

KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS

Jūrų technikos fakultetas
Technologinių procesų katedra

Žilvinas Kryževičius

**NAFTOS ANGLIAVANDENILIŲ SEDIMENTACINIAI
TYRIMAI JŪROS VANDENYJE**

Jūros aplinkos inžinerijos studijų programos
Magistranto diplominis projektas

Klaipėda, 2012

TURINYS

ANOTACIJA	3
IVADAS	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	5
1.1. Žaliavinė nafta, jos sudėtis.....	5
1.2. Naftos patekimas į jūros vandenį	5
1.3. Tarša nafta ir jos produktais Baltijos jūroje.....	7
1.4. Žaliavinės naftos išsiliejimas	8
1.5. Procesai, vykstantys išsiliejus naftai ar jos produktams jūros vandenyje	10
1.6. Angliavandenilių frakciniai pokyčiai, išsiliejus naftai	18
2. TYRIMO METODAI	21
2.1. Tyrimo objektas	21
2.2. Eksperimento atlikimo eiga	21
2.3. Mėginių ėmimas ir jų analizė.....	24
2.4. Tyrimo metodai.....	24
3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	26
3.1. Vandens stovymės charakteristikos	26
3.1.1. Organinės anglies koncentracijos kitimas	26
3.1.2. Bendrojo azoto koncentracijos kitimas	29
3.1.3. Ištirpusio deguonies koncentracijos kitimas.....	31
3.2. Naftos angliavandenilių sedimentacija laike	33
3.2.1. Kiekybinis naftos angliavandenilių kitimas laike ir vandens stovymės sluoksniuose .	34
3.2.2. Druskingumo įtaka naftos angliavandenilių sedimentacijai.....	36
3.2.3. Naftos angliavandenilių sedimentacija, esant skirtingam pH.....	39
3.3. Kokybinė naftos angliavandenilių kaita, vykstant sedimentacijai	41
3.3.1. Kokybinė naftos angliavandenilių kaita neparūgštintame jūros vandenyje	42
4. IŠVADOS	47
LITERATŪROS SĄRAŠAS	48
SUMMARY	55
PRIEDAI	56

ANOTACIJA

Naftos angliavandenilių sedimentaciniams tyrimams jūros vandenyje atlikti buvo pagamintas eksperimentinis stendas. Eksperimento metu nustatinėjama vandens druskingumo ir pH įtaka naftos angliavandenilių sedimentacijai skirtinguose vandens storumės sluoksniuose. Taip pat buvo vertinami, kaip keičiasi vandens parametrai, tokie kaip: ištirpusio deguonies, organinės anglies, bendrojo azoto koncentracijos. Buvo įvertinta naftos angliavandenilių kokybinės sudėties kaita ir kaita skirtinguose vandens storumės sluoksniuose.

IVADAS

Paskutiniais dešimtmečiais visas pasaulis neįsivaizduoja savo gyvenimo be naftos ir jos produktų. Nors ir pradkami naudoti atsinaujinantys energijos šaltiniai, tokie kaip saulės energija, vėjo energija ir kt., tačiau nafta ir jos produktai yra plačiausiai naudojami automobiliuose, šiluminėse elektrinėse ir kt.

Kol žaliavinė nafta ir jos produktai patenka vartotojui, žaliavinė nafta dažnai išgaunama ir transportuojama vandenynuose ar jūrose. Nepaisant pastangų, diegiant šiuolaikinius metodus naftai išgauti, saugoti ir transportuoti, nepavyksta išvengti tam tikrų technologinių įrenginių gedimų, kurių metu išsilieja nafta ar jos produktai.

Naftos pramonė jūrose, naftos ar jos produktų transportavimo ir laivybos plėtros pasekmė yra sąmoningi ir avariniai naftos ar jos produktų išsiliejimai. Tokie nelaimingi atsitikimai sukelia rimtas aplinkosaugines problemas. Poveikis gali būti jūros vandeniui ir jūros pakrantėms, vandens ekosistemoms.

Jūrinės industrijos plėtra itin ryški Baltijos jūroje. Čia laivyba sudaro apie 15% viso pasaulio jūrų eismo (Lietuvos Respublikos... 2010). HELCOM 2009 apskaičiavo, kad bendra transportuojamos naftos ir jos produktų apimtis Baltijos jūroje iki 2015 metų išaugs 40% (170 milijonų tonų per metus).

Žaliavinės naftos ar jos produktų sedimentaciniai procesai yra tiriami natūraliomis sąlygomis, veikiant vėjui, srovėms, bangoms, saulės šviesos intensyvumui, vandens temperatūrai, biologinėms aplinkybėms ir kt. Tokiu būdu sunku išsiaiškinti, kuris veiksnys turi didžiausią įtaką.

Todėl šio **darbo tikslas** – įvertinti naftos angliavandenilių sedimentaciją jūros vandens storumės sluoksniuose eliminuojant natūralius veiksnius.

Darbo uždaviniai:

1. Nustatyti naftos angliavandenilių pasiskirstymą skirtinguose jūros vandens storumės sluoksniuose ir kitimą laike.
2. Nustatyti druskingumo įtaką naftos angliavandenilių pasiskirstymui jūros vandens storumės sluoksniuose.
3. Nustatyti naftos angliavandenilių pasiskirstymą jūros vandens storumės sluoksniuose esant skirtingam vandens pH.
4. Išanalizuoti kokybinę naftos angliavandenilių sudėtį žaliavinei naftai sėdant jūros vandens storumės sluoksniuose.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Žaliavinė nafta, jos sudėtis

Žaliavinė nafta – tai sudėtingas įvairių organinių junginių klasių mišinys. Žaliavinė nafta susideda iš sudėtingų junginių: angliavandenilių, kurie gali būti nuo mažos molekulinės masės lakiųjų junginių iki didelės molekulinės masės nelakiųjų, ir ne angliavandenilių. Tūkstančiai įvairių cheminių junginių sudaro žaliavinę naftą. Naftą sudaro: 83–87% anglies (C), 10–14% vandenilio (H), 0,1–2% azoto (N), 0,05–1,5% deguonies (O), 0,05–6,0% sieros (S) ir <0,1% metalai. Žaliavinėje naftoje taip pat aptinkama nikelio, vanadžio, geležies ir kitų metalų. Naftos sudėtis priklauso nuo šaltinio ir teritorijos, iš kur ji išgaunama. (Andreikėnaitė 2010)

Žaliavinė nafta sudaryta iš tokių frakcinių grupių: parafinai apie 30 % (gali būti nuo 15 iki 60 %), sotieji alicikliniai angliavandeniliai – 49 % (30–60 %), aromatiniai angliavandeniliai – 15% (3–30%) ir asfaltenai – 6% (likusi dalis žaliavinėje naftoje).

Iš skirtingų naftos telkinių išgauta žaliavinė nafta turi skirtingas savybes: naftos tankį, frakcinę sudėtį, grupinę cheminę sudėtį, sieros, dervingųjų ir asfaltinių medžiagų, naftos rūgščių, parafinų, vandens, druskų kiekius joje, klampį, sočiųjų garų slėgį, stingimo ir pliūpsnio temperatūras. (Barkauskas ir kt. 2005)

1.2. Naftos patekimas į jūros vandenį

Angliavandeniliai yra vieni iš labiausiai kancerogeniškų, mutageniškų ir toksiškų teršalų, kurie randami vandens sistemose. Jūrų aplinkoje angliavandeniliai gali būti natūralios kilmės (pirolizė, diagenėzė, biosintezė ir natūralūs išsiliejimai ir kt.) arba antropogeninės kilmės (pramonės nuotekos, nuotėkis iš miestų ir upių, jūrų transportas, nuotėkis iš naftos perdirbimo gamyklų, naftos gavyba, jūrų terminalai ir kt.) (Guigue *et al.* 2011).

Angliavandenilių sudėtis ir jų pasiskirstymas dažnai naudojami kaip priemonė išsiaiškinti, iš kokių skirtingų šaltinių yra angliavandeniliai. (Zanardi *et al.* 1999)

Jūrų tarša nafta ir jos produktais kelia didelę grėsmę jūrų ekosistemoms. Naftos taršos šaltinis gali būti žemyne arba tiesiogiai jūroje. Jūros taršos šaltiniai daugiausiai yra išleidimai iš laivų ir atviroje jūroje esančių naftos gavybos platformų. Kiti neįžymūs šaltiniai jūrose yra avariniai išleidimai ir natūralūs ištekėjimai. (Ferraro *et al.* 2011)

Naftos ir jos produktų tarša iš jūros šaltinių gali būti sąmoninga arba netyčinė. Avarių jūrose ir naftos išleidimų skaičius mažėja. Tačiau įprastose tanklaivių eksploatacijos operacijose yra balastinio vandens išleidimas ir tanklaivių valymo likučių šalinimas. Visų tipų laivuose, kurie

plaukioja jūrose, susidaro degalų likučių atliekos, mašinų skyriaus atliekos ir nešvarus triumo vanduo. Daugelis laivų nelegaliai išleidžia naftą ar jos produktais užterštus vandenį į jūros vandenį. Naftos ar jos produktų tanklaiviai ir kitų rūšių laivai yra tarp labiausiai įtariamų pažeidėjų dėl neteisėto medžiagų, vandens išleidimų į jūros aplinką (Ferraro *et al.* 2011). Šis veiksmas yra neleidžiamas pagal tarptautines konvencijas, tačiau yra gana dažnas. Pagrindinė priežastis, kodėl sąmoningai išleidžiama nafta ar jos produktais užterštas vanduo, yra tai, kad tanklaivių operatoriai taip sutaupo laiko ir pinigų. (Hassler 2011)

Naftos transportavimo plėtra ir jūros naftos pramonė yra pagrindinės priežastys, kodėl jūrose (pvz.: Baltijos jūroje) įvyksta naftos išsiliejimai ir avariniai naftos išsiliejimai (Cao *et al.* 2011).

Kai žaliavinė nafta ar jos produktai patenka į jūros vandenį, prasideda daug įvairių fizinių, cheminių ir biologinių degradacijos procesų, ir šių procesų derinys vadinamas dūlėjimu. Šie procesai pakeičia žaliavinės naftos ar jos produktų savybes ir poveikį gamtai. Kai kurie procesai gali sukelti naftos ar jos produktų išnykimą, kartais jie gali nebesimatyti vandens paviršiuje, tačiau tai nebūtinai reiškia, kad ji dingo arba buvo paversta į aplinkai nekenksmingą produktą.

Nustatyta, kad išsiliejus naftai ar jos produktams, jūroje žuvys patiria didelę žalą, kyla mirtinas pavojus jūros paukščiams, sumažėja biologinių išteklių kiekiai, todėl padaroma didžiulė žala ekosistemoms ir jų biologinei įvairovei.

Policikliniai aromatiniai angliavandeniliai taip pat buvo pripažinti kaip potencialūs komponentai, keliantys pavojų sveikatai, dėl savo cheminio stabilumo, atsparumo įvairių tipų degradacijai ir toksinio poveikio gyvūnų organizmams (Dabestani and Ivanov 1999).

Kokie fiziniai, cheminiai ar biologiniai skilimo procesai vyks kiekvieną kartą žaliavinei naftai ar jos produktams patekus į jūros vandenį (Li *et al.* 2009) ir galimą žalą aplinkai lemia (Al Malek and Mohamed 2005):

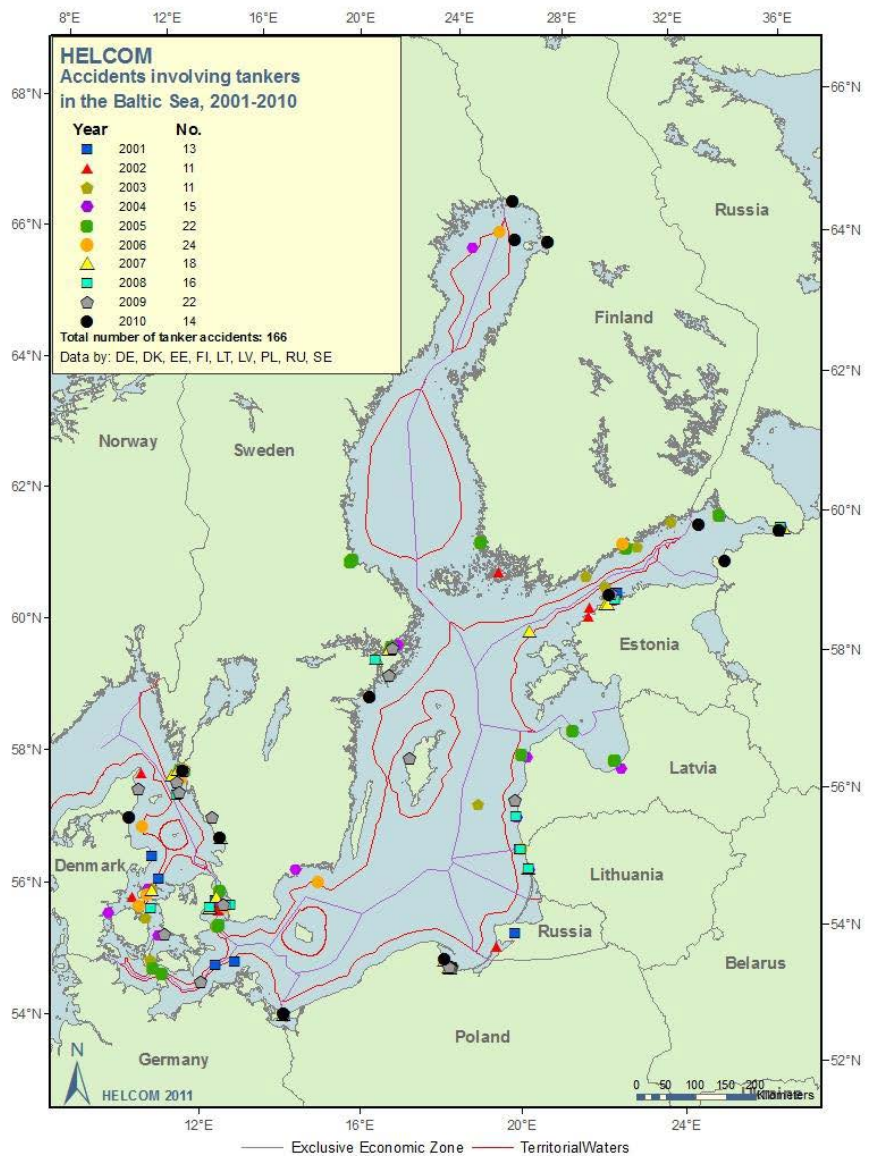
- naftos ar jos produktų sudėtis ir išleidžiamas kiekis;
- išsiliejimo ar išleidimo kiekis ir trukmė;
- metų laikas, kada tai įvyksta;
- oro ir vandens temperatūros;
- oro sąlygos;
- rūšinė sudėtis šiame plote;
- kranto linijos savybės (uolienos, smėlis, purvo vietos ir kt.);
- naftą skaidančių mikroorganizmų kiekis šiame plote;
- deguonies patekimas į vandenį.

1.3. Tarša nafta ir jos produktais Baltijos jūroje

Baltijos jūra - Atlanto vandenyno baseino jūra, esanti šiaurės rytuose. Baltijos jūra susisiečia su Atlanto vandenynu per Didžiojo Belto, Mažojo Belto, Eresuno, Kategatos ir Skagerako sąsiaurius. Baltijos jūros plotas yra 386 tūkst. km², vidutinis gylis 60 m, didžiausias gylis 459 m. Baltijos jūros vanduo yra apysūris, nes jūra mažai garuoja, daug įtekančio gėlo vandens, dėl seklaus Kategato sąsiaurio druskingas vanduo negali patekti į Baltijos jūrą (Grybauskienė 2008). Vandens apykaita su Atlanto vandenynu gana lėta, nes per metus pasikeičia tik apie 3% vandens, todėl Baltijos jūra itin jautri teršimui (Ruskule ir kt. 2009). Visas vanduo Baltijos jūroje pasikeičia per 25–35 metus (Witt and Matthäus 2001).

Nustatyta, kad į Baltijos jūrą kasmet patenka 20–2000 tūkst. tonų naftos ir jos produktų, o vidutinė koncentracija paviršiniame vandens sluoksnyje svyruoja nuo

0,30 iki 0,75 mg/l (Zabukas ir Paulauskienė 2011). Didžiausi naftos ar jos produktų išsiliejimai Baltijos jūroje pateikiami 1 lentelėje. Palyginus Baltijos jūros išsiliejimus su Pasaulyje įvykusiais išsiliejimais, tai Baltijos jūroje yra labai maži išsiliejimai.



1 pav. Naftos tanklaivių incidentai Baltijos jūroje 2001-2010 (HELCOM Report... 2011)

1 paveiksle pavaizduoti naftos tanklaivių incidentai Baltijos jūroje 2001-2010 metais. Šie užfiksuoti incidentai dažniausiai įvyko dėl žmogiškojo faktoriaus, tai yra pagrindinis faktorius, dėl kurio įvyksta naftos išsiliejimai iš tanklaivių ar kitų laivų.

1 lentelė. Didžiausi naftos ar jos produktų išsiliejimai Baltijos jūroje (HELCOM 2012)

Metai	Laivo pavadinimas	Išsiliejusios naftos kiekis	Vieta
2003	Fu Shan Hai	1200	Bornholmas, Danija/Švedija
2001	Baltic Carrier	2700	Kadetrendenas, Danija
1998	Nunki	100 m ³	Kalundborgo fiordas, Danija
1995	Hual Trooper	180	The Sound, Švedija
1990	Volgoneft	1000	Karlskronas, Švedija

Naftos ir jos produktų transportavimas Baltijos jūra per pastaruosius 10 metų padidėjo daugiau nei dvigubai ir šiandien sudaro maždaug 170 milijonų tonų per metus pagal HELCOM 2009 skaičiavimus. Ši tendencija parodo, kad laivai tampa didesni (iki 100,000-150,000 tonų), o tai reiškia, kad, jei įvyks avarija, išsiliejusios naftos ar jos produktų kiekiai gali būti milžiniški. HELCOM 2009 apskaičiavo, kad transportuojamos naftos ir jos produktų apimtis Baltijos jūroje iki 2015 m išaugs 40%. (Ferraro *et al.* 2011)

1.4. Žaliavinės naftos išsiliejimas

Žaliavinei naftai ar jos produktams išsiliejus jūros vandens aplinkoje, ji patiria įvairias sudėtingas transformacijas (Khelifa *et al.* 2005).



2 pav. Žaliavinės naftos plėvelė vandens paviršiuje (Hassler 2011)

Išsiliejus žaliavinei naftai ar jos produktams, pirmiausia nafta išsisklaido vandens paviršiuje kaip kelių milimetrų storio dėmė (2 pav.). Žaliavinės naftos ar jos produktų lakieji komponentai po išsiliejimo greitai išgaruoja (Kingston 2002).

Likutinės naftos kiekis laikui bėgant parodė, kad dūlėjimo poveikis daugiausia pasireiškia per pirmąsias keletą dienų po naftos ar jos produktų išsiliejimo, ir dominuoja išgaravimas ir tirpimas (Payne *et al.* 2003). Dūlėjimo procese šviesos ir vidutinės žaliavinės naftos gali būti prarasta iki 40–70% pradinio išsiliejusio tūrio. Sunkiojo mazuto arba likutinės naftos praradimai yra tik apie 5–10% tūrio (Wang *et al.* 1999).

Mažos molekulinės masės komponentų, išsiliejusius naftos ar jos produktų, sparčiai sumažėja, dėl dūlėjimo procesų derinio, todėl gali sumažėti naftos ar jos produktų padaroma žala vandenynams, jūroms. Šie procesai pakeičia naftos kompozicinę sudėtį ir tai leidžia nustatyti išsiliejusią naftą ar jos produktus. Taigi, labai svarbu suprasti ryšį tarp dūlėjimo procesų ir sudėties pokyčių. (Qimin *et al.* 2009)

Nors nemaža dalis žaliavinės naftos ir jos produktų angliavandenilių išgaruoja iš jūros vandens paviršiaus, tačiau dalis susimaišo su vandeniu, kaupiasi nuosėdose ir yra perduodamos biotai (Chouksey *et al.* 2004). Į dugną nusėda dauguma teršalų, patvarių organinių junginių, įskaitant daugelį cheminių teršalų, tokių kaip chlororganiniai pesticidai, policikliniai aromatiniai ir kiti angliavandeniliai. Tad dugnas veikia kaip kaupiklis (Ibbotson and Ibadon 2010).

Po naftos ar jos produktų išsiliejimo vandens masėje po naftos ar jos produktų dėmės susidaro didelis ištirpusių ir dispeguotų angliavandenilių kiekis. Jūros vandenyje ištirpę ir dispeguoti angliavandeniliai dalyvauja įvairiuose biogeocheminiuose procesuose, siekdami nustatyti savo galutinę formą. Vienas iš jų yra naftos ar jos produktų sąveika su suspenduotomis dalelėmis, su kuriomis nafta ar jos produktai gali būti išnešiojami po visą vandens sistemą ir galiausiai gali būti pašalintos iš vandens stovmės į apačioje esančias nuosėdas. Tokių dalelių būseną, kurios susijusios su angliavandenilių transportu, labai priklauso nuo angliavandenilių ir dalelės fizinių, cheminių savybių. (Shen and Jaffe 2000)

Svarbiausiais procesais dažniausiai laikomi garavimas ir biodegradacijos procesai, kuriems vykstant naftos kiekis jūroje mažėja (Yim *et al.* 2011)

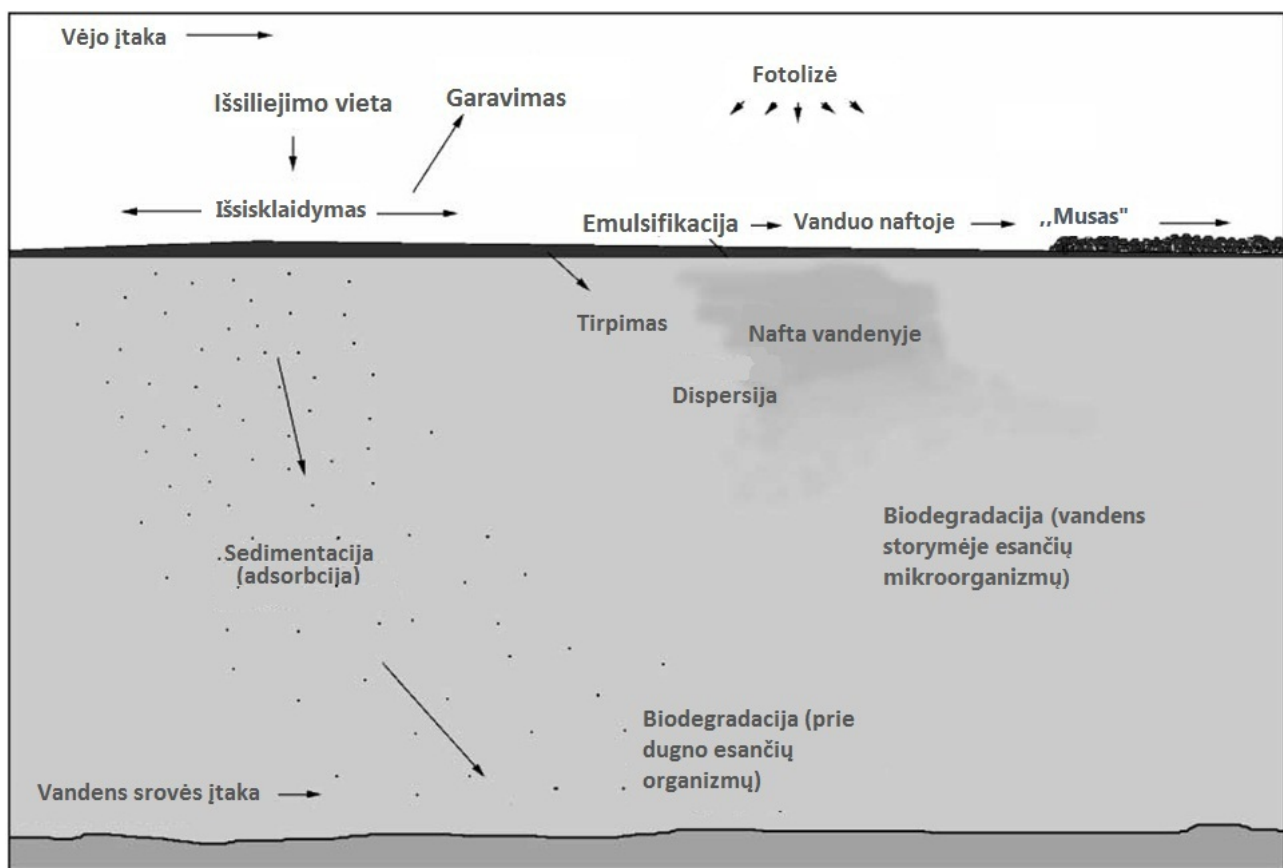
Išsiliejus žaliavinei naftai ar jos produktams jūros aplinkoje, jų poveikis aplinkai gali būti skirtingas. Benzino, dyzelino ir žibalo poveikis yra mažesnis jūros aplinkai, nes jų komponentai greitai išgaruoja, o sunkesnieji produktai (mazutas, žaliavinė nafta, laivų kuras) išsikeroja bangose ir vandenyno srovėse arba sėda į dugną.

Sunkieji naftos produktai yra netirpūs. Jie plūduriuoja vandens paviršiuje arba bangų yra išmetami į krantą. Taip gali padaryti žalą dideliais atstumais nuo jų išsiliejimo taško. Sunkieji naftos produktai dažniausiai yra išmetami į krantą. Jeigu jie pakliūna ant minkšto, gerai sugeriančio

smėlio, labai pasunkėja jų išvalymas. Mazutas, kuris galiausiai nusėda į dugną, gali paveikti dugne gyvenančias gyvūnų rūšys, pavyzdžiui, krabus. (Al Malek and Mohamed 2005)

1.5. Procesai, vykstantys išsiliejus naftai ar jos produktams jūros vandenyje

Žaliavinei naftai ir jos produktams išsiliejus jūros vandenyje vyksta tokie procesai (3 pav.): garavimas, tirpimas, išsisklaidymas, emulsijų susidarymas, adsorbcija, sedimentacija, fotodegradacija ir biodegradacija, ir kiti. Šie procesai priklauso nuo aplinkos sąlygų: vėjo, bangų, vandens temperatūros, saulės šviesos intensyvumo ir biologinių aplinkybių. Kokie procesai vyksta lemia ir pačios naftos ar jos produktų savybės. Tiek žaliavinę naftą, tiek jos produktus sudaro daug sudedamųjų dalių, kurių kiekviena turi skirtingą tankį, klampį, lakumą, išsisklaidymą ir tirpumą. (Cao *et al.* 2011)

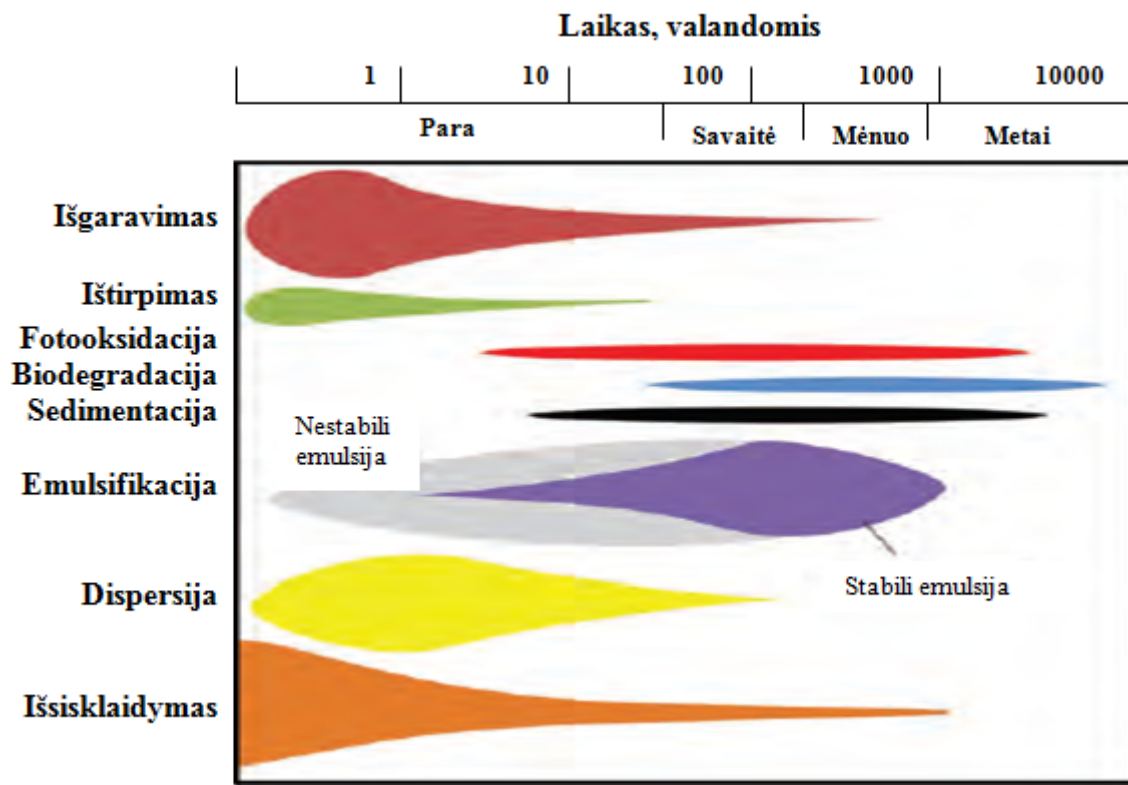


3 pav. Jūros vandens ekosistemoje vystantys procesai, po naftos ar jos produktų išsiliejimo (Kingston 2002)

Ne visi dūlėjimo procesai vyksta iš karto po naftos ar jos produktų išsiliejimo (4 pav.). Išsiliejus naftai ar jos produktams, pirmiausia vyksta išsisklaidymas, išgaravimas, dispersija, emulsifikacija ir ištirpimas. Po kiek laiko prasideda ir fotooksidacija, sedimentacija ir

biodegradacija. Šie procesai vyks jau kitiems dūlėjimo procesams (išsisklaidymas, išgaravimas, dispersija, emulsifikacija ir ištirpimas) pasibaigus. (ITOPF 2011)

Išsiskaidymas. Išsisklaidymas yra horizontali naftos dėmės plėtra dėl mechaninių jėgų, pavyzdžiui, sunkio, inercijos, klampio, paviršinių įtempimų vandens paviršiuje, ir turbulencinės difuzijos (Guo and Wang 2009).

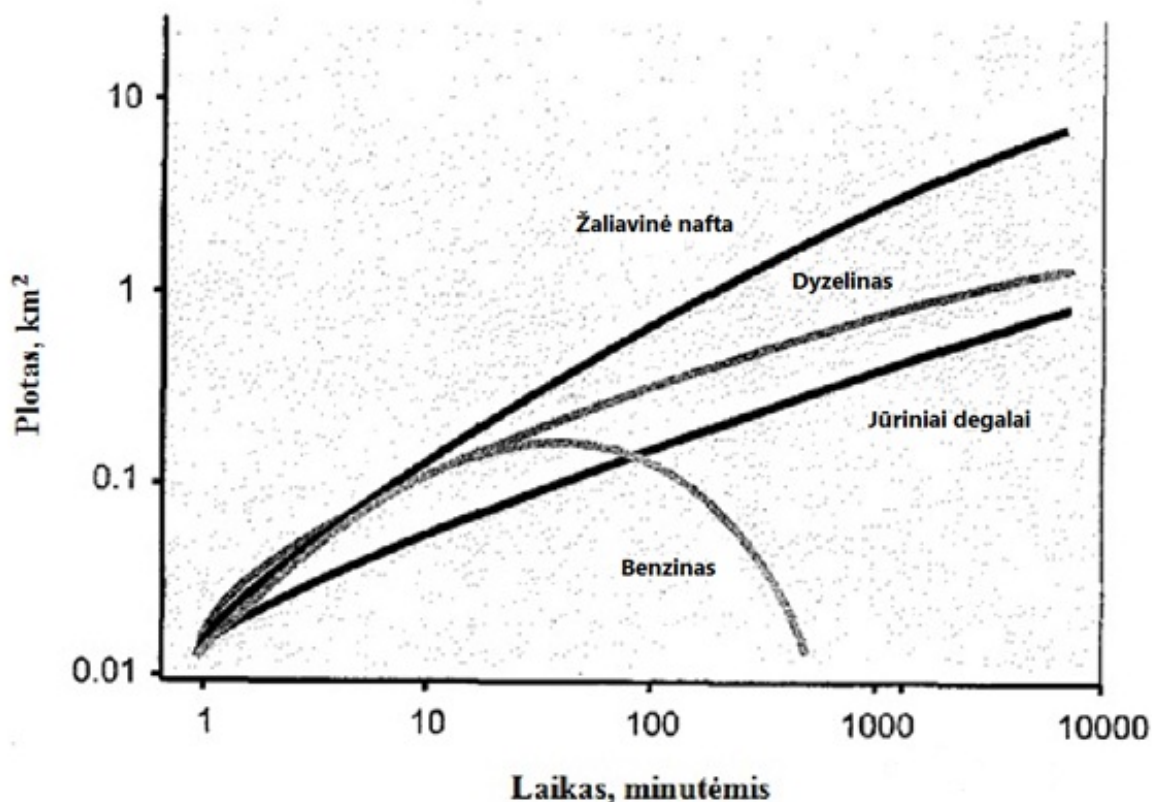


4 pav. Dūlėjimo procesų laikas išsiliejus žaliavinei naftai (plotis atitinka proceso svarbumą dūlėjimo procese) (ITOPF 2011)

Kai nafta ar jos produktai išsilieja jūros aplinkoje, jie pradeda skliti kaip viena dėmė jūros vandens paviršiumi. Kokiu greičiu vyksta naftos ar jos produktų išsisklaidymas didele dalimi priklauso nuo naftos ar jos produktų klampio. Greičiau sklaidosi mažesnio klampio nafta ar jos produktai. Nepaisant to, dėmės greitai padengia didžiules teritorijas jūros vandens paviršiaus. Po kelių valandų dėmės pradeda irti dėl vėjo, bangų ir vandens neramumų, ir atsiranda siauros juostos lygiagrečiai vėjo kryptiai. (Reed *et al.* 1999)

Greitis, pagal kurį nafta ar jos produktai plinta, nustatomas pagal vyraujančias sąlygas, pavyzdžiui, temperatūrą, vandens srovių ir vėjo greičius. Kuo blogesnės oro sąlygos, tuo greičiau plinta ir išsisklaido nafta ar jos produktai. Išsisklaidymas kartais vyksta ne iš karto. Tai priklauso nuo kelių veiksnių: naftos ar jos produkto išsiliejimo dydžio ir rūšies, klimato sąlygų ir ar nafta bei jos produktai lieka jūroje, ar yra išplaunami į krantą. Kartais procesas yra labai greitas, o kitais atvejais jis gali būti lėtas, ypač ramiuose vandenyse. (Guo and Wang 2009)

Naftos išsiliejimai, susiję su jūrų transportu ir gamybos įrenginiais atviroje jūroje, įvyksta atviroje jūroje. Kai kuriais atvejais naftos dėmės gali būti nunešamos link kranto į upių žiotis ir priekrantės buveines, kurios yra labai svarbios kaip daugelio žuvų rūšių neršto ir gyvenimo vietos. Pakrantės teritorijų ribos ir kiti aplinkos veiksniai, pavyzdžiui, temperatūra ir druskingumas, gali daryti įtaką taršos poveikiui gamtai ir naftos ar jos produktų pasiskirstymui vandenyje. (Ramachandran *et al.* 2006)



4 pav. Žaliavinės naftos ir jos produktų išsisklaidymas vandens paviršiuje, be nugaruoto kiekio (Fingas 2011)

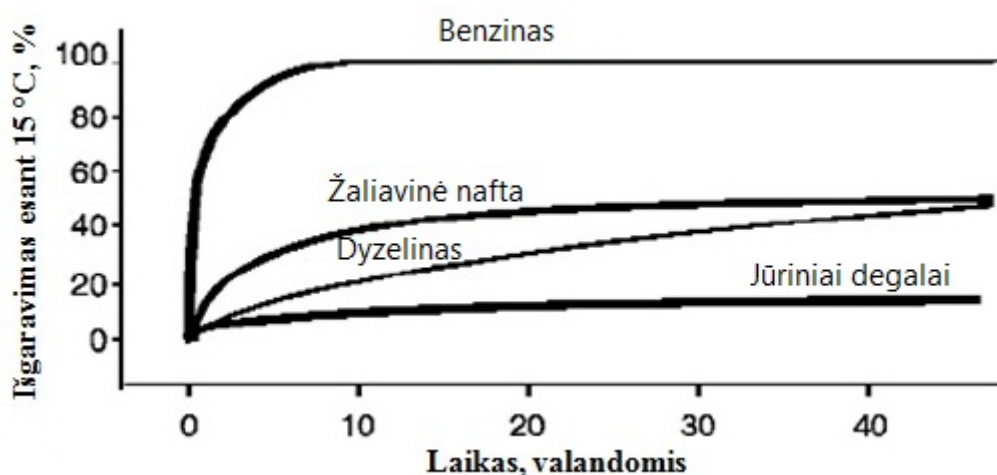
Po naftos ar jos produktų išsiliejimo šviesieji produktai (benzinas, dyzelinas ir šviesi žaliavinė nafta) pasklinda vandens paviršiuje labai plona plėvele. Išsiliejusi sunki žaliavinė nafta ir jūriniai degalai iš pradžių sudaro kelių milimetrų storio dėmes. Sunkiosios naftos ir jos produktai gali sudaryti dervos kamuoliukus ar dervos paklotes, todėl jos negali išsisklaidyti vandens paviršiuje. Benzinas pradžioje plinta greitai, o vėliau jo teritorija traukiasi dėl greito garavimo (4 pav.). (Fingas 2011)

Yang ir kt. (2011) atliktas eksperimentas jūroje parodė, kokiame plote ir koku greičiu išsisklaido naftos dėmė (2 lentelė). Išliejimo kiekis buvo 5 litrai naftos. Išsiliejimo plotas buvo nustatomas palydovinių nuotraukų pagalba. 5 litrai naftos po 90 minučių išsisklaido 12493 m² plote, naftos plėvelės storis 0,4 μm.

2 lentelė. Išsiliejusios naftos plotas ir susidariusios naftos plėvelės storis po 20–90 min. (Yang *et al.* 2011)

Laikas, po naftos išsiliejimo, min.	Išsisklaidymo plotas, m ²	Vidutinis naftos dėmės storis, μm
20	1362,50	3,67
40	3518,75	1,42
50	5081,25	0,98
60	5300,00	0,94
70	10443,75	0,48
90	12493,75	0,40

Garavimas. Lengvesnieji naftos ar jos produktų komponentai išgaruoja į atmosferą. Garavimo greitis priklauso nuo naftos lakiosios dalies. Nafta ar jos produktai su dideliu kiekiu lengvųjų ir lakiųjų junginių išgaruoja greičiau nei viena didelė sunkesnių naftos ar jos produktų komponentų suma. Benzinas, žibalas ir dyzelinas – visi šviesieji naftos produktai yra linkę beveik visiškai išgaruoti per kelias dienas, tačiau mažai išgaruoja mazutas, žaliavinė nafta. Vidutinio klimato sąlygomis naftos ir jos produktų komponentai, kurių virimo temperatūra yra žemesnė nei 200°C, paprastai išgaruoja per pirmąsias 24 valandas. Pavyzdžiui (5 pav.), benzinas išgaruoja per pirmas 10 valandų. Labai mažai išgaruoja sunkusis jūrinis kuras. Garavimas gali padidėti dėl didelio naftos ar jos produktų išsisklaidymo dideliame vandens paviršiaus plote. (Riazi and Al-Enezi 1999; Daho *et al.* 2012)



5 pav. Žaliavinės naftos ir jos produktų išgaravimas 15 °C temperatūroje (Fingas 2000)

Garavimo procesas pakeičia naftos ar jos produktų masę ir fizikines savybes per pirmąsias valandas po naftos ar jos produktų išsiliejimo (Guo and Wang 2009).

Šviesiosios frakcijos (mažos molekulinės masės) komponentai išgaruoja (20 - 40 %) (Tkalic and Chan 2002; Guo and Wang 2009). Tarp šių komponentų dažnai būna toksinių junginių (Kingston 2002).

Audringos jūros, didelis vėjo greitis, vandens srovės ir aukšta temperatūra taip pat padidina garavimo greitį (Garo *et al.* 2004; Guo and Wang 2009).

