūrā sakarā ar atšķaidīšanos un sadalīšanās reakcijām. Iespēja, ka ūdens saturēs augstas toksiskas koncentrācijas ilgu laiku, ir neliela. Jau korpusa iekšpusē toksiskās vielas var tikt degradētas. Šis process ir atkarīgs no vielu fiziskās stabilitātes, ķīmiskās tīrības, stabilizatoru un piedevu sastāva, korozīvās darbības un spiediena korpusā. Ķīmisko reakciju ātrumu var ietekmēt arī palielināts spiediens. Tomēr seklumā spiediena iedarbība ir neliela, salīdzinot ar mainīgu temperatūru, sāļumu un skābekļa saturu. Aprēķini liecina, ka spiediens 620 m dziļumā ietekmē hidrolīzes ātrumu tikai par 3 % vai pat mazāk (Missiaen, 2006).

Sastopamākajām arsēnu saturošām vielām ir atšķirīgas īpašības. Clark I kušanas punkta temperatūra ir 38 – 44 °C, viršanas punkta temperatūra 307 – 333 °C, blīvums 1,422 g/cm³ un šķīdība ūdenī 2 g/l. Ķīmiskajā munīcijā Clark I tika lietots bez piejaukumiem vai arī sajaukumā ar arsēna eļļu. Clark II kušanas punkta temperatūra ir 30 – 35 °C, viršanas punkta temperatūra 240 - 346 °C, blīvums 1,45 g/cm³ un šķīdība ūdenī 2 g/l. Munīcijā Clark II tika pildīts bez piejaukumiem, bet dažos avotos tiek minēts arī par sajaukumu ar Clark I un adamsītu. Savukārt adamsīta kušanas punkta temperatūra ir 195 °C, viršanas punkta temperatūra 410 °C un blīvums 1,65 g/l. Adamsīts ir kristāliska viela, kas viegli šķīst organiskos šķīdinātājos, bet ir gandrīz nešķīstoša ūdenī. Ķīmiskajā munīcijā tas tika lietots vai nu sajaukumā ar celulozi vai kā ciets materiāls. Bet lielākas atšķirības uzrāda luizīts – tā kušanas punkta temperatūra ir – 18 °C, viršanas punkta temperatūra 190 °C, blīvums 1,89 g/cm³ un šķīdība ūdenī 0,5 g/l. Luizīts munīcijā tika lietots kopā ar dažādiem piemaisījumiem, kas to padarīja par dzeltenu vai brūnu šķidrums. Kā parāda blīvumu vērtības, visi savienojumi ir smagāki nekā jūras ūdens, tāpēc uzpeldēšana ūdens virspusē nav iespējama. Tāpat arī visas citas izgāztās ķīmiskās vielas ir smagākas par ūdeni, un tāpēc tās atrodas tuvu sedimentu slānim, ja vien ķīmiskās vielas netiek pārvietotas ar piegrunts straumēm (HELCOM MUNI, 2012; Missiaen et al., 2010).

Toksisko vielu uzvedība jūras vidē ir atkarīga no to fizikāli – ķīmiskajām īpašībām un tādiem vides apstākļiem kā temperatūras, sāļuma, redoks potenciāla (Eh) un pH vērtības, kā arī difūzijas ātruma un pārvietošanas ar grunts straumēm. Lielākā daļa ķīmiskās kaujas vielas slikti šķīst ūdenī, bet tomēr ar laiku tās sāk izšķīst un ātrāk vai lēnāk sadalās (Emelyanov et al., 2010). Tātad visas kaujas vielas reaģē ar jūras ūdeni, bet reakcijas rādītāji ievērojami atšķiras atkarībā no dažādu vielu ķīmiskās struktūras. Ķīmisko kaujas vielu šķīdināšana jūrā ir

pirmais solis, lai degradētu savienojumus. Jāatzīmē, ka vāja šķīdība kavē degradācijas procesu. Reakcijā ar ūdeni – hidrolīzē – veidojas jauni savienojumi, kuriem salīdzinot ar sākotnējām vielām ir atšķirīgas īpašības. Šeit jāmin, ka šķīdība ūdenī palielinās, kad ķīmiskās vielas ir hidrolizētas vai oksidētas (Missiaen, 2006). Arsēnu saturošām ķīmikālijām ir tipiski, ka no vieniem hidrolīzes un oksidācijas produktiem var veidoties vairākas ķīmiskas vielas (Missiaen et al., 2010). Ķīmiskie ieroči Clark I, Clark II un adamsīts kopā ar toksiskiem reakcijas produktiem var saglabāties jūras gultnē ilgu laiku un reaģēt ar ūdeni ļoti lēni. Clark I un Clark II hidrolīzes produktiem, kā tiek ziņots, ir vienāda toksicitāte, kas rada ilgstošus draudus jūras videi. Tāpat arī adamsīts ir praktiski nešķīstošs ūdenī, un tam ir lielāks blīvums nekā ūdenim. Šī iemesla dēļ tas adsorbējas uz sedimentiem un hidrolizējas ļoti lēni. Jāatzīmē, ka adamsīts ir šķīstošs ūdenī tikai ļoti mazā daudzumā. Pat, ja adamsīts ir pilnībā degradējies, tā produkti vēl arvien satur stabilas arsēna sastāvdaļas, kas ir toksiskas cilvēkiem. Clark I, Clark II un adamsīts var arī bioakumulēties dažādos organismos (Glasby, 1997; HELCOM CHEMU, 1994; Missiaen, 2006; Missiaen et al., 2010; Tørnes et al, 2002). Savukārt luizīts reaģē ar ūdeni, izveidojot hlorvinilarsēna oksīdu, kurš sārmainā šķīdumā var reaģēt, veicinot arsēna skābes un acetilēna veidošanos. Visi minētie arsēna savienojumi no ķīmiskās munīcijas avotiem izplatās ļoti lēni un, tiek uzskatīts, ka tie piesārņo vienīgi lokālos sedimentus (HELCOM CHEMU, 1994).

Tā kā pH līmenis Baltijas jūras ūdenī ir diezgan nemainīgs, sāļums un temperatūra ir galvenie vides parametri, kas ietekmē ķīmiskās reakcijas. Savienojumu šķīdību un reakcijas ātrumu paātrina temperatūras palielināšanās, bet zemās temperatūrās šķīdība parasti ir zemāka. Piemēram, reakcija pie 20 °C notiks 4 reizes ātrāk nekā pie 0 °C (Missiaen, 2006). Tāpēc pastāv uzskats, ka temperatūrā no 0 – 5 °C ķīmisko kaujas vielu savienojumu šķīdība ievērojami samazinās. HELCOM apgalvojums, ka adamsīts un citas organoarsēna saturošas ķīmiskās vielas ir nešķīstošs jūras ūdenī un ka tie pastāv kā cieti sedimenti vai kā želejai līdzīgi gabali jūras gultnē, nepieļauj bioakumulāciju un nerada nekādu riska iespējamību. Tomēr gan no cilvēka veselības viedokļa, gan vides riska, šos secinājumus ir apstrīdējis Sanderson et al., 2008, kas uzskata ķīmiskās kaujas vielas par potenciāli bīstamām komplicētā vidē ilgākā laika posmā. HELCOM pieņēmums par nulles iedarbību un bioakumulāciju ir pretrunā arī ar pētījumiem, kuros tika noteikta paaugstināta arsēna koncentrācija sedimentos un zivīs ķīmisko ieroču izgāztuves reģionā, salīdzinot ar standarta apstākļiem. Šeit jāatzīmē, ka attiecības starp šķīdību un temperatūru ir sarežģītas un ne vienmēr tās var aprakstīt ar vienkāršām attiecībām. Dažiem hidrofobiem savienojumiem var būt novērotas pretrunīgas attiecības dažādos temperatūras diapazonos pie vienām un tām pašām sastāvdaļām. Savukārt

par labu HELCOM nulles iedarbības pieņemumam liecina pētījums, kurā ir konstatēts, ka pie samazinātas temperatūras samazinās Clark I un Clark II akūtā toksicitāte (Sanderson et al., 2008).

Attiecībā uz sāļumu Baltijas jūras ūdeni var iedalīt virsējā slānī un zemākajā slānī. Zemākajā slānī ir ūdens ar paaugstinātu sāļumu, kas ieplūst no Ziemeļjūras, bet augšējā slānī ir mazāk sāļš Baltijas jūras ūdens. Tātad sāļums Baltijas jūrā palielinās no ūdens virsmas uz gultni un samazinās no rietumiem uz austrumiem. Sālā ūdens pieplūdes dēļ no Ziemeļjūras, ūdens stabu Baltijas jūras lielākajā daļā sadala haloklīns, kur nelielā dziļuma diapazonā mainās sāļums, un zem haloklīna ir ūdens slānis ar augstu sāļumu. Jāmin, ka haloklīna dziļums dažādās Baltijas jūras vietās ir atšķirīgs. Kas attiecas uz ķīmiskajiem ieročiem, haloklīns ierobežo virsējo un zemāko ūdens slāņu sajaušanos, veicinot praktiski neiespējamu dziļūdens slāņos esošo izšķīdušo vielu un daļiņu nokļūšanu virsējos ūdens slāņos. Tādēļ var apgalvot, ka šīs jūras dziļās zonas ir kā lamatas dažādām piesārņojošām vielām (Nord Stream, 2009b).

Kaujas vielu uzvedību jūras gultnē ietekmē arī tāda fizikāla īpašība kā viskozitāte. Piemēram, kaujas vielas viskozā vai augsti viskozā formā vai arī gabalu veidā var tikt nozvejotas ar tīkliem. Tas nevar notikt ar vielām šķidrā vai pulvera veidā. Tas ir viens no iemesliem, kāpēc lielākā daļa negadījumu ar kaujas vielām ir bijuši saistīti ar sinepju gāzi. Arī Clark I, II un adamsīts ir izturīgi pret jūras ūdens iedarbību (Missiaen, 2006).

Arsēns ir nosakāms nogulumos pat ievērojami zemā fona līmenī – līdz 1 mg/kg. Dienvidbaltijā tā vidējais saturs nogulumos ir aptuveni 5 – 20 mg/kg (Emelyanov et al., 2010). Vērtējot arsēna piesārņojumu kādā vietā, ir jāņem vērā tādi faktori kā sedimentācija, sedimentu izplatīšanās, hidrolīze un arī akumulācija (Sanderson, Fauser et al., 2008).

1.3. Arsēna ietekmes

Viens no sabiedrībā izplatītiem viedokļiem ir, ka Baltijas jūras munīcijas izgāztuves rada potenciālu apdraudējumu. Tiek uzskatīts, ka bīstamo ķīmisko vielu noplūde Baltijas jūrā no Otrā pasaules kara laikā nogremdētajiem ķīmiskajiem ieročiem izraisa nepārtrauktu toksisko vielu piegādi jūras videi, un tā var būtiski ietekmēt Baltijas jūras ekosistēmu (ūdens kvalitāti, zivju resursus u.c.), jo Baltijas jūra ir daļēji slēgta un, ir nepieciešams ilgs laiks, kamēr piesārņotāji tiks izskalotas. Risku pastiprina tas, ka nav zināms, kāda ir indīgās vielas mazas devas ietekme uz organismu ģenētiskajām īpašībām (Doyle, 2004; Ministry of Foreign..., 2002).

Ķīmiskās vielas rada trīs veida draudus. Pirmkārt, daudz ķīmisko vielu lādiņu satur enerģētisku materiālu sprādzienbīstamai dispersijai, kas pašas spēj uzsprāgt bez brīdinājuma. Otrkārt, ķīmiskie ieroči var radīt cilvēku upurus, tiem izskalojoties krastā un arī dažas cilvēku darbības, piemēram, zvejniecība, bagarēšana un cauruļvadu likšana ķīmisko ieroču piekrautās zonās, var veicināt dzīvju saskari ar ķīmikālijām. Taču iespējamība, ka ķīmiskā munīcija var izskalojties krastā no izgāztuvju teritorijām ir maz ticama. Tāpat ir iespējams cilvēku veselības apdraudējums, lietojot pārtikā zivis un citus jūras organismus, kas ir nozvejoti ķīmisko ieroču izgāztuves reģionā. Treškārt, ķīmiskās vielas un to sadalīšanās produkti var izraisīt tiešu un netiešu kaitējumu videi. Pastāv iespējamība, ka arsēna savienojumi var bioakumulēties dzīvajos organismos. Nav daudz datu par to, kā un kādā mērā ķīmiskas vielas var izraisīt kaitējumu videi, bet, iespējams, ka ķīmisko ieroču vielas varētu sakropļot un nogalināt jūras organismus līdzīgi kā uz zemes dzīvojošos organismus. Nav iespējams izvērtēt ietekmi uz vidi, ja notiktu pēkšņa ievērojama munīcijas satura daudzuma atbrīvošanās (Garnaga and Stankevičius, 2005; Sanderson, Fauser et al., 2008; Zilinskas et al., 2009).

Attiecībā uz ķīmiskajām kaujas vielām – 9 no 12 galvenajām vielām, jo sevišķi adamsīts, zilskābe, Clark I un Clark II, kā arī sinepju gāze tiek uzskatītas par ļoti bīstamiem ūdens piesārņotājiem, savukārt sešas vielas ir toksiskas ūdens organismiem (Koch et al., 2008). Taču Clark I, Clark II un adamsīts ūdenī nav sastopams augstās koncentrācijas ilgstoši, un tāpēc var izslēgt plaša mēroga draudus jūras videi (HELCOM MUNI, 2012). Četras no 12 vielām satur arsēna savienojumus, un tāpēc ir vidē noturīgi sadalīšanās produkti. Trīs no 12 galvenajām vielām (zilskābe, zarīns un tabūns) var izraisīt vidēja līdz ilgtermiņa noturīgas piesārņojuma zonas ūdenī ar ļoti toksiskām koncentrācijām, balstoties uz vielu augsto šķīdību ūdenī un maza ātruma hidrolīzi. Daži ķīmisko kaujas vielu noārdīšanās produkti ir pat vēl noturīgāki un daudzkārt toksiskāki nekā to sākotnējais sastāvs, piemēram, luizīts, turklāt nav

gandrīz nekādas zināšanas par to ilgtermiņa toksikoloģisko un ekotoksikoloģisko ietekmi. Dažām vielām ir kancerogēna, teratogēna vai ģenētiski kaitīga ietekme (Koch et al., 2008).

Toksicitātes pētījumos, galvenokārt, ir pievērsta uzmanība toksisko kaujas vielu stabilitātei laboratorijas apstākļos, taču jūras ekosistēma nav salīdzināma ar laboratorijas vidi dažādo bioloģisko un fizikāli – ķīmisko parametru dēļ, kas ietekmē kaujas vielu noārdīšanos. Turklāt maz vēl ir zināms par sedimentu dinamisko uzvedību un ūdens kustību, kas ietekmē piesārņotāju likteni reālos jūras apstākļos, to ietekmi uz vidi un iespējamo bioakumulāciju florā un faunā (Missiaen, 2006).