Dispersijų susidarymas. Bangos ir turbulencija jūros paviršiuje gali suskaldyti naftos ar jos produktų dėmes į mažesnius dėmės fragmentus ir įvairaus dydžio lašelius. Šis procesas vyksta vandens stovymės paviršiuje. Kai kurie mažesni lašeliai gali būti suspenduoti jūros vandenyje, o didesni gali vėl kilti į vandens paviršių. Šie lašeliai gali taip pat sudaryti antrines vandens paviršiaus dėmes arba plonas plėveles (mažiau nei 0,003 mm storio), kurios plaukioja ant vandens paviršiaus. Tai yra dažniausiai pastebima naftos išsiliejimo forma vėlesniuose etapuose. (Khelifa *et al.* 2005)

Nafta ar jos produktai, kurie lieka suspenduoti vandenyje, turi didesnę paviršiaus plotą nei prieš įvykstant dispersijų susidarymui. Tai skatina kitų fizinių procesų atsiradimą, tokių kaip tirpimas, biodegradacija ir sedimentacija. Greitis, kuriuo nafta ar jos produktai išsisklaido, didžia dalimi priklauso nuo naftos ar jos produktų savybių, lengvumo, mažo klampio ir nuo aplinkos sąlygų (vėjo, bangų, srovių), kurie labai padidina dispersiją. Šie veiksniai lėmė didelę dispersiją kai žaliavinė nafta išsiliejo iš Braer (Šetlando salų) 1993 m. (Evdokimov *et al.* 2005)

Toksinių naftos ir jos produktų angliavandenilių poveikio rizika gali skirtis disperguotai ar nedirperguotai žaliavinei naftai ar jos produktams esant skirtingam druskingumui (Ramachandran *et al.* 2006).

Emulsijų susidarymas. Emulsija susidaro tada, kai susijungia du skysčiai. Vienas skystis suspenduojamas kitame skystyje. Žaliavinės naftos ar jos produktų emulsijų susidarymas - tai procesas, kurio metu jūros vandens lašeliai suspenduojami naftoje ar jos produkte ir atvirkščiai. Todėl dažnai susidaro dviejų tipų emulsijos: vanduo-naftoje ir nafta-vandenyje (Guo *et al.* 2006). Šis procesas vyksta paviršiniam vandens sluoksniui stipriai maišantis, pvz.: banguojant. Taip susidariusi vanduo-naftoje emulsija yra labai klampi ir patvaresnė nei pradinė nafta ar jos produktai ir dažnai dėl savo išvaizdos vadinamas „musu“ (šokoladiniais putėsiais). Šių emulsijų susidarymas padidina teršalų kiekį nuo trijų iki keturių kartų. Tai stabdo ir atitolina kitus procesus, kurie leistų išsklaidyti naftą ar jos produktus. (Fingas *et al.* 2003; Xie *et al.* 2007). Vandenyje gali susidaryti ir kita emulsija – nafta-vandenyje (Garo *et al.* 2004; Daaou and Bendedouch 2011).

Naftos ar jos produktų emulsijas sudaro maži lašeliai, kurių skersmuo mažesnis kaip 0,1 mm. Emulsijos gali susiformuoti iš 20–80% išsiliejusios naftos ar jos produktų kiekio esančio vandens paviršiuje. (Kingston 2002).

Nafta, kurios sudėtyje asfaltenu yra daugiau kaip 0,5%, yra linkusi sudaryti patvarias emulsijas, kurios gali egzistuoti daug mėnesių ar net metus po to, kai įvyko išsiliejimas. Naftos,

turinčios mažesnį procentą asfaltenu, yra linkusios mažiau sudaryti emulsijas ir labiau pasiskirstyti vandens paviršiuje bei vandens storumėje. Susidariusios emulsijos gali iširti į naftą ar jos produktus ir vandenį, jei saulės spinduliai šildo vandens paviršių ramiomis oro sąlygomis arba kai išmetama į pakrantę.

Atlikti tyrimai rodo, kad emulsijų susidarymas gali sumažinti naftos garavimą iš naftos plėvelės (Ross ir Buist, 1995).

Naftos išsiliejimų stebėjimai ir eksperimentai parodė, kad emulsijų susidarymas žymiai didina naftos dėmės klampį. Didesnis klampis gali sumažinti naftos ar jos produktų išsisklidimą ir vertikalų maišymąsi (Davis *et al.* 1998; Xie *et al.* 2007). Padidėjęs naftos klampis apsunkina naftos likvidavimo darbus (Kingston 2002).

Ištirpimas. Po naftos ar jos produktų išsiliejimo vandens paviršiuje, naftoje ar jos produktuose esantys junginiai gali ištirpti jūros vandenyje. Tai priklauso nuo naftos ir jos produktų sudėties ir formos. Tirpimas vyksta sparčiausiai, kai nafta ar jos produktai yra smulkiai išsklaidyti vandens storumėje. Naftos ar jos produktų komponentai, kurie labiausiai tirpsta jūros vandenyje, yra lengvųjų aromatinių angliavandenilių junginiai, pavyzdžiui, benzenas ir toluenas. (Faksness and Brandvik 2008)

Kai kurie angliavandeniliai ištirpsta jūros vandenyje. Daugiausia mažos molekulinės masės junginiai, kurie yra gana toksiški. Šis ištirpimas yra mažas, mažiau kaip 1 - 5 % išsiliejusios naftos kiekio (Tklich and Chan 2002). Jų koncentracija sumažėja, nes pasiskirsto greitai vandens storumėje ir greitai suyra. (Kingston 2002)

Tačiau naftos ar jos produktų komponentai taip pat gali išgaruoti. Garavimas vyksta 10-100 kartų greičiau nei ištirpimas. Naftos ar jos produktų sudėtyje esantys nedideli kiekiai šių junginių padaro ištirpimą mažiau svarbiu procesu. (Riazi and Al-Enezi 1999)

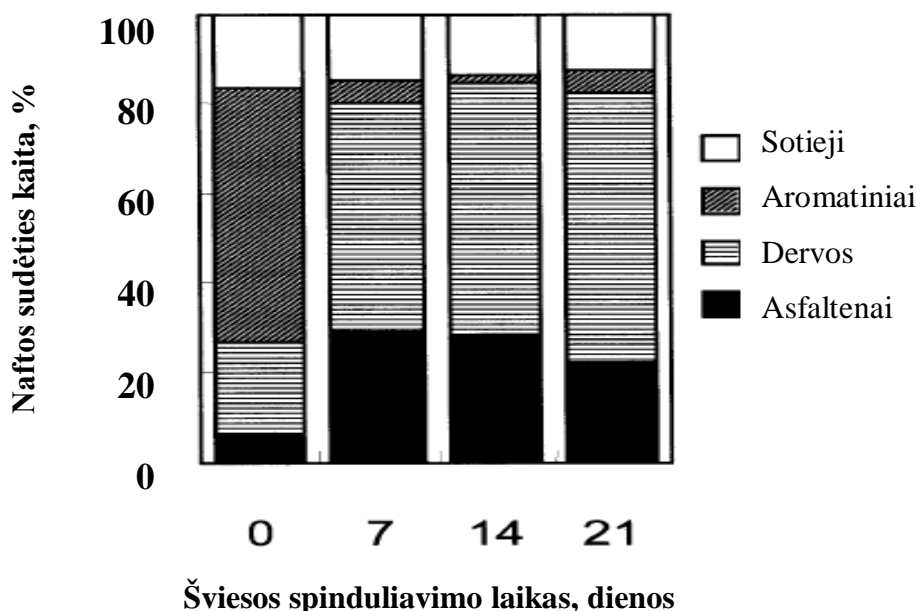
Toksinių naftos ar jos produktų angliavandenilių tirpumui gali turėti įtakos vandens druskingumas (Ramachandran *et al.* 2006).

Nors nuo išsiliejusios naftos ar jos produktų tūrio, ištirpimas gali būti nežymus, tačiau praktiniu požiūriu, gali būti labai reikšmingas ekotoksikologiniu požiūriu (Faksness and Brandvik 2008).

Fotooksidacija. Šis procesas yra svarbus procesas, dalyvaujantis angliavandenilių transformacijose, naftos-vandens sąsajoje (Fernandez-Varela *et al.* 2006). Nafta ar jos produktai chemiškai reaguoja su deguonimi, susidaro tirpūs produktai arba formuojasi dervos. Šį procesą skatina saulės šviesa, tačiau taip pat priklauso ir nuo naftos ar jos produkto rūšies ir būsenos (6 pav.). Tačiau fotooksidacijos procesas yra labai lėtas. Net ir intensyvioje saulės šviesoje plonos naftos ar jos produktų plėvelės suskaidoma ne daugiau kaip 0,1 % per dieną. Dervų formavimąsi

fotooksidacijos metu sukelia didelio klampio nafta ar jos produktai, ar emulsijos sluoksnis. (Maki *et al.* 2001)

Naftos plėvelėje dėl fotooksidacijos atsiranda įvairių oksiduotų angliavandenilių ir sieros junginių, tokių kaip alifatiniai ir aromatiniai ketonai, aldehidai, karboksirūgštys, riebiosios rūgštys, esteriai, fenoliai ir anhidridai ir kiti (Lee 2003).



6 pav. Žaliavinės naftos junginių sudėties kaita fotooksidacijos metu (Maki *et al.* 2001)

Nors fotooksidacija gali panaikinti esamus toksinius komponentus žaliavinėje naftoje, tačiau gali susidaryti nauji toksiniai komponentai, kurie vandenyje ištirpsta ir gali būti daug toksiškesni nei pradiniai.

Žaliavinės naftos ir jos produktų fotooksidacija yra svarbus procesas, kurio metu iš naftos fazės į vandens stromę pereina organinės medžiagos (Fernandez-Varela *et al.* 2006). Tačiau naftai ar jos produktams fotooksidacija nėra svarbus procesas, apsprendžiantis galutinę naftos ar jos produktų formą arba masės balansą po išsiliejimo (Fingas 2011).

Sedimentacija. Sedimentacija yra procesas, kurio metu nafta ar jos produktai yra nusodinami ant jūros dugno arba į gilesnius vandens sluoksnius (Fingas 2011). Žaliavinė nafta yra mišinys, kuris sudarytas iš skirtingų komponentų. Mišinio komponentų tankiai yra didesni nei jūros vandens, todėl nafta sėda į jūros dugną. (Riazi and Al-Enezi 1999)

Kai kurių sunkiųjų rafinuotų naftos produktų tankis didesnis nei vienas. Jūros vandens yra didesnis nei vienetas (priklauso nuo druskingumo) ir labai retai žaliavinės naftos ar jos produktų komponentų tankis yra didesnis nei jūros vandens. Sedimentacija paprastai vyksta dėl nuosėdų arba organinių priemaišų sukibimo su nafta ar jos produktais. Ant vandenyje suspenduotų dalelių gali

adsorbuotis apie 10–30 % išsiliejusios žaliavinės naftos ar jos produktų. Naftos ar jos produktų adsorbcija ant suspenduotų dalelių jūros aplinkoje yra svarbiausias procesas, kuris nulemia galutinę naftos formą (Shen and Jaffe 2000).

Sekliuose vandenyse dažnai nafta ar jos produktai sukimba su suspenduotomis kietomis dalelėmis, kurios suteikia palankias sąlygas sedimentacijai. Taip pat nafta ar jos produktai gali sąveikauti su biologinėmis dalelėmis, tokiomis kaip fitoplanktonas ir zooplanktono aglomeratai, kurie pasisavina naftą ar jos produktus kaip maisto šaltinį (Payne *et al.* 2003.). Nafta ar jos produktai nedideliame gylyje susimaišo su smėliu ar kitomis nuosėdomis. Kai naftos ar jos produktų dalelės sukimba su suspenduotomis dalelėmis, nafta ar jos produktai gali būti nunešti toli nuo naftos išsiliejimo židinio ir ten nusėsti. (Riazi and Al-Enezi 1999)

Šis procesas priklauso nuo aplinkos sąlygų: vėjo, bangų, srovių ir biologinių aplinkybių (Riazi and Al-Enezi 1999).

Naftos ar jos produktų sedimentaciją atviroje jūroje spartina susidarančios naftos lašelių aglomeracijos, ištirpę organiniai junginiai, vandens paviršiuje ir prie dugno gyvenantys organizmai. Sedimentaciją spartinti ir skatinti taip pat gali elektrocheminė flokuliacija. (Payne *et al.* 2003).

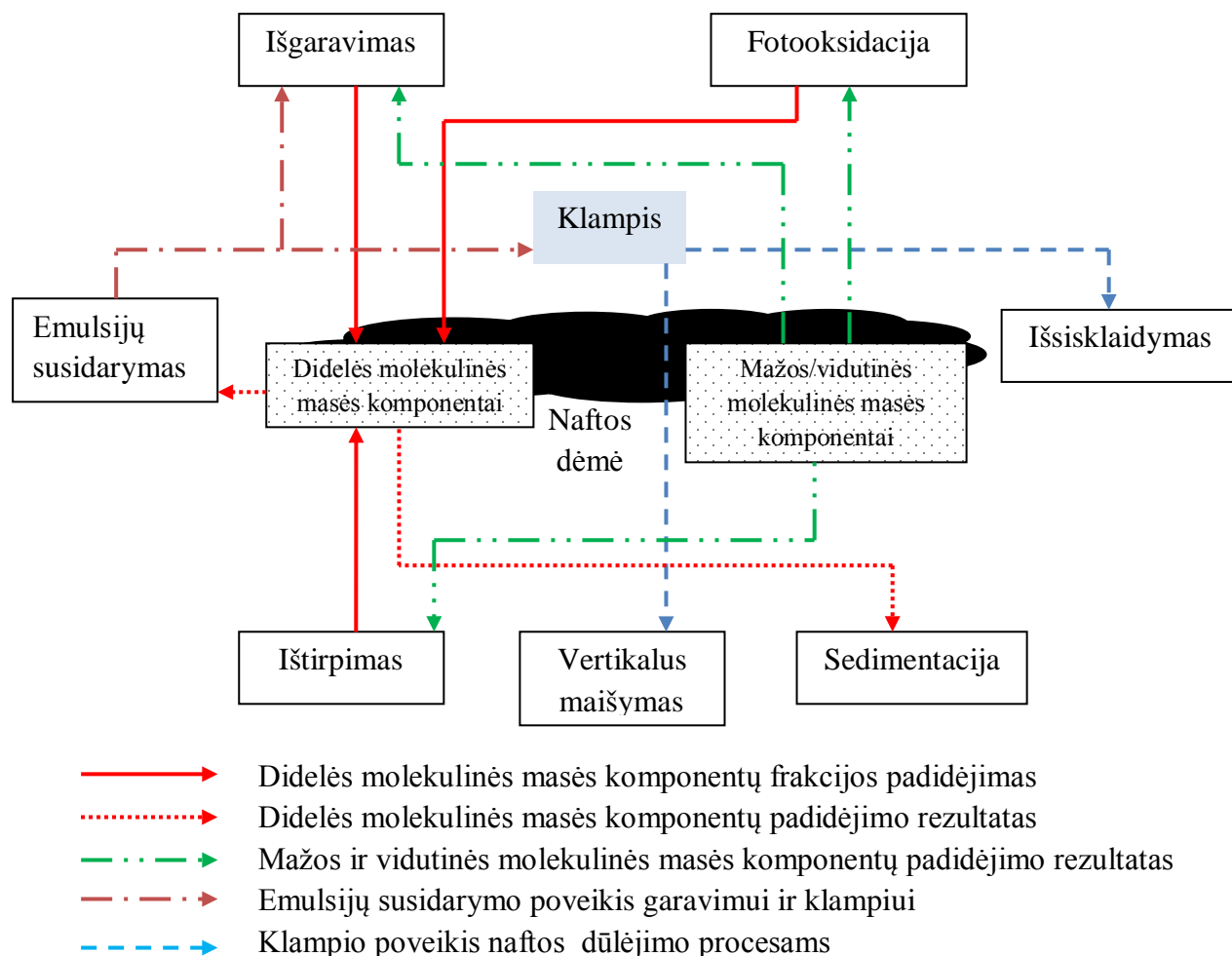
Cincinelli ir kt. (2008) atliktas tyrimas parodė, kad ant suspenduotų dalelių adsorbuotų žaliavinės naftos ar jos produktų koncentracija ir ištirpusių angliavandenilių junginių koncentracijos yra labai panašios.

Biodegradacija. Išsiliejusi nafta yra suskaidoma bangų į 0,01-1 mm skersmens mažus lašelius, kurie pasiskirsto po visą vandens storumą, kur juos suskaldo mikroorganizmai (Kingston 2002).

Jūros vandenyje yra mikroorganizmų, kurie gali visiškai arba iš dalies suskaidyti naftą ar jos produktus į vandenyje tirpius junginius ir galiausiai iki anglies dioksido ir vandens. Daugelis rūšių mikroorganizmų turi tendenciją skaidyti tam tikrą junginių grupę žaliavinėje naftoje ar jos produktuose. Buvo nustatyta, kad 70 genčių, tai yra, daugiau nei 200 rūšių mikroorganizmų gali oksiduoti vieną ar daugiau naftos angliavandenilių. Tačiau, kai naftos ar jos produktų junginiai yra labai atsparūs, tada negalima jų suskaidyti. Biodegradacija vandenyje gali vykti aerobinėmis ir anaerobinėmis sąlygomis. (Prince *et al.* 2003)

Pagrindiniai veiksniai, turintys įtakos biodegradacijos efektyvumui, yra maistinių medžiagų kiekis (azoto ir fosforo) vandenyje, temperatūra, vandens pH ir ištirpusio deguonies koncentracija (Simoni *et al.* 2001). Kadangi biodegradacija reikalauja deguonies, tai šis procesas gali vykti tik naftos-vandens sąsajoje, nes deguonies naftos ar jos produktų viduje nėra. Tačiau naftos skaidymas gali vykti ir priedugniniame vandens sluoksnyje, kur ištirpusio deguonies koncentracija artima 0 mg/L. Biodegradacijos greitis priklauso nuo naftos ir vandens mišinio temperatūros. (Bao *et al.* 2012)

Natūraliose vandens ekosistemose angliavandenilių biodegradaciją galintys vykdyti mikroorganizmai sudaro mažiau nei 0,1% visos mikroorganizmų biocenozės. Nafta ar jos produktais užterštoje vandens ekosistemoje, jie gali sudaryti iki 100% visų mikroorganizmų. (Venosa and Zhu 2003)



7 pav. Fizikiniai cheminiai procesai vykstantys naftai ar jos produktams išsiliejus (mažų, vidutinių ir didelių molekulinės masės komponentų dalyvavimas dūlėjimo procesuose) (Xie *et al.* 2007)

Bao ir kitų autorių (2012) atliktas tyrimas parodė, kad vykstanti naftos angliavandenilių biodegradacija vandenyje padidina ištirpusių angliavandenilių kiekį jame.

1.6. Angliavandenilių frakciniai pokyčiai, išsiliejus naftai

Nafta yra daugelio angliavandenilių komponentų mišinys. Šie komponentai gali būti klasifikuojami kaip mažos, vidutinio ir didelės molekulinės masės komponentai.

Garavimo ir ištirpimo procesų metu mažos ir vidutinės molekulinės masės komponentai pasišalina iš naftos ar jos produktų dėmės vandens paviršiuje (7 pav.) (Yapa and Zheng, 1995). Fotooksidacija sumažina mažos molekulinės masės komponentus ir padidina didelės molekulinės masės komponentų koncentraciją (Dutta and Harayama 2000). Esant didesnei didelės molekulinės masės komponentų frakcijai, naftos emulsijos susidaro lengviau. (Xie *et al.* 2007).

Mažos molekulinės masės komponentai išgaruoja arba suskyla fotochemiškai, arba yra išplaunami atmosferos lietaus ir tada biologiškai suskyla. (Prince *et al.* 2003)

D'Auria ir kt. (2009) atliktas tyrimas parodė, kad žaliavinės naftos kokybinė sudėtis pasikeitė, kai ji buvo veikiamą UV spinduliuote. Santykinė kiekis C₁₃–C₂₅ frakcijos padidėjo, o santykinis C₇–C₁₂ frakcijos kiekis sumažėjo.

Qimin ir kt. (2009) atliktas tyrimas parodė dūlėjimo poveikį po 1 savaitės. Tyrimo pradžioje užfiksuoti alkanai nuo C₈ iki C₃₃, o po savaitės nebeliko C₈–C₁₀. Po 3 savaitių dūlėjimo poveikio neliko C₁₁ ir C₁₂, ir atitinkamai sumažėjo C₁₃, C₁₄ ir C₁₅ koncentracijos. Po 24 savaitių dūlėjimo poveikio angliavandenilių sudėtis labai pasikeitė, alkanai su mažu anglies atomų skaičiumi (<C₁₆) išnyko, C₁₆–C₁₈ koncentracijos akivaizdžiai sumažėjo. Alkanų, turinčių didesnę anglies atomų skaičius (>C₁₉), koncentracija padidėjo, o C₁₉–C₂₂ buvo labiausiai paplitę alkanai. Tačiau Douglas ir kitų (2002) atliktas tyrimas parodė, kad didelės aeracijos vandenyje metu (tai vyko išsiliejus žaliavinei naftai OSSA II naftotiekyje, Bolivijos plynaukštėje, 2000 sausį) gali išgaruoti angliavandeniliai, turintys daugiau nei 30 anglies atomų skaičių grandinėje.

Šviesieji angliavandeniliai nuo C₃ iki C₁₈ beveik visiškai pašalinami garavimo proceso metu iš naftos ar jos produktų (Douglas *et al.* 2002).

3 lentelė. Išsiliejusios naftos ir jos frakcinių grupių sudėtis dūlėjimo metu (Li and Xiong 2009)

Bandinys	Dūlėjimo laikas	Likutinė nafta, %	Sotieji angliavandeniliai, %	Aromatiniai angliavandeniliai, %	Dervos, %	Asfaltenai, %
Žaliavinė nafta	Pradinė	100,0	67,3	15,0	13,1	4,7
	1 h	79,0	53,7	12,6	7,6	5,1
	72 h	69,3	42,8	14,6	7,6	4,3
Sunkusis mazutas	Pradinė	100,0	47,5	32,9	11,6	8,0
	1 h	99,2	53,9	27,4	11,1	6,8
	72 h	92,0	53,3	19,5	12,6	6,6

Yim ir kt. (2011) atlikti stebėjimai nuo 2007 metų gruodžio iki kovo 2008 parodė, kad šviesiosios frakcijos nešakoti alkanai nuo C₈ iki C₁₃ išgaravo į atmosferą arba ištirpo vandenyje. Po

aštuonių, devynių mėnesių paimti mėginiai po išsiliejimo parodė, kad dėl dūlėjimo procesų, šviesiųjų vidutinio molekulinio svorio nešakoti alkanai buvo pašalinti, o pristanas (2,6,10,14-tetrametilpentadekanas) ir fitanas (2,6,10,14-tetrametillheksadekanas) tapo vyraujantys angliavandeniliai.

Li and Xiong (2009) atliktas tyrimas parodė, kaip keičiasi naftos ir jos frakcinių grupių procentinė sudėtis (3 lentelė) dūlėjimo metų vandens paviršiuje. Žaliavinės naftos netenka 30,7 % savo pradinio kiekio po 72 valandų. Daugiausiai netenka sočiųjų angliavandenilių ir dervų. Sunkusis mazutas po 72 valandų prarado tik 8 procentus savo pradinio kiekio. Daugiausia prarado aromatinių angliavandenilių, tačiau padidėjo apie 6 % sočiųjų angliavandenilių.

2. TYRIMO METODAI

2.1. Tyrimo objektas

Eksperimento tyrimo objektas – žaliavine nafta užterštas vanduo.

Šis eksperimentas buvo atliekamas laboratorijoje.

Šio eksperimento tikslas įvertinti naftos angliavandenilių sedimentaciją jūros vandens storumės sluoksniuose eliminuojant natūralius veiksnius.

2.2. Eksperimento atlikimo eiga

Eksperimentui atlikti buvo panaudotas Baltijos jūros paplūdimio smėlis, jūros vanduo, distiliuotas vanduo ir žaliavinė nafta. Jūros vanduo ir smėlis buvo paimti šaltuoju metų laiku, 2011 gruodį, Klaipėdoje, II Melnragėje. Vandentiekio vanduo buvo išdistiliuotas vandens distiliatoriumi *TKA Pacific AFT*. Jūros ir distiliuoto vandens savybės pateikiamos 4 lentelėje.

4 lentelė. Jūros ir distiliuoto vandens charakteristikos

Vanduo	Druskingumas, ‰	ph	C _{bendras} , mg/l	C _{organinis} , mg/l	N _{bendras} , mg/l	O ₂ koncentracija, mg/l
Jūros	5,13	7,97	31,63	6,68	1,13	3,55
Distiliuotas	0,00	7,00	0,00	0,00	0,00	3,70

Siekiant imituoti žaliavinės naftos išsiliejimą, buvo panaudota žaliavinė nafta iš gręžinio Kretinga-9, Kretingos telkinys. Žaliavinė nafta savo savybėmis (5 lentelė) artima Šiaurės jūroje esančio Brent telkinio naftai – tamsiai ruda, lengva, besierė.

5 lentelė. Žaliavinės naftos savybės

Žaliavinės naftos savybės		
Spalva	Tankis	Klampus
Tamsiai ruda	0,827 g/cm ³	Kinematinis 6,738 Dinaminis 5,724

Tyrimams atlikti buvo suprojektuotas ir pagamintas eksperimentinis stendas (8 pav.). Eksperimentinį stendą sudaro 8 polivinilchlorido talpos. Kiekviena polivinilchlorido talpa yra 1,1 m

ilgio ir 0,2 m skersmens. Talpos buvo modifikuotos panaudojant infuzines sistemas taip, kad vandens mėginius būtų galima paimti trijuose skirtinguose vandens sluoksniuose, t.y. vandens stovymės paviršiniame, viduriniame ir priedugniame.



8 pav. Eksperimento talpos su infuzinėmis sistemomis

Į kiekvieną eksperimentinio stendo talpą (9 pav.) buvo įberta po 11 kg smėlio (sausos medžiagos) ir įpilta po 25 litrus sūraus jūros vandens arba distiliuoto vandens. Po to atsargiai buvo išlieta žaliavinė nafta vandens paviršiuje, taip, kad kuo mažiau naftos susimaišytų su vandeniu.

Smėlio sluoksnio aukštis kiekviename eksperimentinio stendo talpoje buvo apie 0,2 m, o bendras smėlio ir vandens stulpo aukštis – 1,05 m. Distiliuotas vanduo buvo kuo greičiau supilamas į talpas, kad neprarastų distiliuoto vandens charakteristikų. Paimtas jūros vanduo buvo kuo greičiau supilamas į talpas, kad neprarastų jūros vandeniui būdingų charakteristikų (ištirpusio deguonies koncentracija ir kt.).

Buvo pasirinktos dvi žaliavinės naftos užteršimo koncentracijos: 50 g arba 100 g vienai eksperimentinio stendo talpai, t.y. 25 litrams vandens (jūros arba distiliuotam). Susidariusios žaliavinės naftos plėvelės storis atitinkamai buvo 1,32 mm ir 2,63 mm.

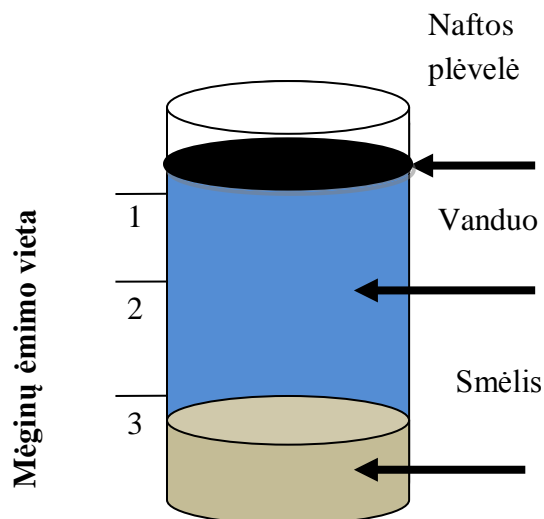
Eksperimentinio stendo talpos buvo užpildytos skirtingai, ir sudaryti 8 skirtingi variantai (3 pav.).

Jūros vandeniu buvo užpildytos 4 eksperimentinio stendo talpos Nr. 1–4 (10 pav.), o palyginimui 4 eksperimentinio stendo talpos Nr. 7–10 (10 pav.) su distiliuotu vandeniu .

Norint sumažinti naftos angliavandenilių biodegradaciją tiek jūros vanduo, tiek distiliuotas vanduo buvo parūgštintas koncentruota druskos rūgštimi. Buvo parūgštinta tiek, kad pH rodiklis būtų mažiau negu 3.

Eksperimentinis stendas buvo laikomas patalpoje, kurioje temperatūra svyravo nuo 13 iki 16 °C. Talpos buvo uždengtos popieriumi tam, kad būtų kuo mažesnis šviesos poveikis.

Visa eksperimento schema pateikiama 3 paveiksle. Eksperimentinio stendo talpos numeris atitinka eksperimento varianto numerį. Eksperimentinio stendo talpose Nr. 1, 3, 7 ir 9 buvo išlieta po 50 g žaliavinės naftos, o talpose Nr. 2, 4, 8 ir 10 paskleista po 100 g. Po 2 su jūros vandeniu (Nr. 3 ir 4) ir distiliuotu vandeniu (Nr. 9 ir 10) užpildytas talpas buvo parūgštinta iki pH = 3.



9 pav. Eksperimentinio stendo talpos schema ir mėginių ėmimo vietos.

<p>1 variantas Jūros vanduo + 50 g žaliavinės naftos, neparūgštinta</p>	<p>2 variantas Jūros vanduo + 100 g žaliavinės naftos, neparūgštinta</p>	<p>3 variantas Jūros vanduo + 50 g žaliavinės naftos, parūgštinta</p>	<p>4 variantas Jūros vanduo + 100 g žaliavinės naftos, parūgštinta</p>
<p>7 variantas Distiliuotas vanduo + 50 g žaliavinės naftos, neparūgštinta</p>	<p>8 variantas Distiliuotas vanduo + 100 g žaliavinės naftos, neparūgštinta</p>	<p>9 variantas Distiliuotas vanduo + 50 g žaliavinės naftos, parūgštinta</p>	<p>10 variantas Distiliuotas vanduo + 100 g žaliavinės naftos, parūgštinta</p>

10 pav. Eksperimento schema

2.3. Mėginių ėmimas ir jų analizė

Šis eksperimentas buvo atliekamas 12 savaičių. Tyrimams mėginiai buvo imami po 2, 4, 6, 8 ir 12 savaičių.

Mėginiai buvo imami iš 3 skirtingų vandens sluoksnių (2 pav.):

- 1 – paviršinio vandens sluoksnio po plėvele (apie 5 cm nuo žaliavinės naftos plėvelės);
- 2 – vidurinio vandens storumės sluoksnio (apie 42 cm nuo smėlio paviršiaus);
- 3 – priedugninio vandens sluoksnio (apie 5 cm nuo smėlio paviršiaus).

Tyrimams buvo imama 50 ml vandens naftos angliavandenilių kokybinei ir kiekybinei analizei ir 15 ml kitiems tyrimams:

- organinės anglies;
- bendrojo azoto;
- vandens pH;
- ištirpusio deguonies nustatymui.

2.4. Tyrimo metodai

Naftos angliavandenilių koncentracija buvo nustatoma naudojant dujų chromatografą Shimadzu GC-2010 su inžektoriumi, kolonėle ir detektoriumi. Chromatografinė kolonėlė: Rxi®-1ms, Crossbond® 100% dimethyl polysiloxane, 20 metrų ilgio, 0,18 mm skersmens, 0,18 um df. Temperatūra buvo nustatyta nuo 55 iki 300°C, 10°C per minutę greičiu, ir buvo palaikoma 300°C 15 minučių. Nešančios dujos – helis (0,99 ml/min). Detektoriaus temperatūra - 320°C.

Mėginiai chromatografijai buvo paruošiami pagal Lietuvos aplinkos apsaugos normatyvinį dokumentą LAND 61-2003 „Vandens kokybė. Dujų chromatografijos metodas naftos angliavandenilių indeksui (naftos produktų koncentracijai) nustatyti“.

Pagal LAND 61-2003 ekstrakcija buvo atliekama tokiais etapais:

- 50 ml mėginio ir 10 ml ekstrahavimo tirpiklio (heksanas) buvo maišomi su magnetine maišykle 30 min, maišymo intensyvumas – 1000 aps./min.
- Mišinys, vanduo ir ekstrahavimo tirpiklis buvo supilamas į dalomąjį piltuvą, kad susisluoksniuotų mišinys. Laikoma 30 min. Po to atskiriamas vanduo.
- Gautas ekstraktas praleidžiamas pro bevandenį natrio sulfatą, kad sulaikytų likusį vandenį.
- Ekstraktas sukonzentruojamas su rotaciniu garintuvu iki 1 ml.

- Gautas 1 ml ekstraktas praleidžiamas pro chromatografinę kolonėlę, kuri užpildyta aliuminio oksidu.
- Kolonėlė praplaunama su 10 ml ekstrahavimo tirpikliu.
- Gautas ekstraktas sukonzentruojamas su rotaciniu garintuvu iki 1 ml ir supilamas į chromatografinius buteliukus.

Bendros anglies, neorganinės anglies, organinės anglies ir bendros azoto koncentracijos vandenyje nustatytos naudojant bendrosios organinės anglies analizatorių Shimadzu TOC-V CSH/CSN su priedu bendrojo azoto analizatoriumi Shimadzu TOC/TN skystų mėginių analizės sistema.

Vandens mėginiuose ištirpęs deguonis buvo analizuojamas oksimetru, inoLab® Oxi 730 Laboratory Dissolved Oxygen Meters su StirrOx® G Self-stirring su ištirpusio deguonies sensoriumi.

Vandens pH buvo nustatyta naudojant ph-metrą inoLab® pH 720 WTW.

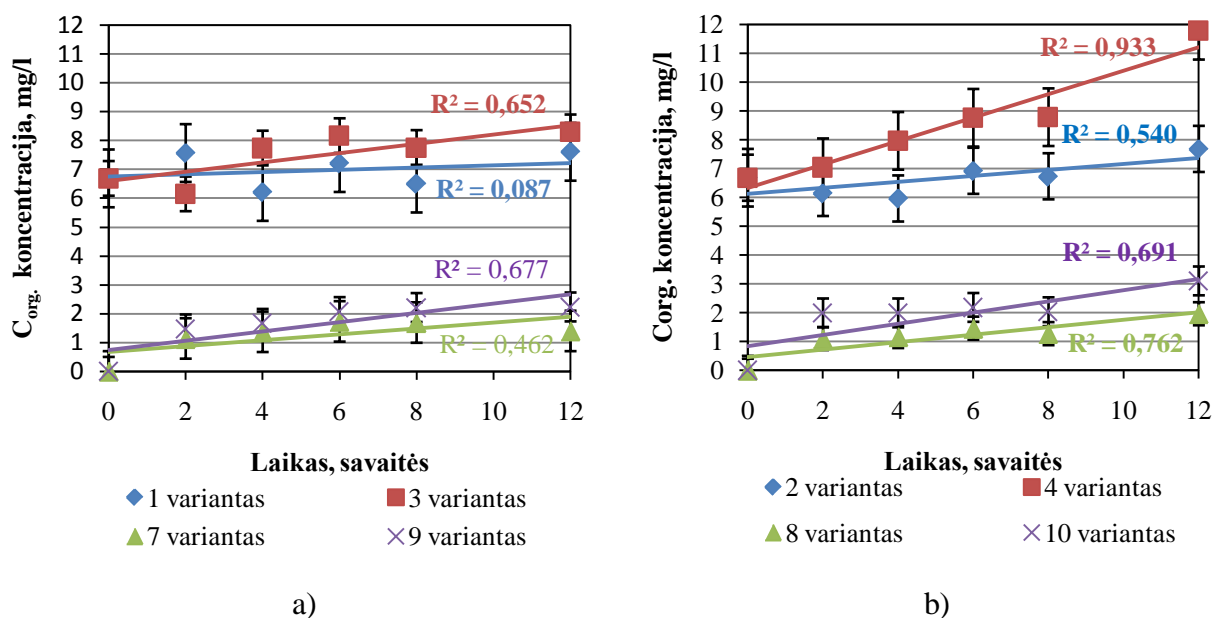
3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Vandens storumės charakteristikos

Eksperimento metu buvo nustatinėjami tokie vandens parametrai: organinės anglies koncentracija; bendrojo azoto koncentracija; ištirpusio deguonies koncentracija; vandens pH.

3.1.1. Organinės anglies koncentracijos kitimas

11, 12 ir 13 paveiksluose pavaizduotas organinės anglies kitimas skirtinguose vandens storumės sluoksniuose, esant skirtingai pradinei žaliavinės naftos taršai.

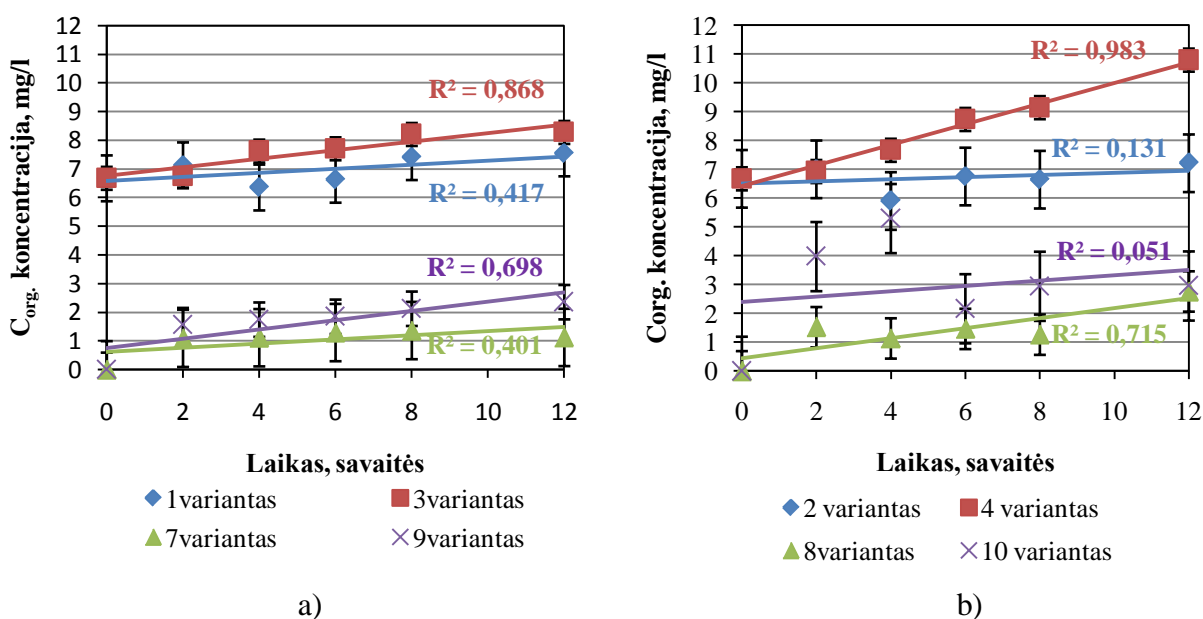


11 pav. Organinės anglies koncentracijos kitimas paviršiniame vandens storumės sluoksnyje, esant skirtingai pradinei žaliavinės naftos taršai: a) 50 g/25 L; b) 100 g/25 L.

Organinės anglies pasiskirstymas skirtinguose vandens storumės sluoksniuose ir kitimas laike, esant pradinei žaliavinės naftos taršai 50 g/25 L, pateiktas 11a, 12a, 13a paveiksluose. Eksperimente naudoto jūros vandens organinės anglies koncentracija eksperimento pradžioje buvo lygi 6,68 g/L. 1 eksperimento variante (neparūgštintas jūros vanduo) nustatytas nedidelis organinės anglies koncentracijos padidėjimas visuose vandens storumės sluoksniuose (nuo 6,68 iki 7,60 mg/L). 3 variante (parūgštintas jūros vanduo) vyrauja organinės anglies koncentracijos didėjimo tendencija visuose vandens storumės sluoksniuose (nuo 6,68 iki 9,15 mg/L). 7 variante (neparūgštintas distiliuotas vanduo) pastebimas organinės anglies padidėjimas nuo 0 mg/L eksperimento pradžioje

iki 1,13–1,40 mg/L 12 eksperimento savaitę. Skirtinguose vandens storumės sluoksniuose organinės anglies koncentracija labai panaši. 9 eksperimento variante (parūgštintas distiliuotas vanduo) vyrauja organinės anglies didėjimo tendencija paviršiniame ir viduriniame vandens storumės sluoksniuose. Priedugniniame vandens storumės sluoksnyje ši tendencija dar ryškesnė (nuo 0 iki 6,05 mg/L).

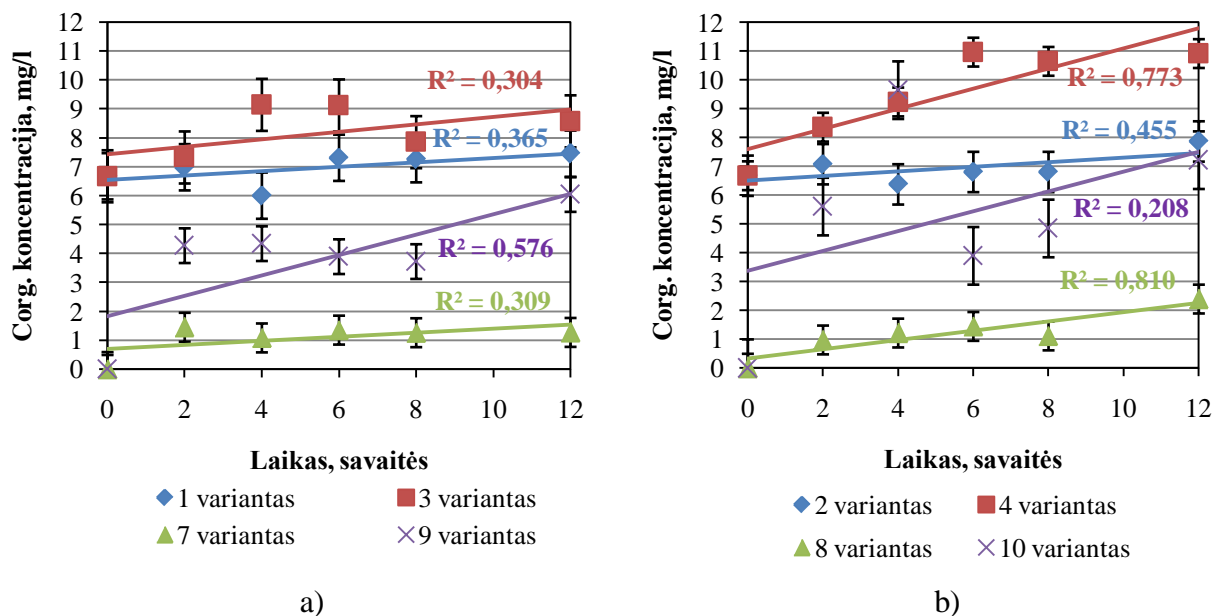
Lyginant 1, 3, 7 ir 9 eksperimento variantus, kai tarša žaliavine nafta – 50 g/25 L (11a, 12a, 13a pav.), vyrauja bendra organinės anglies didėjimo tendencija visuose vandens storumės sluoksniuose.



12 pav. Organinės anglies koncentracijos kitimas viduriniame vandens storumės sluoksnyje, esant skirtingai pradinei žaliavinės naftos taršai: a) 50 g/25 L; b) 100 g/25 L.

Organinės anglies pasiskirstymas skirtinguose vandens storumės sluoksniuose ir kitimas laike, esant pradinei žaliavinės naftos taršai 100 g/25 L, pateiktas 11b, 12b, 13b paveiksluose. 2 eksperimento variante (neparūgštintas jūros vanduo) nustatytas nedidelis organinės anglies koncentracijos padidėjimas visuose vandens storumės sluoksniuose, praėjus 12 savaitėms nuo eksperimento pradžios (nuo 6,68 iki 7,87 mg/L). 4 variante (parūgštintas jūros vanduo) paviršiniame vandens storumės sluoksnyje stebima organinės anglies koncentracijos didėjimo tendencija (nuo 6,68 iki 11,78 mg/L). Mažesnis koncentracijos padidėjimas stebimas viduriniame vandens storumės ir priedugniniame vandens sluoksniuose, atitinkamai nuo 6,68 iki 10,80 mg/L ir 6,68–10,92 mg/L. 8 variante (neparūgštintas distiliuotas vanduo) stebimas panašus organinės anglies koncentracijos padidėjimas visuose vandens storumės sluoksniuose, nuo 0 iki 2,77 mg/L. 10 variante (parūgštintas jūros vanduo) vyrauja organinės anglies didėjimo tendencija paviršiniame ir

viduriniame vandens storumės sluoksniuose. Priedugniniame vandens storumės sluoksnyje stebimas dar didesnis koncentracijos padidėjimas, nuo 0 iki 7,22 mg/L.



13 pav. Organinės anglies koncentracijos kitimas priedugniniame vandens storumės sluoksnyje, esant skirtingai pradinėi žaliavinės naftos taršai: a) 50 g/25 L; b) 100 g/25 L.

Lyginant 2, 4, 8 ir 10 eksperimento variantuose organinės anglies koncentracijos kitimą skirtinguose vandens storumės sluoksniuose ir kitimą laike, vyrauja bendra organinės anglies koncentracijos didėjimo tendencija visuose vandens storumės sluoksniuose. Nustatyta, kad 4 varianto (parūgštintas jūros vanduo) visuose vandens storumės sluoksniuose organinės anglies koncentracijos padidėjimas yra didesnis nei kituose trijuose eksperimento variantuose (apie 4 kartus didesnis nei 2 eksperimento variante, apie 2 kartus nei 8 variante ir apie 1,5 karto nei 10 variante), išskyrus 10 varianto priedugniniame vandens sluoksnyje.

Išanalizavus organinės anglies koncentracijos kitimą paviršiniame, viduriniame ir priedugniniame vandens storumės sluoksniuose, galima daryti prielaidą, kad tarša žaliavine nafta didina organinės anglies koncentracijas paviršiniame, viduriniame ir priedugniniame vandens storumės sluoksniuose.

Lyginant eksperimento variantus, kai tarša žaliavine nafta 50 g/25 L (11a, 12a, 13a pav.) ir 100 g/25 L (11b, 12b, 13b pav.), nustatyta, kad didesnės organinės anglies koncentracijos yra ten, kur yra didesnė pradinė tarša žaliavine nafta. Organinės anglies koncentracijų kitimas skirtinguose vandens storumės sluoksniuose yra panašus, kai yra skirtinga pradinė tarša žaliavine nafta.

Lyginant parūgštintus ir neparūgštintus eksperimento variantus, pastebėta, kad didesnės organinės anglies koncentracijos vyrauja parūgštiname tiek jūros vandenyje, tiek distiliuotame vandenyje, nes yra iš dalies sustabdyta organinių junginių biodegradacija (Venosa and Zhu 2003).

3.1.2. Bendrojo azoto koncentracijos kitimas

6 lentelėje pateiktas bendrojo azoto koncentracijos kitimas laike skirtinguose vandens storumės vandens sluoksniuose, esant skirtingai taršai žaliavine nafta: 50 g/25 L ir 100 g/25 L. Pradinė jūros vandenyje nustatyta bendrojo azoto koncentracija lygi 1,13 mg/L, o distiliuotame vandenyje – 0 mg/L.

Bendrojo azoto koncentracijos kitimas skirtinguose vandens storumės sluoksniuose ir kitimas laike, esant pradinei žaliavinės naftos taršai 50 g/25 L (6 lentelė). Lyginant 1 eksperimento variante (neparūgštintas jūros vanduo) bendrojo azoto kitimą laike ir skirtinguose vandens storumės sluoksniuose, nustatyta, kad bendrojo azoto koncentracija sumažėja nuo 1,13 iki 0 mg/L. 3 variante (parūgštintas jūros vanduo) bendrojo azoto koncentracija sumažėja visuose vandens storumės sluoksniuose lyginant 2 su 12 savaitę nuo 1,13 iki 0,27–0,34 mg/L. 7 (neparūgštintas distiliuotas vanduo) ir 9 (parūgštintas distiliuotas vanduo) eksperimento variantuose bendrojo azoto koncentracija lygi 0 mg/L visuose vandens storumės sluoksniuose per 12 eksperimento savaitių, išskyrus 9 varianto priedugniniame vandens storumės sluoksnyje 4–8 eksperimento savaitę bendrojo azoto koncentracija kinta nuo 0,29 iki 0,35 mg/L. Lyginant 1, 3, 7 ir 9 eksperimento variantus, pradinei žaliavinės naftos taršai 50 g/25 L (1 lentelė), vyrauja bendra bendrojo azoto mažėjimo tendencija visuose vandens storumės sluoksniuose.

Bendrojo azoto koncentracijos kitimas skirtinguose vandens storumės sluoksniuose ir kitimas laike, esant pradinei žaliavinės naftos taršai 100 g/25 L (6 lentelė). 2 eksperimento variante (neparūgštintas jūros vanduo) bendrojo azoto koncentracija paviršiniame ir viduriniame vandens storumės sluoksniuose sumažėja iki 0 mg/L, o priedugniniame vandens storumės sluoksnyje iki 0,35 mg/L. 4 variante (parūgštintas jūros vanduo) bendrojo azoto koncentracija taip pat mažėja. Paviršiniame vandens storumės sluoksnyje nuo 1,13 iki 0,32 mg/L, kituose vandens storumės sluoksniuose iki 0 mg/L. 8 (neparūgštintas distiliuotas vanduo) ir 10 (parūgštintas distiliuotas vanduo) eksperimento variantuose bendrojo azoto koncentracija lygi 0 mg/L visuose vandens storumės sluoksniuose per 12 eksperimento savaitių, išskyrus 10 variante priedugniniame storumės vandens sluoksnyje 4–8 eksperimento savaitę bendrojo azoto koncentracija kinta nuo 0,38 iki 0,59 mg/L ir viduriniame vandens storumės sluoksnyje 4 savaitę lygi 0,28 mg/L. Lyginant 2, 4, 8 ir 10 eksperimento variantus, pradinei žaliavinės naftos taršai 100 g/25 L (6 lentelė), vyrauja bendra bendrojo azoto mažėjimo tendencija visuose vandens storumės sluoksniuose.

6 lentelė. Bendrojo azoto koncentracijos kitimas laike skirtinguose vandens storumės vandens sluoksniuose, esant skirtingai taršai žaliavine nafta: 50 g/25 L ir 100 g/25 L

Eksperimento varianto Nr.*	Vandens storumės sluoksnis	Pradinė konc.	po 2 savaičių	po 4 savaičių	po 6 savaičių	po 8 savaičių	po 12 savaičių
1	Paviršinis	1,13	1,01	0,59	0,48	0,40	0,00
	Vidurinis	1,13	0,77	0,59	0,54	0,39	0,00
	Priedugnis	1,13	0,68	0,53	0,50	0,44	0,00
2	Paviršinis	1,13	0,66	0,59	0,51	0,32	0,00
	Vidurinis	1,13	0,59	0,65	0,53	0,36	0,00
	Priedugnis	1,13	0,78	0,55	0,52	0,38	0,35
3	Paviršinis	1,13	0,69	0,40	0,39	0,29	0,27
	Vidurinis	1,13	0,80	0,46	0,44	0,55	0,34
	Priedugnis	1,13	0,74	0,54	0,62	0,46	0,31
4	Paviršinis	1,13	0,68	0,50	0,46	0,35	0,32
	Vidurinis	1,13	0,68	0,48	0,41	0,32	0,00
	Priedugnis	1,13	0,74	0,71	0,69	0,49	0,00
7	Paviršinis	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Vidurinis	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Priedugnis	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8	Paviršinis	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Vidurinis	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Priedugnis	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9	Paviršinis	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Vidurinis	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Priedugnis	0,00	0,00	0,29	0,32	0,35	0,00
10	Paviršinis	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Vidurinis	0,00	0,00	0,28	0,00	0,00	0,00
	Priedugnis	0,00	0,00	0,59	0,38	0,46	0,00

*1, 3, 7, 9 eksperimento variantai – tarša 50 g/L; 2, 4, 8, 10 eksperimento variantai – tarša 100 g/L.

Lyginant bendrojo azoto kitimo tendenciją, kai tarša žaliavine nafta 50 g/25 L ir 100 g/25 L (6 lentelė), galima teigti, kad bendrojo azoto koncentracija mažėja dėl vykstančių biodegradacijos procesų vandenyje. Bendrojo azoto koncentracijos pasiskirstymas tarp skirtingų vandens stromės sluoksnių beveik nesiskiria ir kinta apie 0,1 mg/L ribose.

9 ir 10 eksperimento cilindruose priedugniniame vandens stromės sluoksnyje bendrojo azoto atsiradimą galėjo nulemti žaliavinėje naftoje esantys azoto junginiai, kurie nusėdo į priedugninį vandens stromės sluoksnį, arba dugno nuosėdos, iš kurių azotas galėjo pereiti į priedugninį vandens stromės sluoksnį.

3.1.3. Ištirpusio deguonies koncentracijos kitimas

7 lentelėje pateiktas ištirpusio deguonies koncentracijos kitimas laike skirtinguose vandens stromės sluoksniuose, esant skirtingai taršai žaliavine nafta: 50 g/25 L ir 100 g/25 L. Pradinė jūros vandenyje nustatyta ištirpusio deguonies koncentracija lygi 3,55 mg/L, o distiliuotame vandenyje – 3,70 mg/L.

Ištirpusio deguonies koncentracijos kitimas skirtinguose vandens stromės sluoksniuose ir kitimas laike, esant pradinei žaliavinės naftos taršai 50 g/25 L (7 lentelė). 1 eksperimento variante (neparūgštintas jūros vanduo) vyrauja ištirpusio deguonies koncentracijos mažėjimo tendencija visuose vandens stromės sluoksniuose iki 8 eksperimento savaitės (nuo 3,70 iki 2,08–2,28 mg/L), o 12 savaitę stebimas deguonies padidėjimas iki 2,29–2,75 mg/L visuose vandens stromės sluoksniuose. Parūgštintame jūros vandenyje (3 variantas) 2 ir 4 savaites ištirpusio deguonies koncentracija mažai kinta visuose vandens stromės sluoksniuose, o jau 6–12 savaites vyrauja koncentracijos mažėjimo tendencija visuose vandens stromės sluoksniuose. 7 variante (neparūgštintas distiliuotas vanduo) ir 9 (parūgštintas distiliuotas vanduo) variante vyrauja ištirpusio deguonies koncentracijos mažėjimo tendencija visuose vandens stromės sluoksniuose. Neparūgštintame distiliuotame vandenyje koncentracijos yra mažesnės nei parūgštintame distiliuotame vandenyje visuose vandens stromės sluoksniuose.

Galime teigti, kad 1, 3, 7 ir 9 variantuose vyrauja bendra ištirpusio deguonies koncentracijos mažėjimo tendencija visuose vandens stromės sluoksniuose. Didesnės ištirpusio deguonies koncentracijos vyrauja parūgštintame jūros ir distiliuotame vandenyje. Parūgštintus vandenį buvo tik iš dalies sustabdytas ištirpusio deguonies suvartojimas biodegradacijos procesuose.

Ištirpusio deguonies koncentracijos kitimas laike skirtinguose vandens stromės sluoksniuose, esant pradinei žaliavinės naftos taršai 100 g/25 L (7 lentelė).

7 lentelė. Ištirpusio deguonies koncentracijos kitimas laike skirtinguose vandens storumės sluoksniuose, esant skirtingai taršai žaliavine nafta: 50 g/25 L ir 100 g/25 L

Eksperimento varianto Nr.*	Vandens storumės sluoksnis	Pradinė konc.	po 2 savaičių	po 4 savaičių	po 6 savaičių	po 8 savaičių	po 12 savaičių
1	Paviršinis	3,55	2,65	2,33	2,20	2,08	2,34
	Vidurinis	3,55	2,76	2,31	2,10	2,25	2,75
	Priedugnis	3,55	2,82	2,32	1,97	2,28	2,29
2	Paviršinis	3,55	2,58	2,15	1,78	1,83	1,94
	Vidurinis	3,55	3,08	2,24	2,14	2,12	2,75
	Priedugnis	3,55	2,50	3,85	3,09	1,73	2,10
3	Paviršinis	3,55	3,40	3,92	2,79	2,42	2,08
	Vidurinis	3,55	3,53	3,34	3,30	2,33	2,20
	Priedugnis	3,55	3,59	3,32	3,14	2,32	2,04
4	Paviršinis	3,55	3,58	3,32	2,95	2,06	2,03
	Vidurinis	3,55	3,90	3,48	2,76	2,11	2,05
	Priedugnis	3,55	3,42	3,91	3,52	2,25	2,04
7	Paviršinis	3,70	3,09	3,14	2,94	2,53	2,06
	Vidurinis	3,70	3,16	3,42	3,14	2,67	2,17
	Priedugnis	3,70	3,17	3,08	3,21	2,60	2,18
8	Paviršinis	3,70	3,10	3,88	2,90	2,68	1,94
	Vidurinis	3,70	3,43	2,91	2,73	2,39	1,86
	Priedugnis	3,70	3,71	2,77	2,82	2,39	1,95
9	Paviršinis	3,70	3,58	3,29	3,28	2,58	2,40
	Vidurinis	3,70	3,39	3,50	3,41	2,50	2,25
	Priedugnis	3,70	3,22	2,97	3,36	2,32	2,21
10	Paviršinis	3,70	3,93	3,46	3,34	2,48	2,14
	Vidurinis	3,70	3,60	3,92	3,32	2,38	2,18
	Priedugnis	3,70	3,72	3,93	2,92	2,46	2,18

*1, 3, 7, 9 eksperimento variantai – tarša 50 g/L; 2, 4, 8, 10 eksperimento variantai – tarša 100 g/L.

2 variante (neparūgštintas jūros vanduo) vyrauja tokia pati kaip ir 1 variante ištirpusio deguonies koncentracijos mažėjimo tendencija visuose vandens storumės sluoksniuose iki 8 eksperimento savaitės (1,73–2,12 mg/L), o 12 savaitę stebimas deguonies padidėjimas iki 1,94–2,75 mg/L visuose vandens storumės sluoksniuose. Parūgštintame jūros vandenyje (4 variantas) ištirpusio deguonies koncentracija 2 ir 4 savaites yra beveik pastovi visuose vandens storumės sluoksniuose. 6 savaitę sumažėja deguonies koncentracija paviršiniame (2,95 mg/L) ir viduriniame vandens storumės (2,76 mg/L) sluoksniuose, o priedugniniame vandens storumės sluoksnyje koncentracija lygi 3,52 mg/L. 8 ir 12 savaites ištirpusio deguonies koncentracija sumažėja iki 2,03–2,25 mg/L visuose vandens storumės sluoksniuose. 8 variante (neparūgštintas distiliuotas vanduo) vyrauja deguonies mažėjimo tendencija visuose vandens storumės sluoksniuose. Parūgštintame distiliuotame vandenyje (10 variantas) 2 ir 4 savaites deguonies koncentracija mažai kinta visuose vandens storumės sluoksniuose. Po to deguonies koncentracija pradeda mažėti visuose vandens storumės sluoksniuose. 12 savaitę ištirpusio deguonies koncentracija sumažėja iki 2,14–2,18 mg/L visuose vandens storumės sluoksniuose.

Lyginant 2, 4, 8 ir 10 variantus, nustatyta, kad vyrauja bendra ištirpusio deguonies koncentracijos mažėjimo tendencija visuose vandens storumės sluoksniuose. Didesnės ištirpusio deguonies koncentracijos vyrauja parūgštintame jūros ir distiliuotame vandenyje.

Apibendrinant, galime teigti, kad esant taršai žaliavine nafta tiek distiliuotame vandenyje, tiek jūros vandenyje ištirpusio deguonies koncentracija skirtinguose vandens sluoksniuose mažėja. Parūgštintame distiliuotame ir jūros vandenyje apie 4 savaites deguonies suvartojimas vandens storumės sluoksniuose beveik nevyksta, nes vandenyje dalis buvusių mikroorganizmų žuvo, o likusiems reikėjo laiko adaptuotis prie naujų aplinkos sąlygų (Venosa and Zhu 2003).

Išanalizavus ištirpusio deguonies koncentracijų kitimą skirtinguose vandens storumės sluoksniuose, esant skirtingai pradinei taršai žaliavine nafta 50 g/25 L ir 100 g/25 L, nustatyta, kad didesnė tarša žaliavine nafta padidina deguonies suvartojimą visuose vandens storumės sluoksniuose. Vyksta aktyvesni biodegradacijos procesai vandenyje (Simoni *et al.* 2001; Venosa and Zhu 2003).

3.2. Naftos angliavandenilių sedimentacija laike

Naftos angliavandenilių analizė buvo atliekama 3 skirtinguose vandens storumės sluoksniuose: paviršiniame vandenyje, viduriniame vandenyje ir priedugniniame vandenyje.

3.2.1. Kiekybinis naftos angliavandenilių kitimas laike ir vandens storumės sluoksniuose

Vandens sistemoje angliavandeniliai egzistuoja laisvai ištirpusioje fazėje, asocijuoti ištirpusios organinės medžiagos fazėje, asocijuoti suspenduotų kietųjų dalelių medžiagos fazėje, asocijuoti nuosėdų fazėje. Angliavandenilių pasiskirstymas tarp šių fazių yra kontroliuojamas individualių angliavandenilių fizikinių/cheminių savybių (tirpumo, garų slėgio, sorbcijos koeficiento), taip pat kiekvienos fazės savybių. Suspenduotos organinės ir neorganinės dalelės yra svarbūs teršalų transportavimo ir pasiskirstymo vandens ekosistemose vektoriai (Shi *et al.* 2007).

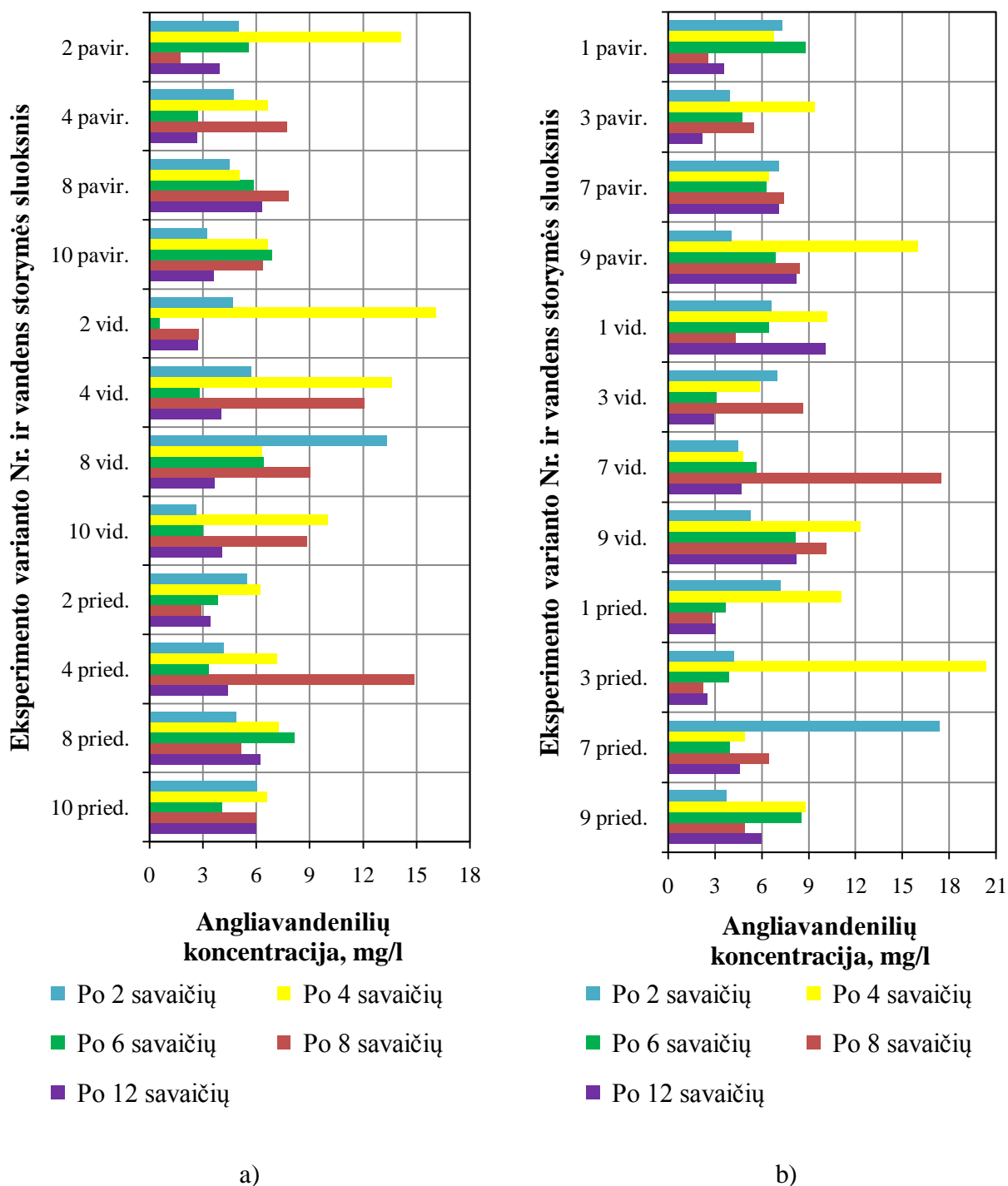
Eksperimento atlikimo metu, mėginiai nebuvo filtruojami. Tai koncentracijos nurodo ištirpusių ir suspenduotų angliavandenilių sumas.

Vykstant žaliavinės naftos sedimentacijai, naftos angliavandenilių koncentracija skirtinguose vandens storumės sluoksniuose pasiskirsto nevienodai. Dugne esantis smėlis veikia kaip naftos angliavandenilių natūralus kaupiklis.

14 paveiksle pavaizduotas naftos angliavandenilių koncentracijų kitimas laike skirtinguose vandens storumės sluoksniuose, esant skirtingai pradinei žaliavinės naftos taršai. Kai pradinė žaliavinės naftos tarša 100 g/25 L (14b pav.), angliavandenilių koncentracija daugiausiai kito paviršiniame ir viduriniame vandens storumės sluoksniuose. 2 eksperimento variante (neparūgštintas jūros vanduo) jau po dviejų savaitių viršutiniame vandens sluoksnyje nustatyta angliavandenilių koncentracija 5,03 g/L, vandens storumės viduriniame sluoksnyje – 4,68 g/L, o praėjus 4 savaitėms angliavandenilių koncentracijos padidėja atitinkamai 2,81 karto ir 3,44 karto. Galima teigti, kad angliavandeniliai iš naftos plėvelės pateko į ištirpusią ir/ar suspenduotų dalelių fazes. Kadangi eksperimentas vyko esant pastoviomis sąlygomis, t.y. nebuvo maišymo, angliavandenilių sėdimas į gilesnius sluoksnius vyksta sąlyginai lėtai. Priedugniniame vandens storumės sluoksnyje nustatyta 5,51 g/L angliavandenilių koncentracija antrą eksperimento savaitę, o jau po 12 savaitių ši koncentracija yra 1,61 karto mažesnė. Dugno nuosėdos (smėlis) absorbavo naftos angliavandenilius (Ibbotson and Ibbadon 2010).

Lyginant naftos angliavandenilių koncentracijų pasiskirstymą skirtinguose vandens storumės sluoksniuose, pastebėta, kad viduriniame vandens storumės sluoksnyje koncentracijos yra mažiausios, tai parodo ir šiame sluoksnyje didesnės ištirpusio deguonies koncentracijos (7 lentelė) nei kituose sluoksniuose. Po dviejų savaitių viduriniame vandens storumės sluoksnyje angliavandenilių koncentracija yra 4,68 g/L ir t. y. 1,08 karto mažesnė koncentracija negu paviršiniame vandens storumės sluoksnyje, ir 1,18 karto mažesnė negu priedugniniame vandens storumės sluoksnyje. Po 6 savaitių nustatytas didelis angliavandenilių koncentracijų skirtumas tarp vidurinio ir priedugninio, paviršinio vandens storumės sluoksnių, viduriniame vandens storumės sluoksnyje koncentracija lygi 0,57 g/L, o priedugniniame vandens sluoksnyje 6,78 karto didesnė, tai

gali būti dėl angliavandenilių nusėdimo į priedugninį vandens storumės sluoksnį arba dugno nuosėdas.



14 pav. Naftos angliavandenilių koncentracijų kitimas skirtinguose vandens storumės sluoksniuose, esant skirtingai pradinei taršai žaliavine nafta: a) 50 g/25 L, b) 100 g/25 L. (Skaičius nurodo eksperimento varianto numerį, sutrumpinimai: pavir. – paviršinis vandens storumės sluoksnis; vid. – vidurinis vandens storumės sluoksnis; pried. – priedugninis vandens storumės sluoksnis)

Taip pat 9,79 karto didesnė nei paviršiniame vandens storumės sluoksnyje nei viduriniame, nes didesnė angliavandenilių koncentracija galėjo pereiti į vandenį iš žaliavinės naftos plėvelės. 8 savaitę stebimas angliavandenilių koncentracijos didėjimas link dugno nuosėdų (smėlio). Paviršiniame vandens storumės sluoksnyje koncentracija lygi 1,77 g/L, o jau priedugniniame vandens storumės sluoksnyje – 2,93 g/L.

Galima teigti, kad 2 eksperimento variante vyrauja naftos angliavandenilių koncentracijos mažėjimo tendencija visuose vandens storumės sluoksniuose. Tai galima sieti su mažos molekulinės masės naftos angliavandeniliais, kurie per pirmas savaites išgaravo ar ištirpo vandenyje (Wang *et al.* 1999; Douglas *et al.* 2002). Mažėjimą taip pat gali lemti ir mažos molekulinės masės angliavandenilių lengvesnis skaidymas mikroorganizmais.

2 variante visuose vandens storumės sluoksniuose vyksta angliavandenilių biodegradacijos procesas. Tai parodo bendrojo azoto koncentracijos mažėjimas (6 lentelė), neorganinės anglies koncentracijos didėjimas (žr. 2 priedą) ir ištirpusio deguonies koncentracijos mažėjimas (7 lentelė).

3.2.2. Druskingumo įtaka naftos angliavandenilių sedimentacijai

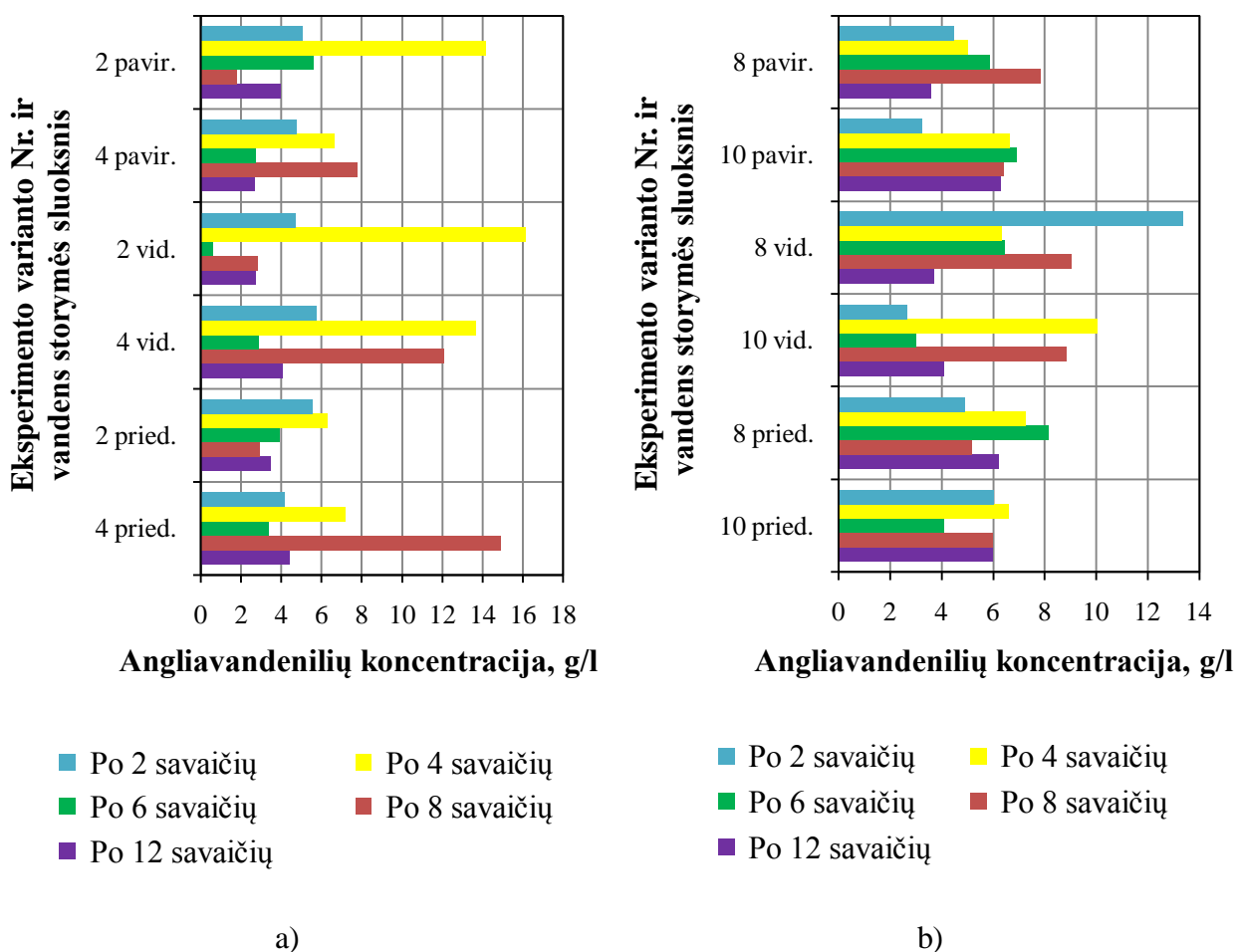
Naftos angliavandenilių sedimentacija buvo atliekama jūros vandenyje, kurio druskingumas yra 5,3 ‰, ir distiliuotame vandenyje, druskingumas – 0 ‰. Taip pat buvo skirtingi tankiai: distiliuoto vandens buvo 1,000 g/cm³, o jūros vandens buvo 1,005 g/cm³.

Vertinant druskingumo ir vandens tankio įtaką naftos angliavandenilių sedimentacijai, esant pradinei žaliavinės naftos taršai 100 g/25 L (15 pav.), nustatytos skirtingos naftos angliavandenilių koncentracijos vandens storumės sluoksniuose jūros vandenyje ir distiliuotame vandenyje. Naftos angliavandenilių pasiskirstymas, kai pradinė tarša žaliavine nafta yra 50 g/L pateikiama prieduose (žr. 3 priedą).

15 paveiksle pavaizduotas naftos angliavandenilių koncentracijų kitimas jūros vandenyje (15a pav.) ir distiliuotame vandenyje (15b pav.). Lyginant 2 variantą (neparūgštintas jūros vanduo) su 8 variantu (neparūgštintas distiliuotas vanduo) pastebėta, kad 2 eksperimento savaitę didesnės naftos angliavandenilių koncentracijos vyrauja jūros vandens paviršiniame ir priedugniniame sluoksniuose, nei tuose pačiuose distiliuoto vandens sluoksniuose. Tai galėjo įvykti dėl mikroorganizmų veiklos, kuri skatina vandens maišymąsi. Žaliavinės naftos dalelės galėjo iširti ar adsorbuotis ant suspenduotų dalelių, esančių jūros vandenyje. Tačiau jūros vandens storumės viduriniame sluoksnyje angliavandenilių koncentracija (4,68 g/L) nustatyta 2,86 karto mažesnė nei tame pačiame distiliuoto vandens sluoksnyje tuo pačiu laikotarpiu. Tai galėjo įvykti dėl aktyvios mikroorganizmų veiklos naftos jūros vandenyje (Deyme *et al.* 2011), o distiliuotame vandenyje

sedimentacija vyksta natūraliai. Priedugniniame vandens sluoksnyje nustatyta naftos angliavandenilių koncentracija jūros vandenyje 6,26 g/L, o distiliuotame – 7,27 g/L.

4 eksperimento savaitę buvo gauti jau kitokie rezultatai nei prieš 2 savaites. Distiliuoto vandens paviršiniame sluoksnyje angliavandenilių koncentracija nustatyta 5,04 g/L ir vandens storumės viduriniame sluoksnyje – 6,32 g/L, o jūros vandenyje atitinkamai 2,81 ir 2,55 karto didesnės tuose pačiuose vandens sluoksniuose. Tokį skirtingą pasiskirstymą galėjo nulemti mikroorganizmų veikla, kuri skatina vandens maišymąsi (Deyme *et al.* 2011). Jūros vandens priedugniniame vandens sluoksnyje nustatyta 6,26 g/L naftos angliavandenilių koncentracija, o distiliuotame vandenyje panaši koncentracija – 7,27 g/L.



15 pav. Naftos angliavandenilių koncentracijų kitimas laike skirtinguose vandens storumės sluoksniuose, esant pradinei žaliavinės naftos taršai 100 g/25 L: a) jūros vandenyje; b) distiliuotame vandenyje. (Skaičius nurodo eksperimento varianto numerį, sutrumpinimai: pavir. – paviršinis vandens storumės sluoksnis; vid. – vidurinis vandens storumės sluoksnis; pried. – priedugninis vandens storumės sluoksnis)

6 savaitę tiek jūros, tiek distiliuoto vandens paviršiniame sluoksnyje naftos angliavandenilių koncentracija mažai skiriasi: jūros – 5,58 g/L, o distiliuotame – 5,86 g/L. Tačiau jau vandens stovymės viduriniame sluoksnyje angliavandenilių koncentracijos labai skiriasi. Jūros vandenyje koncentracija yra 0,57 g/L, o distiliuotame vandenyje 11,3 karto didesnė tame pačiame vandens sluoksnyje. Galima daryti prielaidą, kad naftos angliavandenilių sedimentacija distiliuotame vandenyje vyksta natūraliai, nes koncentracijos mažai kinta vandens stovymės sluoksniuose. Taip pat didesnė koncentracija nustatyta distiliuoto vandens priedugniniame sluoksnyje (8,14 g/L) nei jūros vandenyje (3,87 g/L).

Labai didelis naftos angliavandenilių koncentracijų skirtumas matomas 8 ir 12 eksperimento savaitę tarp jūros ir distiliuoto vandens. Po 8 savaičių jūros vandenyje naftos angliavandenilių koncentracija paviršiniame sluoksnyje yra lygi 1,77 g/L, o distiliuotame – 4,40 karto didesnė; jūros vandens stovymės viduriniame sluoksnyje – 2,79 g/L, o distiliuotame – 3,24 karto didesnė; jūros vandens priedugniniame sluoksnyje – 2,93 g/L, o distiliuotame – 1,76 karto didesnė.

Panašiai naftos angliavandenilių koncentracijos pasiskirto ir po 12 savaičių. Distiliuoto vandens stovymės sluoksniuose vyrauja apie 1,5 karto didesnės naftos angliavandenilių koncentracijos nei jūros vandens stovymės sluoksniuose.

Jūriniame vandenyje (2 variantas) lyginant nuo 2 iki 12 savaitės vyrauja naftos angliavandenilių koncentracijos mažėjimo tendencija visuose vandens stovymės sluoksniuose. Tai gali būti dėl palankių sąlygų naftos angliavandenilių biodegradacijai vykti jūriniame vandenyje (jūriniame vandenyje yra reikalingo biodegradacijai azoto, ištirpusio deguonies ir mikroorganizmų). O distiliuotame vandenyje (8 variantas) priešingai, vyrauja didėjimo tendencija laike visuose vandens stovymės sluoksniuose.

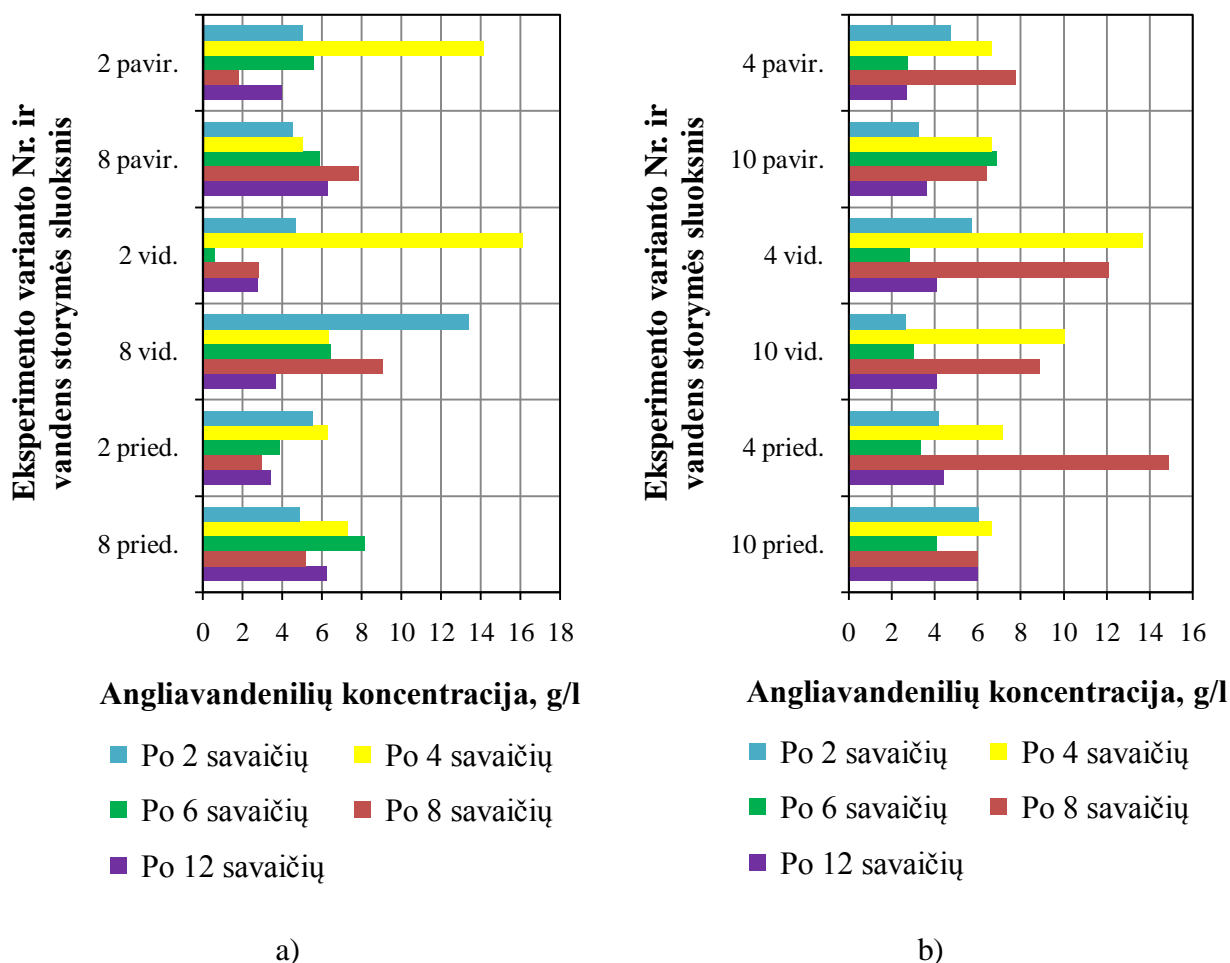
Distiliuotame vandenyje nėra didelių naftos angliavandenilių koncentracijų skirtumų tarp vandens stovymės sluoksnių. Sedimentacija vyksta tolygiai visuose vandens stovymės sluoksniuose. Jūros vandens paviršiniame sluoksnyje, kuris yra arčiau naftos plėvelės sluoksnio, nustatytos didesnės koncentracijos nei vandens stovymės viduriniame ir priedugniniame sluoksniuose. Taip gali būti dėl aktyvios mikroorganizmų veiklos vandens ir naftos plėvelės sandūroje (Bao *et al.* 2012). Atmosferos deguonis gali lengviau patekti į paviršinį vandens sluoksnį.