Ķīmisko vielu potenciāla bioakumulācija Baltijas jūras barības ķēdē ir viens no galvenajiem jautājumiem, kas saistīts ar atbrīvotajām ķīmiskajām vielām. Tas ir īpaši svarīgi attiecībā uz izgāztuvi pie Bornholmas, jo šī teritorija ir bagāta zvejas vieta, un Bornholmas dziļvaga ir viens no svarīgākajiem vairošanās reģioniem Baltijas mencai (Niiranen et al., [S.a.]). Saskaņā ar Sanderson et al. ("Screening level fish community risk assessment of chemical warfare agents in the Baltic Sea") pētījumu, kuros tika noteikts biokoncentrācijas faktors dažādām ķīmiskajām vielām, arsēnu saturošos savienojumos Clark I un adamsītā tika noteikts, ka tiem ir visvairāk paaugstināts biokoncentrācijas faktors no visiem izgāztajiem ķīmiskajiem ieročiem Bornholmas baseinā. No vides viedokļa šīs organoarsēna ķīmiskās kaujas vielas – Clark I un adamsīts ietver visproblemātiskākos savienojumus, lai novērtētu vides risku (Sanderson et al., 2007). Ir noskaidrots, ka organoarsēna ķīmisko kara vielu degradācija var izraisīt paaugstinātu arsēna piesārņojumu salīdzinājumā ar references apstākļiem, tomēr arsēna īpašības sedimentos, ūdenī un biotā (zivīs) ir neskaidras (Sanderson, Fauser et al., 2008). Uzņemts organismā, arsēns metabolizējas no neorganiskiem uz organiskiem savienojumiem. Metabolizācija ietver arī piecvērtīgā arsēna samazināšanu uz trīsvērtīgo stāvokli (kas sākotnēji palielina toksicitāti) un turpmāko aknu biometilāciju uz monometilarsēnu, dimetilarsēna skābēm un trimetilarsēna oksīdu. Kopumā šie procesi samazina arsēna toksicitāti. Tomēr dimetilarsēna skābes ir pierādītas kā audzēju veicinošas, bet monometilarsēns kā genotoksisks (Rossman, 2003; Sanderson, Fauser et al., 2008). Šeit var minēt, ka kādā Itālijā veiktā ķīmisko ieroču izgāztuves pētījumā, kur apstākļi salīdzināmi ar Baltijas jūras ķīmisko ieroču izgāztuvēm, salīdzinot izgāztuves teritoriju ar kontroles zonu, noteikts, ka zivju audos no izgāztuves teritorijas ir paaugstināta arsēna koncentrācija. Tāpat šīm zivīm bija traucēta fermentu sistēma, DNS bojājumi, kā arī bojāti iekšējie orgāni (HELCOM MUNI, 2012). Bet tajā pašā laikā Skagerakā veiktos pētījumos konstatēts, ka blakus nogremdētiem kuģiem ar ķīmiskajiem ieročiem, ir bagātīga jūras dzīve, kas noliedz

toksisku līmeņu iespējamību. Skageraka izgāztuvē sedimentos tika noteiktas augstas arsēna koncentrācijas, taču arsēna palielinājums barības ķēdē nebija sastopams (Tørnes et al., 2002).

Ķīmisko vielu ietekme iespējama arī attiecībā uz fitoplanktonu un zooplanktonu, kas ir svarīgas jūras ekosistēmas sastāvdaļas. Tie ātri reaģē uz vides pārmaiņām un atspoguļo ūdenstilpnes stāvokli. Ķīmisko piesārņotāju ietekme var būt redzama netieši no pārmaiņām populācijas struktūrā, uzvedībā, fizioloģiskajos procesos vai atsevišķu indivīdu izskatā (Garnaga and Stankevičius, 2005). Bet kas attiecas uz piesārņotāju koncentrāciju bentosā, tā ir ievērojamāki zemāka nekā ūdens stabā dzīvojošos organismos, neraugoties uz augstāku piesārņojuma koncentrāciju ūdens līmenī tuvāk sedimentiem. Iespējamais izskaidrojums ir, ka detrits, kas ir nozīmīga zoobentosa uztura sastāvdaļa, nesatur piesārņotājus (Niiranen et al., [S.a.]). Savukārt vērtējot ietekmi uz mikroorganismiem - tie ir jutīgi vides stāvokļa indikatori, jo šūnu īpašās bioķīmiskās uzbūves dēļ, tie ātri reaģē uz abiotiskajām pārmaiņām vidē. Raksturīgo mikroorganismu daudzums ir kā kritērijs, kurš parāda kāds piesārņotājs ir sastopams ūdenī. Tādi mikroorganismi kā arsēna tolerances baktērija var tikt izmantotas kā piesārņotāju identifikācijas metode (Garnaga and Stankevičius, 2005).

Arsēna savienojumi ir indes, kas rada ietekmi uz dažādiem dzīvības procesiem. Arsēns akūti iedarbojas uz kapilāriem un hroniski uz šūnām. Šūnās arsēns bloķē enerģijas ražošanas procesus. Tas bojā centrālo un perifēro nervu sistēmu, traucē vielmaiņu, rada gļotādas un ādas kairinājumu, kā arī tas var izraisīt ļaundabīgos audzējus (Kaļķis un Roja, 2001). Arsēns, uzņemts cilvēka organismā, var izraisīt vēzi, galvenokārt, ādas, urīnpūšļa un plaušu (Hughes et al., 2011). Pēc vienreizējas apmēram 600 µg/kg lielas vai arī lielākas arsēna devas uzņemšanas, iestājas nāve (US EPA, 2000).

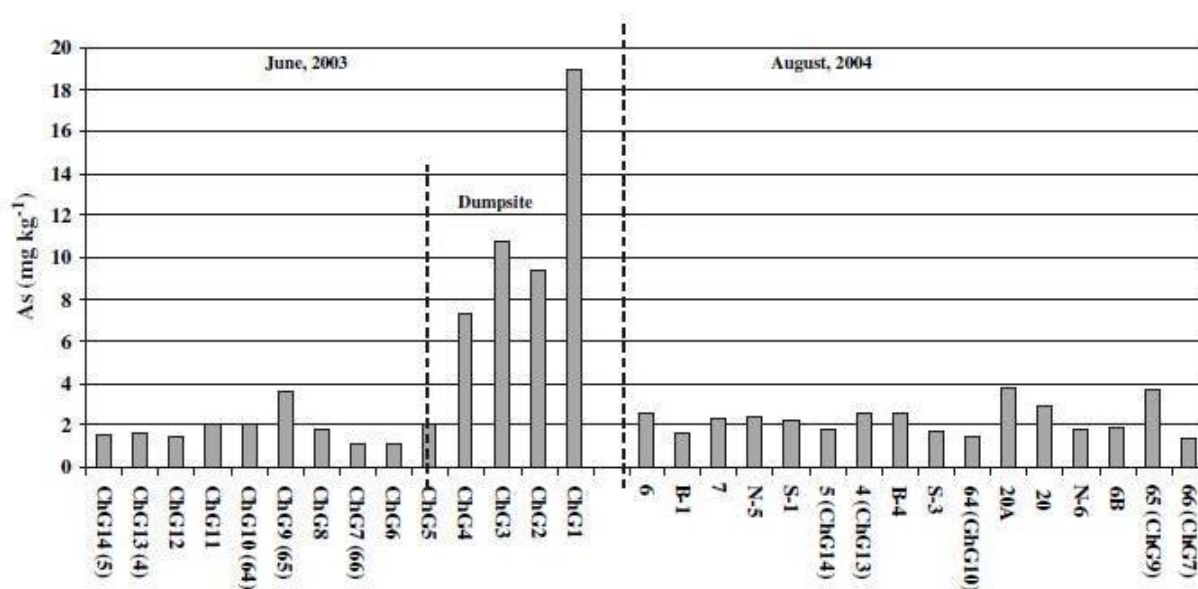
Ķīmiskās vielas ir pārbaudītas attiecībā uz iedarbību, kas skar cilvēka ādu, kā arī ieelpojot, bet ir svarīgs arī sekundārais iedarbības veids – saistīts ar zivju patēriņu, kas ir pārbaudīts mazākā mērā (Sanderson, Fauser et al., 2008). Piemēram, ASV Vides aizsardzības aģentūra devusi padomus ikmēneša zivju patēriņam attiecībā uz neorganisko arsēnu – ne vairāk kā astoņas zivju maltītes mēnesī no primārās izgāztuves rajona, lai nerastos vēža risks (riskā līmenis 1 pret 100 000). Savukārt no sekundārās izgāztuves vietas nekādu ierobežojumu maltīšu skaitam nav. Tomēr pilnīgai drošībai no vēža riska šī aģentūra iesaka nulli zivju maltīšu no primārās izgāztuves un vienu maltīti mēnesī no sekundārās izgāztuves (US EPA, 2000). Pieļaujamais neorganiskā arsēna saturs pārtikas zivs audos ir 6 µg/kg. Šeit jāmin, ka arsēns ir dabisks elements, kas ir visuresošs jūras ūdenī, ar tipisku līmeni 1 – 2 µg/kg. Tikai 1 - 4 % no kopējā arsēna zivīs atrodas neorganiskā formā (Borak and Hosgood, 2007; Sanderson, Fauser et al., 2008).

Tajā pašā laikā visvairāk sastopamais arsēna savienojums zivīs ir arsenobetaīns, kas lielā mērā ir inerts un tiek uzskatīts par samērā netoksisku (LD_{50} orālā doza = 10 g/kg). Šis organiskā arsēna savienojums nerada draudus cilvēka veselībai. Tas ātri sasniedz gala stāvokli arsēna ciklā jūras ekosistēmā. Arsenobetaīns tomēr var būt nelabvēlīgs mikroorganismiem. Cilvēka organismā tas parasti nepārveidojas un izdalās būtībā nemainīts. Arsēna saturoši savienojumi zivīs biokoncentrējas aknās un zarnās, un tikai arsenobetaīns ticis novērots zivju muskuļos (filejā), kā arī vēžveidīgo muskuļos. Cilvēki ēd tikai zivju muskuļus un tāpēc potenciālais risks ir niecīgs, jo zivju muskuļos nav konstatētas arsēna toksiskās formas. Tomēr apēdot jūras veltes, kas satur dažāda veida arsēna savienojumus, tas var novest pie arsēna izraisītas kancerogēneses. Ir svarīgi atzīmēt, ka pastāv neskaidrības un nepilnīgas zināšanas par arsēna savienojumu kancerogēni (Borak and Hosgood, 2007; Maher et al., 1999; Rossman, 2003; Sanderson, Fauser et al., 2008; US EPA, 2000).

Bet tomēr pastāv neskaidrība, vai ķīmiskos ieročus kā toksisko vielu avotus jāuzskata par patiešām bīstamiem jūras videi un cilvēkiem. Vēl joprojām nav skaidrs tas, cik tālu šīs vielas var izplatīties no to izcelsmes vietas un kāda ir to koncentrācija jūras gultnes sedimentos. Uz šīm neskaidrībām labi pamatotus secinājumus un prognozes diemžēl bieži ir sarežģīti iegūt, tāpat arī pietiekami ticamus datus par izgāšanas gadījumiem un eksperimentālos datus par ķīmisko kaujas vielu stāvokli un to faktisko ietekmi uz dažādiem ekosistēmas komponentiem. Attiecībā uz paraugu analīzi, kas piesārņoti ar toksiskām vielām, jāmin, ka pastāv īpašas grūtības toksisko vielu un/ vai to toksisko produktu identificēšanā (Emelyanov et al., 2010).

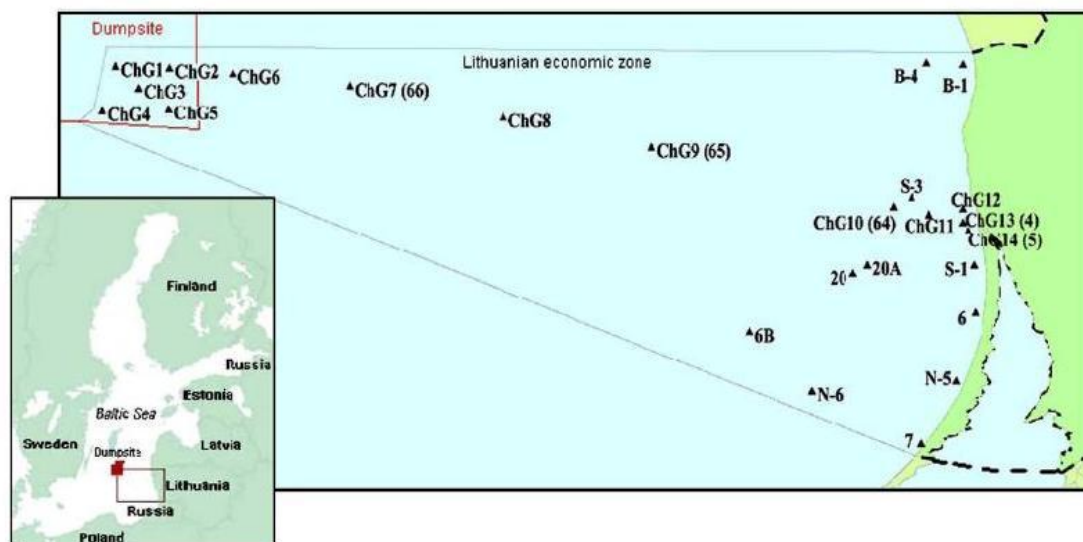
1.4. Baltijas jūrā veiktie arsēna pētījumi

Informācijas trūkums par ķīmisko munīciju var radīt satraukumu sabiedrībā, tāpēc ir nepieciešams veikt dažādus ar ķīmiskajiem ieročiem saistītus pētījumus. Piemēram, Baltijas valstīs samērā aktīva ķīmisko ieroču pētīšana tika veikta Lietuvas ekonomiskās zonas ūdeņos. Šī gadsimta sākumā Lietuvā veikto pētījumu parametri (hidroloģiskie, hidroķīmiskie, ekotoksikoloģiskie, bioloģiskie) nav parādījuši nekādas vides izmaiņas ķīmisko vielu izgāztuvēs. Arī tādi parametri kā arsēna tolerances baktērija un zooplanktons nav devuši skaidru atbildi. Taču sedimentu paraugu analīzes, kas veiktas Lietuvas jūras ūdeņos, parāda uz paaugstinātām arsēna koncentrācijām blakus Gotlandes ķīmisko ieroču izgāztuvei, salīdzinot ar citām jūras teritorijām. Arsēna koncentrācija sedimentu virsējā 1 cm slānī sastopama diapazonā no 1,1 līdz 19,0 mg/kg, ar vidējo koncentrāciju 3,4 mg/kg (1.4.1. attēls). Kaut arī Lietuvas Baltijas jūras ekonomiskajā zonā ir sastopams mazliet paaugstināts arsēna saturs nogulumos blakus ieroču izgāšanas vietām, arsēna koncentrācijas tomēr ir diezgan relatīvi zemas salīdzinot ar citiem pētījumiem Baltijas un Ziemeļu jūrā. (Garnaga et al., 2006; Marine Research Department..., 2011). Tas varētu būt skaidrojams ar to, ka Lietuvas ekonomiskās zonas ūdeņos ir tikai maza daļa – viens stūris no Gotlandes ķīmisko ieroču izgāztuves, kur, iespējams, atrodas tikai daži ķīmiskie objekti, kas nesatur un nesaturēja lielu daudzumu arsēna savienojumu, un līdz ar to neuzrāda augstas arsēna koncentrācijas.



1.4.1..attēls. Arsēna koncentrācijas virsējos sedimentos dienvidaustrumu Baltijā (Garnaga et al., 2006)

1.4.2. attēlā redzamas sedimentu paraugu ņemšanas vietas, kur šie lietuviešu pētījumi veikti divu ekspedīciju ietvaros. Dažādajās paraugu ņemšanas vietās atšķiras sedimentu akumulēšanās ātrums, kas ir atkarīgs no sedimentu tipa, piegrunts straumju ātruma un sedimentu akumulēšanās zonas, kur sedimentu akumulācija notiek ar dažādiem ātrumiem – vienuviet 0,02 – 1,03 cm gadā, citviet 0 cm gadā, ko nosaka straumes (Garnaga et al., 2006).



1.4.2. attēls. Sedimentu ņemšanas vietas Lietuvas ekonomiskās zonas ūdeņos (Garnaga et al., 2006)

Saskaņā ar planktona baktērijas kvantitatīvo attīstību ķīmisko ieroču izgāztuves teritorijā, ūdens pētījumu laikā bija mezo-eitrofiskā stāvoklī, kas ir normāli un tipiski šai teritorijai. Tas parāda to, ka šajā vietā ķīmiskajos ieročos esošās vielas nav piesārņojošā daudzumā jūras ūdenī un līdz ar to nekaitē jūras organismiem. Jāņem vērā atkal tas, ka Lietuvas ekonomiskās zonas ūdeņiem pieder tikai neliela daļa no ķīmisko ieroču izgāztuves teritorijas, un, iespējams, tāpēc noteiktās arsēna koncentrācijas ir samērā zemas un līdz ar to arī ietekme uz dažādiem organismiem nav manāma. Arī planktoniskās mikroaļģes kopienas struktūras, tās apjoma, biomasas un hlorofila a satura parametri ķīmisko ieroču izgāztuves vietā atbilda fitoplanktona kvalitatīvās un kvantitatīvās attīstības īpatnībām Baltijas jūras reģionos. Mikroaļģu paraugos netika atrastas bojātas šūnas, to forma un krāsa atbilda normālam stāvoklim (Marine Research Department..., 2011).

Ķīmisko ieroču izgāztuves teritorijā Lietuvas pētījumos netika novērotas kādas zooplanktona sabiedrības izmaiņas. Zooplanktona sugu sastāvs un skaits bija līdzīgs kā citās atklātās vietās Baltijas jūrā. Piegrunts slānī zooplanktona sabiedrības struktūru veidoja 3 – 5 sugas, kur vēžveidīgie bija dominējošā grupa. Vēžveidīgie ir ļoti jutīgi pret jebkuru ķīmisku vielu ietekmi vai piesārņotājiem. Atklāto organismu ar kāpuru stadiju summa (43%) norāda,

ka tā ir „tīra”, videi draudzīga zooplanktona sabiedrība (Marine Research Department..., 2011).

Lietuvas jūras ūdeņos ķīmisko ieroču teritorijā netika novērota jebkāda ķīmisko vielu ietekme uz vidi. Iegūtie rezultāti šajā pētījumā ļāvuši novērtēt pašreizējo ekoloģisko stāvokli ķīmisko vielu izgāztuves teritorijā, bet nemazina draudus piekrastei (Marine Research Department..., 2011).

Hidrogrāfiskie apstākļi Lietuvas un arī Latvijas ekonomiskās zonas ūdeņos ir stabili – ūdens masu stratifikācija ir konstanta, un piegrunts straume ir vāja, tāpēc iespēja, ka ķīmiskās munīcijas un vielas izplatīsies ar tuvu gruntij esošām straumēm uz apkārtējām teritorijām, ir ļoti neliela. Ūdens dziļums, ziemeļu virziens piegrunts straumēm, piegrunts straumes ātrums un grunts reljefs novērš ķīmiskās munīcijas un vielu nokļūšanu Lietuvas un arī Latvijas piekrastē (Marine Research Department..., 2011).

Citā pētījumā (Emelyanov et al., 2010), kur izpētīti 378 Bornholmas ieplakas sedimentu paraugi, konstatēti dažādi smagie metāli (dzelzs, mangāns, cinks, varš, kobalts, niķelis, hroms, kadmījs, svins) un arsēns, kas dod iespēju izvērtēt ķīmisko ieroču ietekmi uz vidi. Analizējot šajā pētījumā iegūtos sedimentu paraugus, atklāts, ka tie satur palielinātu daudzumu smagos metālus, kas varētu būt ķīmisko ieroču metālu apvalku korozijas produkti. Iegūtie dati liecina, ka palielinātā arsēna koncentrācija (111 – 277 mg/kg) izgāztuves teritorijā ir saistīta ar ķīmiskajām vielām no munīcijas, kuras apvalki ir korodējuši un kas, savukārt, veicinājis arsēna saturošo vielu noplūdi. Jāmin, ka parasti mālā un slāneklī vidējā fona arsēna koncentrācija ir 10 mg/kg. Pamatojoties uz iegūtajiem rezultātiem, pētījuma autori ir secinājuši, ka arsēna piesārņojums ir vietēja rakstura un tas nav uzskatāms par bīstamu videi. Tomēr, lai gan pētīto smago metālu saturs virzienā prom no ķīmisko ieroču izgāztuves Bornholmas ieplakā samazinās, vairākos sedimentu paraugos ārpus ķīmisko ieroču izgāztuves arī tika konstatēts augsts arsēna saturs (50 – 100 mg/kg un augstāks), kas būtiski pārsniedz fona līmeni. Datu novērtējums par arsēna saturu Bornholmas baseina vidē parāda nebūtisku risku zivīm un to patēriņam. Kaut arī kaujas vielu atbrīvošanās no ķīmiskajiem ieročiem ir turpinājusies daudzus gadu desmitus, specifisks piesārņojums sedimentos konstatēts samērā mazs. Turklāt turpmāko ķīmisko ieroču degradācijas prognoze neietver katastrofālu scenāriju (Emelyanov et al., 2010).

Arsēna pētījumi Baltijas jūras un Ziemeļu jūras sedimentos (Garnaga et al., 2006)

Year	Area	As concentration (mg kg ⁻¹)	Reference
<i>Non-dumpsites</i>			
1990–1995	Western North Sea	<0.15–135	Whalley et al., 1999
1996–1997	North Sea (Dutch coast)	11–29	De Boer et al., 2001
2002	Skagerrak	43–49	Tørnes et al., 2002
1996	Baltic Proper	7–23	Borg and Jonsson, 1996
1996–1997	Gotland	26 ^a	Stepanets et al., 2000
1998	Gulf of Finland	4–27	Vällius and Lehto, 1998
1998	Gulf of Finland	8–28	Leivuori, 1998
1998	Bothnian Sea	46–85	Leivuori, 1998
1998	Bothnian Bay	167–320	Leivuori, 1998
1997–2001	Skagerrak	9–200 (average 25)	Paka and Spiridonov, 2002
2002	Skagerrak	75–480	Tørnes et al., 2002
1992	Bornholm	185, 210	HELCOM CHEMU, 1994
1992	Bornholm	<100	HELCOM CHEMU, 1994
1997–2001	Bornholm	18–150 (average 25)	Paka and Spiridonov, 2002
1996–1997	Gotland (Liepaja dumpsite)	100 ^a	Stepanets et al., 2000
1997–2002	Gotland (Liepaja dumpsite)	18–28 (average 24)	Paka and Spiridonov, 2002

* 10 – 11 cm sedimentu slānis

1.4.1. tabulā var salīdzināt dažādos pētījumos iegūtos datus par kopējo arsēnu sedimentos. Kā redzams šajā tabulā, piemēram, Rietumu Ziemeļjūrā minimālā arsēna koncentrācija nogulumos konstatēta mazāka par 0,15 mg/kg, bet piekrastes zonā tā sasniedz 135 mg/kg. Dažādos pētījumos Skagerakā noteiktas arsēna koncentrācijas, kas svārstās no 9 – 480 mg/kg. Skageraka izgāztuves paraugos tika konstatēta augsta Clark I, trifenilarsēna un difenilarsēna koncentrācija. Pie Gotlandes (Liepāja) izgāztuves dziļākos nogulumu horizontos (10 – 11 cm) tika konstatēts paaugstināts arsēna saturs ar koncentrāciju līdz 100 mg/kg. Šāds piesārņojums nebija redzams virsējos sedimentu slāņos (Garnaga et al., 2006). Tas parāda, ka šajā vietā ir aktīva sedimentu akumulācija, ko nosaka jau iepriekš minētie faktori. Tāpēc sedimentu dziļākajos slāņos ir saglabāties senāk nogulsņējiem arsēns, bet pa virsu pārklājies tīrs sedimentu materiāls no nepiesārņotām vietām. Citā Gotlandes izgāztuvē veiktā pētījumā parādās, ka virsējos sedimentu slāņos arsēna koncentrācija svārstās no 18 – 28 mg/kg, kas apstiprina, ka virsējos sedimentu slāņos sastopamas zemākas arsēna koncentrācijas. Savukārt Bornholmas izgāztuvē veiktos pētījumos noteiktas arsēna koncentrācijas robežās no 18 līdz 210 mg/kg.

2. PĒTĪJUMA MATERIĀLS UN METODES

Darba pamatā ir sedimentu paraugu ievākšana arsēna noteikšanai Baltijas jūrā kara munīcijas izgāšanas vietā uz ZR no Liepājas un references stacijā, kas atrodas ārpus izgāztuves teritorijas un kas nepieciešama, lai iegūtu paraugus salīdzināšanai no „neizgāztuves” teritorijas. Paraugu ņemšana tika veikta divu reisu laikā. Pirmajā paraugu ņemšanas reisā, kas notika laika posmā 26.04.2011. – 01.05.2011. ar Igaunijas kuģi „Salme”, tika paņemti nepieciešamie sedimentu paraugi stacijām As - 1., As - 2. un references stacijai. Savukārt otrajā paraugu ņemšanas reizē, kas notika laika posmā 16.05.2011. – 21.05.2011. ar Nacionālo bruņoto spēku kuģi „Varonis” (A90), tika paņemti nepieciešamie paraugi stacijām As - 3. un As - 4.

2.1. Arhīva materiāli

Paraugu ņemšanas reisa plāns tika izveidots un nepieciešamie sedimentu paraugi tika ievākti pēc arhīva materiālos atrastām ķīmisko ieroču izgāšanas vietu koordinātām, kuras redzamas 2.1.1. tabulā. Nepieciešamās ķīmisko ieroču izgāztuves koordinātas tika atrastas Latvijas Valsts arhīvā 270 – 1c fonda 373. dokumenta 219. lpp., kur atrodas dokuments par Liepājas karaflotes bāzes komandiera 1948. gada 27. septembra pavēli par Otrā pasaules kara trofeju sprāgstvielu nogremdēšanu netālu no Liepājas (1. pielikums).

2.1.1. tabula.

Nogremdēto kuģu koordinātas pēc arhīva datiem (Kotlovskij, 1948)

Pl. = 56 38 5	G. = 20 28 5
Pl. = 56 40 0	G. = 20 28 5
Pl. = 56 40 0	G. = 20 31 5
Pl. = 56 38 5	G. = 20 31 5

Tomēr pie vēsturiskajām koordinātām jāpiemin, ka, apsverot izgāztuvju robežu precizitāti, vajadzētu paturēt prātā, ka izgāšanas laikā kuģi nebija ekipēti ar sarežģītu navigācijas iekārtu, tāpēc precīzas izgāztuvju vietas lielā mērā ir neskaidras. Turklāt ir jāņem vērā arī tas, ka ķīmiskā munīcija izgāšanas laikā tika sadalīta pa ievērojami lielāku platību nekā bija norādīts (Missiaen, 2006).

2.2. Paraugu ņemšanas vieta

Vieta, kur pēc arhīva datiem tikusi izgāzta kaujas munīcija un kur ņemti sedimentu paraugi, atrodas Centrālbaltijā tikai aptuveni 30 km attālumā uz ziemeļrietumiem no Liepājas. Savukārt references stacija atrodas ~ 27 km attālumā no izgāztuves, ~ 26 km attālumā no piekrastes un ~ 45 km attālumā no Liepājas. Arhīvā uzrādītā izgāztuve ir izkārtota četrstūra laukumā ar platību ~ 12 km². Ūdens dziļums šajā jūras zonā ir aptuveni no 65 līdz 75 metriem.

Sedimentu litoloģiskais sastāvs pētījuma vietā ir diezgan jaukts grunts reljefa īpatnību, straumju rakstura, morēnas pamatieža un citu faktoru dēļ. Arī straumes ātrums Baltijas jūras DA daļā ir mainīgs – no 0 līdz 40 cm/s, kur sedimentu akumulācijas zonā ir zemāks straumju ātrums, bet pie morēnas un smilts frakcijas – ātrāks (Garnaga and Stankevicius, 2005).

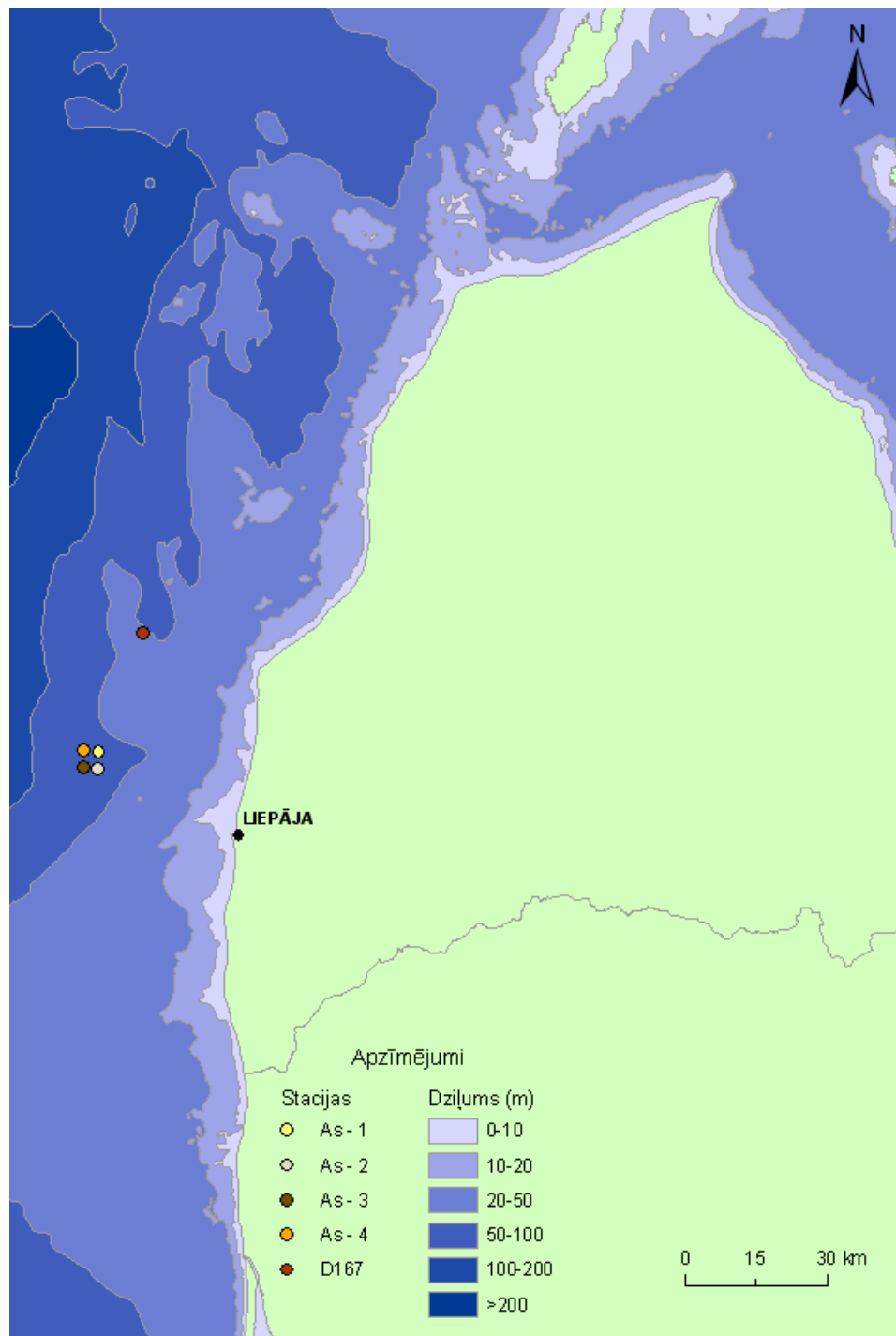
Paraugu ņemšanas stacijas redzamas 2.2.1. attēlā, savukārt reālās paraugu ņemšanas koordinātas, paraugu ņemšanas datumi, attālums līdz krastam un dziļumi redzami 2.2.1. tabulā.

2.2.1. tabula.

Paņemto sedimentu paraugu koordinātas (izstrādājusi autore)

Stacija	Koordinātas		Paraugu ņemšanas datums	Attālums no krasta (km)	Dziļums (m)
	Garums	Platums			
As - 1	56 ⁰ 40'0''	20 ⁰ 31'5''	26.04.2011. – 01.05.2011.	32	67
As - 2	56 ⁰ 38'0''	20 ⁰ 31'5''	26.04.2011. – 01.05.2011.	31	70
As - 3	56 ⁰ 38'5''	20 ⁰ 28'5''	17.05.2011.	34	74
As - 4	56 ⁰ 40'0''	20 ⁰ 28'5''	17.05.2011.	35	71
D167	56 ⁰ 53'42''	20 ⁰ 39'0''	26.04.2011. – 01.05.2011.	26	57

2.2.1. tabulā redzams, ka reālās paraugu ņemšanas koordinātas vienā stacijā nedaudz atšķiras no arhīva datiem sniegtajām koordinātām. Sedimentu paraugi tika paņemti ar nelielu nobīdi, jo paraugu ņemšanu apgrūtināja laika apstākļi – spēcīgs vējš un lieli viļņi, kas veicināja kuģa un paraugu ņemšanas kausa dreifēšanu.



2.2.1. attēls. **Paraugu ņemšanas stacijas** (izstrādājusi autore, izmantojot GIS Latvia 10 slāņus)

2.3. Paraugu ņemšanas metodes

Jūras sedimentu paraugi tika ievākti, izmantojot Van Veen tipa grunts paraugu ņēmēju. Tas ir 75 kg smags, ar paraugu ņemšanas laukumu 0,1 m². Van Veen tipa grunts paraugu ņēmējs ir divvāku kauss, kas atgādina zemes rakšanas darbiem līdzīgu iekārtu. To ar vinču nolaiž ūdenī nepieciešamajā vietā, lai iegūtu salīdzinoši lielu paraugu. Tādā veidā paņemtais paraugs precīzāk raksturo parauga ņemšanas vietu nekā ar smeļamo kausu ņemts paraugs (Latvijas standarts 2. daļa, 2000).