Galima daryti prielaidą, kad aktyviausiai naftos angliavandenilių sedimentacija vyksta 4 savaitę, kai išsiliejo žaliavinė nafta vandens paviršiuje.

Galima teigti, kad visuose vandens stovymės sluoksniuose naftos angliavandenilių sedimentacija jūriniame vandenyje vyksta lėčiau nei distiliuotame vandenyje. Tam įtakos turi angliavandenilių biodegradacija jūros vandenyje, mažesnis distiliuoto vandens tankis ir mikroorganizmų veikla vandenyje.

3.2.3. Naftos angliavandenilių sedimentacija, esant skirtingam pH

Naftos angliavandenilių sedimentacija buvo tiriama jūros vandenyje ir distiliuotame vandenyje, esant pH ~ 7 ir pH ~ 3. Eksperimentui naudoto jūros vandens pH buvo 7,97, o distiliuoto vandens – 7,00. Buvo parūgštintas iki pH ~ 3 jūros vanduo (4 variantas) ir distiliuotas vanduo (10 variantas).



16 pav. Naftos angliavandenilių koncentracijų kitimas laike esant skirtingam pH, užteršimas žaliavine nafta 100 g/25 L.: a) apie 7, b) apie 3. (Skaičius nurodo eksperimento varianto numerį, sutrumpinimai: pavir. – paviršinis vandens storumės sluoksnis; vid. – vidurinis vandens storumės sluoksnis; pried. – priedugninis vandens storumės sluoksnis)

16 paveiksle pavaizduotas naftos angliavandenilių koncentracijų kitimas skirtinguose vandens storumės sluoksniuose, kai pradinė tarša žaliavine nafta yra 100 g/25 L, esant skirtingam pH: a) pH~7, b) pH~3. Naftos angliavandenilių koncentracijų kitimas skirtinguose vandens storumės sluoksniuose, kai pradinė tarša žaliavine nafta yra 50 g/25 L, pateikiama 4 priede.

Lyginant neparūgštintame jūros vandenyje (žr. 16a pav. 2 variantas) su parūgštintu jūros vandeni (žr. 16b pav. 4 variantas) naftos angliavandenilių koncentracijas skirtinguose vandens storumės sluoksniuose, antrą savaitę nustatytos panašios koncentracijos visuose vandens storumės sluoksniuose. Neparūgštintame jūros vandenyje paviršiniame vandens storumės sluoksnyje nustatyta 5,03 g/L angliavandenilių koncentracija, o parūgštintame jūros vandenyje tame pačiame sluoksnyje - 4,73 g/L. Jūros vandens storumės viduriniame sluoksnyje angliavandenilių koncentracija lygi 4,68 g/L neparūgštintame vandenyje, o parūgštintame – 1,22 karto didesnė. Priedugniniame vandens storumės sluoksnyje angliavandenilių koncentracija neparūgštintame jūros vandenyje 1,33 karto didesnė nei tame pačiame sluoksnyje parūgštintame (4,14 g/L).

Po 4 savaičių didelis naftos angliavandenilių koncentracijų skirtumas nustatytas tik paviršiniame vandens storumės sluoksnyje. Parūgštintame jūros vandenyje – 6,63 g/L, o neparūgštintame yra 2,13 karto didesnė koncentracija.

Jau po 6 savaičių matomas didelis naftos angliavandenilių koncentracijų skirtumas visuose jūros vandens storumės sluoksniuose, išskyrus priedugniniame vandens storumės sluoksnyje, kur nustatyta, kad parūgštintame jūros vandenyje koncentracijos yra 3,33 g/L, o neparūgštintame jūros vandenyje – 3,87 g/L. Parūgštintame viduriniame jūros vandens storumės sluoksnyje nustatyta 2,85 g/L, o neparūgštintame 5 kartus mažesnė angliavandenilių koncentracija. Paviršiniame vandens storumės sluoksnyje neparūgštintame jūros vandenyje angliavandenilių koncentracija yra 1,47 karto didesnė nei parūgštintame.

8 ir 12 savaites parūgštintame jūros vandenyje nustatytos daug didesnės naftos angliavandenilių koncentracijos nei neparūgštintame jūros vandenyje. 8 savaitę visuose parūgštintame jūros vandens storumės sluoksniuose nustatytos 4,44 karto paviršiniame, 3,24 karto vandens storumės viduriniame ir 1,75 karto didesnės angliavandenilių koncentracijos nei tuose pačiuose neparūgštinto jūros vandens storumės sluoksniuose.

Neparūgštinto jūros vandens priedugniniame sluoksnyje 12 savaitę nustatyta naftos angliavandenilių koncentracija yra 3,43 g/L, o neparūgštintame – 4,38 g/L. Viduriniame vandens storumės sluoksnyje nustatyta 1,48 karto didesnė koncentracija parūgštintame jūros vandenyje nei neparūgštinto jūros vandens tame pačiame sluoksnyje (2,73 g/L). O paviršiniame vandens storumės sluoksnyje nustatyta didesnė angliavandenilių koncentracija neparūgštintame jūros vandenyje (3,95 g/L) nei parūgštintame (2,68 g/L).

Parūgštintame jūros vandenyje naftos angliavandenilių koncentracijos tarp vandens storumės sluoksnių kinta minimaliai. Neparūgštintame jūros vandenyje paviršiniame ir priedugniniame vandens storumės sluoksniuose vyrauja didesnės angliavandenilių koncentracijos nei viduriniame vandens storumės sluoksnyje. Taip gali būti dėl mikroorganizmų veiklos neparūgštintame jūros

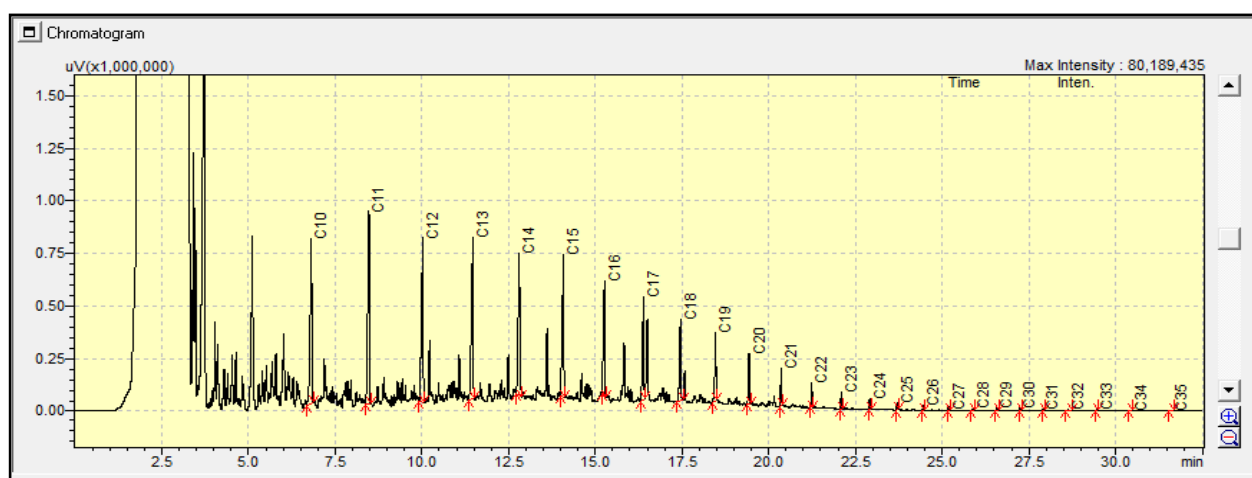
vandenyje (Deyme *et al.* 2011). Taip pat dėl naftos angliavandenilių adsorbcijos ant suspenduotų dalelių, kurios greičiau nusodinamos į priedugninį vandens sluoksnį (Riazi and Al-Enezi 1999).

Lyginant bendras naftos angliavandenilių koncentracijas vandens storumės sluoksniuose neparūgštintame (žr. 16a pav. 2 variantas) ir parūgštintame (žr. 16b pav. 4 variantas) jūros vandenyje nustatyta, kad paviršiniame vandens sluoksnyje vyrauja panašios naftos angliavandenilių koncentracijos tiek parūgštintame, tiek neparūgštintame jūros vandenyje. Tačiau jau vandens storumės viduriniame ir priedugniniame vandens storumės sluoksniuose parūgštintame jūros vandenyje vyrauja apie 1,4 karto didesnės koncentracijos nei neparūgštintame jūros vandenyje. Galima daryti prielaidą, kad nerūgštintame jūros vandenyje vyksta biodegradacijos procesai (Deyme *et al.* 2011) (mažėja ištirpusio deguonies (2 lentelė), bendrojo azoto koncentracijos (1 lentelė), didėja neorganinės anglies koncentracija (žr. priede). Parūgštintame tik iš dalies vyksta biodegradacijos procesai (Venosa and Zhu 2003), nes ne visiems mikroorganizmams yra tinkama rūgštinė terpė.

Nustatyta, kad aktyviausiai naftos angliavandenilių sedimentacija vyksta 4 savaitę, po žaliavinės naftos išsiliejimo tiek parūgštintame, tiek neparūgštintame jūros vandens paviršiuje.

3.3. Kokybinė naftos angliavandenilių kaita, vykstant sedimentacijai

Atliekant kiekybinius naftos angliavandenilių stebėjimus, taip pat buvo atliekama ir kokybinė naftos angliavandenilių analizė. Žaliavinėje naftoje (kuria buvo padaroma tarša jūros ir distiliuotam vandeniui) buvo nustatytos naftos angliavandenilių junginiai, turintys anglies atomų skaičių grandinėje nuo C₁₀ iki C₃₅ (17 Pav.).



17 pav. Kokybinė žaliavinės naftos angliavandenilių sudėtis

Atskirų naftos angliavandenilių kitimai buvo vertinami pagal jų užimamą piko plotą ir aukštį chromatogramoje. Kokybinė naftos angliavandenilių analizė buvo atliekama po 2, 6 ir 12 savaičių. Nuo heksadekano (C_{16}) yra jau kieti alkanai.

3.3.1. Kokybinė naftos angliavandenilių kaita neparūgštintame jūros vandenyje

Žaliavinei naftai sėdant jūros vandenyje, keičiasi naftos angliavandenilių sudėtis ir jų kiekis. 18a, 18b, ir 18c paveiksluose pavaizduota naftos angliavandenilių kiekybinė sudėtis po 2, 6 ir 12 savaičių paviršiniame neparūgštintame jūros vandens storumės sluoksnyje (2 eksperimento variantas). Kitų eksperimento variantų chromatogramos pateikiamos 5–25prieduose.

Jau po 2 savaičių (18a pav.) nustatyti naftos angliavandeniliai, kurių anglies atomų skaičius nuo C_{10} iki C_{29} , išskyrus C_{13} . Vertinant atskirus angliavandenilius, labai iš kitų išsiskiria C_{12} , C_{14} ir C_{20} . Jų pikų plotai ir aukščiai yra didžiausi.

6 eksperimento savaitę (18b pav.) nustatyti naftos angliavandeniliai nuo C_{10} iki C_{30} , išskyrus C_{21} ir C_{28} , kurie nebuvo aptikti. Vertinant atskirus naftos angliavandenilius, iš kitų išsiskiria C_{12} ir C_{25} . Jų pikų plotai ir aukščiai yra didžiausi.

Po 12 savaičių (18c pav.) naftos angliavandenilių sudėtis nustatyta nuo C_{10} iki C_{27} , tačiau jų tarpe nebuvo C_{13} , C_{14} ir C_{20} . Vertinant atskirus naftos angliavandenilius, iš kitų išsiskiria C_{25} angliavandenilis. Jo pikų plotas ir aukštis yra didžiausias.

Lyginant visą eksperimento laikotarpį, C_{13} angliavandenilis nustatytas tik 6 savaitę.

Paviršiniame vandens storumės sluoksnyje naftos angliavandenilių nuo C_{18} iki C_{27} mažėja, išskyrus C_{25} angliavandenilį, lyginant jų pikų plotus ir aukščius. Tai galėjo įvykti dėl mažesnio naftos angliavandenilių perėjimo iš naftos plėvelės į vandens fazę.

6 eksperimento atlikimo savaitę dominuoja didesni C_{15} – C_{17} ir C_{28} – C_{30} angliavandenilių pikų plotai ir aukščiai nei po 2 ar 12 savaičių.

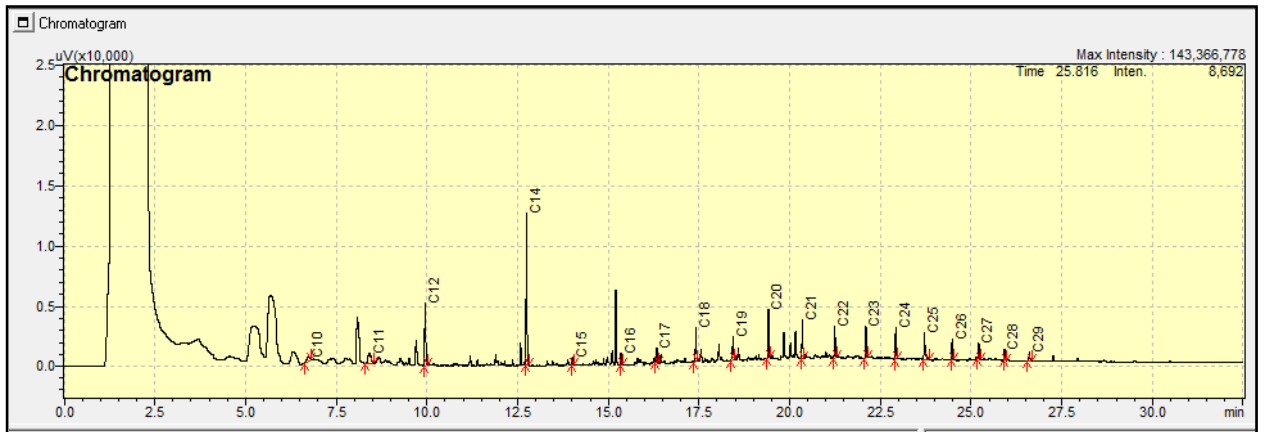
19a, 19b ir 19c paveiksluose pateikta angliavandenilių kiekybinė sudėtis po 2, 6 ir 12 savaičių viduriniame neparūgštintame jūros vandens storumės sluoksnyje (2 eksperimento variantas).

Vertinant viduriniame vandens storumės sluoksnyje angliavandenilių sudėtį po 2 savaičių (19a pav.), buvo nustatyti angliavandeniliai nuo C_{10} iki C_{30} . Angliavandenilis C_{14} yra dominuojantis šiuo laikotarpiu, lyginant su kitais angliavandeniliais.

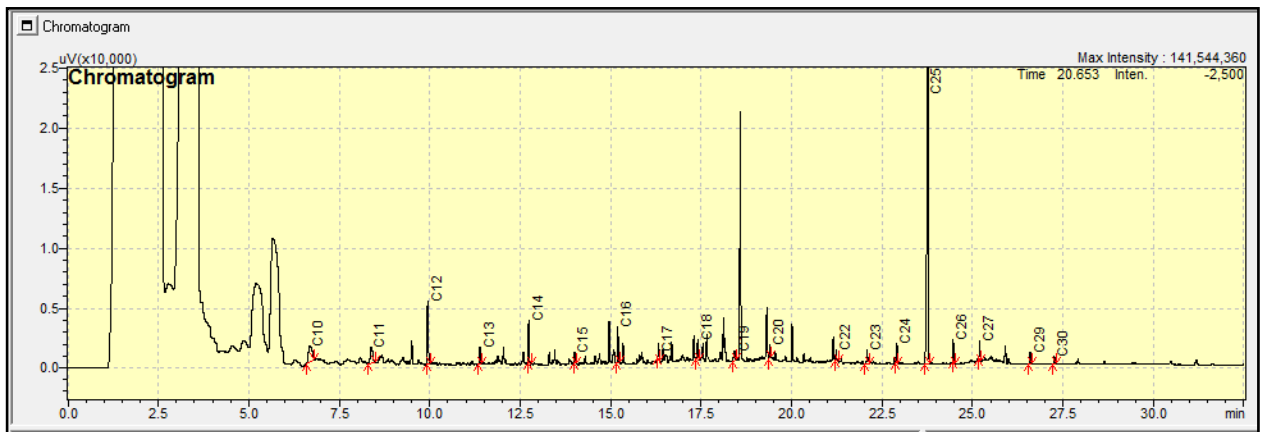
Po 6 savaičių (19b pav.) angliavandenilių kokybinė sudėtis pasikeitė lyginant su 2 savaitės rezultatais. Buvo nustatyti angliavandeniliai nuo C_{10} iki C_{34} , tačiau nebuvo aptiktas angliavandenilis su anglies grandine C_{21} .

Jau po 12 savaičių buvo nustatyta tik 11 skirtingų angliavandenilių, nuo C_{10} iki C_{12} , C_{14} , C_{16} – C_{19} , C_{23} – C_{25} (19c pav.). Tai galėjo įvykti dėl nevienodo sluoksnių maišymosi, kurį sąlygoja

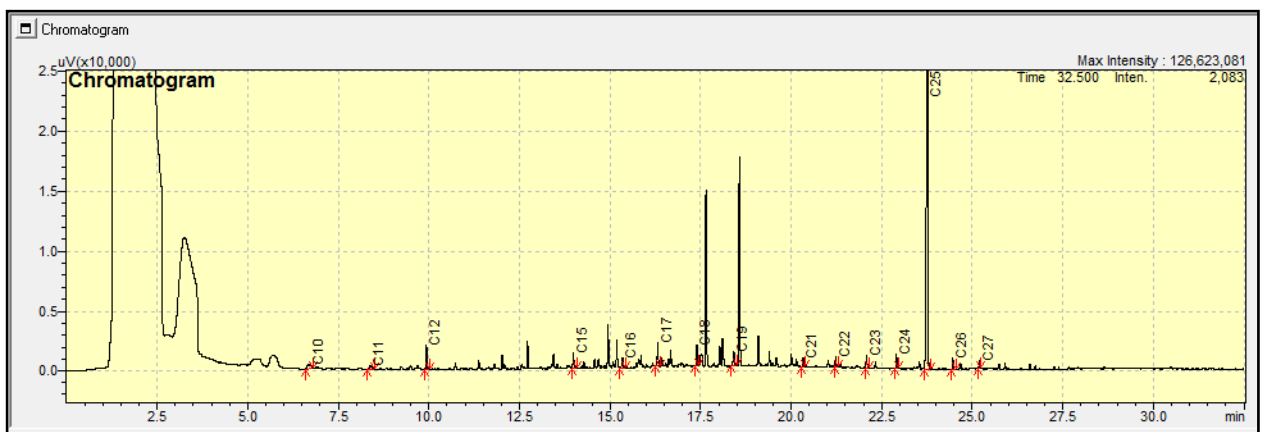
mikroorganizmai dėl vykstančios biodegradacijos. Šiuo laikotarpiu fiksuojama ištirpusio deguonies koncentracija yra 1,30 karto didesnė nei po 6 savičių



a)



b)

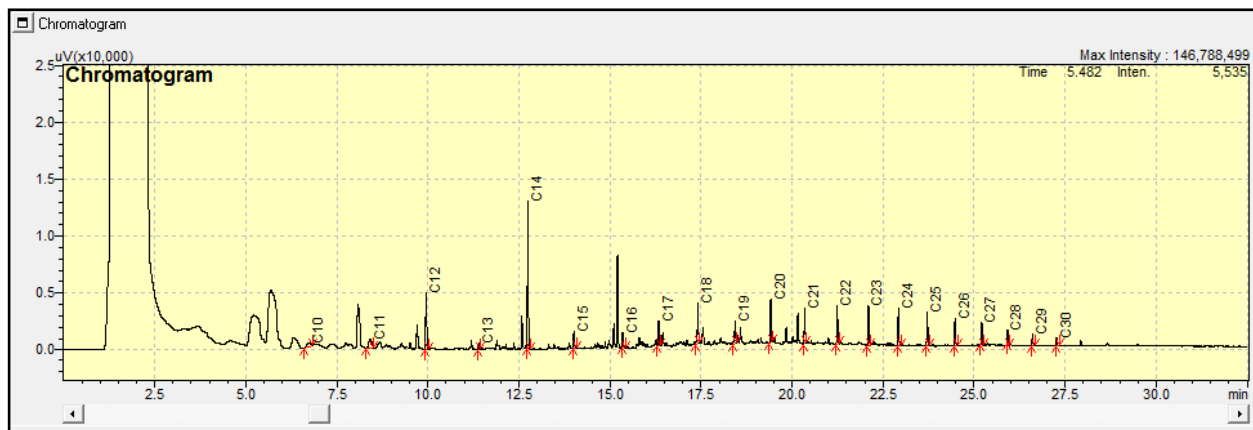


c)

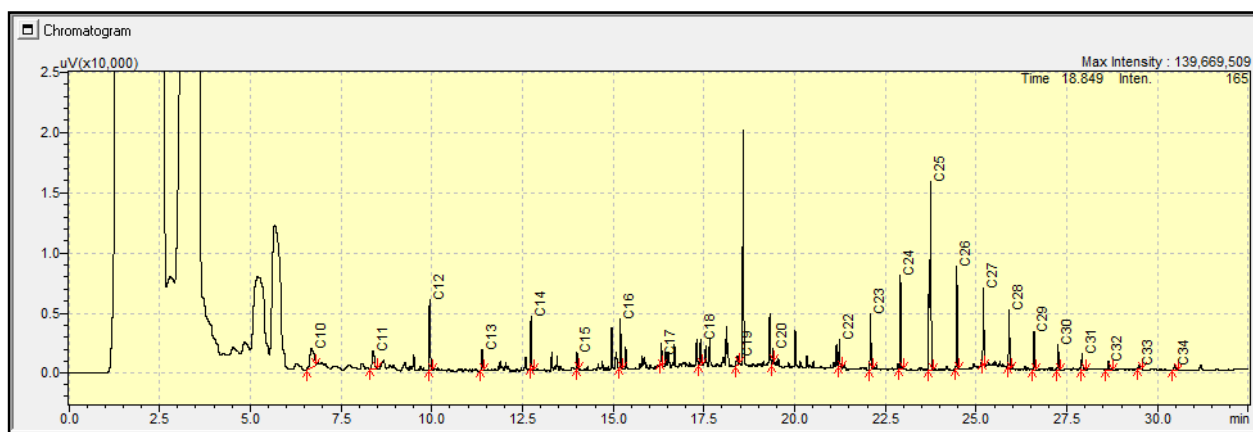
18 pav. Kokybinė naftos angliavandenių sudėtis paviršiniame neparūgštintame vandens storumės sluoksnyje: a) po 2 savičių, b) po 6 savičių, c) po 12 savičių.

. Lyginant visą eksperimento laikotarpį viduriniame neparūgštintame vandens storumės sluoksnyje, C21 angliavandenis nustatytas tik 2 savaitę.

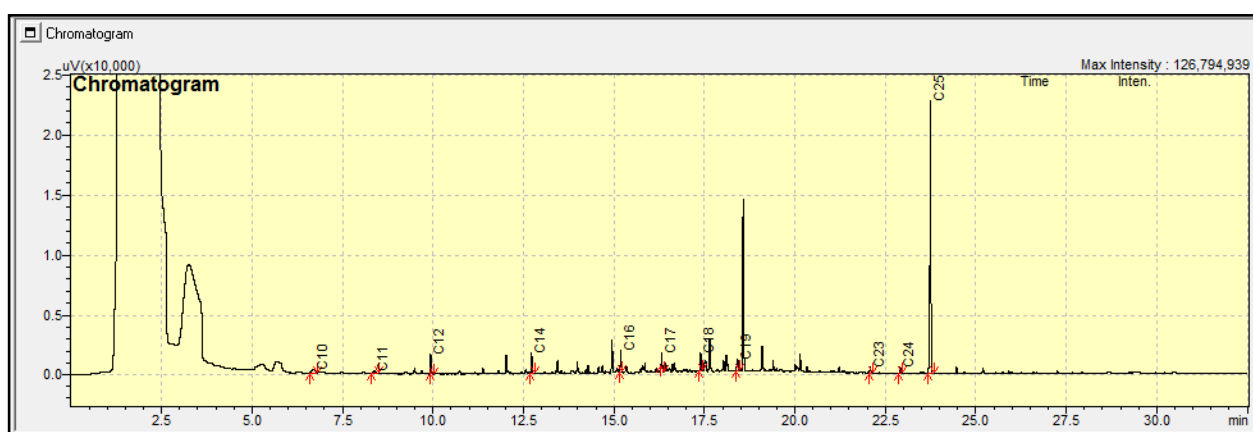
20a, 20b ir 20c paveiksluose pateikta naftos angliavandenilių kokybinė sudėtis po 2, 6 ir 12 savaičių priedugniniame neparūgštintame jūros vandens storumės sluoksnyje (2 eksperimento variantas).



a)



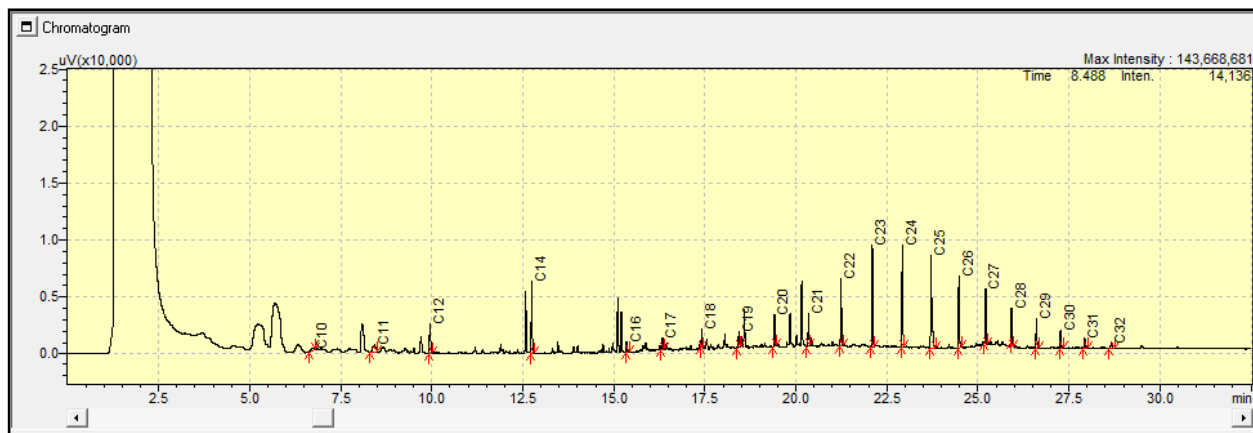
b)



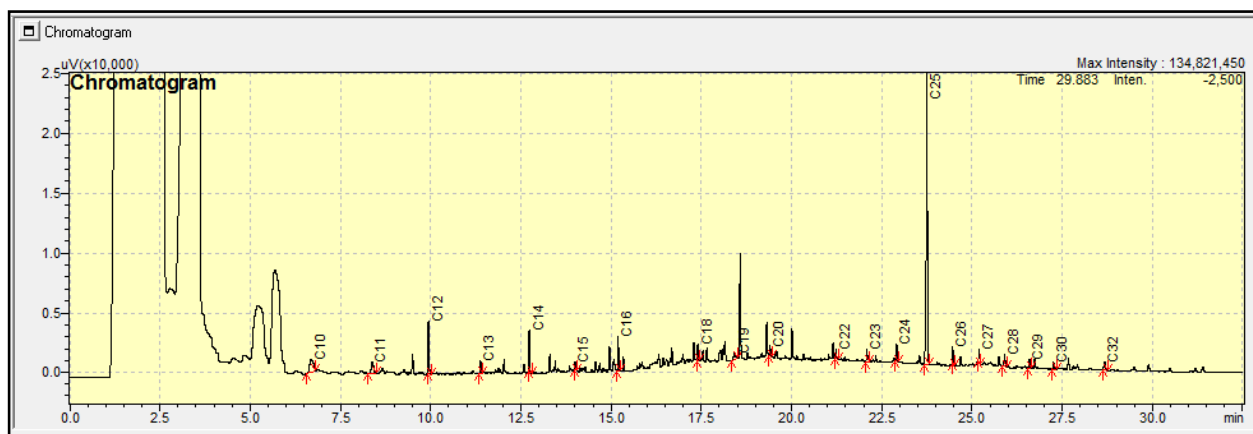
c)

19 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis viduriniame neparūgštintame vandens storumės sluoksnyje: a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių.

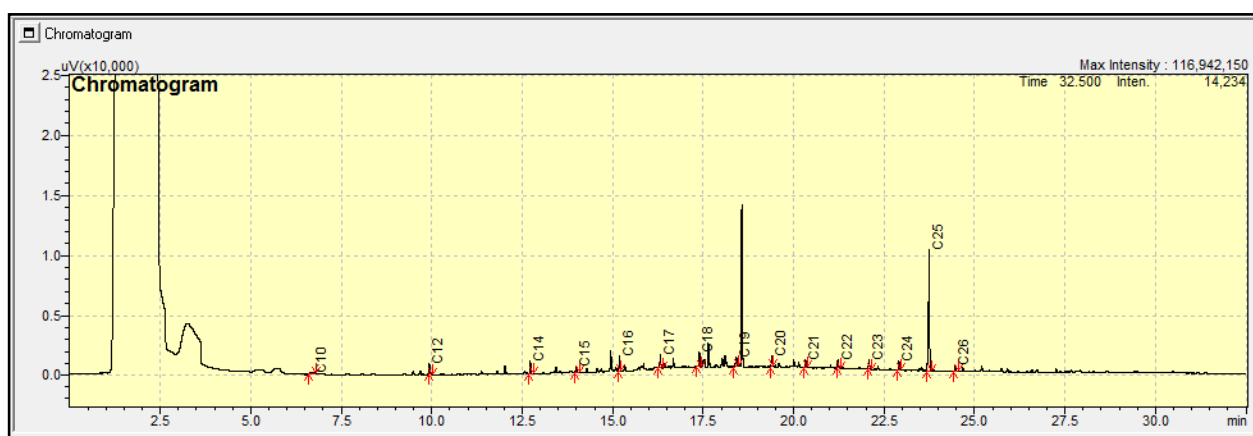
Po 2 savaičių paimtame vandens mėginyje buvo nustatyti angliavandeniliai nuo C10 iki C32 (20a pav.), tačiau jų tarpe nebuvo nustatyti C13 ir C15 angliavandeniliai. Dominuojantys angliavandeniliai yra nuo C22 iki C27.



a)



a)



c)

20 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis priedugniniame vandens storumės sluoksnyje: a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių.

6 savaitę (20b pav.) buvo nustatyti angliavandeniliai, kurių anglies atomų skaičius grandinėje buvo nuo C_{10} iki C_{32} . Šią savaitę nebuvo nustatyti C_{17} , C_{21} ir C_{31} angliavandeniliai. 6 savaitę labai išsiskyrė C_{25} angliavandenilis, kuris savo piko plotu ir aukščiu buvo didžiausias ir už kitus angliavandenilius buvo daugiau nei 10 kartų didesnis.

Po 12 savaičių priedugniniame neparūgštintame jūros vandens storumės sluoksnyje buvo nustatyti angliavandeniliai nuo C_{10} iki C_{30} , tik nebuvo nustatytas C_{13} angliavandenilis (20c pav.). Šią savaitę, taip pat kaip ir po 6 savaičių, išsiskyrė angliavandenilis C_{25} , kurio piko plotas ir aukštis buvo daugiau nei 7 kartus didesnis nei likusių angliavandenilių pikų.

Lyginant laikotarpyje nuo 2 iki 12 savaitės pikų plotus ir aukščius priedugniniame vandens storumės sluoksnyje pastebėta tendencija, kad pagal pikų plotus ir aukščius mažėja angliavandeniliai nuo C_{18} iki C_{30} .

Lyginant naftos angliavandenilių kokybinę sudėtį paviršiniame, viduriniame ir priedugniniame vandens storumės sluoksniuose, nustatyta, kad angliavandenilių, kurių anglies grandinės ilgis nuo C_{10} iki C_{14} , pikų plotai ir aukščiai mažėja. Tai galėjo įvykti dėl šių angliavandenilių išgaravimo į atmosferą iš naftos plėvelės (Riazi and Al-Enezi 1999; Daho *et al.* 2012) arba dėl mažesnio šių junginių tirpumo ir adsorbcijos ant suspenduotų dalelių (Riazi and Al-Enezi 1999).

Paviršiniame, viduriniame ir priedugniniame vandens storumės sluoksniuose labiausiai paplitę angliavandeniliai buvo nuo C_{15} iki C_{30} . Jų pikų plotai ar aukščiai labai svyruoja. Bendros tendencijos nėra. Galima teigti, kad žaliavinės naftos plėvelę veikia įvairūs fizikiniai, cheminiai ir biologiniai procesai, kurie nebūtinai vyksta visi vienu metu (Cao *et al.* 2011).

Angliavandeniliai nuo C_{31} iki C_{35} buvo nustatyti tik keletą kartų viduriniame ir priedugniniame vandens storumės sluoksniuose. Šie angliavandeniliai galėjo nusėsti per pirmas 2 eksperimento savaites arba liko dar žaliavinės naftos plėvelėje.

Galima teigti, kad naftos angliavandenilių kokybinė sudėtis nepriklauso nuo nusėdančios žaliavinės naftos koncentracijos.

Nors garavimas nebuvo tiriamas, galima daryti prielaidą, kad naftos angliavandeniliai iki C_{16} beveik išgaravo. Jų pikų aukštis arba plotas labai sumažėjo nei ilgesnę anglies grandinę ($>C_{16}$) turinčių angliavandenilių. Ilgesnę anglies grandinę turinčių angliavandenilių pikų plotai padidėjo.

4. IŠVADOS

1. Eksperimento rezultatai parodė, kad naftos angliavandenilių koncentracija mažėja viso tyrimo metu paviršiniame, viduriniame ir priedugniniame vandens storumės sluoksniuose. Po 12 savaičių paviršiniame vandens storumės sluoksnyje naftos angliavandenilių koncentracija sumažėjo 1,27 karto, viduriniame – 1,71 karto, o priedugniniame – 1,61 karto. Aktyviausi naftos angliavandenilių sedimentacijos procesai vyko 4 savaitę po žaliavinės naftos išsiliejimo.
2. Nustatyta, kad jūros vandenyje naftos angliavandenilių koncentracijos mažėjo visuose vandens storumės sluoksniuose lyginant su distiliuotu vandeniu, kur nusistovėjo angliavandenilių pastovios koncentracijos visuose vandens storumės sluoksniuose. Jūros vandens storumės sluoksniuose naftos angliavandenilių sedimentacija vyko lėčiau, nei distiliuotame vandenyje. Viduriniame jūros vandens storumės sluoksnyje nustatyta didžiausia druskingumo įtaka naftos angliavandenilių koncentracijai.
3. Paviršiniame vandens storumės sluoksnyje naftos angliavandenilių sedimentacija neparūgštintame ir parūgštintame jūros vandenyje vyksta vienodai. Viduriniame ir priedugniniame vandens storumės sluoksniuose parūgštintame jūros vandenyje vyravo apie 1,4 karto didesnės angliavandenilių koncentracijos nei neparūgštintame jūros vandenyje. Didesnė pH įtaka naftos angliavandenilių sedimentacijai nustatyta viduriniame ir priedugniniame vandens storumės sluoksniuose.
4. Nustatyta, kad eksperimento pradžioje visoje vandens storumėje dominavo C_{10} – C_{34} angliavandeniliai. Po 12 savaičių paviršiniame vandens storumės sluoksnyje nebuvo aptikti C_{26} – C_{34} angliavandeniliai. Viduriniame vandens storumės sluoksnyje naftos angliavandenilių kokybinė sudėtis labai kito laike, ir eksperimento pabaigoje nustatyti C_{10} – C_{25} angliavandeniliai. Priedugniniame vandens storumės sluoksnyje angliavandeniliai praktiškai nekito laike. Nustatyta, kad vandens druskingumas ir pH neturi įtakos kokybinei naftos angliavandenilių sudėčiai jūros vandens storumėje sėdant žaliavinei naftai.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

Al Malek, S. A.; Mohamed, A. M. O. 2005. Environmental impact assessment of off shore oil spill on desalination plant. *Desalination* 185: 9-30.

Andreikėnaitė, I. 2010. Naftos platformų taršos genotoksinio ir citotoksinio poveikio įvertinimas žuvų ir moliuskų ląstelėse. Daktaro disertacija. Vilnius: 172 p.

Bao, M.; Wang, L.; Sun, P.; Cao, L.; Zou, J.; Li, L. 2012. Biodegradation of crude oil using an efficient microbial consortium in a simulated marine environment [online]. *Mar. Pollut. Bull.* [cited 14 May 2012]. Available from internet: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.03.020>>.

Barkauskas, V.; Mickevičius, V.; Miknius, L. 2005. *Naftos ir jos produktų analizė*. Kaunas: Technologija. 80 p.

Cao, X.; Yang, G.; Wei, S.; Han, H. 2011. Sorption of heavy oil onto Jiaozhou Bay sediment. *Marine Pollution Bulletin* 62: 741–746.

Chouksey, M. K.; Kadam, A. N.; Zingde, M. D. 2004. Petroleum hydrocarbon residues in the marine environment of Bassein-Mumbai, *Mar. Pollut. Bull.* 49: 637–647.

Cincinelli, A.; Martellini, T.; Bittoni, L.; Russo, A.; Gambaro, A.; Lepri, L. 2008. Natural and anthropogenic hydrocarbons in the water column of the Ross Sea (Antarctica). *Journal of Marine Systems* 73: 208–220.

Evdokimov, I. N.; Eliseev, N. Yu.; Iktisanov, V. A. 2005. Excess density in oilfield water-crude oil dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science* 285: 795-803.

Daaou, M.; Bendedouch, D. 2011. Water pH and surfactant addition effects on the stability of an Algerian crude oil emulsion. *Journal of Saudi Chemical Society* doi:10.1016/j.jscs.2011.05.015.

Dabestani, R.; Ivanov, I., N. 1999. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Photochemistry and Photobiology*, Vol. 70 (1): 10–34.

Daho, T.; Vaitilingom, G.; Sanogo, O.; Ouiminga, S. K.; Segda, B. G.; Valette, J.; Higelin, P.; Kouliadiati, J. 2012. Model for predicting evaporation characteristics of vegetable oils droplets based on their fatty acid composition. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55: 2864–2871.

Davies, L.; Lewis, A.; Lunel, T.; Crosbie, A. 1998. Dispersion of emulsified oils at sea - laboratory study. Technical Report, AEAT-4347. National Environmental Technology Centre. October.

Deyme, R.; Bouloubassi, I.; Taphanel-Valt, M. H.; Miquel, J. C.; Lorre, A.; Marty, J. C.; Méjanelle, L. 2011. Vertical fluxes of aromatic and aliphatic hydrocarbons in the Northwestern Mediterranean Sea. *Environmental Pollution* 159: 3681-3691.

Douglas, G. S.; Owens, E. H.; Hardenstine, J.; Prince, R. C. 2002. The OSSA II Pipeline Oil Spill: the Character and Weathering of the Spilled Oil. *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol. 7, Nos. 3–4: 135–148.

Dutta, T.; Harayama, S. 2000. Fate of crude oil by the combination of photooxidation and biodegradation. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, No. 8:1500–1505.

D'Auria, M.; Emanuele, L.; Racioppi, R.; Velluzzi, V. 2009. Photochemical degradation of crude oil: Comparison between direct irradiation, photocatalysis, and photocatalysis on zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 164: 32–38.

Evdokimov, I. N.; Eliseev, N. Yu.; Iktisanov, V. A. 2005. Excess density in oilfield water-crude oil dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science* 285: 795-803.