Paraugi tika paņemti no piecām stacijām – četras no tām no ķīmisko ieroču izgāztuves, viena stacija – brīvi izvēlēta. No katras stacijas tika ņemti četri paraugi – viens paraugs 0 – 2 cm sedimentu kārtas, otrs paraugs 3 – 8 cm sedimentu kārtas un paralēlie paraugi. Kopā pa visām stacijām tika paņemti 20 paraugi (no katras stacijas 4 paraugi: 0 – 2 cm un 3 – 8 cm un katram sedimentu slānim vēl paralēlais paraugs). Virsējie 2 cm un nākamie 5 cm no gultnes tika paņemti, lai varētu noteikt, kur ir sastopams arsēns – virskārtā vai sedimentu dziļākā kārtā. Iegūtie paraugi tika salikti attiecīgos traukos. Trauku numuri un paraugu ņemšanas datums tika atzīmēti „Paraugu ņemšanas protokolā”. Šajā protokolā tiek atzīmēti arī dati par laika apstākļiem un dabas parādībām, kas varētu ietekmēt paraugu ņemšanu vai apstrādes rezultātus, kā piemēram, šajā gadījumā spēcīgais vējš, kas radīja lielus viļņus un apgrūtināja paraugu ņemšanu.

Paraugu ņemšana ir jāveic tā, lai novērstu vai arī samazinātu jebkādas nosakāmo parametru koncentrācijas izmaiņas, kuras varētu rasties paraugu ņemšanas laikā, tāpat arī laikā starp paraugu ņemšanu un analīzi ir jānodrošina šo izmaiņu novēršana vai arī samazināšana (Latvijas standarts 1. daļa, 2000). Savukārt parauga tilpumam jābūt pietiekamam, lai varētu veikt visas nepieciešamās analīzes un pēc vajadzības atkārtotu jebkuru analīzi. Kas attiecas uz paraugu ņemšanas ierīci, tai jābūt izgatavotai no tāda materiāla, kas nepiesārņo paraugu (Latvijas standarts 2. daļa, 2000).

Lai sedimenti būtu derīgi arsēna koncentrācijas noteikšanai un citiem pētījumiem, tos uzreiz pēc paņemšanas sasaldēja. Tālākie pētījumi tika veikti laboratorijā, apstrādājot ievāktos paraugus un nosakot tajos arsēna, kā arī paralēli dzelzs, mangāna, vara, cinka un niķeļa koncentrāciju.

2.4. Paraugu ņemšanas protokoli

Parauga vieta un ņemšanas apstākļi ir jāatzīmē protokolā, ko pievieno parauga traukam uzreiz pēc piepildīšanas. Analīze ir mazvērtīga, ja nav ietverta detalizēta informācija par analizējamo paraugu. Parauga protokolā jāietver arī uz vietas veikto analīžu rezultāti un novērojumi. Paraugu uzlīmes un veidlapas ir jāaizpilda parauga ņemšanas laikā (Latvijas standarts 2. daļa, 2000).

Atbilstoši Latvijas standarta 2. daļai protokolā tika ietverts:

1. Paraugu ņemšanas vieta un tās nosaukums, kā arī koordinātas un cita ar parauga vietu saistīta informācija;
2. Sīkāka informācija par parauga ņemšanas vietu;
3. Parauga ņemšanas datums;
4. Paraugu ņemšanas metode;
5. Paraugu ņemšanas laiks;
6. Parauga ņēmēja uzvārds;
7. Laika apstākļi;
8. Pirmapstrādes veids;
9. Konservanti vai stabilizētāji;
10. Lauka apstākļos iegūtie rezultāti (Latvijas standarts 2. daļa, 2000).

2.5. Paraugu sagatavošana un apstrāde

Pēc sedimentu paraugu paņemšanas un to sasaldēšanas nepieciešama sedimentu tālāka apstrāde, kas tika veikta Latvijas Hidroekoloģijas institūta laboratorijā.

2.5.1. Sedimentu paraugu svēršana un žāvēšana

Vispirms paraugi tika svērti izmantojot analītiskos svarus un pēc tam žāvēti, izmantojot freeze – drying (žāvēšana ar sublimācijas metodi) metodi, kas ir atbrīvošanās no šķidrums ar saldēšanu vakuumā – 50 °C temperatūrā. Freeze – drying ir dehidratācijas process, ko parasti izmanto, lai saglabātu ātri bojājošos materiālu vai kas padara materiālu ērtāk transportējamu. Šī metode darbojas tā, ka sasaldējot materiālu un tad samazinot apkārtējo spiedienu, process nodrošina to, ka saldēts ūdens uzreiz no sasaldēta stāvokļa pāriet tvaika stāvoklī (sublimējas), izlaižot šķidru stāvokli. Žāvējot ar freeze - dryer metodi tiek zaudēts tikai ūdens, un tas rada mazāku kaitējumu materiālam nekā citas atūdeņošanas metodes, kurās izmanto augstākas temperatūras (Hilary and Kathleen, [S.a.]; Jansons, 2012). Paraugi tika žāvēti, izmantojot Lyovac GT2 STERIS Freeze Dryer liofilizatoru.

2.5.2. Sedimentu paraugu homogenizācija

Paralēlie paraugi tika apvienoti kopā vienā traukā un homogenizēti. Visi liela izmēra piemaisījumi (oļi, gliemežvāki) tika izņemti no paraugiem ārā.

Pēc paraugu saberšanas tika veikta paraugu izsijāšana, izmantojot „Retsch” firmas sijājamo mašīnu, kura sastāv no sešiem dažāda smalkuma sietiem atšķirīga lieluma frakcijām: 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm, 0,063 mm un < 0,063 mm. Katra parauga sijāšana tika veikta 2 minūtes. No smalkākās < 0,063 mm frakcijas tika ņemts 1,5 g iesvars tālākai paraugu apstrādei.

2.5.3. Sedimentu paraugu mineralizēšana

Kad paraugi tika izsijāti, un no katras stacijas parauga smalkākās < 0,063 mm frakcijas tika paņemts 1,5 g iesvars, sekoja to tālāka apstrāde, t.i. sedimentu paraugu mineralizācija, kas tika veikta saskaņā ar US EPA metodi 3051A (metālu daļēja ekstrakcija no sedimentu paraugiem ar HNO₃). Tika lietota CEM firmas mikroviļņu krāsns MARS-5 (microwave accelerated reaction system) ar reaktoriem (teflona glāzes) XP-1500. Mineralizācijas procesa kontrolei tika izmantots temperatūras sensors EST-300 Plus. Spiediena kontrole netika izmantota, jo spiediena izmaiņas mineralizācijas procesā, salīdzinot ar šim reaktoram pieļaujamo spiedienu, nebija būtiskas.

Darba gaita bija sekojoša: uz analītiskajiem svāriem nosvērtus, apmēram 1,5 g sedimentus, pārnesa reaktorā, pievienoja 12 ml pārdestilētas HNO₃ (sub - boiling distilled) un nogaidīja apmēram 10 min, līdz beidzās straujā gāzu izdalīšanās. Pēc tam reaktoru noslēdza, ievietoja krāsnī un izturēja 10 min pie 180 °C. Pēc atdzesēšanas reaktoru velkmes skapī atvēra, parauga šķīdumam pievienoja Millipore Elix attīrītu ūdeni, filtrēja caur ar skābi mazgātu bezpelnu filtru (Whatman Schleicher & Schuell 589/2 modeļa filtri) un uzšķaidīja līdz atzīmei mērkolbā.

2.5.4. Metālu noteikšana analīzes šķīdumā ar atomabsorbcijas spektrometriju

Arsēns tika noteikts ar VARIAN firmas atomabsorbcijas spektrometru SpectrAA 880Z, izmantojot elektrotermisko atomizatoru GTA-100 un pielietojot Zemana fona korektoru. Analīzes šķīduma atomizācija tika veikta grafitā caurulītē ar platformu. Kā inertā gāze tika izmantots argons. Lai varētu izmantot augstāku pārpelnošanas temperatūru, kā parauga matricas modifikatori tika lietoti PdNO₃ un MgNO₃. Arsēnu mērīja pie viļņa garuma 193,7 nm. Papildus arsēna koncentrācijai tika noteiktas vairāku metālu koncentrācijas (Fe, Mn, Ni, Cu, Zn) ar VARIAN firmas atomabsorbcijas spektrometru SpectrAA 880, izmantojot liesmas

atomizāciju. Instrumenta parametri tika ieregulēti saskaņā ar rokasgrāmatu, par deggāzi izmantots acetilēns, bet par oksidētāju – gaiss. Metālus mērīja pie viļņu garumiem: Fe - 372,0 nm; Mn - 403,1 nm; Ni - 232,0 nm; Cu - 324,7 nm; Zn - 13,9 nm. Savukārt par kalibrācijas standartiem izmantoja, attiecīgi atšķaidītus, šo metālu FLUKA atomabsorbcijas standartu šķīdumus. Kvalitātes kontroles nolūkos tika analizēti arī paraugu dublikāti un references materiāli.

Kvalitātes nodrošināšanai, lai iegūtu derīgus rezultātus, ir nepieciešama standartmateriālu kontrole, kas nozīmē to, ka analizējamais materiāls tiek salīdzināts ar noteiktiem standartiem. Standarti, ar kuriem tika salīdzināti paņemtie sedimentu paraugi, bija sekojoši:

1. MESS – 3, Marine sediment (Boforta jūra);
2. Channel sediment BCR 320R, Reference material No 320R;
3. Estuarine sediment BCR-277R, Reference material No 277R.

2.5.5. LOI%

LOI – „Loss On Ignition” ir svara zudums karsējot, ko izsaka kā procentus no sākotnējā svara. Pēc šīs metodes var noteikt organikas un hidroģēnkarbonātu daudzumu, kas bijis paraugā pirms karsēšanas. Pēc zudušās organikas un hidroģēnkarbonātu daudzuma metode dod iespēju raksturot sedimentus (Jansons, 2012).

Darba secība LOI% noteikšanai bija šāda: vispirms uz analītiskajiem svāriem paraugi tika nosvērti un pēc tam likti mufelī karsēties 500 °C temperatūrā 3 stundas. Pēc karsēšanas paraugi tika atkal nosvērti, lai noteiktu organikas daudzumu. Organikas daudzums paraugos

tika aprēķināts pēc formulas: $LOI\% = \frac{C - D}{C - A} \cdot 100$, kur

A - porcelāna tīģeļa svārs (kur tika iebērti paraugi svēršanai);

C - porcelāna tīģeļa svārs + parauga svārs pirms karsēšanas;

D - porcelāna tīģeļa svārs + parauga svārs pēc karsēšanas (Brix, [S.a.]).

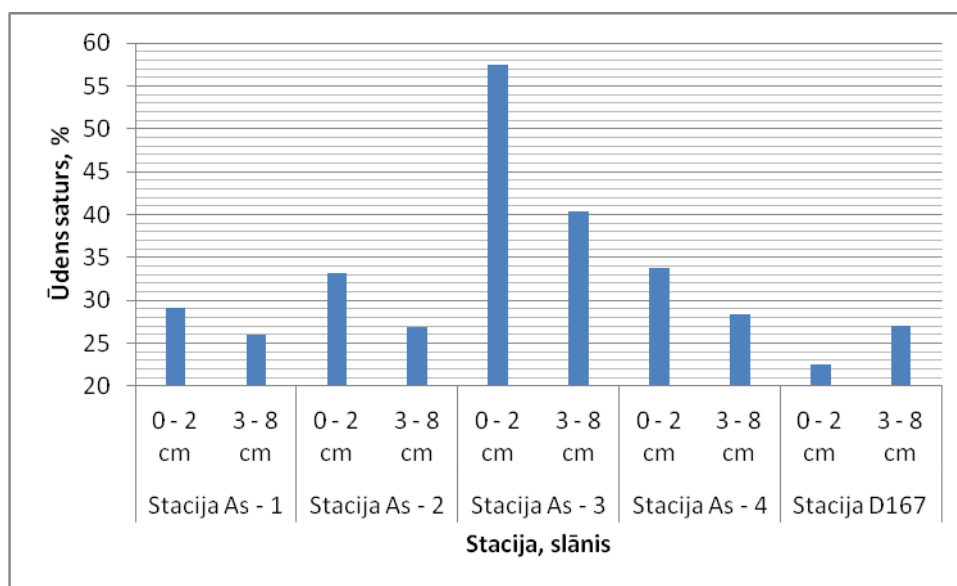
2.6. Rezultātu apstrāde

Iegūtie rezultāti tika apstrādāti izmantojot programmu Microsoft Excel 2007, attēlojot datus grafiku veidā un veidojot korelācijas starp lielumiem. Korelācijas tika vērtētas pēc Pīrsona korelācijas koeficienta (r) vērtībām, un, izmantojot korelācijas koeficientu kritisko vērtību tabulu (Liepa, 1974), kur ņemot vērā novērojumu skaitu (n), tika noteikts korelācijas būtiskuma līmenis (α).

3. PĒTĪJUMA REZULTĀTI

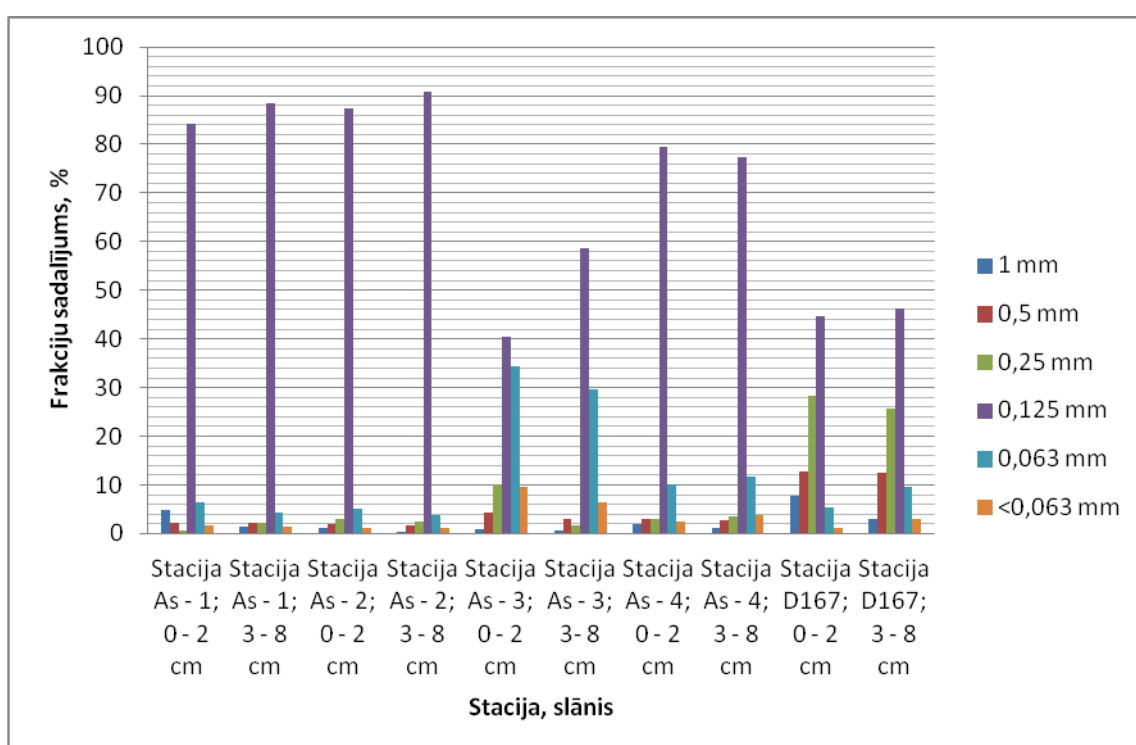
3.1. Sedimentu raksturojums

Nosakot sedimentu paraugu svaru pirms un pēc žāvēšanas, tika iegūts ūdens daudzums paraugos, kurš procentuālā veidā no sākotnējā sedimentu svara parādīts 3.1.1. attēlā. Visās stacijās, izņemot stacijas As – 3 un D167, ūdens saturs paraugos ir līdzīgs. Stacijas As – 3 sedimentos vērojams palielināts ūdens daudzums, savukārt stacijas D167 sedimentos – samazināts ūdens daudzums. Ūdens daudzumu sedimentos nosaka granulometriskais sastāvs, kur lielāka smalko frakciju - māla minerālu satura daļa saistās ar lielāku ūdens daudzumu, bet rupjā frakcija - ar ievērojami zemāku ūdens daudzumu. Stacijas As – 3 sedimentos ir konstatēts lielākais ūdens saturs, jo šīs stacijas sedimentos lielāko daļu veido smalkas frakcijas materiāls (3.1.2. attēls), kas salīdzinot ar pārējo staciju sedimentiem, ir ievērojamā vairākumā. Savukārt stacijas D167 sedimentos sastopams liels daudzums rupjākas frakcijas materiāla, kas nosaka zemu ūdens ietilpību.



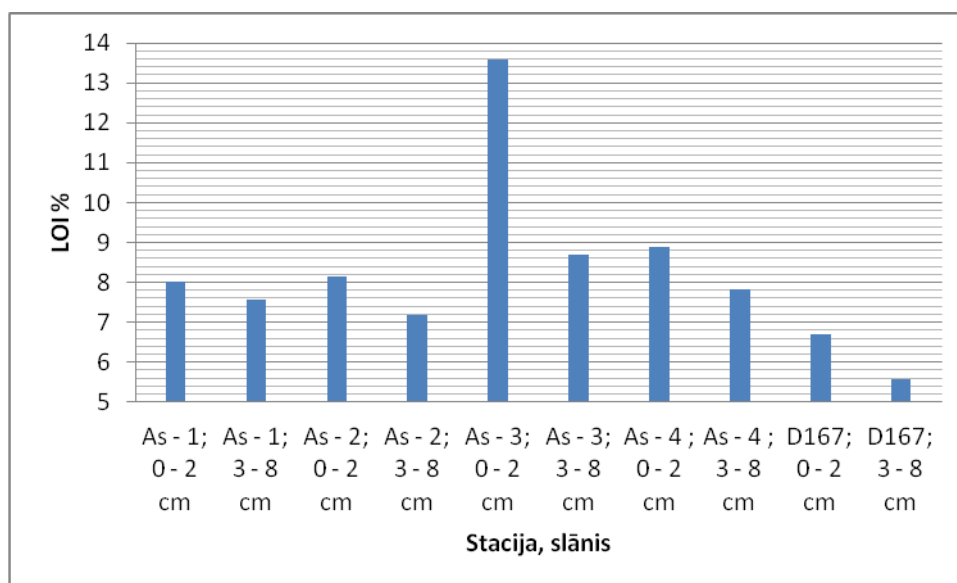
3.1.1. attēls. Ūdens procentuālais saturs sedimentu paraugos (izstrādājusi autore)

Sedimentus raksturo arī to granulometriskais sastāvs. Veicot paraugu izsijāšanu ar dažāda smalkuma sietiem tika aprēķināts sedimentu materiāla procentuālais sadalījums pa frakciju izmēriem, kas redzams 3.1.2. attēlā. Pēc visu paraugu izsijāšanas konstatēts, ka lielākā daļa sedimentu materiāla sastāv no 0,125 mm frakcijas. Ar sedimentu materiāla sadalījumu pa frakcijām lielā mērā ir saistīts arī iepriekšējais attēls (3.1.1. attēls) par ūdens procentuālo sastāvu sedimentos. Frakciju sadalījumu sedimentos nosaka vairāki faktori – dziļums, piegrunts straumju ātrums un virziens, akumulēšanās īpatnības, grunts reljefs. 3.1.2. attēlā ir redzams, ka vislielākās atšķirības frakciju izmēros ir stacijām As – 3 un D167, ko ir noteikusi stacijas As – 3 atrašanās lielākā dziļumā un stacijas D167 atrašanās mazākā dziļumā.



3.1.2. attēls. Sedimentu materiāla procentuālais sadalījums pa frakciju izmēriem (izstrādājusi autore)

Par sedimentu raksturu paraugu ņemšanas vietās var spriest arī pēc iegūtajiem LOI % rezultātiem. Sedimentu paraugos nosakot LOI%, tika iegūts organikas un hidroģēnkarbonātu daudzums, kas bijis paraugā pirms karsēšanas. Iegūtie rezultāti redzami 3.1.3. attēlā.



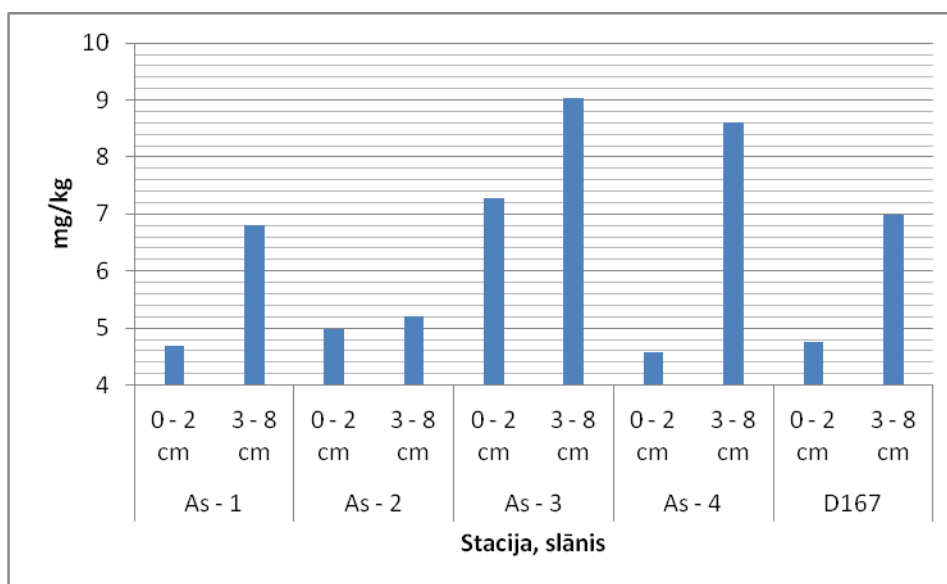
3.1.3. attēls. **Sedimentu paraugos noteiktais LOI%** (izstrādājusi autore)

Pēc iegūtajiem rezultātiem redzams, ka lielākoties sedimentu materiāls pa stacijām daudz neatšķiras. Stacijas, kas uzrāda manāmas atšķirības, salīdzinot ar citām stacijām, ir As – 3 stacijas 0 – 2 cm slānis un D167 references stacija, sevišķi 3 – 8 cm slānis. Pēc organikas un hidroģēnkarbonātu daudzuma As – 3 stacijas 0 – 2 cm slāņa sedimentos var noteikt, ka salīdzinot ar pārējo staciju slāņiem, šīs stacijas 0 – 2 cm slānī ir smalkāks sedimentu materiāls ar lielu māla daļiņu un dūņu saturu, ko varēja ievērot arī paraugu apstrādē un kas redzams 3.1.2. attēlā. Savukārt references stacijas D167 organikas un hidroģēnkarbonātu daudzums norāda uz rupjāku sedimentu materiālu. Šīs stacijas paraugi saturēja ļoti daudz mazu olīšu, kā arī sedimentu materiālu veidoja rupjas, liela izmēra smiltis, kas arī noteica zemo organikas un hidroģēnkarbonātu saturu.

As – 3 stacijā atšķiras sedimentu materiāls, jo šī stacija salīdzinot ar pārējām stacijām atrodas lielākā dziļumā, kur notiek pastiprinātāka daļiņu akumulācija. Savukārt D167 atrodas seklākā vietā nekā visas pārējās stacijas. Sedimentu materiālu šajā stacijā ir noteikusi viļņu darbība un straumes, kas noteicis to, ka sedimentu materiāls sastāv no rupjākām daļiņām, kur neuzglabājas daudz organikas.

3.2. Noteiktā arsēna koncentrācija

Pētījumā analizējamajos sedimentos bija nepieciešams noteikt uzsorbēto arsēnu, kas, iespējams, radies antropogēnā ceļā no ķīmiskajiem ieročiem. Arsēna sastopamību sedimentos var aplūkot 3.2.1. attēlā. Kā redzams šajā attēlā, arsēna koncentrācijas ķīmisko ieroču izgāšanas vietas sedimentos nav augstas, kā arī tās neuzrāda sevišķi izteiktas atšķirības ar references staciju.



3.2.1.attēls. Noteiktās As koncentrācijas paraugu ņemšanas stacijās pa slāņiem (izstrādājusī autore)

Arsēna koncentrācija sedimentos svārstās no 4,57 līdz 9,31 mg/kg, ar vidējo lielumu 6,64 mg/kg, un ir vērojams, ka visās stacijās dziļākajā 3 – 8 cm slānī ir augstāka arsēna koncentrācija, bet virsējos slāņos arsēna piesārņojums ir zemāks, kas ir saistīts ar akumulācijas procesiem, kā ietekmē dziļākajos slāņos ir saglabājies senāk nogulsņējis arsēns, bet pa virsu akumulējies tīrāks sedimentu materiāls.

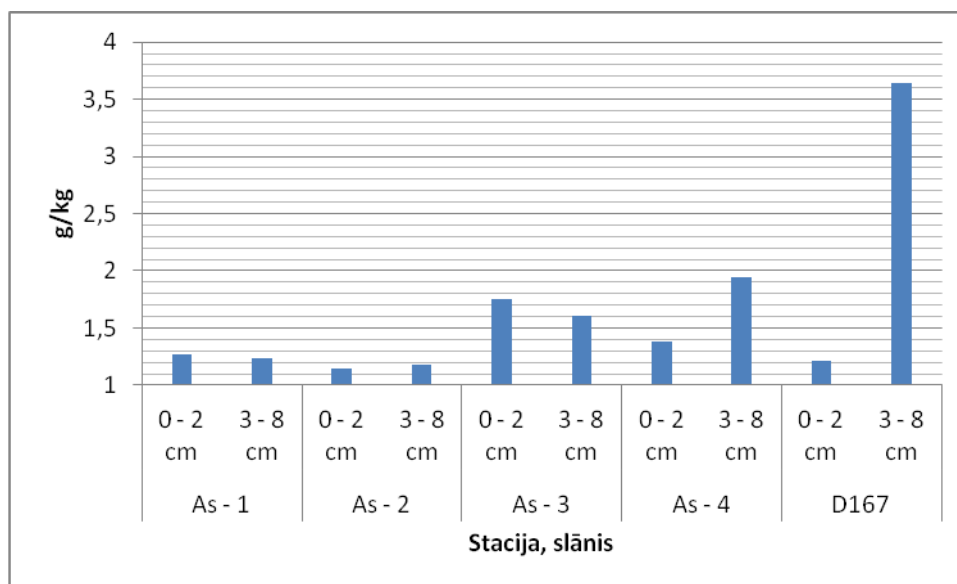
Divās no četrām munīcijas izgāztuves stacijām sedimentos tika novērots neliels augstāks arsēna saturs. Kā redzams 3.2.1. attēlā, visaugstākā arsēna koncentrācija ir stacijā As – 3. Kā minēts jau iepriekš šī stacija atrodas vislielākā dziļumā, tāpēc tur atšķiras sedimentu materiāls. Arsēna un citu metālu koncentrācijas sedimentos atšķiras atkarībā no frakcijas izmēra. Elementu saturs pieaug šādā secībā: smiltis → rupjš aleirīts → smalki aleirīta dubļi → aleiropelītu dubļi → pelītu dubļi (Emelyanov et al., 2010). Sedimentu < 2 mm frakcija ir galvenais sedimentu materiāls, uz kura nogulsņējas piesārņotāji, lielākoties tāpēc, ka šī frakcija satur lielu daudzumu mālu minerālus kopā ar saistīto organisko vielu pārklājumu un dzelzs – mangāna oksihidroksīda nogulsnēm. Šīs vielas piesaista izšķīdušos metālus no ūdens

kolonnas un transportē metālus sedimentos. Tāpat sedimenti, kuri satur lielāku daudzumu māla minerālus, saturēs augstākas metālu un organisko vielu koncentrācijas, jo māla minerāliem ir liela adsorbējošā virsma. Šajā gadījumā As – 3 stacijā ir smalks sedimentu materiāls ar lielu māla daļiņu un dūņu saturu, kurā adsorbējies augstākais arsēna saturs.

Dažos gadījumos palielinātu arsēna koncentrāciju sedimentos var izskaidrot ar dzelzs un mangāna oksihidroksīdu klātbūtni, kas bija atrodami references stacijas sedimentos. Dzelzs un mangāna oksihidroksīdi var saturēt līdz pat 653 mg/kg arsēna (Emelyanov et al., 2010).

3.3. Noteiktā dzelzs koncentrācija

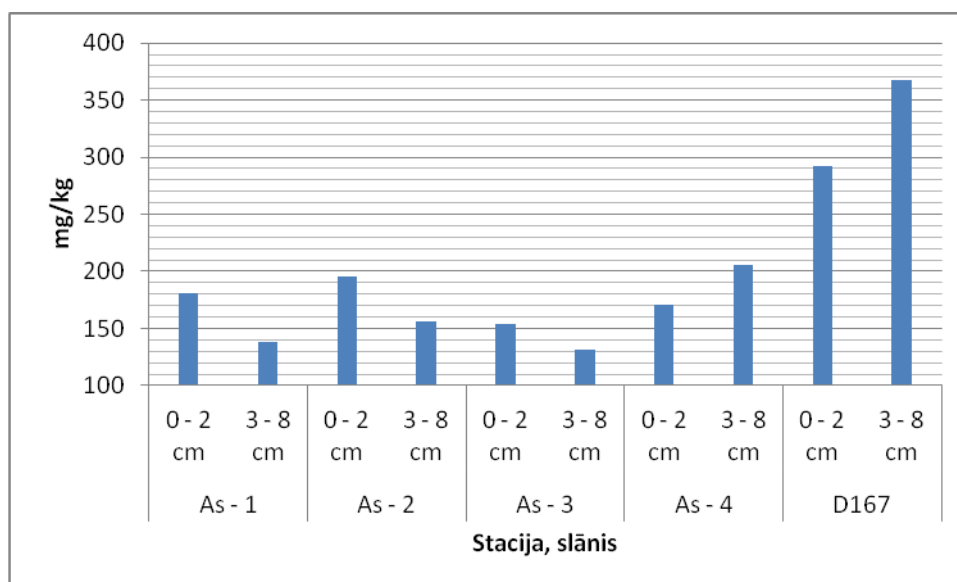
Paralēli arsēnam sedimentos tika noteikta arī dzelzs koncentrācija (3.3.1. attēls). Dzelzs spēlē svarīgu lomu Baltijas jūrā ģeoķīmiskajās reakcijās nogulumos, kā arī dzelzs var tikt izmantots kā litoloģiskas izcelsmes materiāla indikators. Dzelzs koncentrācija sedimentos variē no 1,14 līdz 3,64 g/kg, ar vidējo lielumu 1,62 g/kg. 3.3.1. attēlā redzams, ka dzelzs koncentrācija visās stacijās un slāņos ir samērā vienāda, izņemot stacijas D167 3 – 8 cm slāni. Dzelzs ir konservatīvais elements, kuram principā koncentrācija ir nemainīga atkarībā no slāņa. Sevišķi augstais dzelzs saturs sedimentos refereneses stacijas 3 – 8 cm sedimentu slānī ir saistīts ar to, ka šīs stacijas sedimentu paraugos atradās liels dzelzs - mangāna konkrēciju piejaukums, kurš bija redzams paraugu apstrādē.