Faksness, L.; Brandvik, P. J. 2008. Distribution of water soluble components from Arctic marine oil spills - A combined laboratory and field study. *Cold Regions Science and Technology* 54: 97–105.

Fernandez-Varela, R.; Gomez-Carracedo, M. P.; Fresco-Rivera, P.; Andrade, J. M.; Muniategui, S.; Prada, D. 2006. Monitoring photooxidation of the Prestige's oil spill by attenuated total reflectance infrared spectroscopy. *Talanta* 69: 409–417.

Ferraro, G.; Meyer-Roux, S.; Muellenhoff, O.; Pavliha, M.; Svetak, J.; Tarchi, D.; Topouzelis, K. 2011. Long term monitoring of oil spills in European seas. *International Journal of Remote Sensing* 30 (3), 627-645.

Fingas, M. 2000. *Basics of oil spill cleanup*. CRC Press, LLC: Boca Raton, FL, 2nd edition. 233 p.

Fingas, M.; Fieldhouse, B.; Wang, Z. 2003. The Long Term Weathering of Water-in-Oil Emulsions. *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol. 8, No. 2: 137-143.

Fingas, M. 2011. *Oil Spill Science and Technology - Prevention, Response, and Cleanup*. Elsevier. 1169 p.

Garo, J.P.; Vantelon, J.P.; Souil, J.M.; Breillat, C. 2004. Burning of weathering and emulsified oil spills. *Experimental Thermal and Fluid Science* 28: 753–761

Grybauskienė, V. 2008. *Baltijos jūra, pakrančių apsauga*. Kaunas, Arvida: 22 p.

Guigue, C.; Tedetti, M.; Giorgi, S.; Goutx, M. 2011. Occurrence and distribution of hydrocarbons in the surface microlayer and subsurface water from the urban coastal marine area off Marseilles, Northwestern Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin* 62: 2741–2752.

Guo, J.; Liu, Q.; Li, M.; Wu, Z.; Christy, A. A. 2006. The effect of alkali on crude oil/water interfacial properties and the stability of crude oil emulsions *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 273: 213–218.

Guo, W. J.; Wang, Y.X. 2009. A numerical oil spill model based on a hybrid method. *Marine Pollution Bulletin* 58: 726-734.

Hassler, B. 2011. Accidental Versus Operational Oil Spills from Shipping in the Baltic Sea: Risk Governance and Management Strategie. *AMBIO* 40: 170–178.

HELCOM Report on shipping accidents in the Baltic Sea during 2010 [online]. 2011.HELCOM Response Group 14th meeting, Document Code 4/2. [cited 14 May 2012]. Available from internet: http://www.helcom.fi/stc/files/shipping/shipping_accidents_2010.pdf.

HELCOM. 2012. Accidents and response [online]. [cited 14 May 2012]. Available from internet: http://www.helcom.fi/shipping/accidents/en_GB/accidents/.

Ibbotson, J.; Ibadon, A.O. 2010. Origin and analysis of aliphatic and cyclic hydrocarbons in northeast United Kingdom coastal marine sediments. *Marine Pollution Bulletin* 60: 1136–1141.

ITOPF. 2011. Fate of marine oil spills [online]. Technical information paper. cited 14 May 2012]. Available from internet: <http://www.itopf.com/information-services/publications/documents/TIP2FateofMarineOilSpills.pdf>.

Yang, L.; Yun, S.; Wuyi, Y.; Xiaoping, Q.; Wei, T.; Shi'ang, W.; Junna, Y. 2011. Expression of hydrocarbon on sea surface and its remote sensing detection: Taking the South China Sea area as an example. *Petroleum Exploration and Development* 38: 116–121.

Yapa, P. D.; Zheng, L. 1995. Review of oil spill processes. Technical Report. Clarkson University, Potsdam, NY.

Yim, U. H.; Ha, S. Y.; An, J. G.; Won, J. H.; Han, G. M.; Hong, S. H.; Kim, M.; Jung, J. H.; Shim, W. J. 2011. Fingerprint and weathering characteristics of stranded oils after the Hebei Spirit oil spill. *Journal of Hazardous Materials* 197: 60- 69.

Khelifa, A.; Stoffyn-Egli, P.; Hill, P. S.; Lee, K. 2005. Effects of salinity and clay type on oil–mineral aggregation. *Marine Environmental Research* 59: 235–254.

Kingston, P. F. 2002. Long-term Environmental Impact of Oil Spills. *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol. 7, Nos. 1–2: 53–61.

Lee, R. F. 2003. Photo-oxidation and Photo-toxicity of Crude and Refined Oils. *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol. 8, No. 2: 157–162.

Li, Y.; Xiong, Y. 2009. Identification and quantification of mixed sources of oil spills based on distributions and isotope profiles of long-chain n-alkanes. *Marine Pollution Bulletin* 58: 1868–1873.

Li, Y.; Xiong, Y.; Yang, W.; Xie, Y.; Li, S.; Sun, Y. 2009. Compound-specific stable carbon isotopic composition of petroleum hydrocarbons as a tool for tracing the source of oil spills. *Marine Pollution Bulletin* 58: 114–117.

Lietuvos Respublikos vyriausybės 2010 m. rugpjūčio 25 d. nutarimas Nr. 1264 “Dėl Baltijos jūros aplinkos pasaugos strategijos patvirtinimo“. Valstybės žinios 105-5431.

Maki, H.; Sasaki, T.; Harayama, S. 2001. Photo-oxidation of biodegraded crude oil and toxicity of the photo-oxidized products. *Chemosphere* 44: 1145-1151.

Ramachandran, S. D.; Swezey, M. J.; Hodson, P. V.; Boudreau, M.; Courtenay, S. C.; Lee, K.; King, T.; Dixon, J. A. 2006. Influence of salinity and fish species on PAH uptake from dispersed crude oil. *Marine Pollution Bulletin* 52: 1182–1189.

Payne, J. R.; Clayton Jr. J. R.; Kirstein, B. E. 2003. Oil/Suspended Particulate Material Interactions and Sedimentation. *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol. 8, No. 2: 201–221.

Prince, R. C.; Garrett, R. B.; Bare, R. E.; Grossman, M. J.; Townsend, T.; Suflita, J. M.; Lee, K.; Owens, E. H.; Sergy, G. A.; Braddock, J. F.; Lindstrom, J. E.; Lessard, R. R. 2003. The Roles of Photooxidation and Biodegradation in Long-term Weathering of Crude and Heavy Fuel Oils. *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol. 8, No. 2: 145–156.

Qimin, M. A.; Zhanglin, N. I.; Zhigang, Y. U. 2009. The Biomarker Changes of a Heavy Fuel Oil After Different Weathering Times. *J. Ocean Univ. China (Oceanic and Coastal Sea Research)* 8: 51-56.

Ramachandran, S. D.; Swezey, M. J.; Hodson, P. V.; Boudreau, M.; Courtenay, S. C.; Lee, K.; King, T.; Dixon, J. A. 2006. Influence of salinity and fish species on PAH uptake from dispersed crude oil. *Marine Pollution Bulletin* 52: 1182–1189.

Reed, M.; Johansen, O.; Brandvik, P. J.; Daling, P.; Lewis, A.; Fiocco, R.; Mackay, D.; Prentki, R. 1999. Oil Spill Modeling towards the Close of the 20th Century: Overview of the State of the Art. *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol. 5, No. 1: 3-16.

Riazi, M. R.; Al-Enezi, G. A. 1999. Modelling of the rate of oil spill disappearance from seawater for Kuwaiti crude and its products. *Chemical Engineering Journal* 73: 161-172.

Ross, S.; Buist, I. 1995. Preliminary laboratory study to determine the effect of emulsification on oil spill evaporation. *Proceedings, 18th Arctic Marine Oilspill Program Technical Seminar, environment Canada, Edmonton, Alberta (1995)*, 61–74.

Ruskule, A.; Kuris, M.; Leiputė, G.; Vetemaa, M.; Zableckis, Š. 2009. Atrask Baltijos jūrą. Spalvingas ir verdantis jūros gyvenimas. See the Baltic sea: unique assets we share. *Baltijos aplikos forumas*. Ryga. 82 p.

Shen, L.; Jaffe, R. 2000. Interactions between dissolved petroleum hydrocarbons and pure and humic acid-coated mineral surfaces in artificial seawater. *Marine Environmental Research* 49: 217-231.

Shi, Z.; Tao, S.; Pan, B.; Liu, W.X.; Shen, W.R. 2007. Partitioning and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers in Tianjin, China. *Environmental Pollution* 146: 492-500.

Simoni, S. F.; Schafer, A.; Harms, H.; Zehnder, A. J. B. 2001. Factors affecting mass transfer limited biodegradation in saturated porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 50: 99–120.

Tkalich, P.; Chan, E. S. 2002. Vertical mixing of oil droplets by breaking waves. *Marine Pollution Bulletin* 44: 1219-1229.

Venosa, A. D.; Zhu, X. 2003. Biodegradation of Crude Oil Contaminating Marine Shorelines and Freshwater Wetlands. *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol. 8, No. 2: 163–178.

Wang, Z. D.; Fingas, M.; Page, D. S. 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A* 843, 369–411.

Witt, G.; Matthäus, W. 2001. The impact of salt water inflows on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the deep water of the Baltic Sea. *Marine Chemistry* 74: 279–301.

Xie, H.; Yapa, P. D.; K. Nakata, K. 2007. Modeling emulsification after an oil spill in the sea. *Journal of Marine Systems* 68: 489-506.

Zabukas, V.; Paulauskienė, T. 2011. Magistrantūros studijų programos „Jūrų aplinkos inžinerija“ sando „Jūrų ūkio darnios plėtros technologiniai ir aplinkosauginiai aspektai“ mokomoji medžiaga [interaktyvus]. Žiūrėta 2012 m. gegužės 14 d. Prieiga per internetą: <<http://www.ku.lt/jtf/tech-procesai/doc/METODIKA.pdf>>.

Zanardi, E.; Bicego, M. C.; Bruner De Miranda, L.; Weber, R. R. 1999. Distribution and Origin of Hydrocarbons in Water and Sediment in Sao Sebastiao, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*: Vol. 38, No. 4, 261-267.

RESEARCHES OF SEDIMENTATION OIL HYDROCARBONS IN SEAWATER

Ž. Kryževičius

S u m m a r y

Crude oil and its products of sedimentation processes are studied in natural conditions, influenced by winds, currents, waves, sunlight intensity, water temperature, biological and other circumstances. Thus, it is difficult to determine which factors have the greatest impact. Experimental results showed that concentrations of oil hydrocarbons decreases over the study of surface, middle and bottom layers of water column. After 12 weeks of the surface layer of water column concentrations of oil hydrocarbons decreased 1.27 times, in the middle - 1.71 times, while bottom - 1,61 times. Active oil hydrocarbons sedimentation processes took place four weeks after crude oil spills. It was found that oil hydrocarbons in sea water levels decreased in all layers of the water column compared with distilled water, where a constant concentration of hydrocarbon settled in all layers of the water column. Sea water column layers of sedimentation of oil hydrocarbons has been slower than in distilled water. The maximum salinity influence determined to concentration of oil hydrocarbons in the middle layer of the sea water column. Surface of the water column layer sedimentation of oil hydrocarbons in anacidified and acidified sea water is the same. On the middle and bottom layers of the water column in acidified sea water there was about 1.4 times higher than hydrocarbon concentrations in anacidified seawater. A higher pH dependence of the sedimentation of oil hydrocarbons in the middle and bottom layers of the water column. It was found that at the beginning of the experiment throughout the water column was dominated by C₁₀-C₃₄ hydrocarbons. After 12 weeks of the surface layer of the water column did not detect the C₂₆-C₃₄ hydrocarbons. The middle layer of the water column qualitative composition of oil hydrocarbons varied during the time, and at the end of the experiment identified the C₁₀-C₂₅ hydrocarbons. Bottom layer of the water column hydrocarbons was quite stable over time. It was found that the salinity and the pH of the water does not affect the qualitative composition of oil hydrocarbons in marine water column.

Keywords: crude oil spill, hydrocarbons, sedimentation, seawater.

PRIEDAI

8 lentelė. Bendrojo anglies koncentracijos kitimas laike skirtinguose vandens stovymės vandens sluoksniuose, esant skirtingai taršai žaliavine nafta: 50 g/25 L ir 100 g/25 L

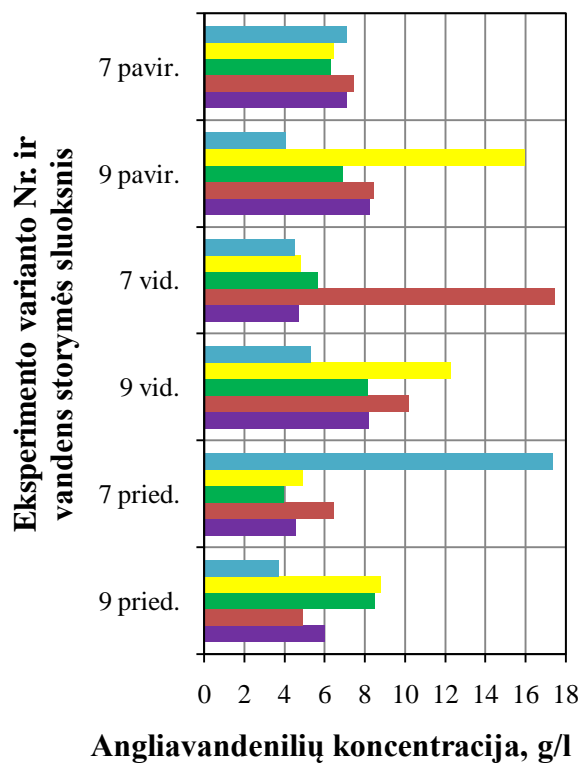
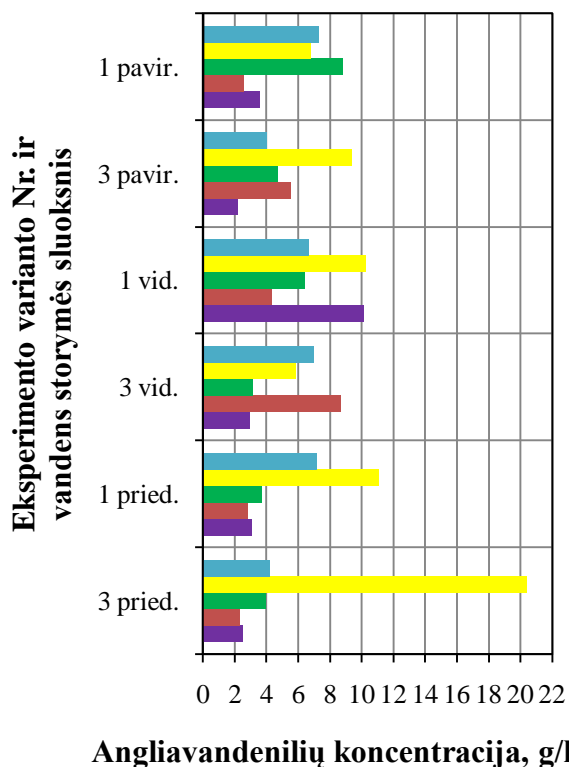
Eksperimento varianto Nr.*	Vandens stovymės sluoksnis	Pradinė konc.	po 2 savaičių	po 4 savaičių	po 6 savaičių	po 8 savaičių	po 12 savaičių
1	Paviršinis	31,63	35,60	33,95	36,91	36,58	40,65
	Vidurinis	31,63	35,22	34,95	36,7	39,18	40,19
	Priedugninis	31,63	34,32	34,77	37,52	39,29	40,66
2	Paviršinis	31,63	33,32	34,63	36,55	37,89	39,37
	Vidurinis	31,63	33,74	34,16	35,92	37,51	39,8
	Priedugninis	31,63	34,41	34,63	36,04	37,99	39,76
3	Paviršinis	31,63	10,60	10,06	9,75	9,96	9,9
	Vidurinis	31,63	11,00	10,52	9,51	10,86	10,78
	Priedugninis	31,63	11,78	13,87	12,51	10,52	11,22
4	Paviršinis	31,63	10,79	11,58	11,06	12,15	14,38
	Vidurinis	31,63	11,24	12,03	11,5	13,24	13,75
	Priedugninis	31,63	13,05	14,16	15,51	15,74	15,23
7	Paviršinis	0	4,76	5,05	5,28	6,22	6,49
	Vidurinis	0	4,33	4,54	4,99	5,76	6,22
	Priedugninis	0	4,41	4,5	4,93	5,66	6,21
8	Paviršinis	0	4,09	4,53	5,16	6,21	7,84
	Vidurinis	0	4,43	4,51	5,36	6,25	8,9
	Priedugninis	0	4,01	4,54	5,38	6,26	8,49
9	Paviršinis	0	2,33	2,421	2,66	2,91	3,15
	Vidurinis	0	2,35	2,45	2,45	2,83	3,38
	Priedugninis	0	7,21	6,65	5,99	5,15	10,52
10	Paviršinis	0	3,00	3,06	2,82	2,95	4,02
	Vidurinis	0	5,10	5,96	2,76	3,55	4,08
	Priedugninis	0	8,98	11,65	5,45	6,89	9,99

*1, 3, 7, 9 eksperimento variantai – tarša 50 g/L; 2, 4, 8, 10 eksperimento variantai – tarša 100 g/L.

9 lentelė. Neorganinės anglies koncentracijos kitimas laike skirtinguose vandens storumėse vandens sluoksniuose, esant skirtingai taršai žaliavine nafta: 50 g/25 L ir 100 g/25 L

Eksperimento varianto Nr.*	Vandens storumės sluoksnis	Pradinė konc.	po 2 savaičių	po 4 savaičių	po 6 savaičių	po 8 savaičių	po 12 savaičių
1	Paviršinis	24,95	24,04	27,74	29,7	30,08	33,05
	Vidurinis	24,95	22,09	28,59	30,07	31,76	32,64
	Priedugninis	24,95	27,33	28,76	30,2	32,02	33,2
2	Paviršinis	24,95	27,17	28,67	29,63	31,16	31,69
	Vidurinis	24,95	26,73	28,25	29,16	30,86	32,58
	Priedugninis	24,95	27,33	28,25	29,23	31,18	31,89
3	Paviršinis	24,95	4,46	2,33	1,59	2,21	1,61
	Vidurinis	24,95	4,25	2,89	1,8	2,65	2,5
	Priedugninis	24,95	4,45	4,72	3,38	2,66	2,64
4	Paviršinis	24,95	3,75	3,62	2,3	3,37	2,6
	Vidurinis	24,95	4,31	4,36	2,76	4,09	2,95
	Priedugninis	24,95	4,68	4,92	4,54	5,09	4,31
7	Paviršinis	0	3,62	3,68	3,55	4,53	5,09
	Vidurinis	0	3,23	3,42	3,69	4,39	5,09
	Priedugninis	0	2,95	3,41	3,57	4,39	4,93
8	Paviršinis	0	2,99	3,36	3,7	4,94	5,88
	Vidurinis	0	2,9	3,37	3,89	4,98	6,13
	Priedugninis	0	3,03	3,32	3,93	5,14	6,09
9	Paviršinis	0	0,86	0,76	0,59	0,7	0,92
	Vidurinis	0	0,79	0,7	0,6	0,7	1,02
	Priedugninis	0	2,93	2,3	2,09	1,42	4,47
10	Paviršinis	0	1,01	1,07	0,64	0,92	0,92
	Vidurinis	0	1,12	0,66	0,59	0,6	1,12
	Priedugninis	0	3,37	2	1,55	2,04	2,77

*1, 3, 7, 9 eksperimento variantai – tarša 50 g/L; 2, 4, 8, 10 eksperimento variantai – tarša 100 g/L.



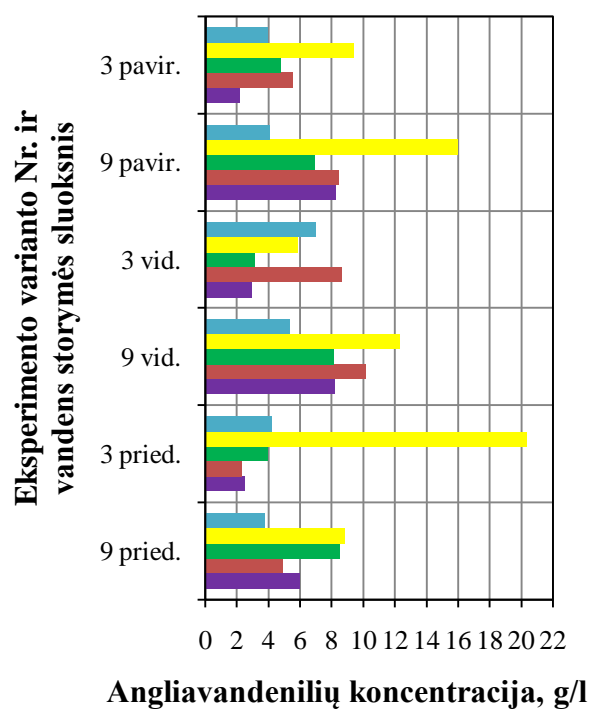
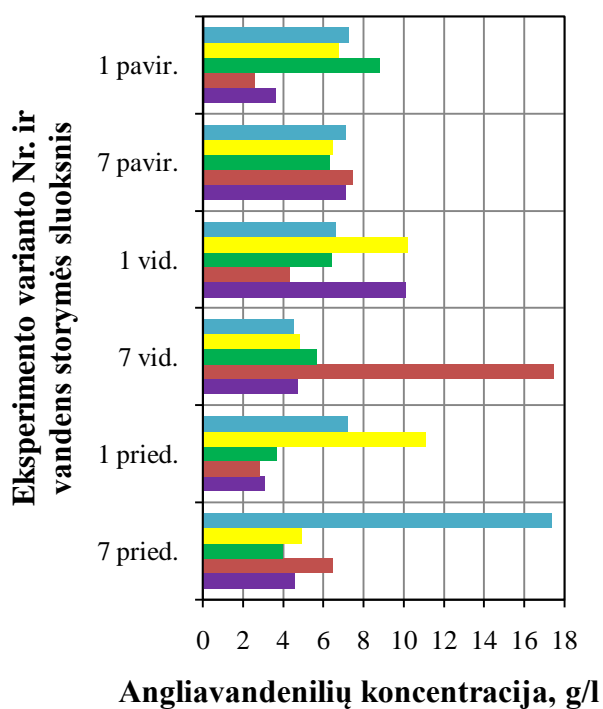
■ Po 2 savaičių ■ Po 4 savaičių
 ■ Po 6 savaičių ■ Po 8 savaičių
 ■ Po 12 savaičių

■ Po 2 savaičių ■ Po 4 savaičių
 ■ Po 6 savaičių ■ Po 8 savaičių
 ■ Po 12 savaičių

a)

b)

21 pav. Naftos angliavandenilių koncentracijų kitimas laike skirtinguose vandens stromės sluoksniuose, esant pradinei žaliavinės naftos taršai 50 g/25 L: a) jūros vandenyje; b) distiliuotame vandenyje. (Skaičius nurodo eksperimento varianto numerį, sutrumpinimai: pavir. – paviršinis vandens stromės sluoksniu; vid. – vidurinis vandens stromės sluoksniu; pried. – priedugninis vandens stromės sluoksniu)



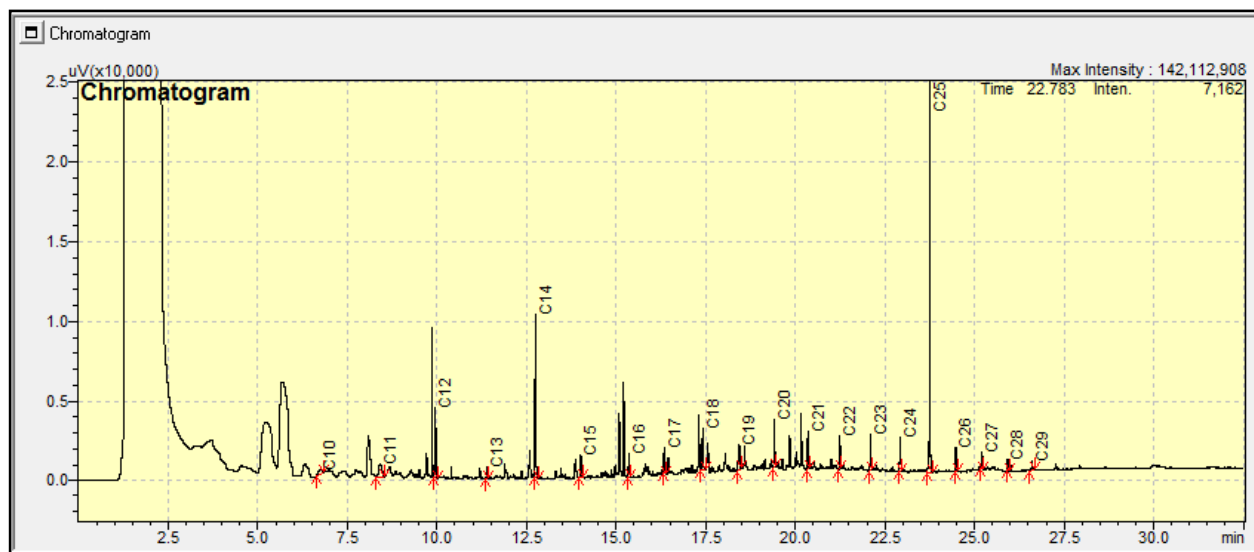
■ Po 2 savaitių ■ Po 4 savaitių
 ■ Po 6 savaitių ■ Po 8 savaitių
 ■ Po 12 savaitių

■ Po 2 savaitių ■ Po 4 savaitių
 ■ Po 6 savaitių ■ Po 8 savaitių
 ■ Po 12 savaitių

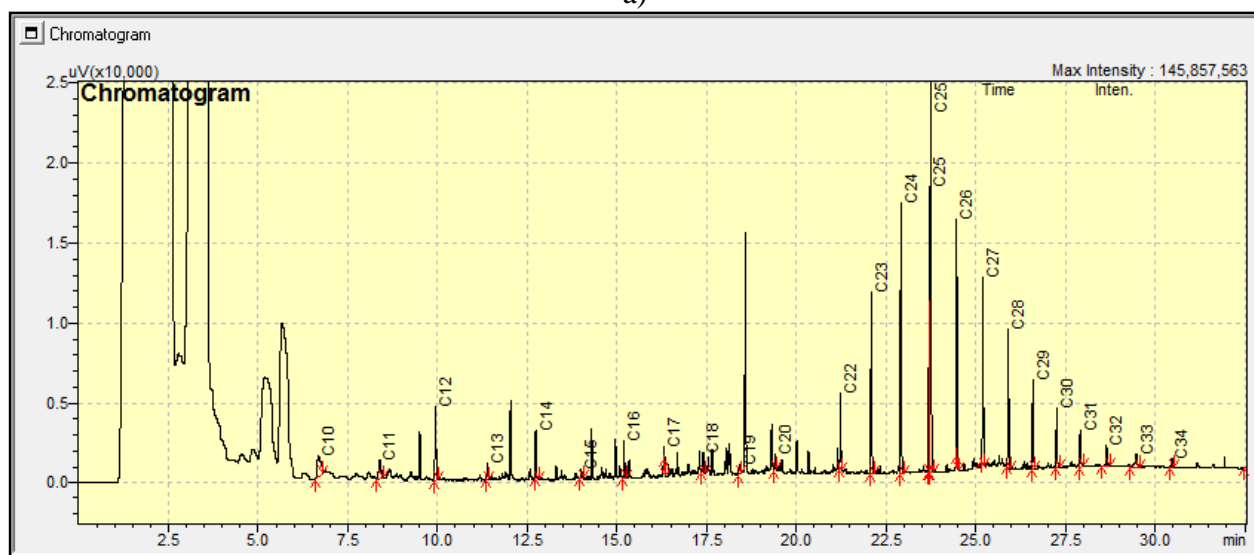
a)

b)

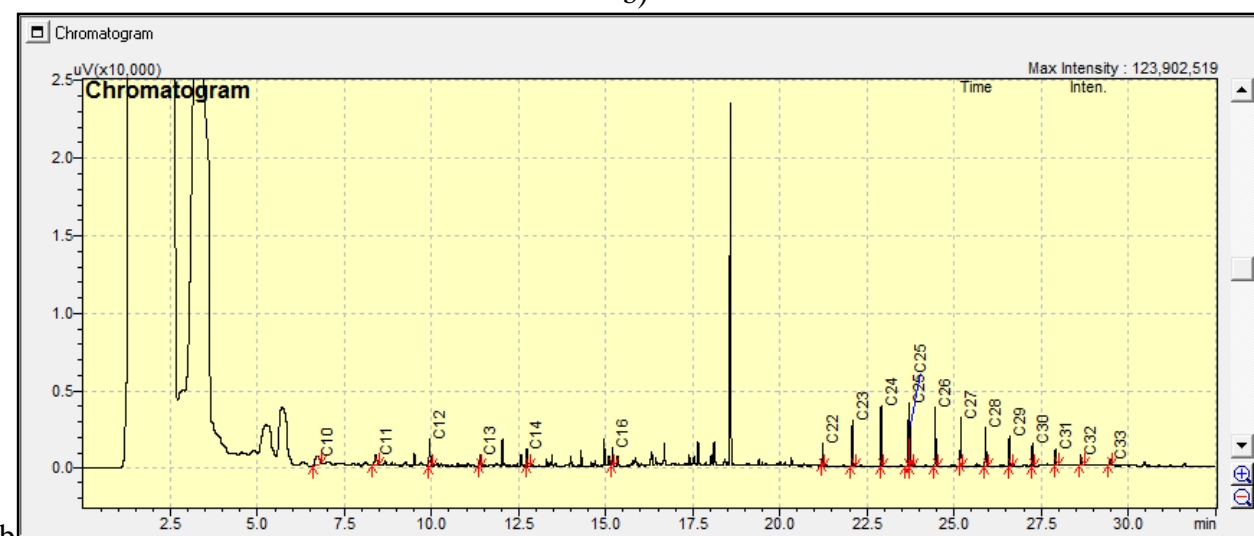
22 pav. Naftos angliavandenilių koncentracijų kitimas laike esant skirtingam pH, užteršimas žaliavine nafta 50 g/25 L: a) apie 7, b) apie 3. (Skaičius nurodo eksperimento varianto numerį, sutrumpinimai: pavir. – paviršinis vandens storumės sluoksnis; vid. – vidurinis vandens storumės sluoksnis; pried. – priedugninis vandens storumės sluoksnis)



a)

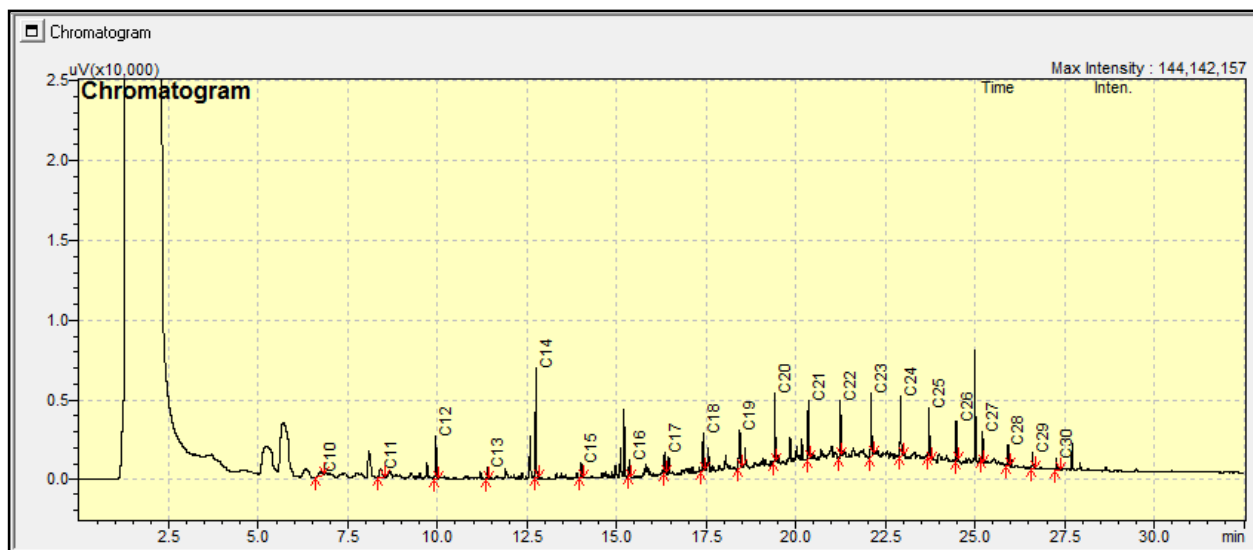


b)

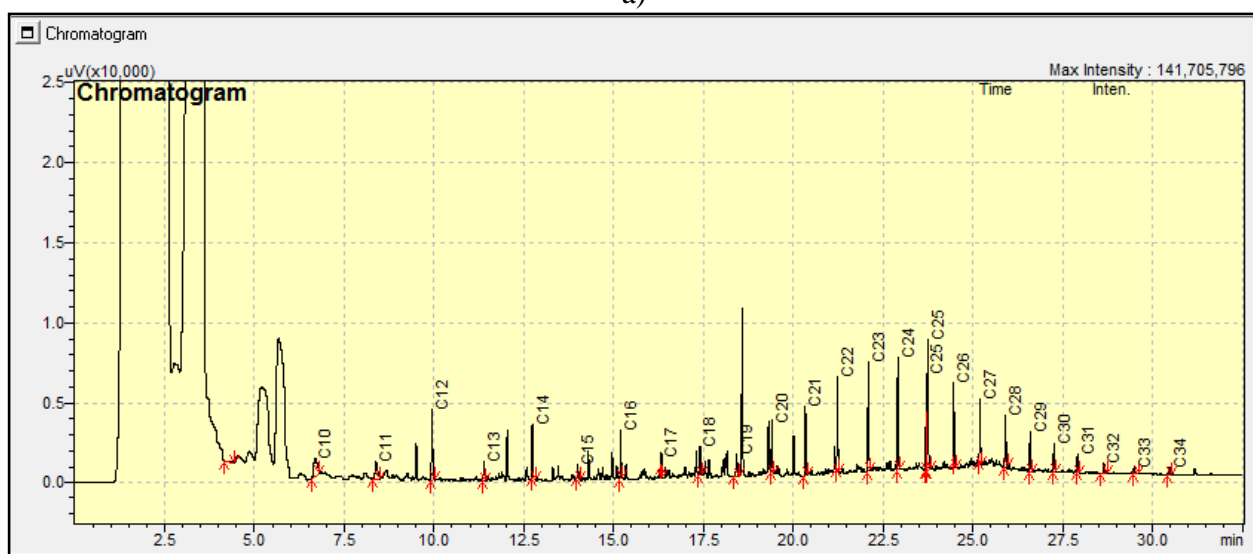


c)

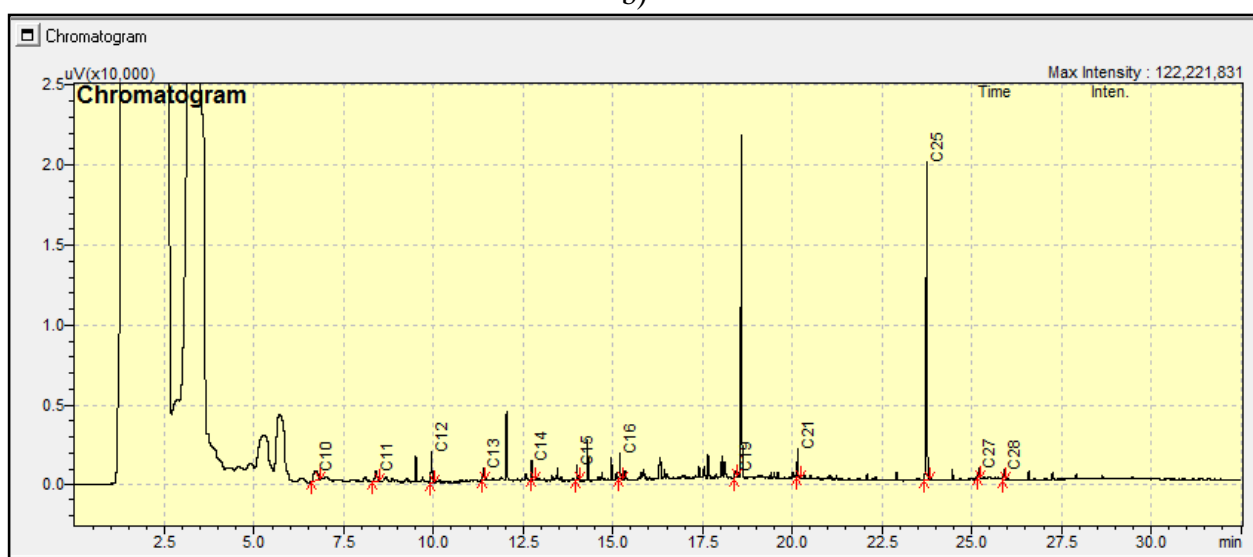
23 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis paviršiniame neparūgštintame jūros vandens stromės sluoksnyje (1 variantas): a) po 2 savaitių, b) po 6 savaitių, c) po 12 savaitių.



a)

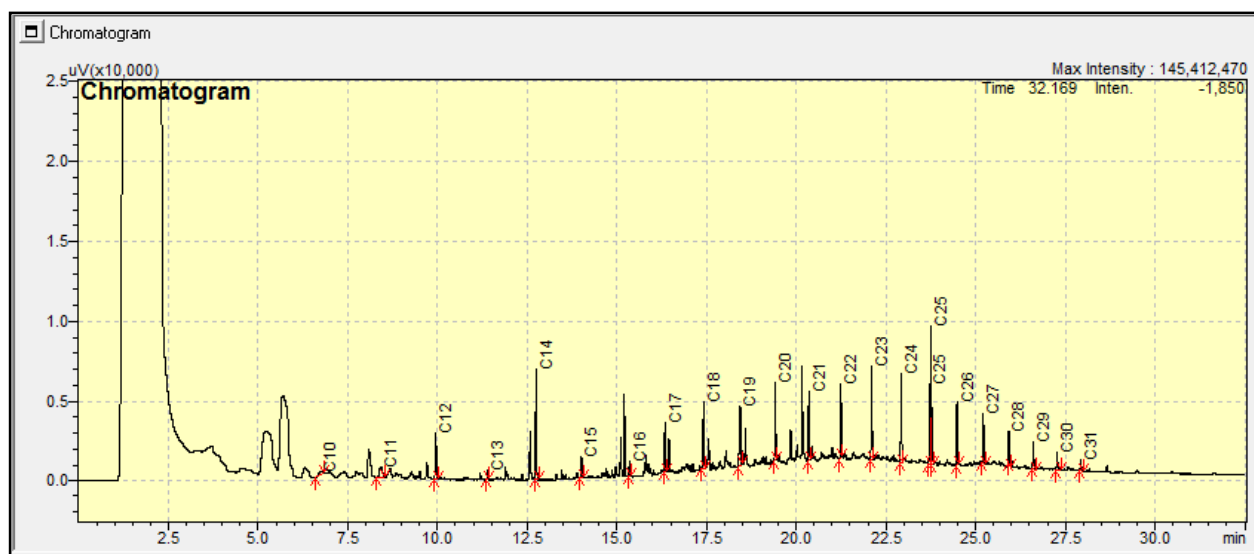


b)

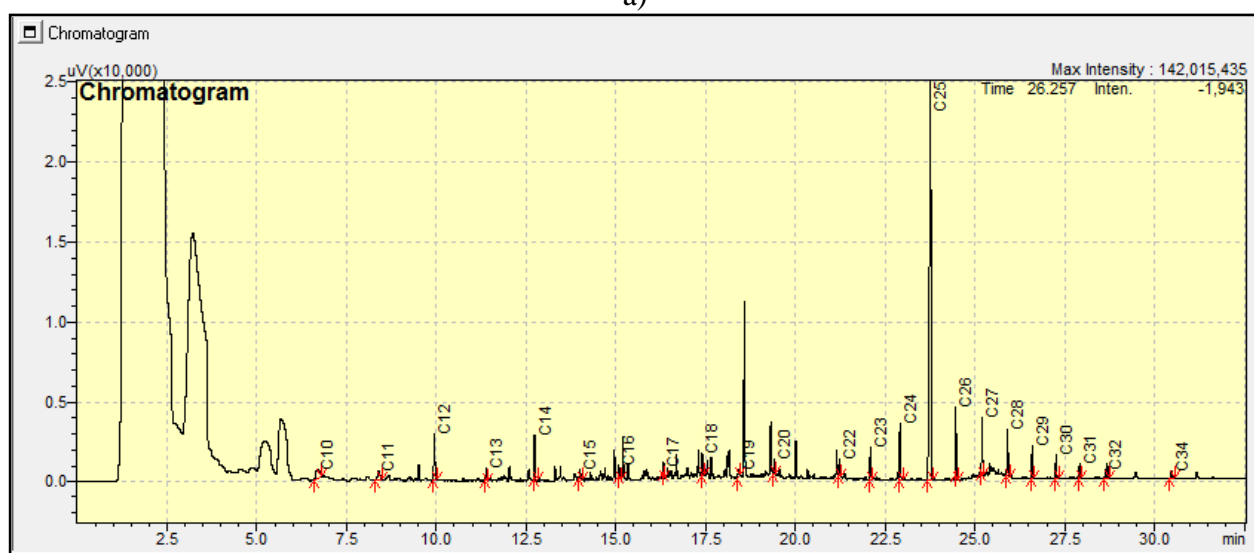


c)