3.3.1. attēls. Noteiktās Fe koncentrācijas paraugu ņemšanas stacijās pa slāņiem (izstrādājusi autore)

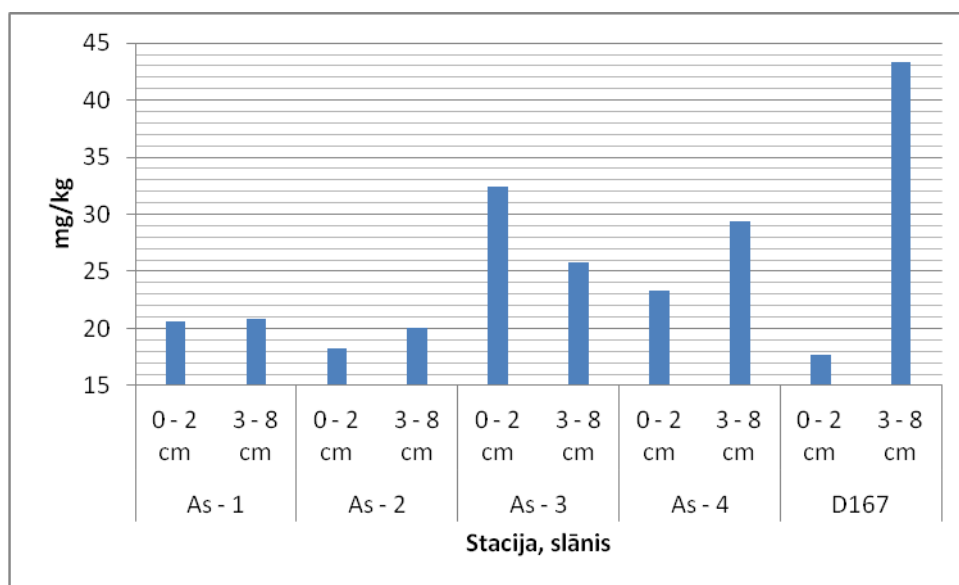
3.4. Noteiktās mangāna, niķeļa, vara un cinka koncentrācijas

Papildus arsēnam un dzelzim sedimentu paraugos tika noteiktas arī mangāna (3.4.1. attēls), niķeļa (3.4.2. attēls), vara (3.4.3. attēls) un cinka (3.4.4. attēls) koncentrācijas. Mangāna koncentrācija sedimentos variē no 131,33 līdz 367,2 mg/kg, ar vidējo lielumu 199,15 mg/kg. Visaugstākā mangāna koncentrācija sastopama references stacijas sedimentos, kur sedimentu materiālu veido rupjas frakcijas smilts un oļu materiāls. Šajā stacijā ir visaugstākā mangāna koncentrācija, jo, kā minēts iepriekš, šīs stacijas sedimentos atrodas liels daudzums dzelzs – mangāna koncentrācijas. Savukārt zemākā mangāna koncentrācija uzrādīta As – 3 stacijā, kur sedimentu materiāls sastāv no smalkas, mālainas frakcijas. Mangāns ir atrodams zemes garozā un nogulumu iezos, tāpēc lielākas mangāna vērtības tiek uzrādītas stacijās, kur ir lielāks rupjās frakcijas sastāvs, nevis ar organiku bagātos staciju sedimentos. Mangāns ir elements, kas pārsvarā sedimentos ir dabiskas izcelsmes.



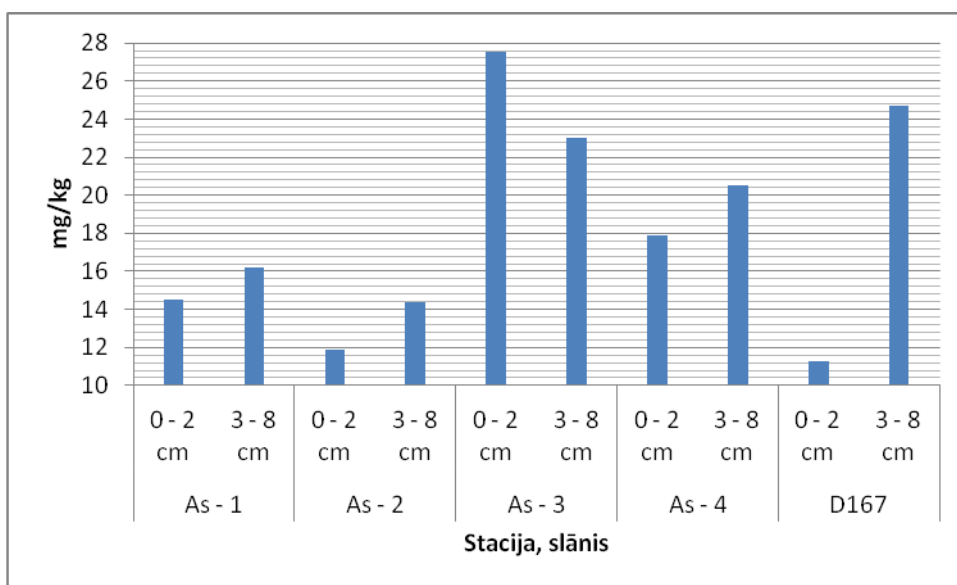
3.4.1. attēls. Noteiktās Mn koncentrācijas paraugu ņemšanas stacijās pa slāņiem (izstrādājusi autore)

Niķeļa koncentrācija sedimentos variē no 17,7 līdz 43,3 mg/kg, ar vidējos lielumu 25,15 mg/kg. Niķeļa augstākā koncentrācija (3.4.2. attēls), tāpat kā dzelzs un mangāna gadījumā, sastopama references stacijas D167 3 – 8 cm slānī. Koncentrāciju izmaiņas staciju slāņu ietvaros nav lielas, izņemot stacijas D167 3 – 8 cm slāni. Šajā stacijā ir visaugstākais niķeļa saturs, kas var būt izskaidrojams ar šīs stacijas sedimentos atrastajiem dzelzs un mangāna oksihidroksīdiem, kas var saturēt līdz pat 301 mg/kg niķeļa (Emelyanov et al., 2010). Paaugstināta niķeļa koncentrācija redzama arī stacijās As – 3 un As – 4. Niķelis ir elements, kas atrodas bioloģiskajos organismos un minerālu daļiņās, un tas pārsvarā sedimentos atrodas dabiskas izcelsmes rezultātā.

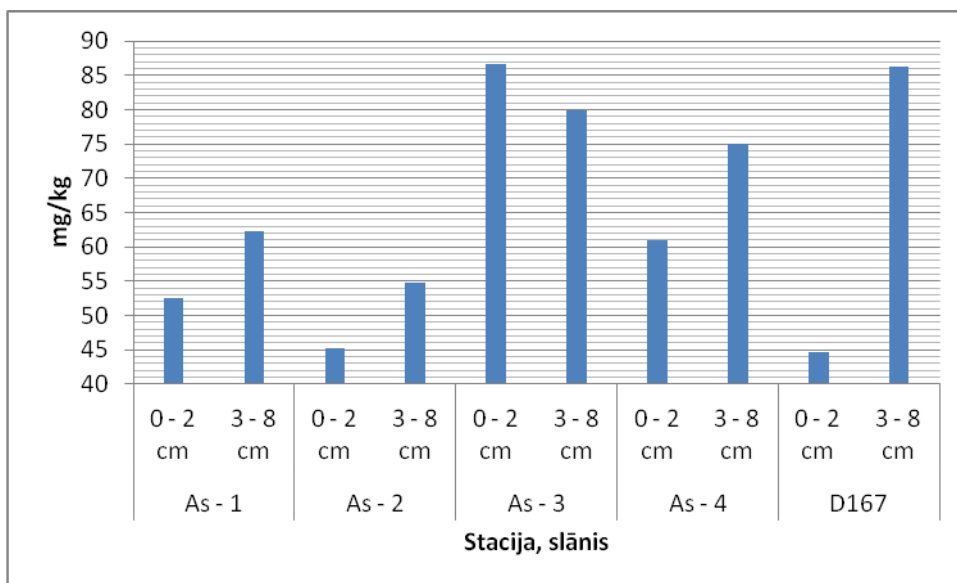


3.4.2. attēls. Noteiktās Ni koncentrācijas paraugu ņemšanas stacijās pa slāņiem (izstrādājusi autore)

Vara koncentrācija sedimentos variē no 11,3 līdz 27,55 mg/kg, ar vidējo koncentrāciju 18,4 mg/kg. Augstākā vara koncentrācija uzrādīta stacijā As – 3, kā arī paaugstinātas vērtības ir stacijā As – 4 un references stacijas 3 – 8 cm slānī (3.4.3. attēls). Savukārt cinka koncentrācija sedimentos atrodas diapazonā no 44,6 līdz 86,6 mg/kg, ar vidējo koncentrāciju 64,93 mg/kg. Arī augstākās cinka vērtības vērojamas As – 3, As – 4 un references stacijā (3.4.4. attēls). Paaugstinātās metālu koncentrācijas stacijās As – 3 un As – 4 ir saistītas ar iepriekš minēto sakarību par sedimentu frakcijas izmēriem, kas nosaka lielāku metālu piesaisti mālu saturošos sedimentos.



3.4.3. attēls. Noteiktās Cu koncentrācijas paraugu ņemšanas stacijās pa slāņiem (izstrādājusi autore)



3.4.4. attēls. Noteiktās Zn koncentrācijas paraugu ņemšanas stacijās pa slāņiem (izstrādājusi autore)

4. DISKUSIJA PAR PĒTĪJUMA REZULTĀTIEM

4.1. Pētījumu rezultātu salīdzinājums

Lai efektīvāk varētu spriest par arsēna piesārņojuma sastopamību pētītajā ķīmisko ieroču izgāšanas vietā, iegūtie dati ir salīdzināti ar līdzīgā pētījumā iegūtajiem rezultātiem, kur pētījumi tikuši veikti Gotlandes izgāztuvē Lietuvas ekonomiskās zonas ūdeņos. 4.1.1. tabulā salīdzinātas arsēna koncentrācijas, kas noteiktas virsējā sedimentu slānī.

4.1.1. tabula.

Arsēna koncentrāciju salīdzinājums divos pētījumos (izstrādājusi autore)

Gads	Vieta	Stacija	Koncentrācija mg/kg	Avots	Metode
2012	~ 30 km uz ZR no Liepājas	As - 1	4,7	Hartmane, 2012	Daļējā graušana
2012	~ 30 km uz ZR no Liepājas	As - 2	5	Hartmane, 2012	Daļējā graušana
2012	~ 30 km uz ZR no Liepājas	As - 3	7,3	Hartmane, 2012	Daļējā graušana
2012	~ 30 km uz ZR no Liepājas	As - 4	4,6	Hartmane, 2012	Daļējā graušana
2006	Gotlandes izgāztuve Lietuvas ekonomiskās zonas ūdeņos	ChG1	19	Garnaga at al., 2006	Pilnā graušana
2006	Gotlandes izgāztuve Lietuvas ekonomiskās zonas ūdeņos	ChG2	9,4	Garnaga at al., 2006	Pilnā graušana
2006	Gotlandes izgāztuve Lietuvas ekonomiskās zonas ūdeņos	ChG3	10,8	Garnaga at al., 2006	Pilnā graušana
2006	Gotlandes izgāztuve Lietuvas ekonomiskās zonas ūdeņos	ChG4	7,3	Garnaga at al., 2006	Pilnā graušana
2006	Gotlandes izgāztuve Lietuvas ekonomiskās zonas ūdeņos	ChG5	2,1	Garnaga at al., 2006	Pilnā graušana

Piezīme: staciju atrašanās vietas redzamas iepriekš 1.4.2. un 2.2.1. attēlā.

Salīdzinot divos pētījumos iegūtos datus par arsēna koncentrācijām ķīmisko ieroču izgāztuves vietās, redzams, ka Lietuvas pētījumos, kopumā skatoties, virsējos sedimentos noteiktas daudz augstākas arsēna vērtības. Tas visticamāk ir skaidrojams ar to, ka Lietuvas pētījumi veikti Gotlandes izgāztuvē, kur ticis izgāzts ievērojams ķīmiskās munīcijas daudzums, kas ir veicinājis augstāka arsēna satura atrašanos sedimentos. Savukārt par bakalaura darba pētīto izgāztuvi nav ziņas, cik daudz kara munīcijas tā satur un, visticamāk, ka tur ir izgāzts neliels daudzums munīcijas, kas nevar līdzināties Gotlandes izgāztuves ķīmisko ieroču apjomiem.

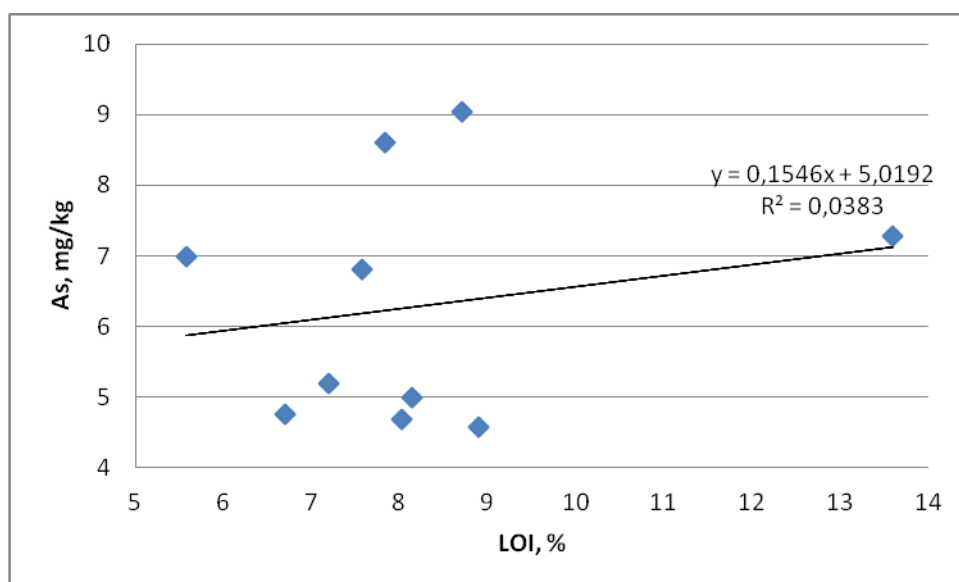
Tomēr jāpiemin, ka abos pētījumos arsēns tika noteikts, pielietojot dažādas šķīdināšanas metodes. Bakalaura darbā tika izmantota daļējā graušana, izmantojot slāpekļskābi, ar kuru var noteikt tikai uzsorbēto arsēnu, bet Garnaga et al., 2006 pētījumā izmantota pilnā graušana ar slāpekļskābi un fluorūdeņražskābi, kā rezultātā tiek noteikts ne tikai uzsorbētais arsēns, bet arī pašā minerālu matricā esošais arsēns. Abās metodēs iegūtie rezultāti var tikt salīdzināti, bet, to darot, ir jāņem vērā, ka pilnās graušanas gadījumā, tiek noteiktas augstākas arsēna koncentrācijas. Bakalaura darba gadījumā tika noteikts tieši tas arsēns, kas uzsorbējies uz sedimentu daļiņām ārējas ietekmes rezultātā, tai skaitā tāds, kas varētu būt no ķīmiskajiem ieročiem. Jāpiemin, ka arī ar daļējo graušanu nedaudz tiek nograuta sīkākā sedimentu frakcija. Ar daļējo graušanu noteiktais arsēns parāda to, ka arsēns ir bijis ūdenī un pēc tam adsorbējies uz sedimentu virsmas. Pētījuma gaitā radies secinājums, ka, ja būtu papildus noteikts sedimentu minerālu sastāvs, varētu uzzināt, to cik daudz no noteiktās arsēna koncentrācijas ir tas, kas atrodas minerālu sastāvā un cik daudz tas, kas ir sorbētais. Šie dati ļautu drošāk spriest par arsēna piesārņojumu.

4.1.1. tabulā tiek attēlotas arsēna koncentrācijas virsējos sedimentu slāņos, bet netiek parādītas pētījumā noteiktās dziļāk esošās augstākās arsēna koncentrācijas, jo Garnaga et al., 2006 pētījumā tiek uzrādītas vienīgi virsējā sedimentu slāņa arsēna koncentrācijas. Dziļāk esošo slāņu arsēna koncentrāciju salīdzinājums ļautu labāk spriest par arsēna piesārņojuma vēsturisko dinamiku, jo mans pētījums parādīja, ka augstākas arsēna koncentrācijas ir sastopamas dziļākos sedimentu slāņos. Līdzīgi varētu būt arī Garnaga et al., 2006 izpētes teritorijā. Līdz ar to dziļākajos sedimentu slāņos esošais palielinātais arsēna daudzums ļauj pieņemt, ka, neskatoties uz salīdzinoši nelielajām koncentrācijām, ķīmiskais piesārņojums šajā vietā ir bijis. Dziļākajā 3 – 8 cm sedimentu slānī ir noteiktas stipri augstākas arsēna koncentrācijas, taču nav zināms, kas atrodas vēl dziļākos sedimentu slāņos. Iespējams, ka dziļāk atrodas ievērojama arsēna koncentrācija. Par piemēru var minēt Gotlandes izgāztuvē veiktu pētījumu pēc Stepanets et al., 2000, kur sedimentu 10 – 11 cm slānī tika noteikta ļoti

augsta arsēna koncentrācija, bet sedimentu virsējos slāņos piesārņojums netika konstatēts. Ņemot vērā to, ka viens centimetrs sedimentu slāņa uzkrājas 3 – 5 gados, var izrēķināt, cik gadus atpakaļ ir veidojies konkrēts sedimentu slānis. Šajā gadījumā Gotlandes izgāztuvē veiktajā pētījumā sedimentu slānis ar augsto arsēna koncentrāciju izveidojies pirms aptuveni 50 gadiem, kas ir loģiski sasaistāms ar ķīmisko ieroču izgāšanas laiku un papildus iespējamo metālu apvalku korozijas laiku, atbrīvojot vidē arsēnu saturošas ķīmiskās vielas, un tām sorbējoties uz sedimentu virsmas.

4.2. Arsēna korelācija ar LOI%

4.2.1. attēlā redzama arsēna un LOI vērtību korelācija. Korelācija parāda (korelācijas koeficients $r = 0,196$), ka starp lielumiem pastāv ļoti vāja sakarība, kas nozīmē to, ka arsēns praktiski nekorelē ar organiku. Līdz ar to var secināt, ka sedimentos sastopamais arsēns nav gājis caur jūras barības ķēdi, kas, savukārt, ļauj domāt, ka sedimentos sastopamais arsēns ir radies mehāniskā sorbcijā no ķīmiskajiem ieročiem. Ja būtu izteikta korelācija starp šiem lielumiem, tad varētu apgalvot, ka arsēns sedimentos ir nonācis kopā ar jūras organisko materiālu, kurš, savukārt, to ir saņēmis arsēna jona veidā ar saldūdens notecēm. Ja arsēns sedimentos būtu ienests ar bioloģisko materiālu, tad izpildītos sakarība, ka pie augstākām LOI vērtībām, ir augstākas arī arsēna vērtības, taču kā redzams grafikā šī sakarība neizpildās, tāpēc var izslēgt, ka arsēns nonācis jūrā ar barības elementiem, un šajā gadījumā parādās tas, ka arsēna koncentrācija varētu būt nākusi no ķīmiskajiem ieročiem.

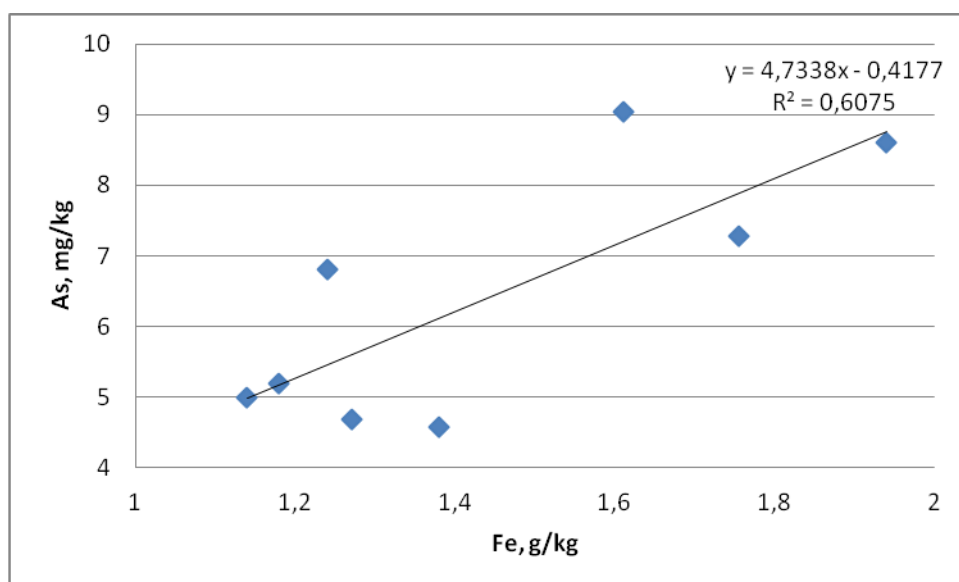


4.2.1. attēls. Arsēna korelācija ar LOI % (izstrādājusi autore)

4.3. Arsēna korelācija ar dzelzi, niķeli, varu un cinku

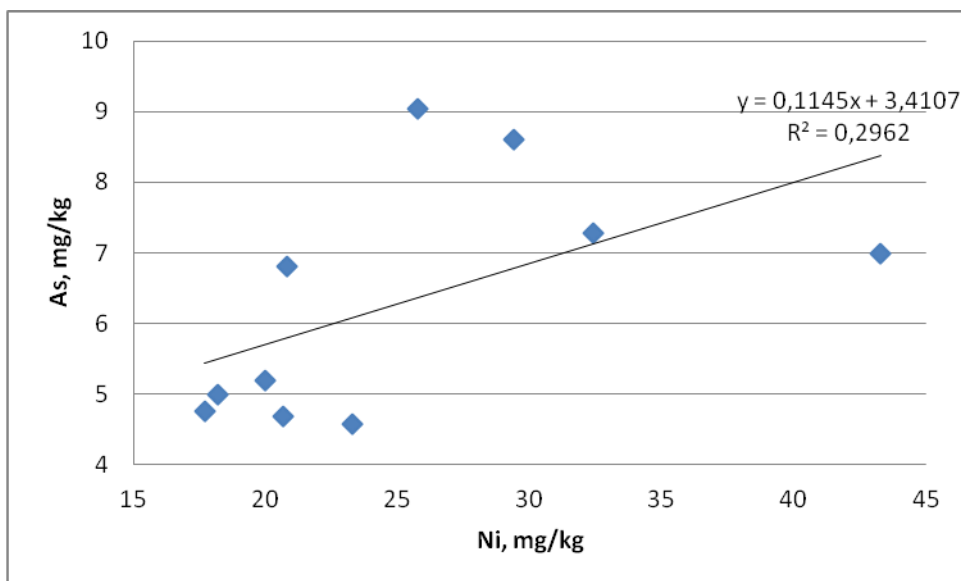
Korelācijās netika izmantots mangāns, jo tas ir mainīgs lielums ar tendenci uzkrāties virsējos sedimentos, kad ir labi skābekļa apstākļi, un zemākos sedimentu slāņos, kad ir slikti skābekļa apstākļi. Tāpat jāpiemin, ka pilnvērtīgākai un ticamākai visu korelāciju raksturošanai būtu nepieciešams vairāk datu, bet bakalaura darbā tika pētīts noteikts skaits sedimentu paraugu, kas nedod lielu datu daudzumu.

4.3.1. attēlā redzama arsēna un dzelzs korelācija. Šajā korelācijā nav ietverta references stacija, jo tās sedimenti satur dzelzs – mangāna konkrēcijas, kas rada lielu izkliedi no pārējām vērtībām un kuru tamdēļ iekļaut korelācijā būtu nekorekti. Veiktajā pētījumā noteikts, ka starp arsēnu un dzelzi pastāv cieša korelācija ($r = 0,779$). Šai sakarībai ir augsts būtiskuma līmenis – 99% ($\alpha = 0,01$). Redzama korelācija, ka pie augstākām dzelzs vērtībām ir augstākas arsēna vērtības. Šī korelācija norāda uz to, ka arsēns pētījuma vietās sedimentēties dabīgi ar litoloģisko materiālu.



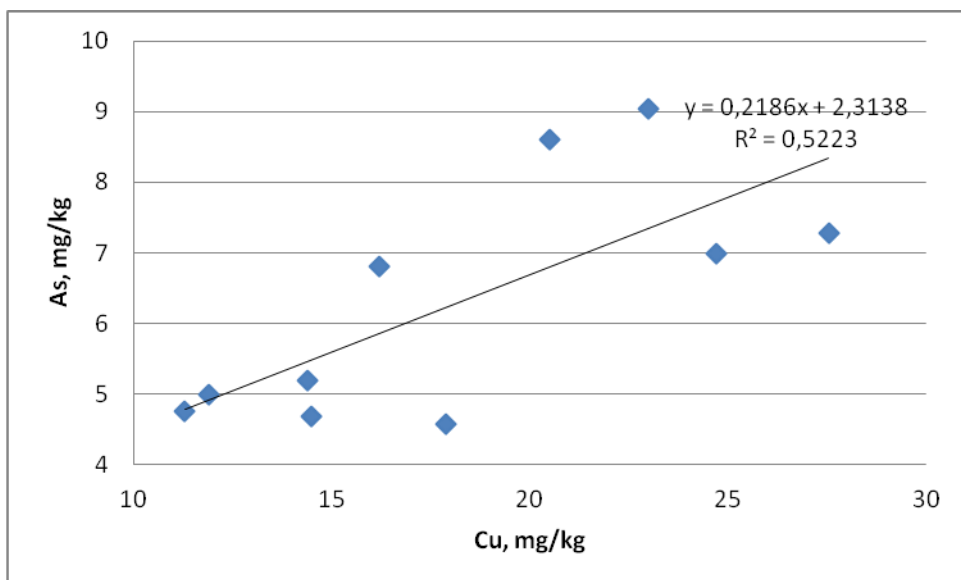
4.3.1. attēls. Arsēna korelācija ar dzelzi (izstrādājusi autore)

4.3.2. attēlā redzama korelācija starp arsēnu un niķeli. Šī korelācija (korelācijas koeficients $r = 0,544$) uzrāda vidēji ciešu arsēna un niķeļa saistību.



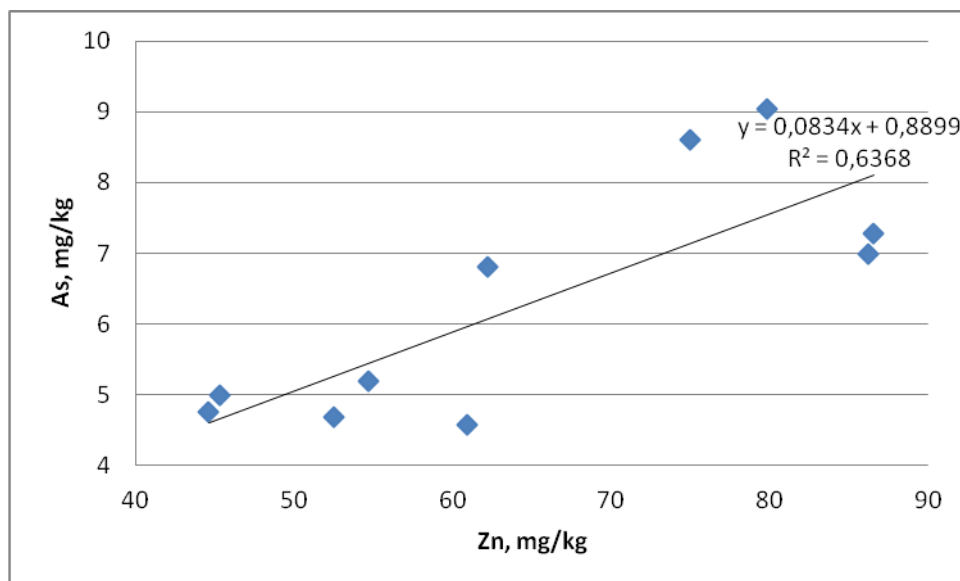
4.3.2. attēls. **Arsēna korelācija ar niķeli** (izstrādājusi autore)

Savukārt 4.3.3. attēlā redzama korelācija starp arsēnu un varu. Šeit redzams, ka arsēns nozīmīgi korelē ar varu (korelācijas koeficients $r = 0,723$). Korelācija ir statistiski būtiska pie ticamības līmeņa 99%.



4.3.3. attēls. **Arsēna korelācija ar varu** (izstrādājusi autore)

4.3.4. attēlā parādīta arsēna un cinka saistība. Tāpat kā vara gadījumā korelācija parāda abu elementu ciešu saistību (korelācijas koeficients $r = 0,798$). Arī šī korelācija ir statistiski būtiska pie ticamības līmeņa 99%.



4.3.4. attēls. Arsēna korelācija ar cinku (izstrādājusi autore)

4.4. Kopējais korelāciju un arsēna ietekmes novērtējums

Izvērtējot iegūtās korelācijas, var secināt, ka viens no sedimentos konstatētā arsēna avotiem ir litogēnais materiāls. Tajā pašā laikā, samērā lielās koncentrāciju atšķirības starp sedimentu virsējo un dziļāko slāni tomēr norāda uz to, ka ķīmiskais piesārņojums no arsēnu saturošiem ķīmiskiem savienojumiem, lai arī neliels, tomēr pagātnē ir bijis.

Spriežot par arsēna ietekmi uz vidi, pēc iegūtajiem rezultātiem ir redzams, ka arsēna koncentrācija sedimentos ir zema, un nav pamata uztraukumam par arsēna piesārņojumu Liepājas piekrastes ūdeņos. Arsēna koncentrācijas nelielais palielinājums nav uzskatāms par bīstamu jūras ekosistēmai, jo pat pie augstākām arsēna koncentrācijām, kādas konstatētas Lietuvas ekonomiskās zonas ūdeņos Gotlandes izgāztuves apkārtnē, nav noteiktas jebkādas ekosistēmas izmaiņas. Kaut gan piegrunts straumju virziena un ātruma, grunts reljefa un citu faktoru dēļ arsēna koncentrācijas izplatībai vajadzētu būt ierobežotai, tomēr kādā mērā arsēns ir izplatījies ārpus izgāztuves vietas. Tomēr, lai šajā gadījumā apgalvotu, ka arsēns ir izplatījies, būtu jāveic detalizētāki pētījumi ar vairākām references stacijām, lai novērtētu arsēna izplatību ārpus ķīmisko ieroču glabāšanas vietas. Šobrīd var tikai minēt par to, vai arsēns līdz references stacijai ir izplatījies, vai arī ar references stacijas palielināto arsēna koncentrāciju ir saistīts cits ķīmisko ieroču glabāšanas gadījums, jo, kā zināms pēc vēstures faktiem ķīmiskās munīcijas gremdēšana notikusi pa ceļam uz norādītajām vietām, un jāmin, ka references stacijas atrašanās vieta atrodas gar iespējamo kuģu maršrutu. Šeit jāmin arī fakts, ka ķīmiskās munīcijas izplatīšanās var tikt veicināta arī nejauši ar zvejas kuģiem tralēšanas laikā, kā rezultātā ķīmiskā munīcija var tikt pārvietota ar trali pa jūras gultni.

Pie ietekmes uz jūras ekosistēmu jāmin, ka arsēns nav sastopams pašā ūdens stabā, bet gan akumulējies sedimentos, kur tam laika gaitā pārklājas cits sedimentu materiāls, samazinot arsēna ietekmes veidošanos. Šeit svarīgi pieminēt, ka tad, kad arsēns ir adsorbējies sedimentos, tas vairs ietekmi nerada, iespējams, nelielu ietekmi uz bentosu, kaut gan tas arī uzņem vielas, kas atrodas izšķīdušas ūdenī. Ietekme tiek radīta tajā brīdī, kad arsēnu saturošas vielas no ķīmiskajiem ieročiem izplūst ūdenī un notiek hidrolīze. Kamēr vielas izplūst un notiek vielu pārvērtību procesi, ietekme uz dzīvajiem organismiem pastāv. Jādomā, ja pat Gotlandes izgāztuvē lietuviešu veiktajos pētījumos konstatēts, ka jūras organismu stāvoklis ir tādā stāvoklī, kā jebkurā vietā Baltijas jūrā, tad arī no Liepājas netālu esošajā izgāztuvē, jūras organismu stāvoklis ir labā stāvoklī, un arsēns tiem nav kaitējis. Visticamāk, ka zemās arsēna koncentrācijas bakalaura darba pētītajā izgāztuvē ir pārāk zemas, lai būtu ietekmējušas jūras organismus. Taču, lai precīzāk raksturotu ietekmi uz dzīvajiem organismiem, būtu jāveic papildus pētījumi, novērtējot tieši dzīvo organismu stāvokli ķīmisko ieroču izgāztuves vietā.

SECINĀJUMI

1. Salīdzinot ar citiem Baltijas jūrā veiktiem arsēna pētījumiem, noteiktās arsēna koncentrācijas ir diezgan zemas.
2. Piesārņojuma akumulēšanos sedimentos lielā mērā nosaka sedimentu materiāls – paraugu ņemšanas stacijās, kurās sedimentos sastopams vairāk maza izmēra daļiņu, arsēna saturs ir augstāks nekā stacijās, kur sedimentu materiālu veido rupjāka izmēra frakcija – smilts un oļi.
3. Korelācija starp arsēnu un LOI noraida arsēna rašanos sedimentos caur jūras organisko materiālu un saldūdens notecēm.
4. Arsēna korelācijas ar metāliem ļauj apgalvot, ka pētījuma vietā noteiktais arsēns ir gan minerālu matricas sastāvdaļa, gan tas ir radies ārējas iedarbības rezultātā, ko parāda samērā lielās koncentrāciju atšķirības sedimentu slāņos un kas ir sasaistāms ar ķīmisko ieroču izgāšanu pētītajā vietā.
5. Pēc iegūtajiem arsēna koncentrāciju rezultātiem sedimentu slāņos var apgalvot, ka maksimālais piesārņojuma līmenis jau ir garām – tas ir palicis dziļākajos sedimentu slāņos, bet sedimentu virskārtā pārklājies tīrāks sedimentu materiāls, un līdz ar to draudi ekosistēmai ir nenozīmīgi.
6. Tomēr vēl joprojām nav īstas skaidrības par ķīmisko ieroču un arsēna ietekmi uz jūras ekosistēmu, kā arī esošie pētījumi sniedz daudz pretrunu un atšķirīgus rezultātus.
7. Lai arī tiek uzskatīts, ka arsēna piesārņojums sedimentos ir lokāla problēma, kaut kādā veidā arsēns ir izplatījies ar straumēm ārpus izgāztuves.
8. Vajadzētu veikt plašākus pētījumus, kas ļautu novērtēt arsēna izplatību ārpus izgāztuves vietas.
9. Tāpat būtu nepieciešami atsevišķi pētījumi, kas ļautu precīzāk novērtēt dzīvo organismu stāvokli pētītajā ķīmisko ieroču izgāztuves vietā.