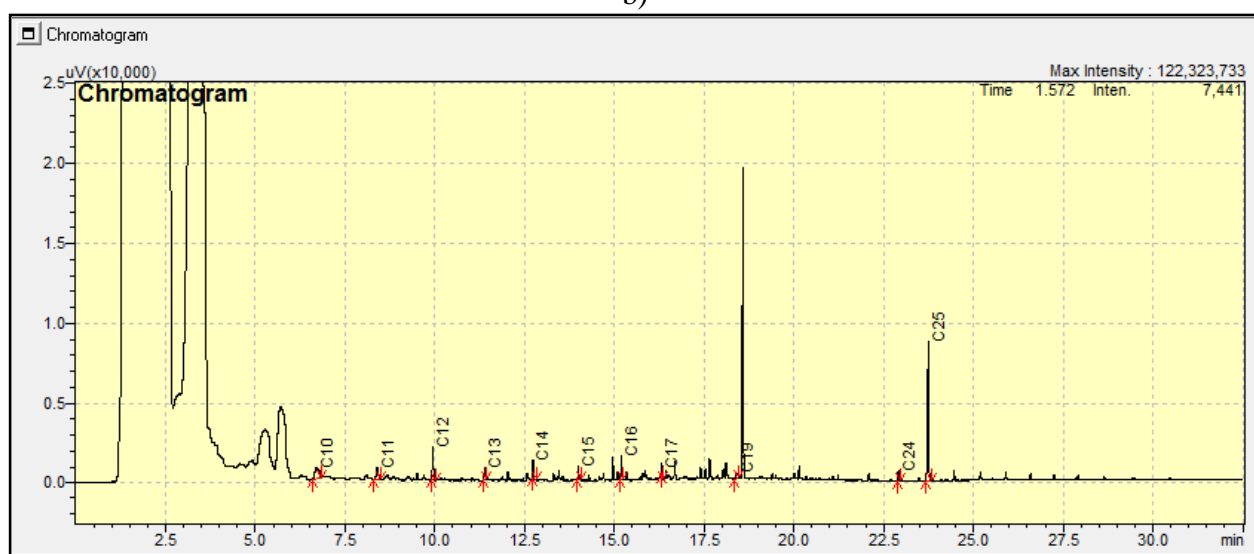
24 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis viduriniame neparūgštintame jūros vandens stromės sluoksnyje (1 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių.



a)

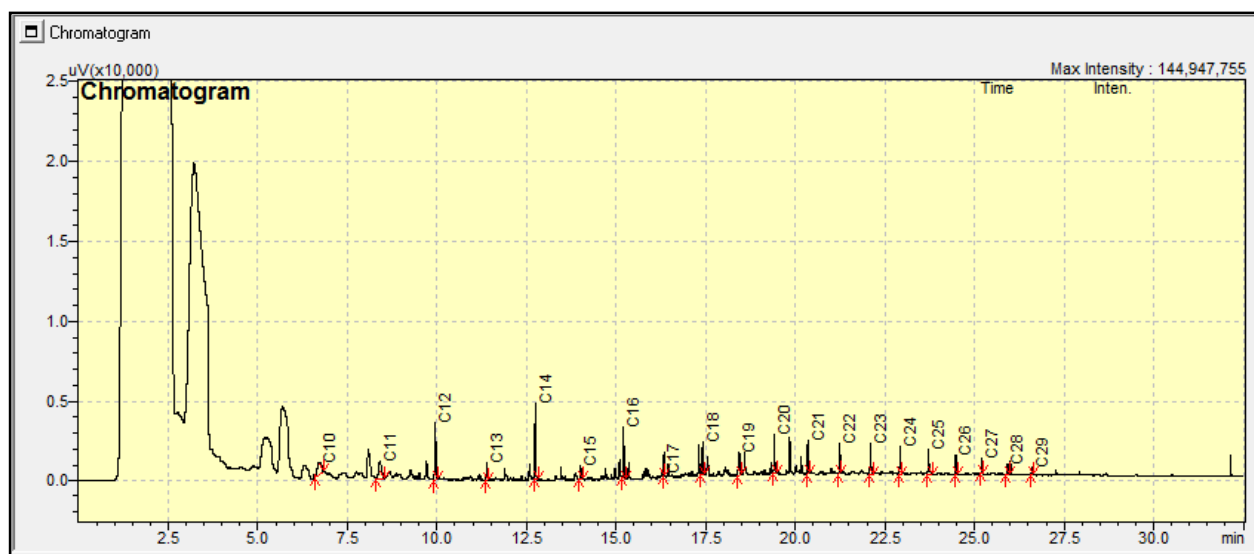


b)

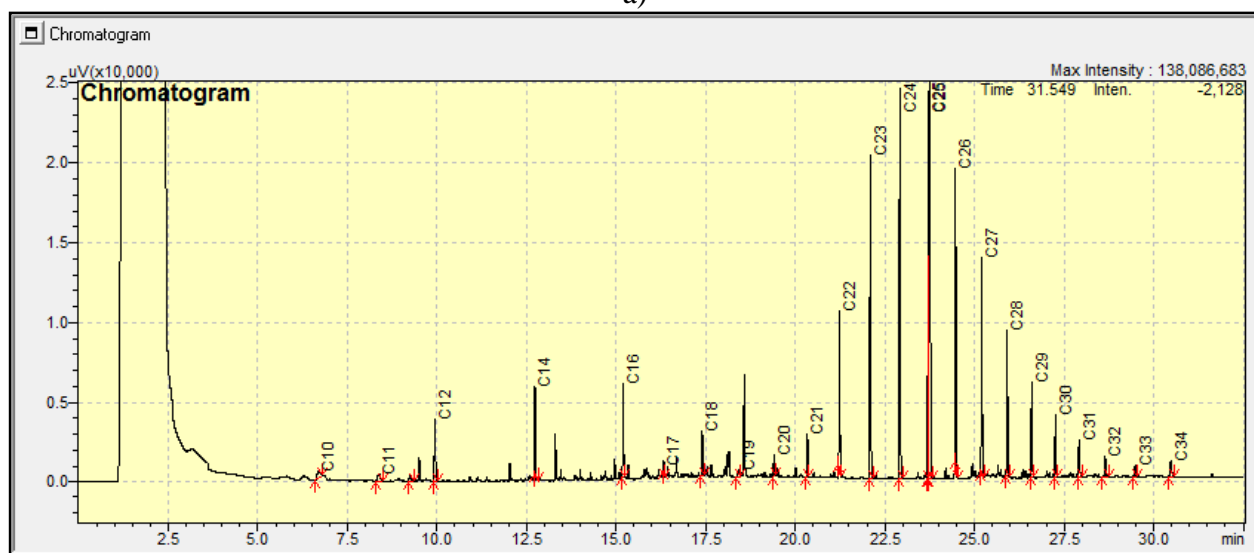


c)

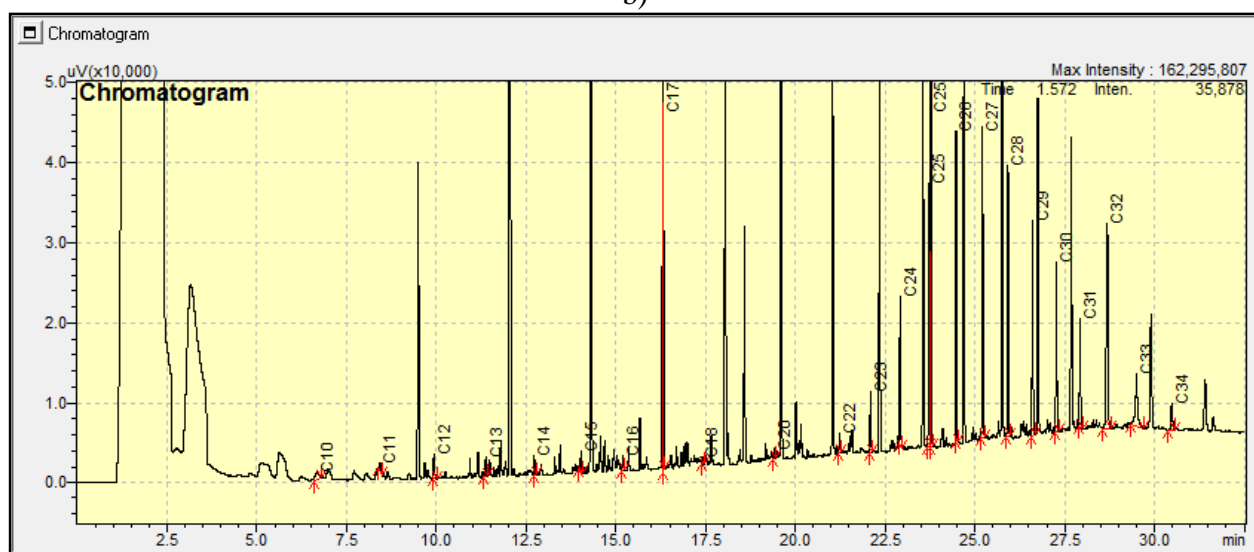
25 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis priedugniniame neparūgštintame jūros vandens stromės sluoksnyje (1 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių.



a)

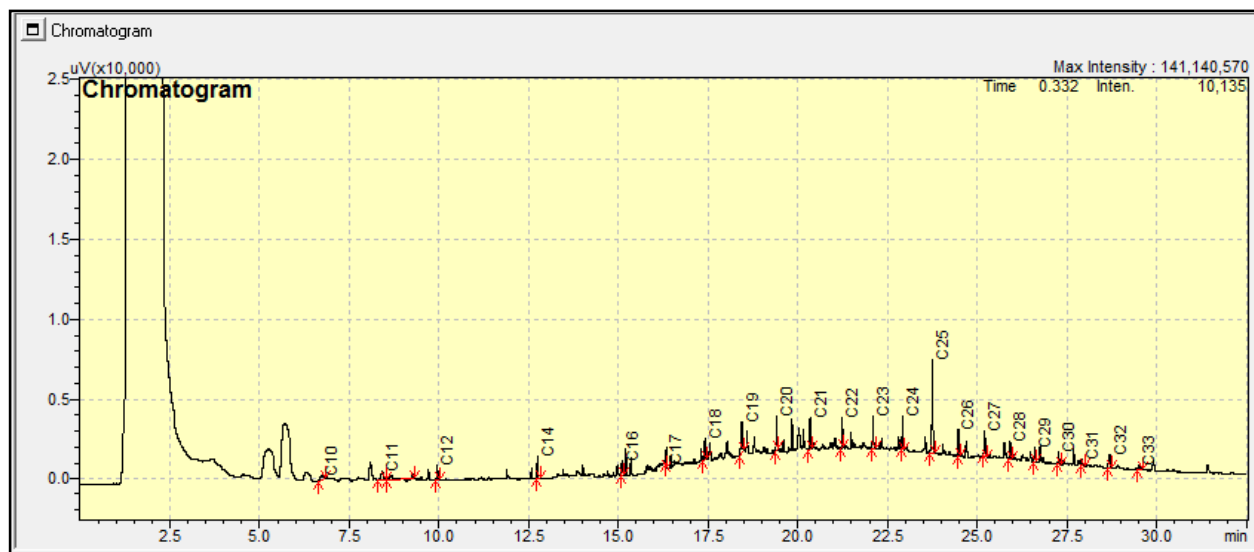


b)

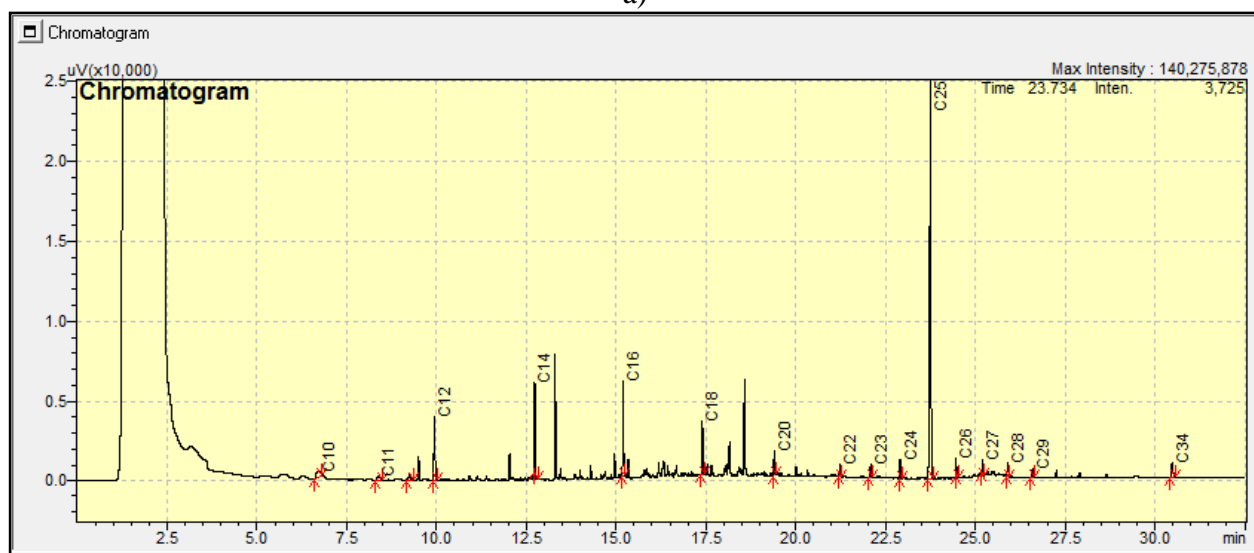


c)

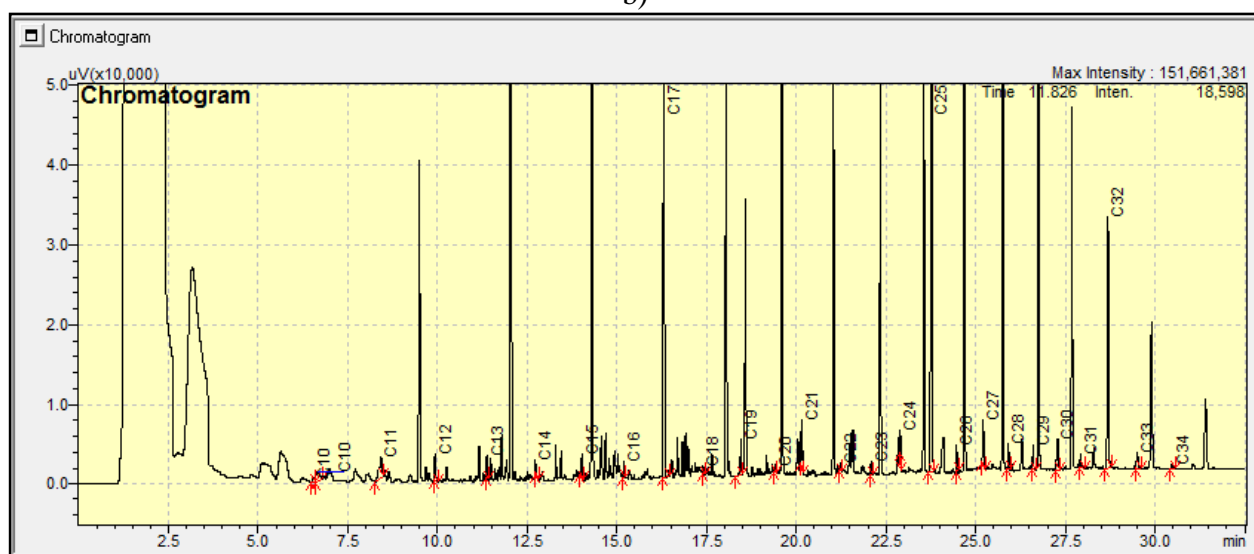
26 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis paviršiniame parūgštintame jūros vandens stromės sluoksnyje (3 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių.



a)

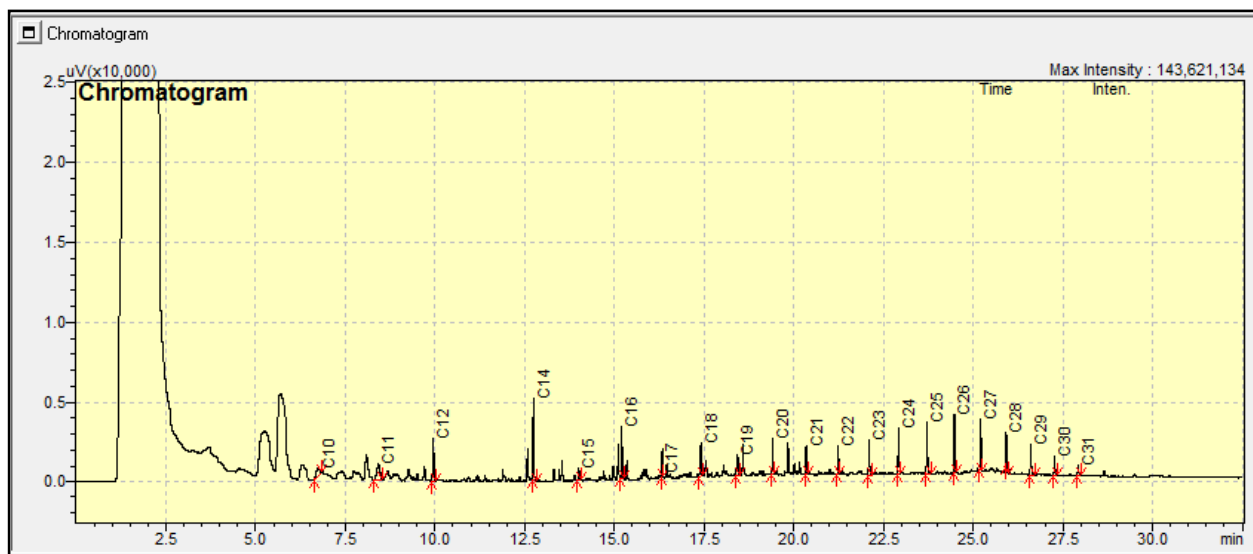


b)

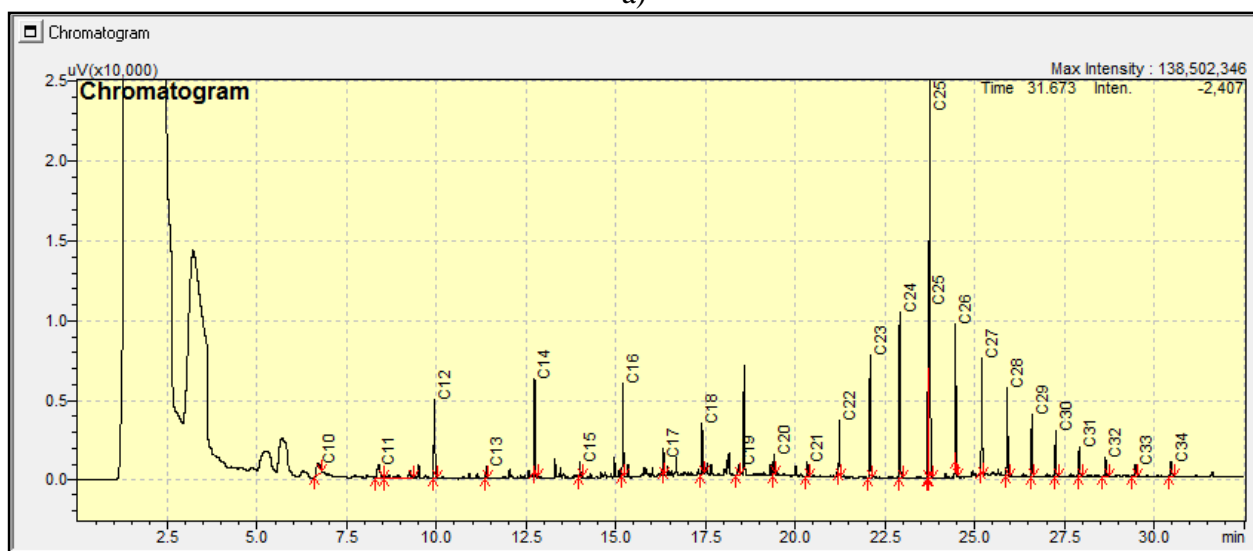


c)

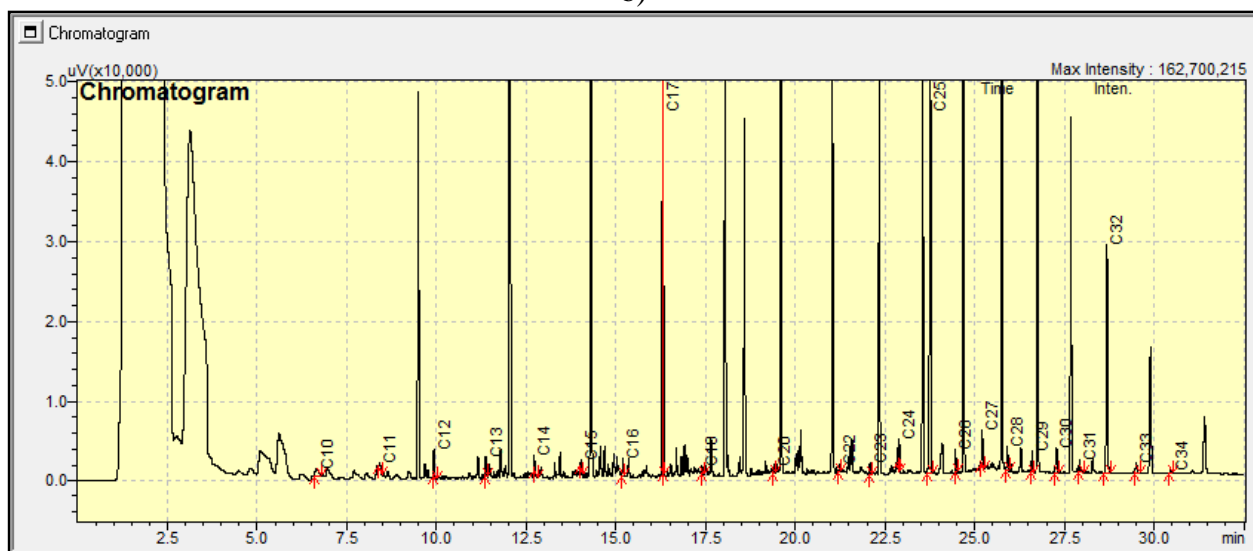
27 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis viduriniame parūgštintame jūros vandens storumės sluoksnyje (3 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių.



a)

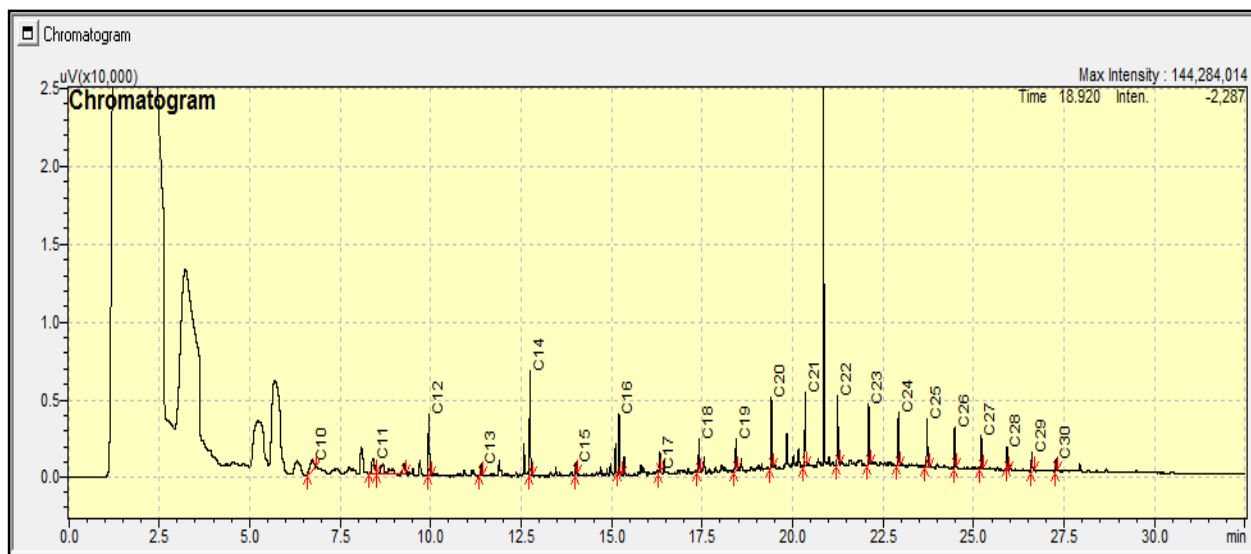


b)

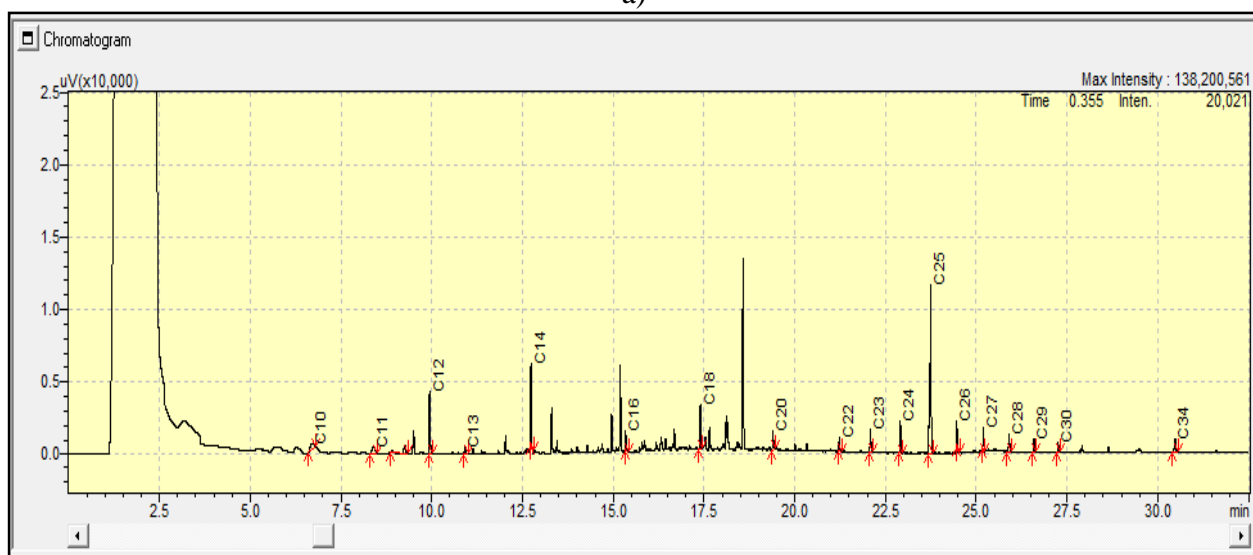


c)

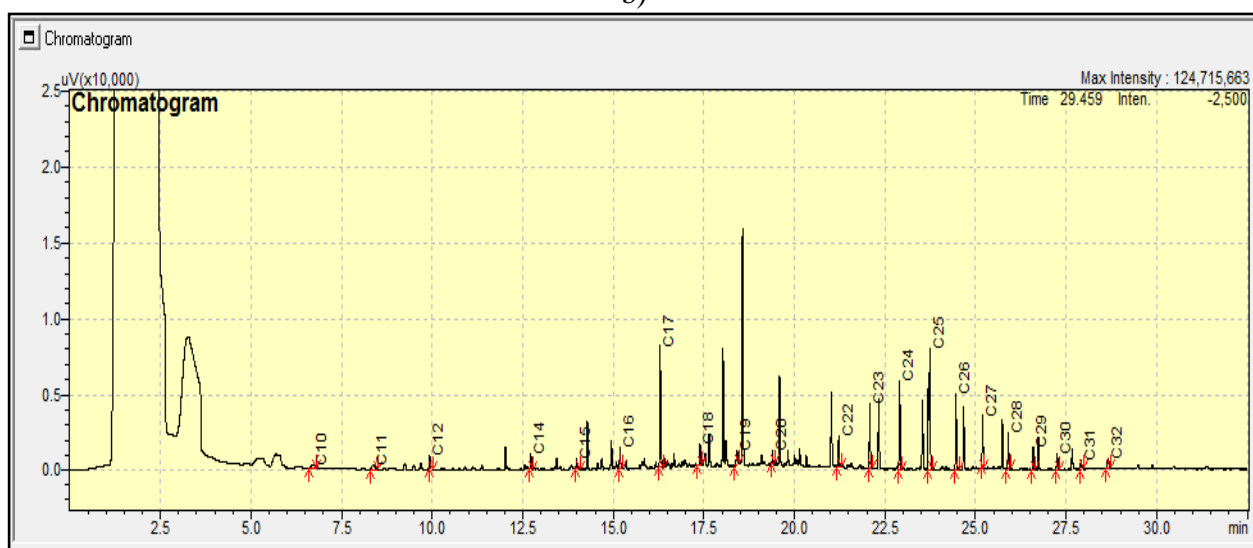
28 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis priedugniniame parūgštintame jūros vandens stromės sluoksnyje (3 variantas): a) po 2 savaitių, b) po 6 savaitių, c) po 12 savaitių.



a)

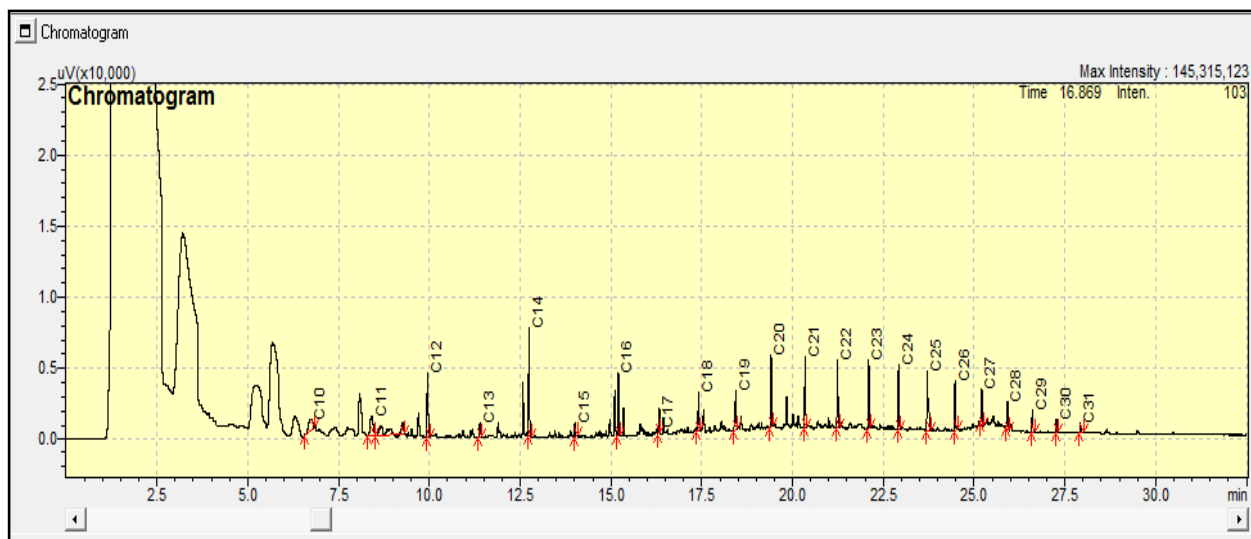


b)

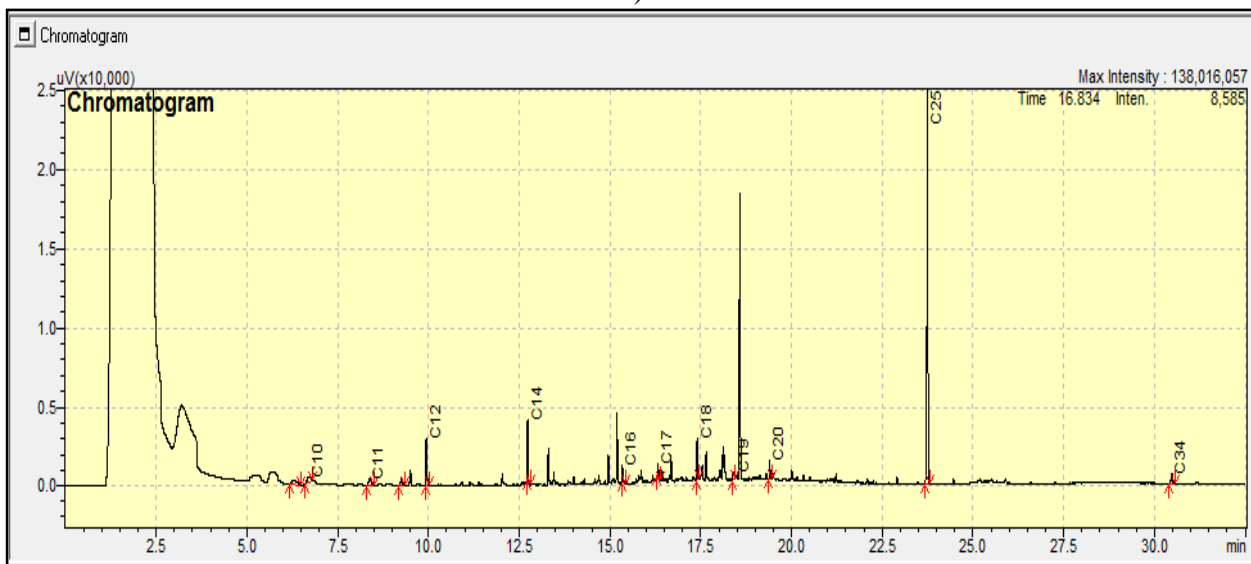


c)

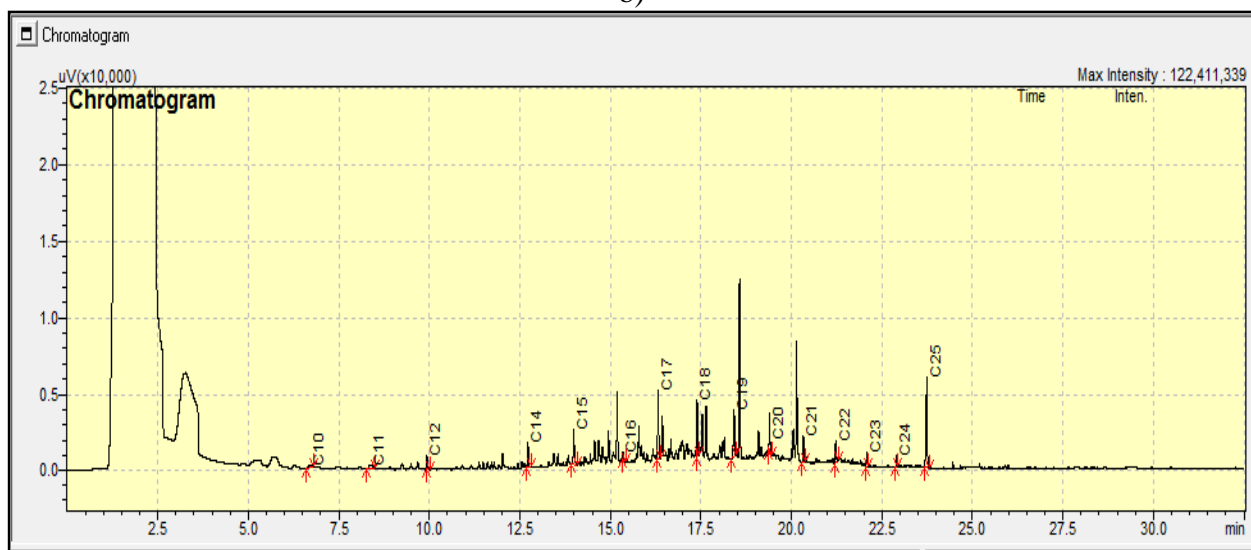
29 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis paviršiniame parūgštintame jūros vandens stromės sluoksnyje (4 variantas): a) po 2 savaitių, b) po 6 savaitių, c) po 12 savaitių.



a)

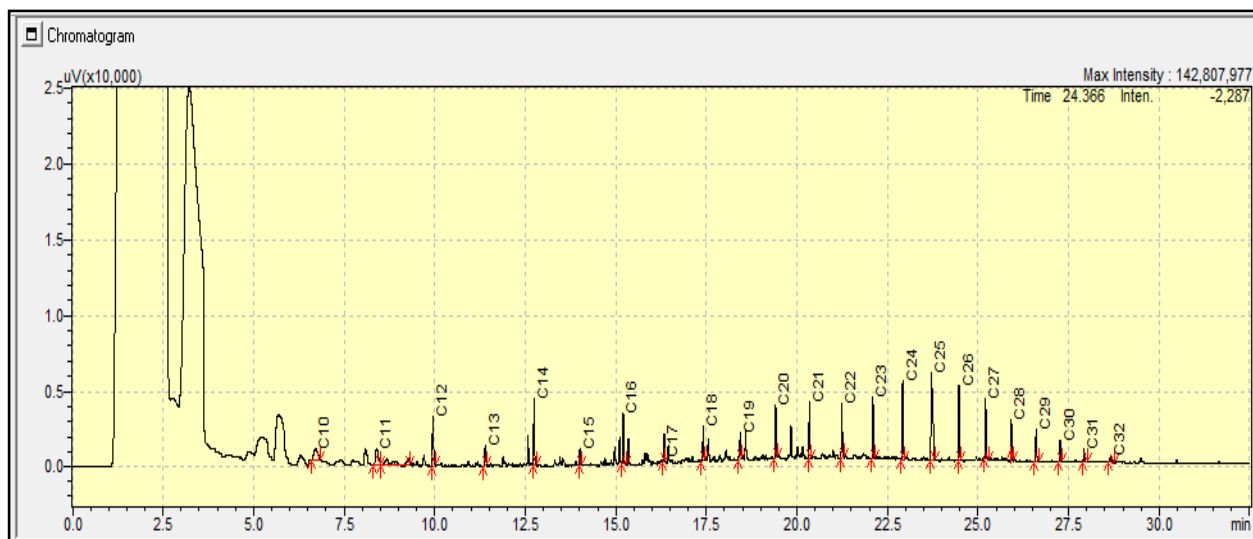


b)

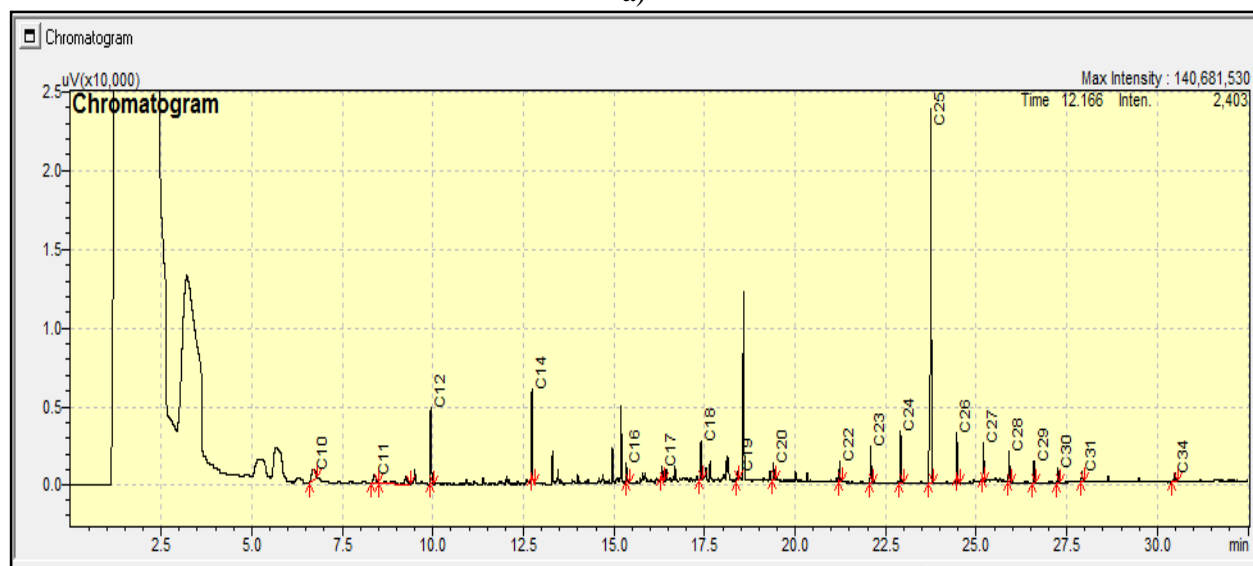


c)