PATEICĪBAS

Pirmkārt, es vēlos pateikties savam bakalaura darba vadītājam docentam Jurim Aigaram, kurš sniedza noderīgus padomus un daudz informācijas bakalaura darba izstrādes laikā. Otrkārt, liela pateicība jāizsaka Latvijas Hidroekoloģijas institūta laboratorijas vadītājam Mintautam Jansonam, kurš palīdzēja paraugu sagatavošanā un apstrādē, kā arī noderīgas informācijas sniegšanā.

Paldies arī Latvijas Valsts arhīva laipnajām darbiniecēm, palīdzot atrast nepieciešamo dokumentu par ķīmisko ieroču izgāztuvi.

IZMANTOTĀS LITERATŪRAS UN AVOTU SARAKSTS

Publicētie materiāli

Andrulewicz, E. 2007. Chemical weapon dumped in the Baltic Sea. *Assessment of the Fate and Effects of Toxic Agents on Water Resources*. 4(16), 299 - 319.

Atsauce tekstā (Andrulewicz, 2007)

Borak, J., Hosgood, H.D. 2007. Seafood arsenic: implications for human risk assessment. *Regulatory Toxicology Pharmacology*. 47 (2007) 204 – 212.

Atsauce tekstā (Borak and Hosgood, 2007)

Cērmāne, I. 2006 *Dienas tēma – Kas guļ jūras dibenā?* Kurzemes Vārds, 26.maijs

Atsauce tekstā (Cērmāne, 2006)

Emelyanov, E. M., Kravtsov, V. A. 2004. Arsenic in the bottom sediments of the Baltic Sea. Is it dangerous? *International borders geoenvironmental concerns*. Krynica Morska, Poland, 12 – 13.

Atsauce tekstā (Emelyanov and Kravtsov, 2004)

Emelyanov, E. M., Kravtsov, V. A., Savin, Y. I., Paka, V. T., Khalikov, I. S. 2010. Influence of chemical weapons and warfare agents on the metal contents in sediments in the Bornholm Basin, the Baltic Sea. *Baltica*, 23 (2), 77 - 90.

Atsauce tekstā (Emelyanov et al., 2010)

Garnaga, G., Stankevičius, A. 2005. Arsenic and Other Environmental Parameters at the Chemical Munitions Dumpsite in the Lithuanian Economic Zone of the Baltic Sea. *Environmental research, engineering and management*. 3(33), 24 – 31.

Atsauce tekstā (Garnaga and Stankevičius, 2005)

Garnaga, G., Wyse, E., Azemard, S., Stankevičius, A., de Mora, S. 2006. Arsenic in sediments from the southeastern Baltic Sea. *Environmental Pollution*. 144(3), 855 - 861.

Atsauce tekstā (Garnaga et al., 2006)

Glasby, G.P. 1997. Disposal of chemical weapons in the Baltic Sea. *The Science of the Total Environment*. 206, 267 - 273.

Atsauce tekstā (Glasby, 1997)

HELCOM CHEMU 1994. *Report on chemical munitions dumped in the Baltic Sea. Report to the 15th meeting of Helsinki Commission*. Danish Environmental Protection Agency.

Atsauce tekstā (HELCOM CHEMU, 1994)

HELCOM MUNI 2012. Chemical munitions dumped in the Baltic Sea. *Draft Report on Dumped Chemical Munitions in the Baltic Sea*. Kaliningrad, Russia.

Atsauce tekstā (HELCOM MUNI, 2012)

Hughes, M.F., Beck, B.D., Chen, Y., Lewis, A.S., Thomas, D.J. 2011. Arsenic Exposure and Toxicology: A Historical Perspective. *Toxicological Sciences*. 123(2), 305 – 332.

Atsauce tekstā (Hughes et al., 2011)

Kaļķis, V., Roja, Ž. 2001. *Daba vides riska faktori un strādājošo veselības aizsardzība*. Rīga, Izdevniecība „Elpa”.
Atsauce tekstā (Kaļķis un Roja, 2001)

Latvijas standarts 2000. *Ūdens kvalitāte. Paraugu ņemšana. 1. daļa: Norādījumi paraugu ņemšanas programmu izveidei*. Rīga, VSIA Latvijas standarts.
Atsauce tekstā (Latvijas standarts 1. daļa, 2000)

Latvijas standarts 2000. *Ūdens kvalitāte. Paraugu ņemšana. 2. daļa: Norādījumi paraugu ņemšanas paņēmieniem*. Rīga, VSIA Latvijas standarts.
Atsauce tekstā (Latvijas standarts 2. daļa, 2000)

Liepa, I. 1974. *Biometrija*. Rīga, izdevniecība „Zvaigzne.”
Atsauce tekstā (Liepa, 1974)

Maher, W., Goessler, W., Kirby, J., Raber, G. 1999. Arsenic concentrations and speciation in the tissues and blood of sea mullet (*Mugil cephalus*) from Lake Macquarie NSW, Australia. *Marine Chemistry*. 68 (1999) 169 – 182.
Atsauce tekstā (Maher et al., 1999)

Marine Research Department of the Environmental Protection Agency 2011. Chemical weapons dumped in the Lithuanian marine waters. *Report of the Marine Research Department of the Environmental Protection Agency about chemical weapons dumped in the Baltic sea at the Lithuanian marine waters*. Klaipėda, Lithuania.
Atsauce tekstā (Marine Research Department..., 2011)

Missiaen, T., 2006. Modelling of Ecological Risks Related to Sea-Dumped Chemical Weapons (MERCW). *Synthesis report of the available data*.
Atsauce tekstā (Missiaen, 2006)

Missiaen, T., Söderström, M., Popescu, I., Vanninen, P. 2010. Evaluation of a chemical munition dumpsite in the Baltic Sea based on geophysical and chemical investigations. *Science of the Total Environment*. 408 (2010) 3536 – 3553.
Atsauce tekstā (Missiaen et al., 2010)

Niiranen, S., Stipa, T., Hirvonen, A., Pääkkönen, J. – P., Norkko, A [S.a.] *Modelled bioaccumulation of chemical warfare agents within the Baltic Sea food web*. Finnish Institute of Marine Research. Helsinki, Finland.
Atsauce tekstā (Niiranen et al., [S.a.]

Nord Stream 2009. „Nord Stream” Espo atskaite: Pamatjautājumu izklāsts. Munīcija: parastā un ķīmiskā. „Nord Stream” ietekmes uz vidi novērtējuma konsultatīva dokumentācija Espo konvencijas ietvaros. Nord Stream.
Atsauce tekstā (Nord Stream, 2009a)

Nord Stream 2009. „Nord Stream” Espo atskaite: 8. nodaļa - Apkārtējās vides un sociālekonomiskie pamatdati. „Nord Stream” ietekmes uz vidi novērtējuma konsultatīva dokumentācija Espo konvencijas ietvaros. Nord Stream.
Atsauce tekstā (Nord Stream, 2009b)

Rossmann, T.G. 2003. Review: mechanisms of arsenic carcinogenesis: an integrated approach, *Mutation Research*. 533 (2003) 37 – 65.
Atsauce tekstā (Rossmann, 2003)

Sanderson, H., Fauser, P., Thomsen, M., Sorensen, P.B. 2007. PBT screening profile of chemical warfare agents (CWAs). *Journal of Hazardous Materials*. 148 (2007) 210 – 215.
Atsauce tekstā (Sanderson et al., 2007)

Sanderson, H., Fauser, P., Thomsen, M., Sorensen, P.B. 2008. Human health risk screening due to consumption of fish contaminated with chemical warfare agents in the Baltic Sea. *Journal of Hazardous Materials*. 162 (2009), 416 – 422.
Atsauce tekstā (Sanderson, Fauser et al., 2008)

Sanderson, H., Fauser, P., Thomsen, M., Sorensen, P.B. 2008. Screening level fish community risk assessment of chemical warfare agents in the Baltic Sea. *Journal of Hazardous Materials*. 154 (2008), 846 – 857.
Atsauce tekstā (Sanderson et al., 2008)

Sanderson, H., Thomsen, M., Vanninen, P., Soderstrom, M., Niiranen, S., Missiaen, T., Gress, A., Borodin, P., Medvedeva, N., Polyak, Y., Paka, V., Zhurbas., V., Feller, P. [S.a.] Environmental Hazards of Sea-Dumped Chemical Weapons. *Environmental Science & Tehnology Feature*. 44 (12), 4389 - 4394.
Atsauce tekstā (Sanderson et al., 2010)

Stepanets, O.V., Komarevskii, V.M., Borisov, A.P., Spiridonov, M.A., 2000. *Some aspects of ecological and geochemical studies of the Baltic Sea*. *Experiment in GeoSciences*. 9 (13), 141 - 143.
Atsauce tekstā (Stepanets et al., 2000)

Tørnes, J.A., Voie, Ø.A., Ljønes, M., Opstad, A.M., Bjerkeseth, L.H., Hussain F. 2002. *Investigation and risk assessment of ships loaded with chemical ammunition scuttled in Skagerrak*. TA-1907/2002. Kjeller, Norway.
Atsauce tekstā (Tørnes et al., 2002)

US EPA 2000. *Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories*. Volume 2: Risk Assessment and Fish Consumption Limits, Third Edition. U.S. Environmental Protection Agency, Washington.
Atsauce tekstā (US EPA, 2000)

Elektroniskie resursi

Brix, H. [S.a.] *Soil Moisture and Loss-on-Ignition*. Protokols Soil Moisture and LOI. Sk. 27.03.2012. Pieejams http://www.biology.au.dk/fileadmin/www.biology.au.dk/Plantebiologi/Soil_Moisture_and_LOI_UK_20081127.pdf
Atsauce tekstā (Brix, [S.a.]

Doyle, A. 2004. *Hitler's chemical weapons a seeping menace*. The Sydney Morning Herald. Sk. 14.03.2010. Pieejams <http://www.smh.com.au/articles/2004/01/24/1074732654196.html>
Atsauce tekstā (Doyle, 2004)

Hawley, C. 2006. *Europe's Underwater Chemical Dump*. Spiegel Online International. Sk. 23.03.2010. Pieejams <http://www.spiegel.de/international/0,1518,434329,00.html>
Atsauce tekstā (Hawley, 2006)

Hegelund, P. (Ed.) 2006. *Chemical Weapons Dumped After 2nd World War*. Stockholm, Baltic Sea NGO Forum, Stockholm. Sk. 09.03.2010. Pieejams
http://www.nonuclear.se/bsngo2006_chemical-weapons200610
Atsauce tekstā (Hegelund, 2006)

Hilary, A.K., Kathleen, A. L. [S.a.] *Efficacy of Various Drying Methods*. Document Conservation Laboratory, The U.S. National Archives and Records Administration. Sk. 01.02.2012. Pieejams <http://www.archives.gov/preservation/conservation/drying-methods-01.html>
Atsauce tekstā (Hilary and Kathleen, [S.a.]

Koch, M., Nehring, S., Ruck, W. 2008. *Chemical and conventional ammunition in the Baltic Sea*. Coastal portal. Sk. 13.03.2010. Pieejams
[http://www.coastalwiki.org/coastalwiki/Chemical and conventional ammunition in the Baltic Sea](http://www.coastalwiki.org/coastalwiki/Chemical_and_conventional_ammunition_in_the_Baltic_Sea)
Atsauce tekstā (Koch et al., 2008)

Ministry of Foreign Affairs of the Russian Federation, Information and Press Department 2002. *On "Burial of Chemical Weapons in the Baltic Sea" Parliamentary Hearings*. Moscow, Publication of the Ministry of Foreign Affairs of the Russian Federation. Sk. 25.04.2012. Pieejams
<http://www.in.mid.ru/bl.nsf/5d5fc0348b8b2d26c3256def0051fa20/84b899e726209aa843256b9f002dc717?OpenDocument>
Atsauce tekstā (Ministry of Foreign..., 2002)

Zilinskas, R., Ong, C., Chapman, T., BrodskY, B., Newman, J. 2009. *Chemical Weapon Munitions Dumped at Sea: An International Map*. Monterey, James Martin Center for Nonproliferation Studies (CNS). Sk. 12.03.2010. Pieejams
http://cns.miis.edu/stories/090806_cw_dumping.htm
Atsauce tekstā (Zilinskas et al., 2009)

Nepublicētie materiāli

Jansons, M. 2012. Laboratorijas darbu paskaidrojumi. Rīga, 2011. – 2012. gadā
Atsauce tekstā (Jansons, 2012)

Kotlovskij. 1948. Vēstule - Liepājas karaflotes bāzes komandiera 1948. gada 27. septembra pavēle par Otrā pasaules kara trofeju sprāgstvielu nogremdēšanu netālu no Liepājas. Latvijas Valsts arhīvs, 270 – 1c fonds, 373. dokuments, 219. lpp.
Atsauce tekstā (Kotlovskij, 1948)

PIELIKUMS

1. pielikums. **Liepājas karaflotes bāzes komandiera 1948. gada 27. septembra pavēle par Otrā pasaules kara trofeju sprāgstvielu nogremdēšanu netālu no Liepājas (skatīt nākamajā lapaspusē).**

★
Лепайская

Военно-Морская база
Флота

27. сентябрь 1948 г.
№ 01304
Гор. Лепая
В/ч 95447

ПРЕДСЕДАТЕЛЮ СОВЕТА МИНИСТРОВ ЛССР

ГОВ. ЛАЦИС

НАЧАЛЬНИКУ ШТАБА 4 ВОЕННО-МОР. ФЛОТА

Контр-Адмиралу тов. МИХАЙЛОВУ

НАЧАЛЬНИКУ ГАРНИЗОНА города ЛЕПАЯ

Генерал-Майору тов. МОРОЗОВУ

НАЧАЛЬНИКУ ТОРГОВОГО ПОРТА ЛЕПАЯ

ГОВ. ЧЕРНЯЕВУ

*У. Макарян
Ю. Ю. Ю.
2/8/48*

У. Ю.

Настоящим письмом сообщаем, что для трофейного боезапаса
находящегося на стенке в зимней гавани Торгового порта
установлен район потопления в море:

Ш-56 38 5 Д-20 28 5
Ш-56 40 0 Д-20 28 5
Ш-56 40 0 Д-20 31 5
Ш-56 38 5 Д-20 31 5

Представителем от Лепайской ВМБ будет капитан РЕУТ.

КОМАНДИР ЛЕПАЙСКОЙ ВМБ

Капитан 1 ранга

(КОТЛОВСКИЙ)

Р. Реут

Отпечатано 05 экз.

Экз. № 1-4-адресатам

экз. № 5- в дело

исп. Лукьяничков
отп. Карпов
27.09.48 года
№ 1779

*И. Шагостов
на командант
Б. В. В.*

Latvijas PSR Ministru Padomes L. P.
SĒRĪVA DAĻA
СЕРИЯ
СОВЕТ МИНИСТРОВ
Lepaja 2601c uz 1
1. октябрь 1948 г.
Lieto Nr.
Dzido Nr.

Bakalaura darbs „Arsēna sastopamības novērtējums Baltijas jūras sedimentos ķīmisko ieroču
izgāšanas vietā” izstrādāts LU Ģeogrāfijas un Zemes zinātņu fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie
informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Aija Hartmane

paraksts

datums

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Zinātniskais vadītājs: docents, Dr.ģeogr. Juris Aigars

paraksts

datums

Recenzents: Mag.chem. Linda Ansone

Darbs iesniegts Vides zinātnes nodaļas lietvedībā:

Nodaļas lietvede

paraksts

datums

Noslēguma darba aizstāvēšanas rezultāti:

Bakalaura darbs aizstāvēts Dabas zinātņu bakalaura vides zinātnē akadēmisko studiju gala
pārbaudījumu komisijas sēdē

.....
gads, datums, mēnesis

protokola nr.

vērtējums

Sekretārs

paraksts

datums