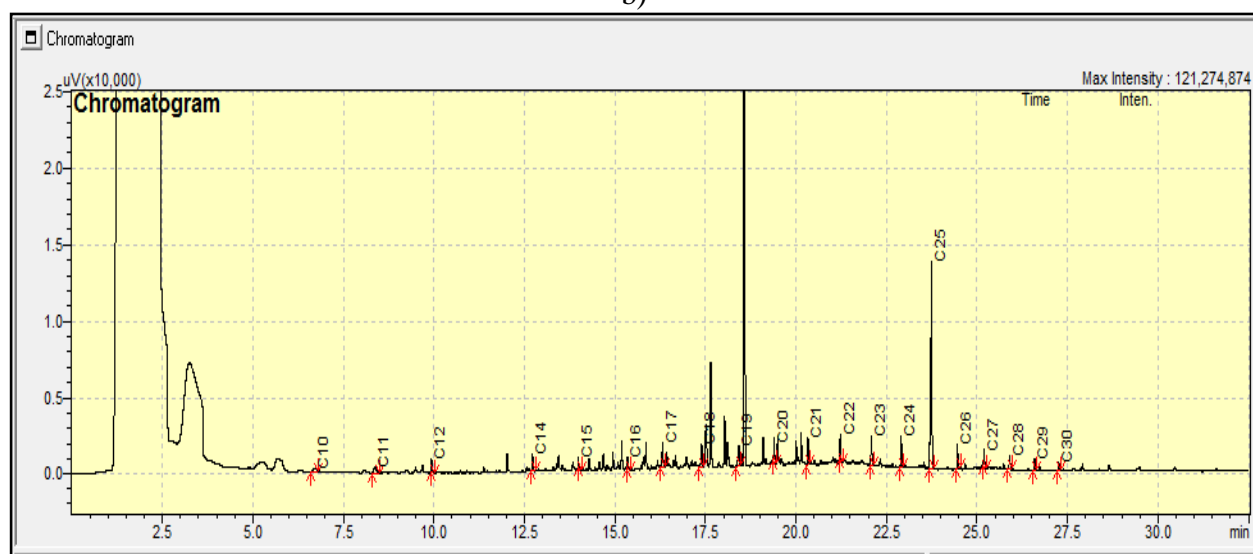
30 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis viduriniame parūgštintame jūros vandens stromės sluoksnyje (4 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių.



a)

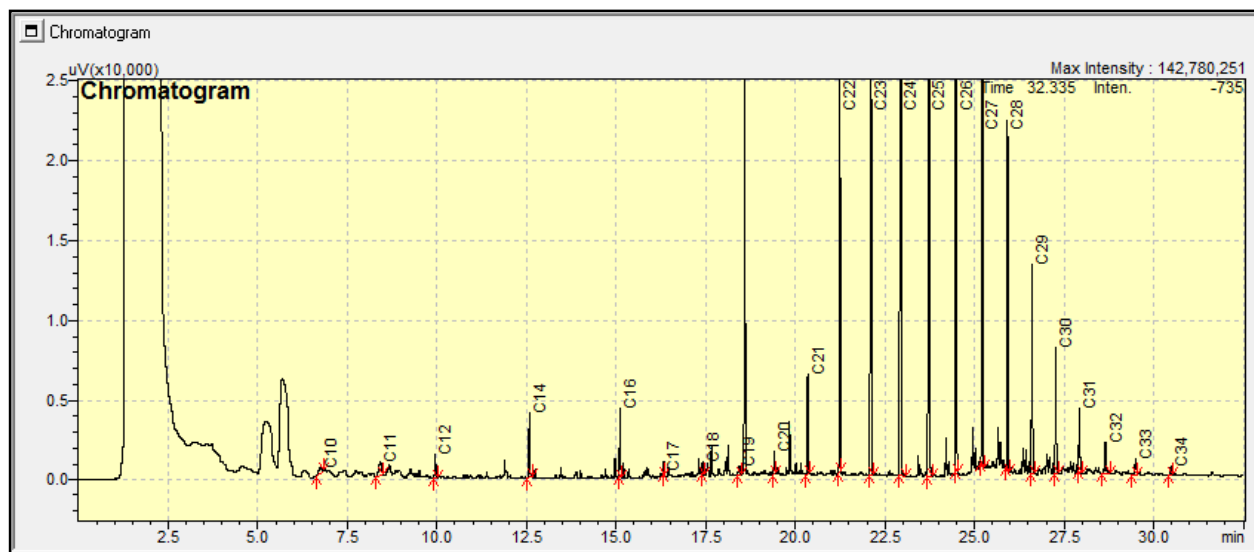


b)

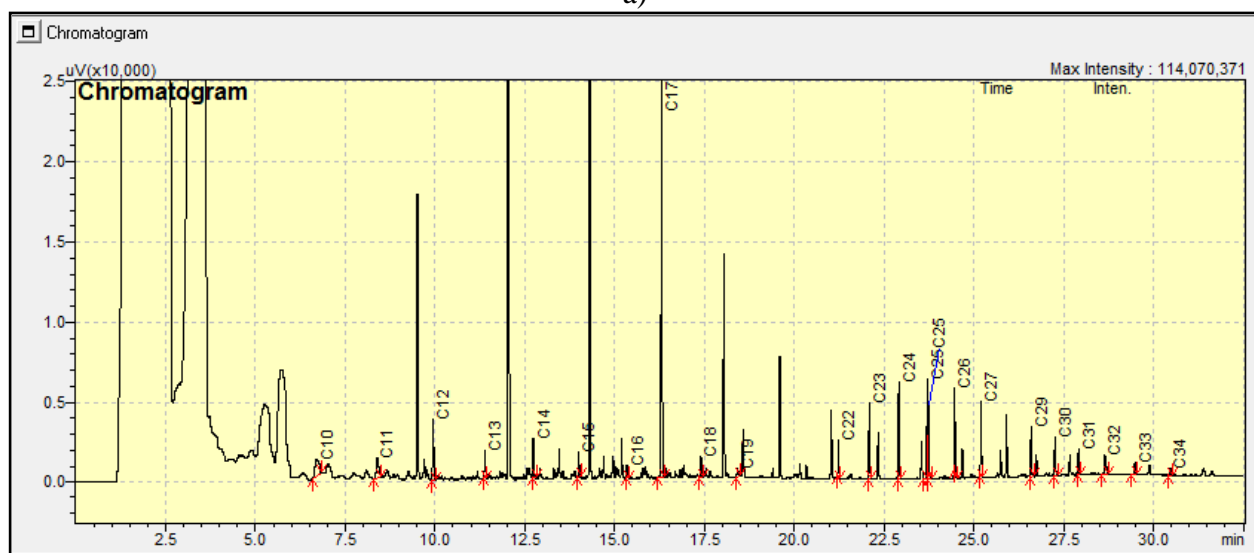


c)

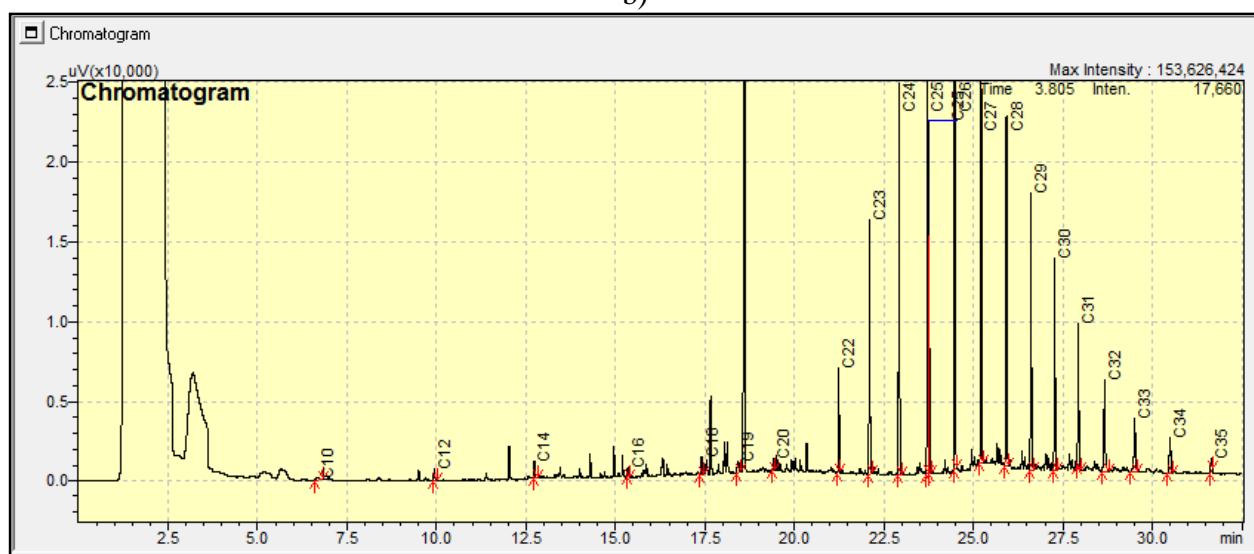
31 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis priedugniniame parūgštintame jūros vandens stromės sluoksnyje (4 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių.



a)

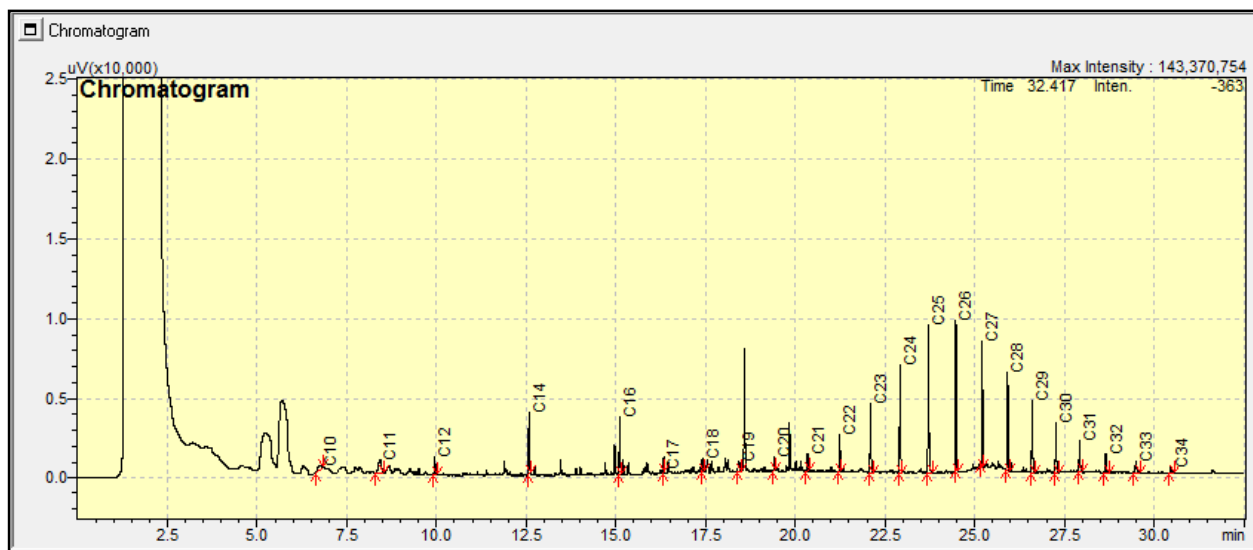


b)

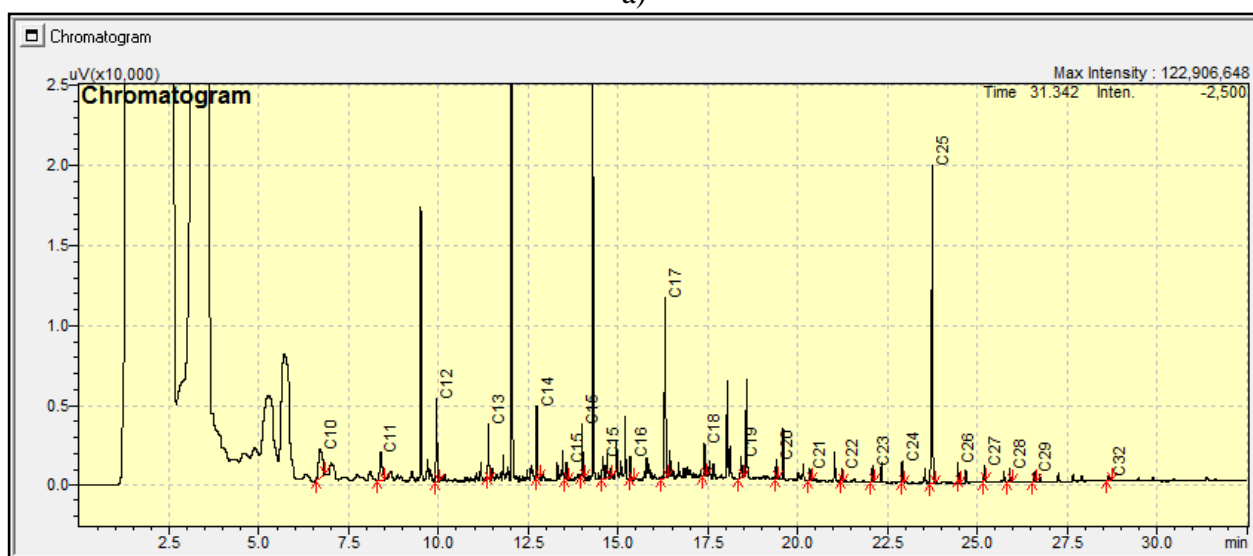


c)

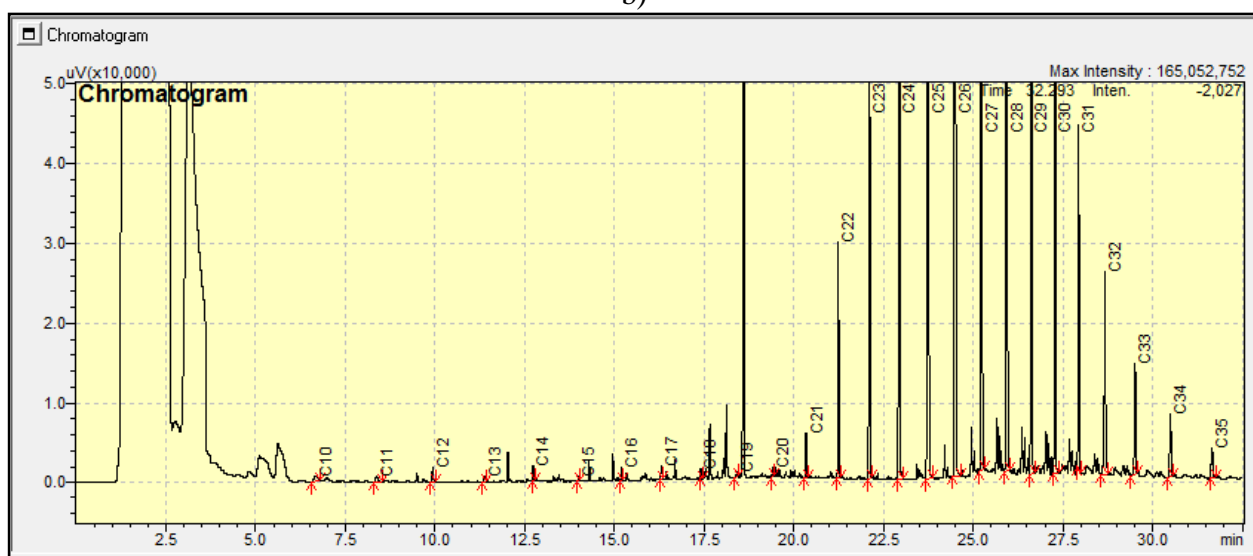
32 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis paviršiniame neparūgštintame distiliuoto vandens stovymės sluoksnyje (7 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių



a)

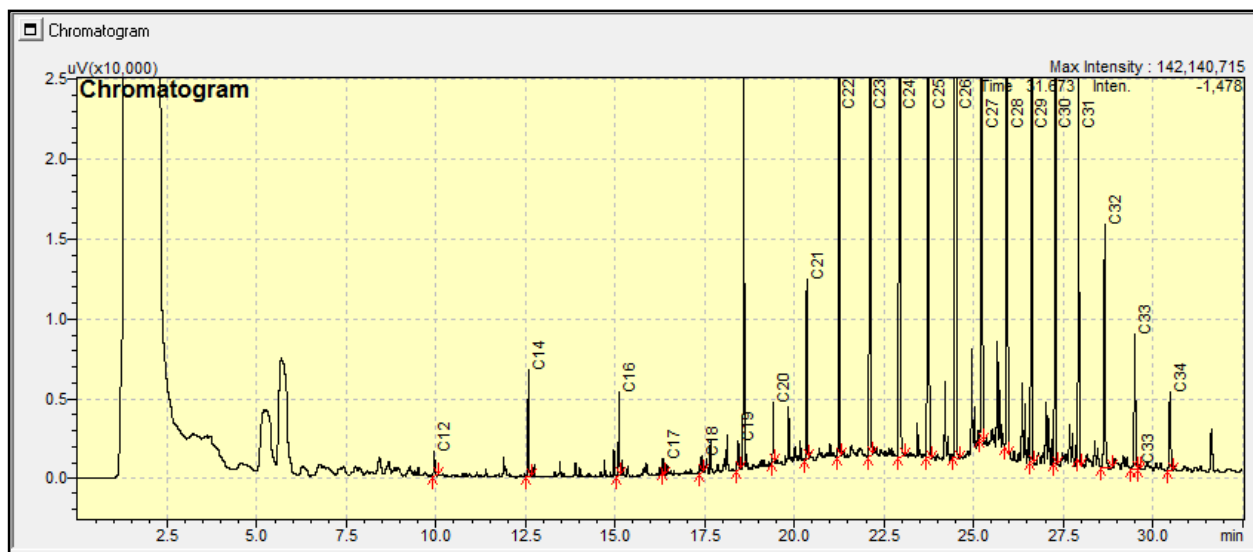


b)

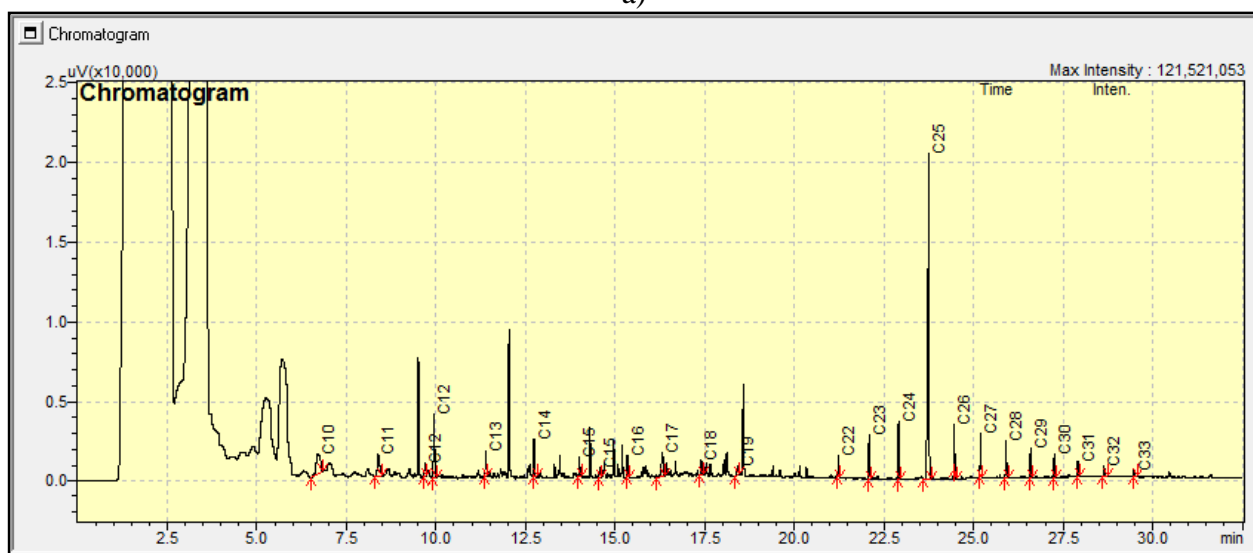


c)

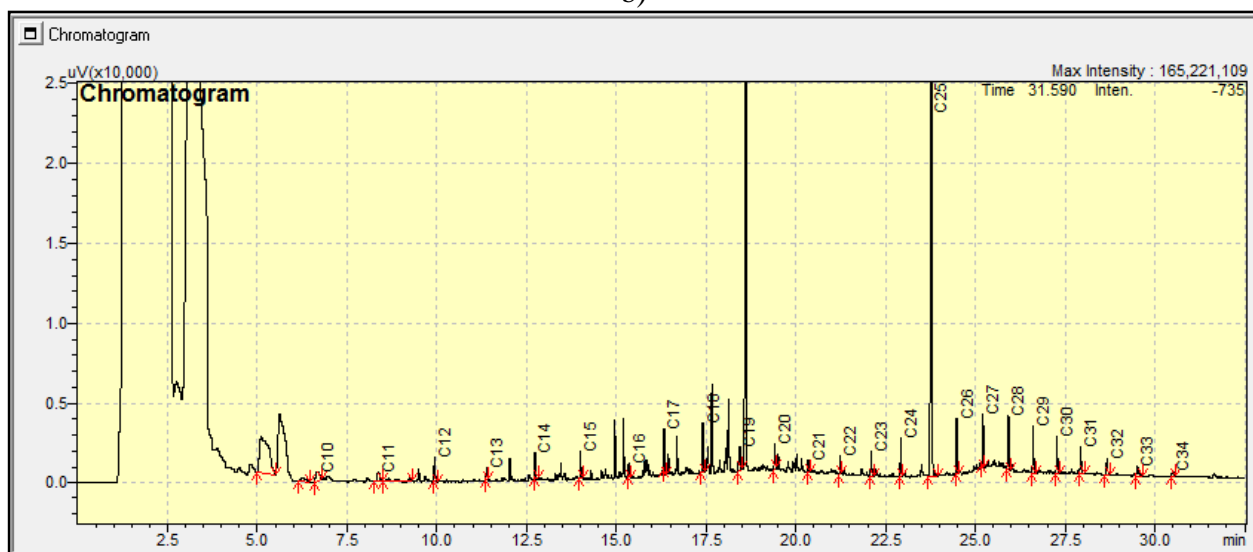
33 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis viduriniame neparūgštintame distiliuoto vandens stromės sluoksnyje (7 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių



a)

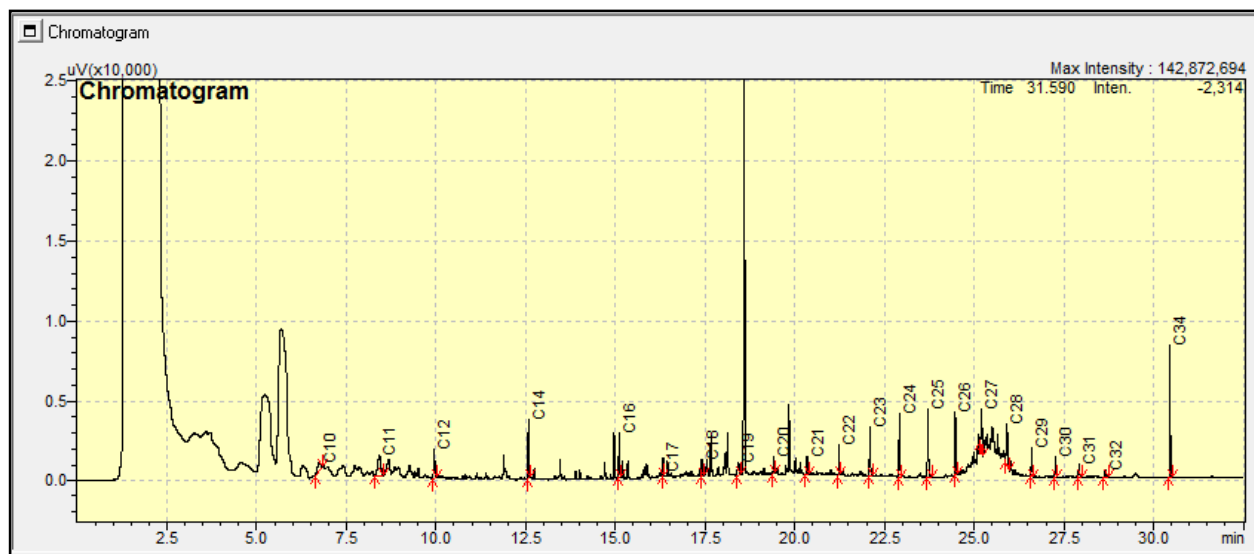


b)

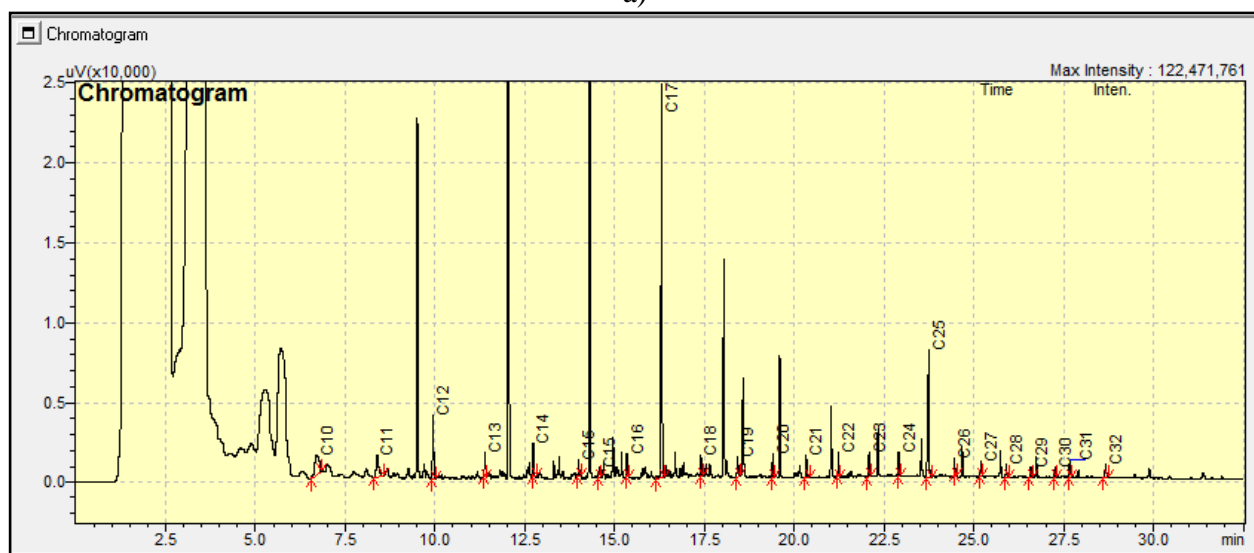


c)

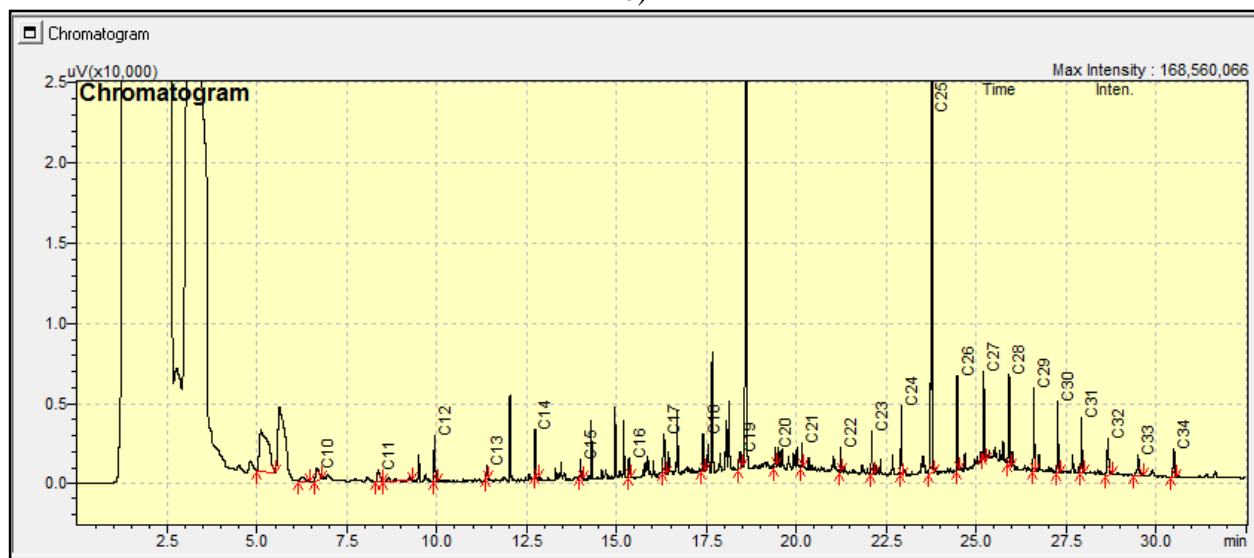
34 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis priedugniniame neparūgštintame distiliuoto vandens storumės sluoksnyje (7 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių



a)

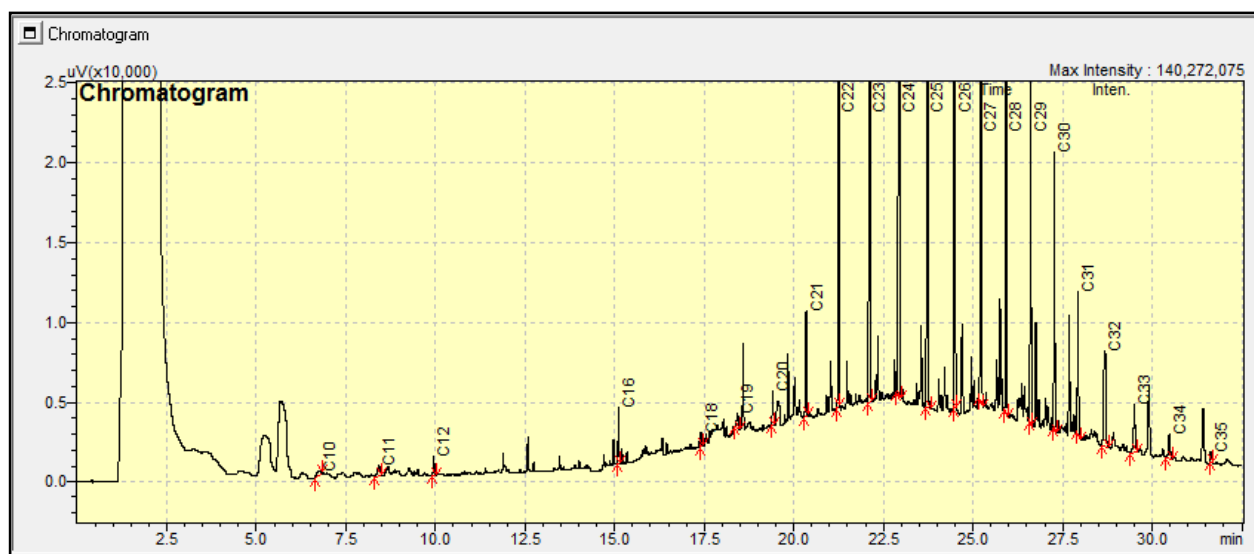


b)

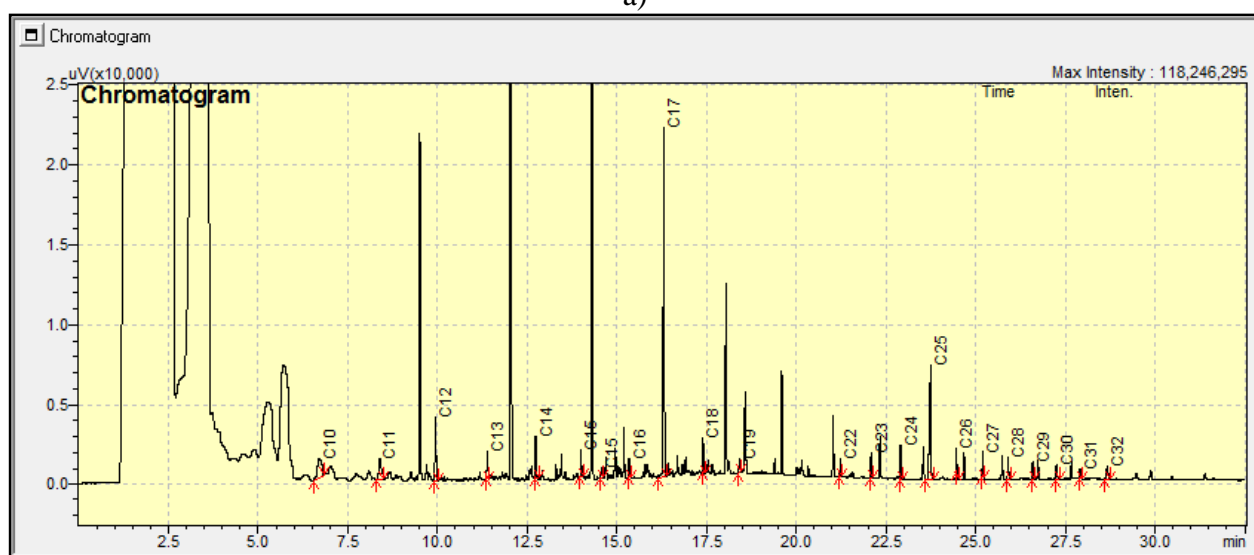


c)

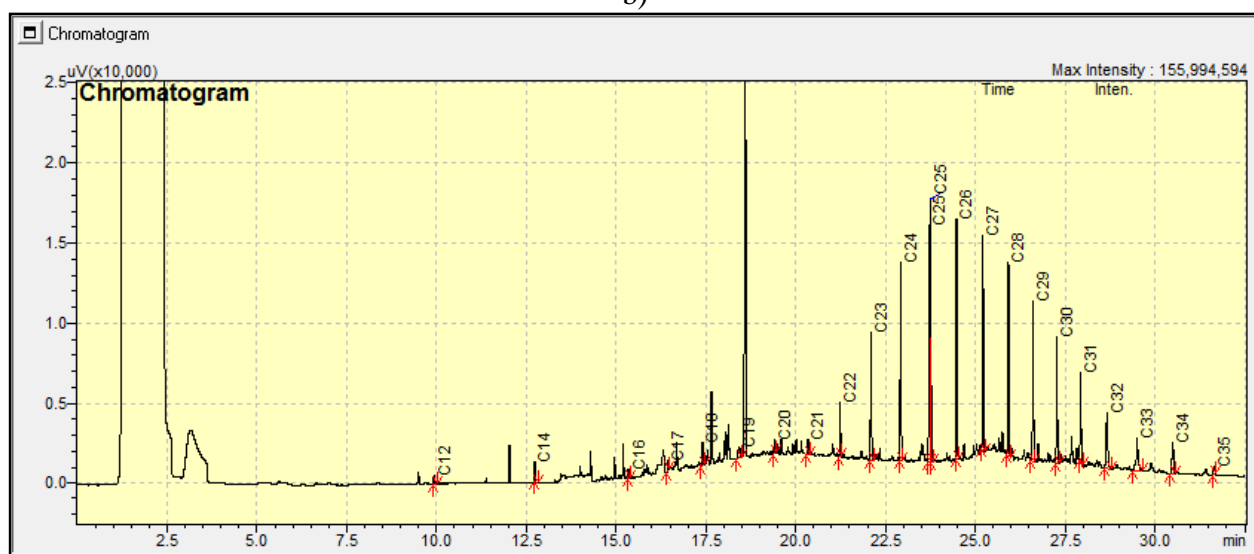
35 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis paviršiniame neparūgštintame distiliuoto vandens storumės sluoksnyje (8 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių



a)

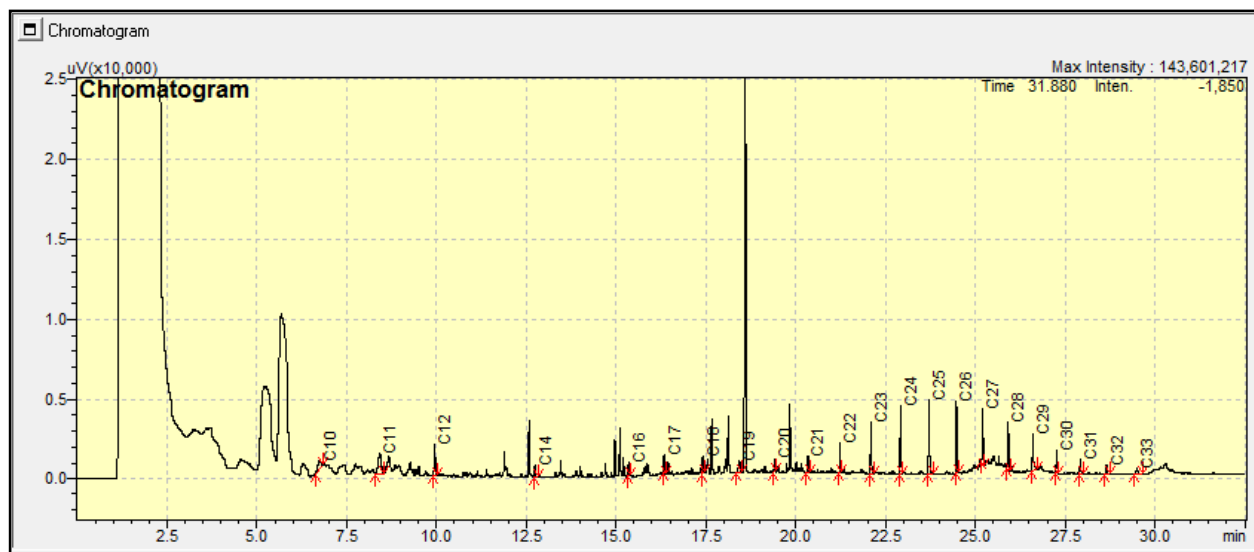


b)

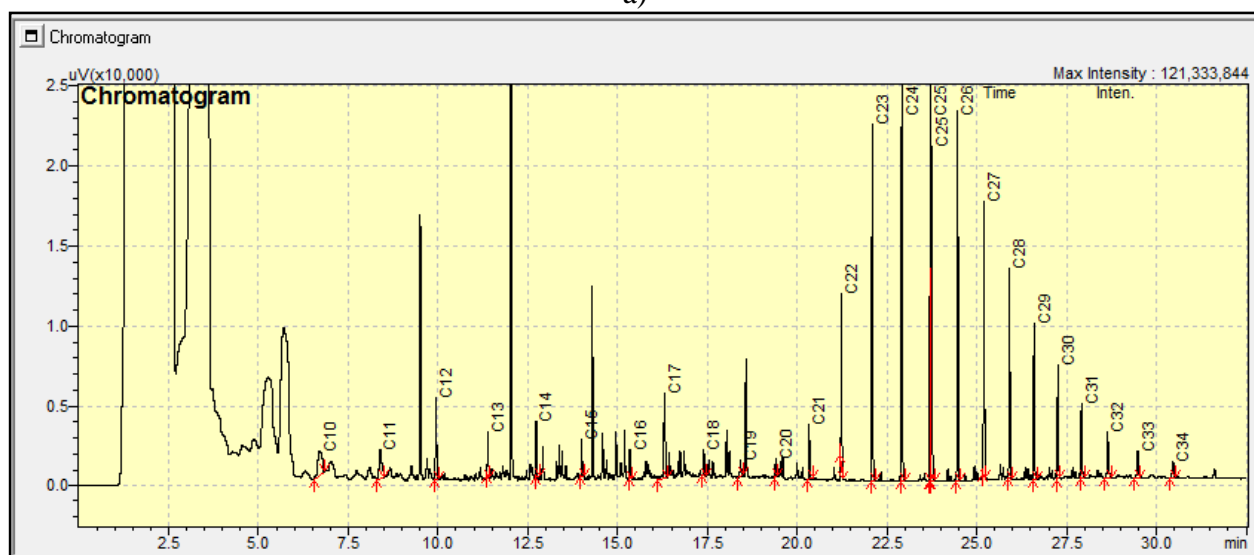


c)

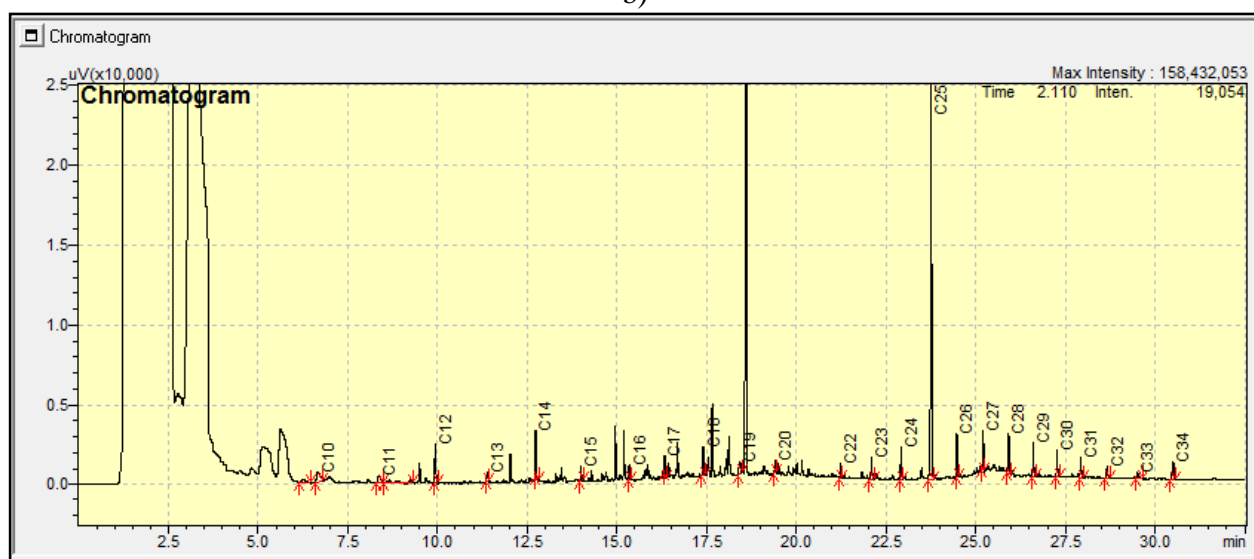
36 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis viduriniame neparūgštintame distiliuoto vandens stromės sluoksnyje (8 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių



a)

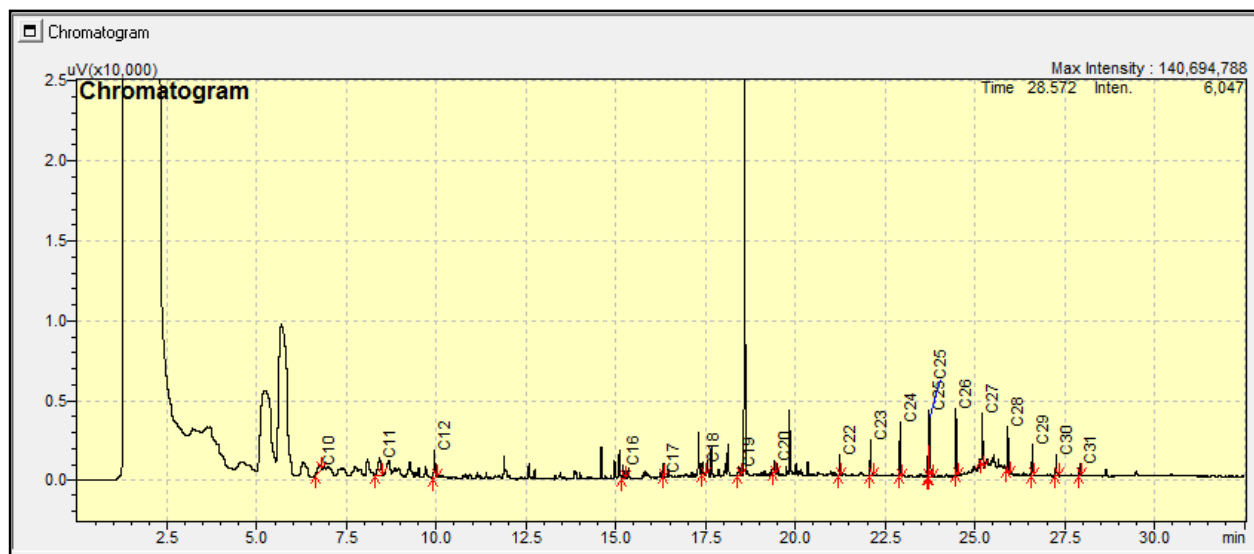


b)

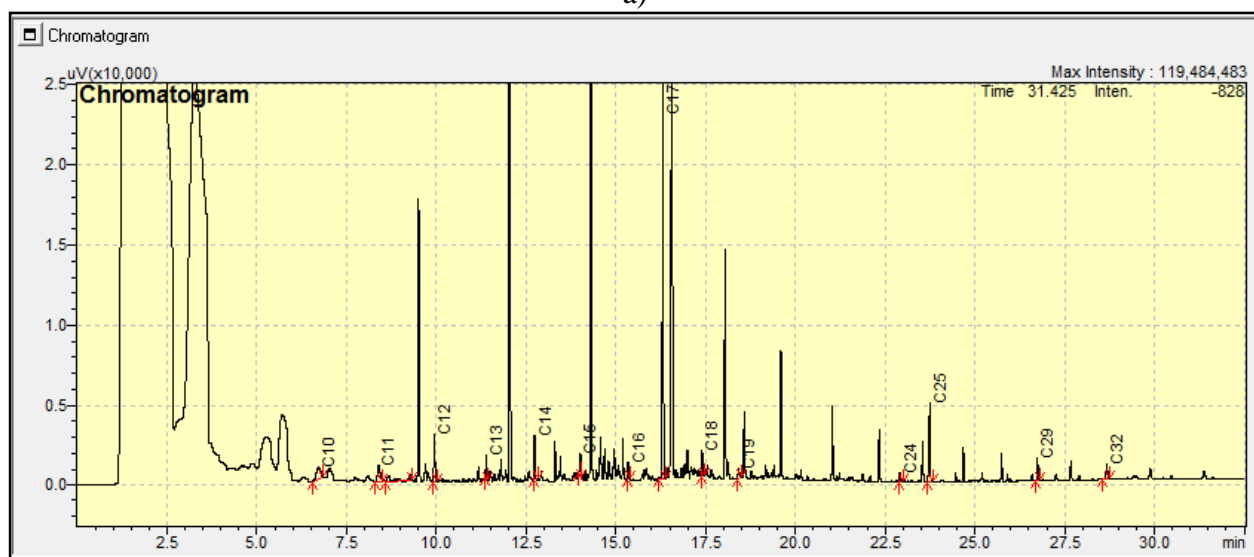


c)

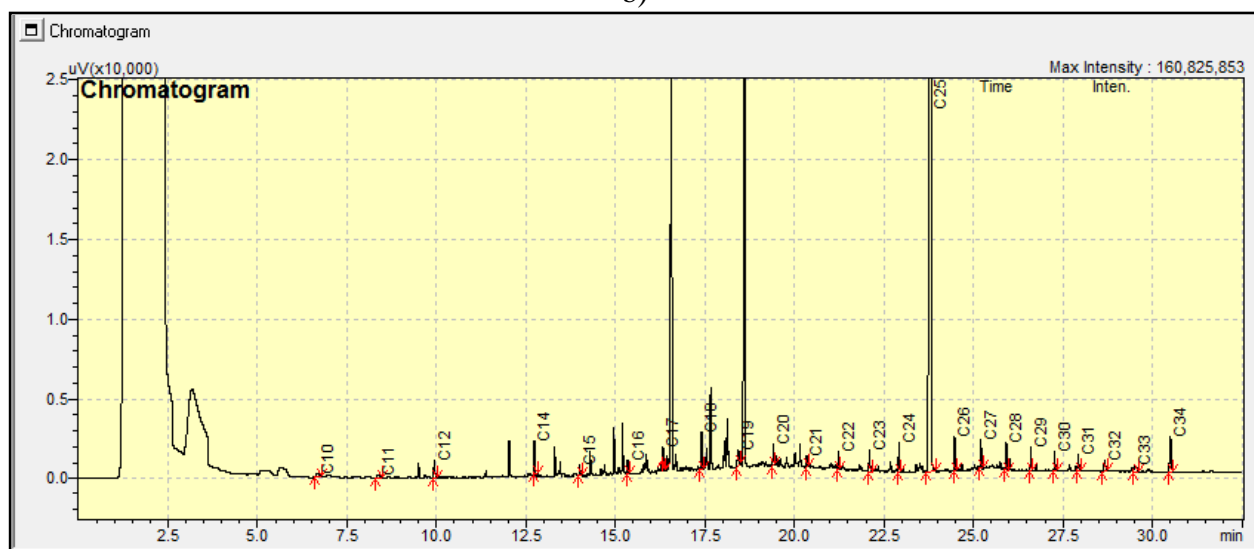
37 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis prieduginiame neparūgštintame distiliuoto vandens storumės sluoksnyje (8 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių



a)

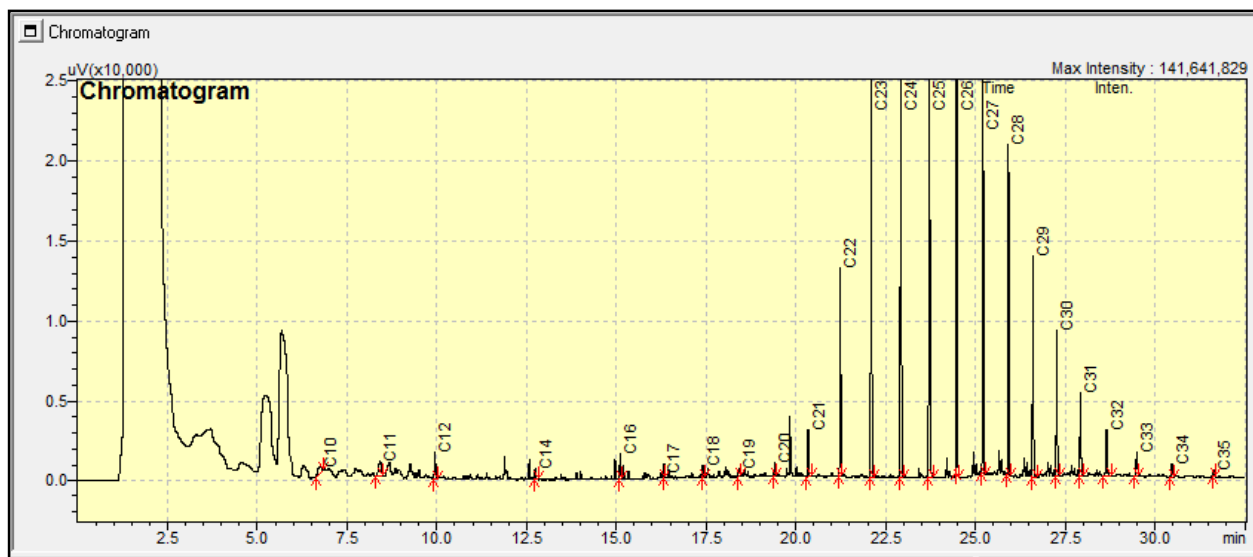


b)

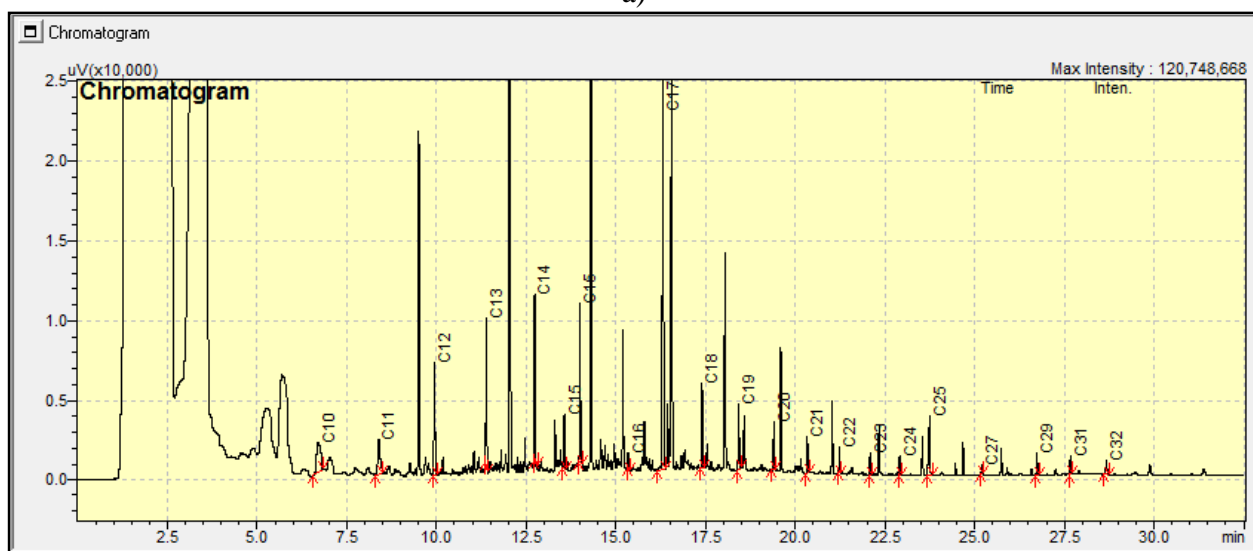


c)

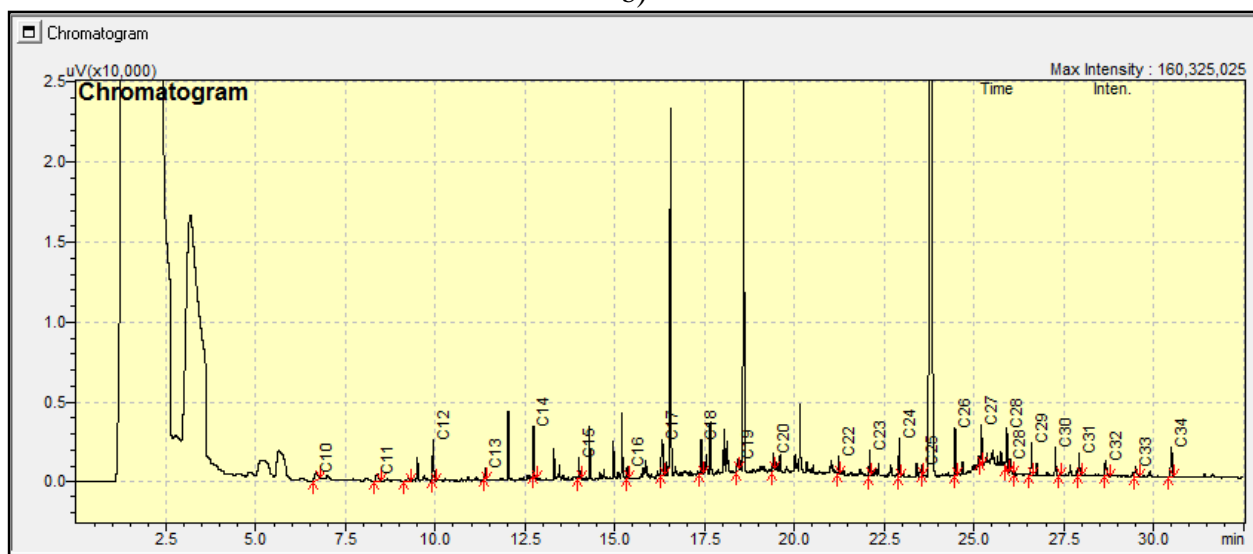
38 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis paviršiniame parūgštintame distiliuoto vandens storumės sluoksnyje (9 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių



a)

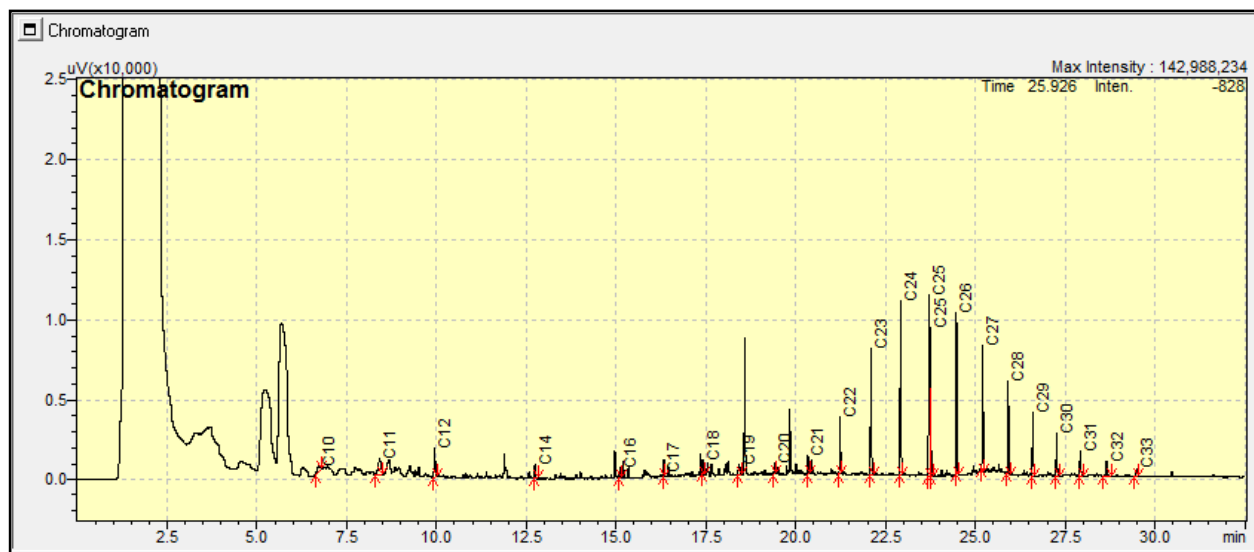


b)

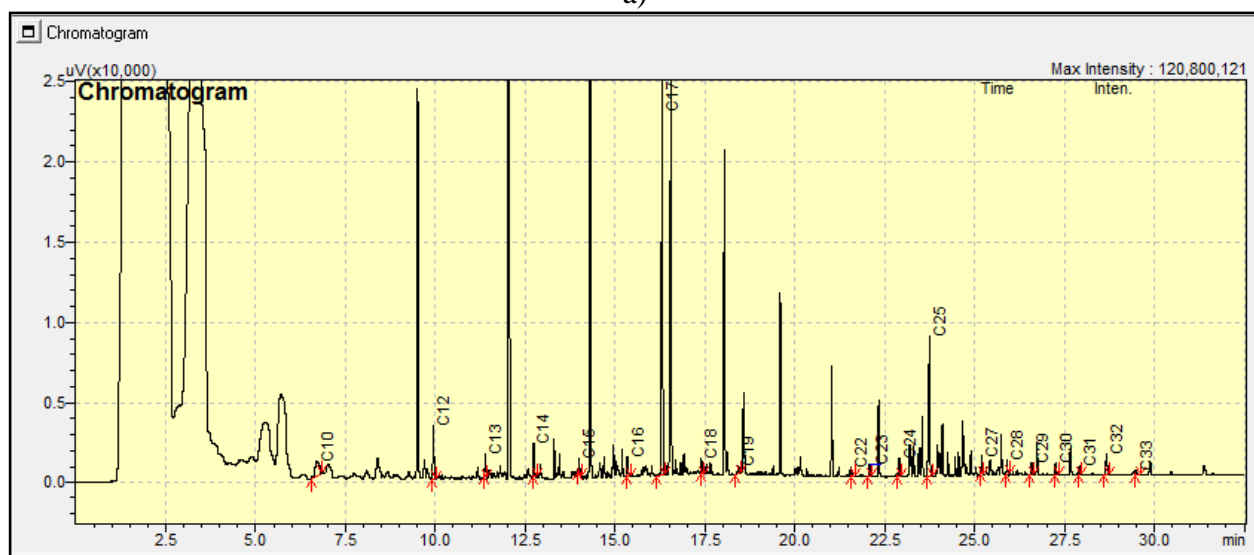


c)

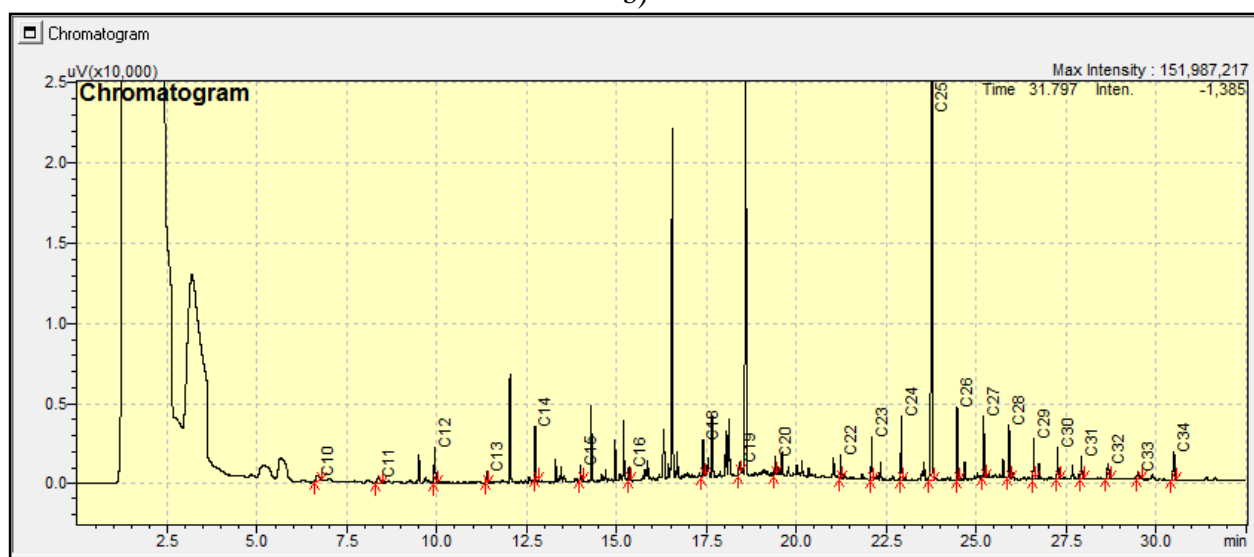
39 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis viduriniame parūgštintame distiliuoto vandens storumės sluoksnyje (9 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių



a)

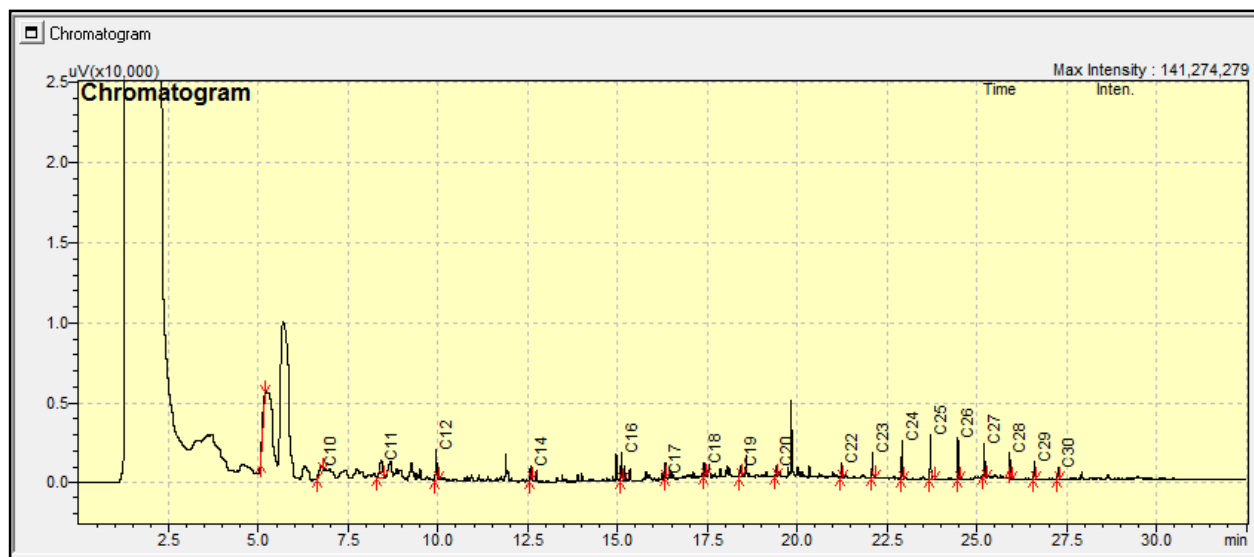


b)

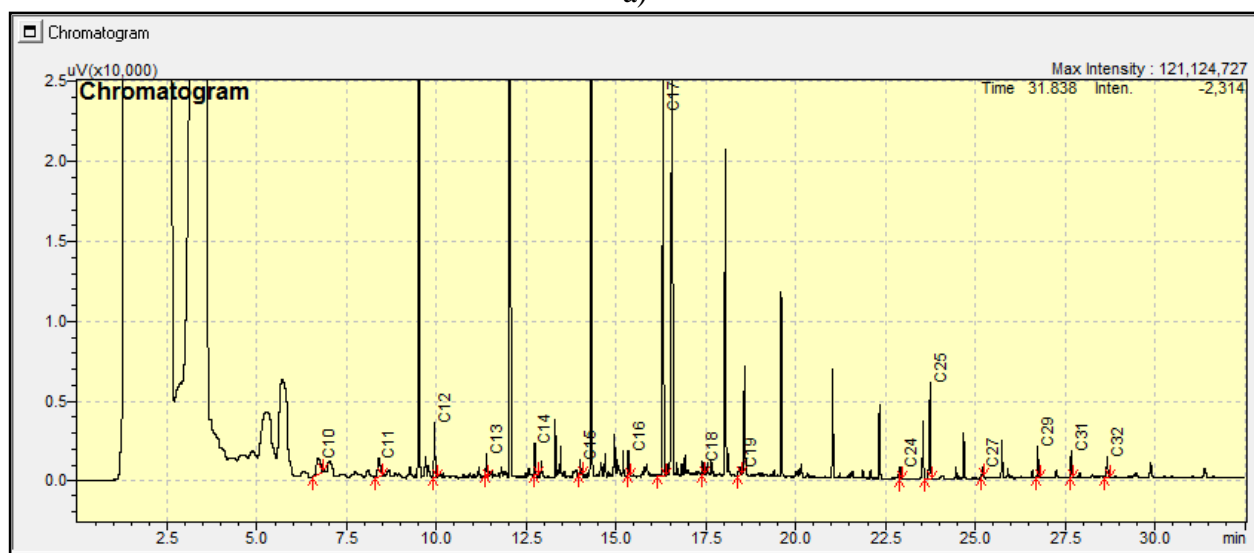


c)

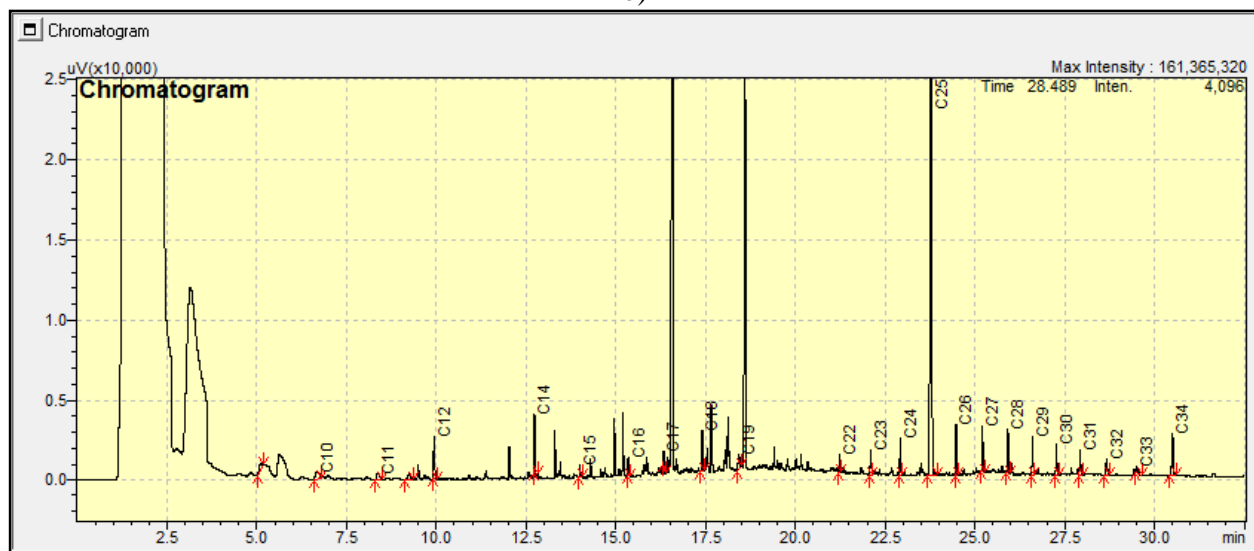
40 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis priedugniniame parūgštintame distiliuoto vandens storumės sluoksnyje (9 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių



a)

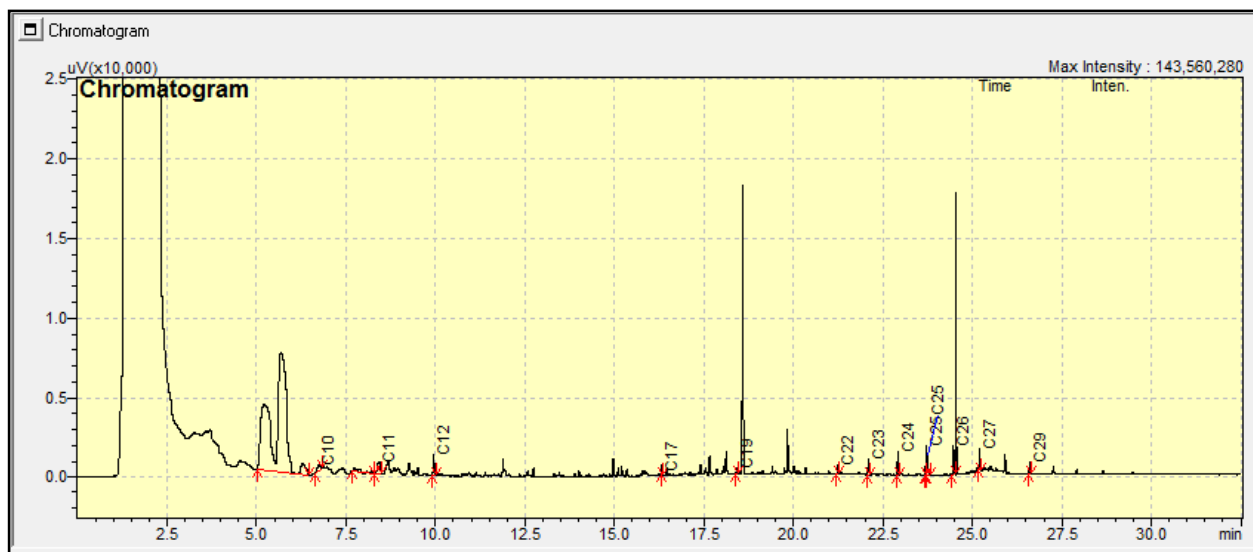


b)

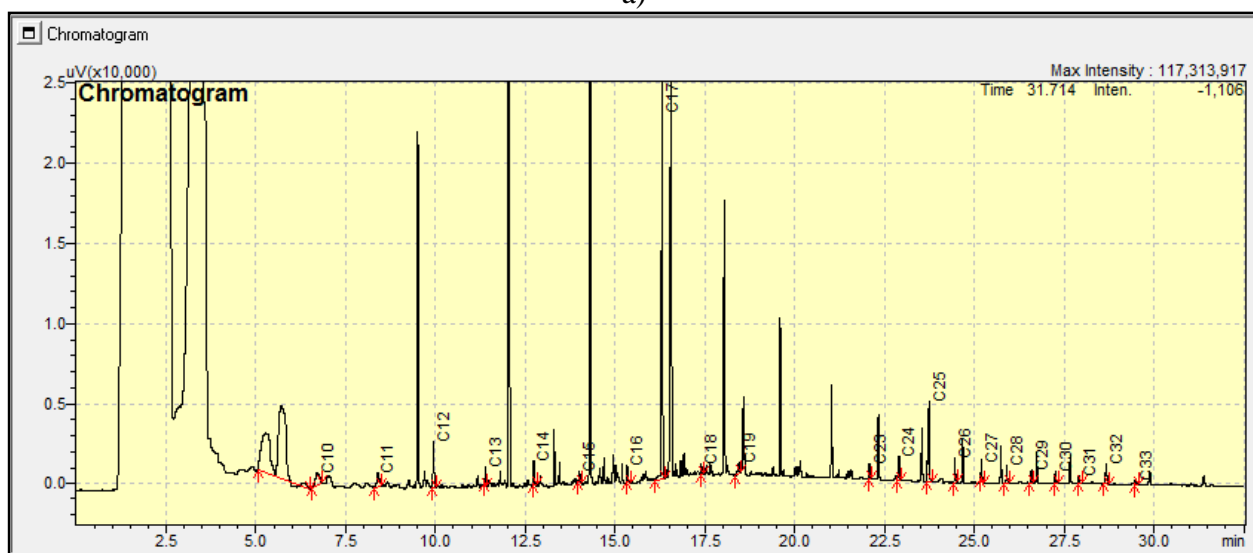


c)

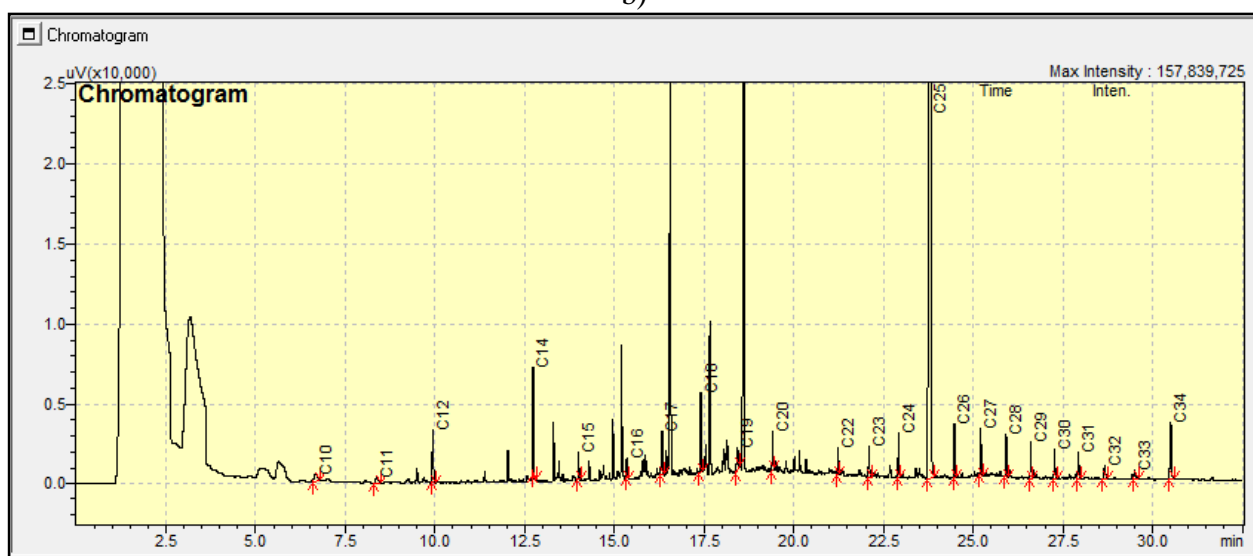
41 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis paviršiniame parūgštintame distiliuoto vandens storumės sluoksnyje (10 variantas): a) po 2 savaitių, b) po 6 savaitių, c) po 12 savaitių



a)

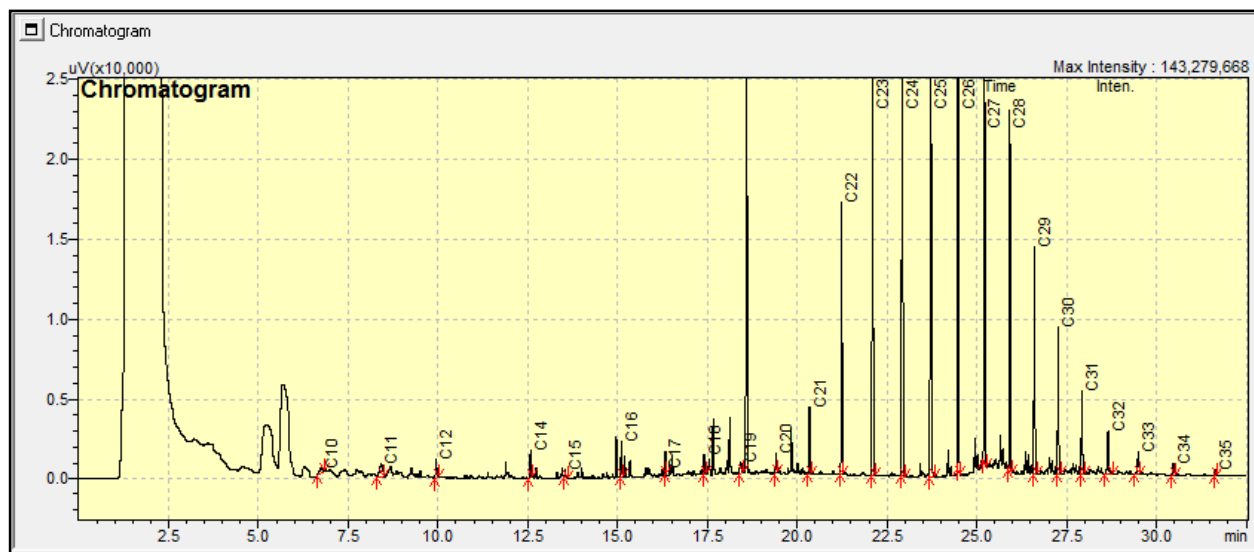


b)

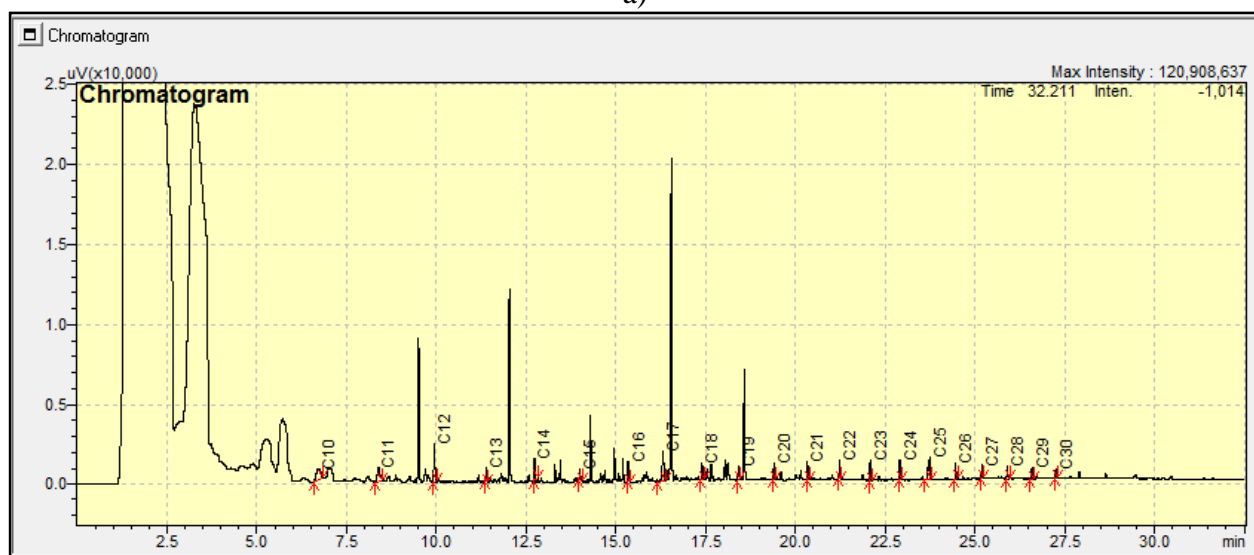


c)

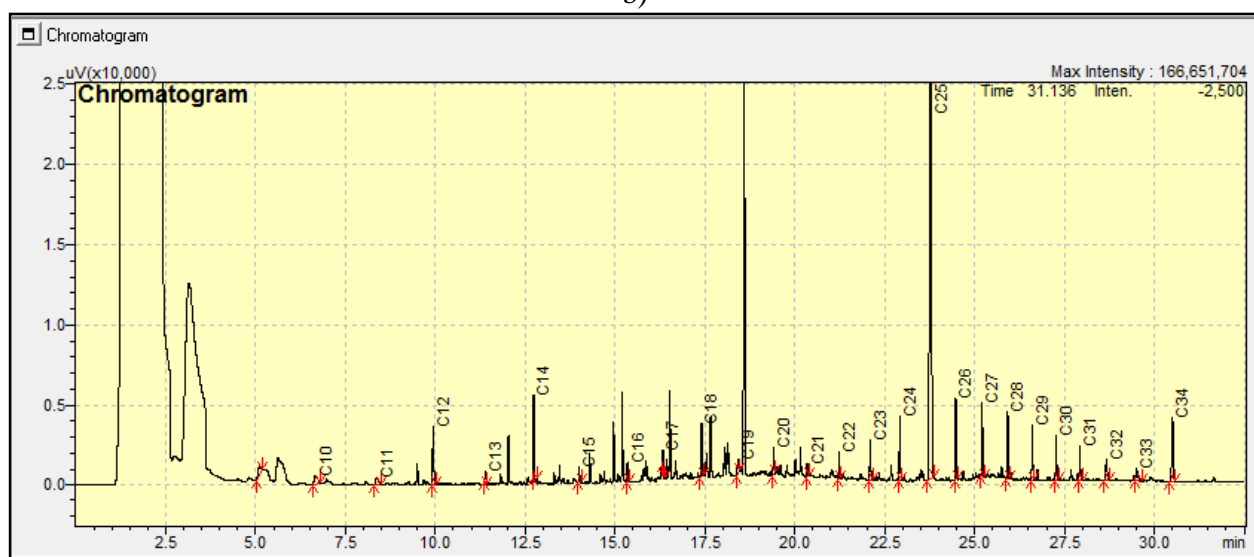
42 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis viduriniame parūgštintame distiliuoto vandens stromės sluoksnyje (10 variantas): a) po 2 savaitių, b) po 6 savaitių, c) po 12 savaitių



a)



b)



c)

42 pav. Kokybinė naftos angliavandenilių sudėtis prieduginiame parūgštintame distiliuoto vandens storumės sluoksnyje (10 variantas): a) po 2 savaičių, b) po 6 savaičių, c) po 12 savaičių