

KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS

Jūrų technikos fakultetas

Technologinių procesų katedra

Jurgita Skierutė

NAFTOS SKLAIDOS DIRVOŽEMYJE TYRIMAS

Jūros aplinkos studijų programos
magistro diplominis projektas

Klaipėda, 2014

TURINYS

ANOTACIJA	4
IVADAS.....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	7
1.1 Naftos ir jos produktų krovos darbai Klaipėdos uoste ir Būtingėje	7
1.2 Dirvožemis ir jo tipai.....	8
1.3 Gruntiniai vandenys.....	10
1.4 Dirvožemio tarša nafta ir jos produktais.....	11
1.5 Naftos ar jos produktų pasiskirstymą dirvožemyje lemiančios savybės	12
1.6 Veiksniai turintys įtakos naftos ir jos produktų sklaidai dirvožemyje	14
1.6.1. Teršalų migracija ir jos kryptys	14
1.6.2. Sorbcija dirvožemyje.....	16
1.6.3. Teršalų virtimas kitais junginiais.....	17
2. TYRIMO METODAI.....	20
2.1. Tyrimo objektas	20
2.2. Eksperimento schema ir sąlygos	20
2.3 Granulimetrinės sudėties nustatymas čiupiant	21
2.4. Granulimetrinių dalelių frakcijų santykinis kiekis	22
2.5. Drėgmės nustatymas.....	23
2.6. Naftos ir jos produktų koncentracijos nustatymo dirvožemyje metodika	23
2.6.1. Angliavandenilių C10 – C40 nustatymas dirvožemyje dujų chromatografu	23
2.7. Naftos angliavandenilių indekso nustatymas vandenyje dujų chromatografijos (DC) metodu	25
3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	27
3. 1 Granulimetrinės sudėties nustatymas	27
3.2 Dirvožemio drėgmės kitimas.....	28
3.3 Žaliavinės naftos koncentracijos kitimas dirvožemiuose	30
3.3.1 Žaliavinės naftos koncentracijos kitimas vertikaliuose stenduose	30
3.5.2 Žaliavinės naftos koncentracijos kitimas horizontaliuose stenduose	32
3.4 Individualių naftos angliavandenilių koncentracijos nustatymo rezultatai	33
3.5 Angliavandenilio C20 koncentracijos kitimas dirvožemiuose	37
3.3.1 Angliavandenilio C20 koncentracijos kitimas vertikaliuose dirvožemiuose	38
3.3.2 Angliavandenilio C20 koncentracijos kitimas horizontaliuose dirvožemiuose	40
3.6 Apibendrinimas	43
IŠVADOS	45

LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	46
SANTRAUKA.....	55
SUMMARY.....	56
PRIEDAI.....	57

ANOTACIJA

Darbo tikslas - įvertinti žaliavinės naftos sklaidą dirvožemiuose ir gruntinių vandenių užteršimo galimybę įvykus avarijai (transportuojant naftą per Klaipėdos uostą). Eksperimento metu naudoti smėlio ir priemolio dirvožemiai, kurie buvo užteršti žaliavine nafta 15 g/kg sauso dirvožemio. Tyrimas buvo atliekamas 8 stenduose, 4 vertikalūs ir 4 horizontalūs. Vertikaliuose stenduose paruošta po 4 mėginių ėmimo vietas šonuos skirtinguose aukščiuose ir 1 fluideo ėmimui stendo apačioje. Horizontaliuose stenduose mėginai imti iš 5 taškų, kurie išsidėstę vienoje linijoje. Įvertinant žaliavinės naftos sklaidą skirtinguose dirvožemiuose buvo nustatyta dirvožemių granulimetrinė sudėtis (mechaniniu kratytuvu) ir tyrimui pasirinkta frakcija ne stambesnė kaip 355 μ m. Tirtos žaliavinės naftos koncentracija skirtinguose gyliuose ir plotuose (dujiniu chromatografu SHIMADZU-2010 su LJD detektoriumi), drėgmė (KERN MRS 120-3), filtrato kiekis bei naftos koncentracija filtrate.

ĮVADAS

Baltijos jūra nuo senų laikų išlaikė savo svarbą aplink ją esančių šalių ekonominei plėtrai ir gerovei. Kartu su visomis jūros panaudojimo galimybėmis – laivybos, prekybos ir žvejybos – taip pat naujausiais plėtros procesais jūros erdvė yra beveik tokia judri ir paklause kaip sausuma. Bet kartu sukuria papildomą apkrovą pažeidžiamai jūros aplinkai (Ruskule *et al.* 2009).

Naftos transportavimas jūra ir krovos darbai kelia nuolatinę potencialią grėsmę jūrinei aplinkai. Lietuvoje veikia du naftos bei naftos produktų importo ir eksporto paslaugas teikiantys naftos terminalai – UAB Būtingės naftos terminalas ir AB “Klaipėdos nafta”. Per metus uostas gali perkrauti 60 mln. t. įvairių krovinių. Vien tik 2013 m. sausio-kovo mėn. naftos ir jos produktų krova, lyginant su praėjusių metų tuo pačiu laikotarpiu, išaugo 12 % ir siekė beveik 5 mln. t. Technologiniame procese normalios eksploatacijos metu naftai patekti į aplinką galimybių nėra, tačiau yra incidentų, avarių rizika, žmonių klaidos, nukrypimai nuo technologinių procesų, gedimai (netyčiniai įvykiai), taip pat neteisėti tyčiniai užterštų balastinių vandenų išleidimai už borto (Gulbinskas 2010; KT 2013; Pinedo *et al.* 2013). Mažesnis ar didesnis naftos išsiliejimas jau yra katastrofa. Gaila, tačiau išsiliejusios naftos kiekis dar neparodo, kokia žala padaryta aplinkai, nes kiekvienu atveju skiriasi teršalo rūšis, oro sąlygos ir teritorijos jautrumas.

Tyčiniai neteisėti naftuotų vandenų išleidimai iš laivų - tai pažeidimas, atliekamas dėl ekonominių ir finansinių paskatų. Nepriduodamas laive susidarančių atliekų (naftuotų vandenų) ar krovinių likučių į uosto atliekų priėmimo įrenginius, o tiesiog juos išmesdamas į jūrą pažeidėjas gali turėti gana reikšmingos finansinės naudos. Be to, pažeidėjai turi ekonominį pranašumą prieš tuos laivų savininkus ar įmones, kurios nemažai lėšų investuoja į aplinkosaugines technologijas, kad tinkamai vykdyti taršos iš laivų reikalavimus (Noble 2007). Su terminalo jūrine dalimi besiribojantis jūros rajonas ir kranto zona pasižymi jautria ir įvairia ekosistema, čia esama žuvų neršto, saugomų teritorijų bei rekreacinių vertybių (Gulbinskas 2010).

Apie 7 % visų per 2000–2009 metų laikotarpį užfiksuotų avarių jūroje, kurios turėjo įtakos krantams, sukėlė teršalų išsiliejimą į jūrą. HELCOM duomenimis, vieni didžiausių incidentų Baltijos jūroje nuo 2001 m. buvo naftos išsiliejimas iš laivo „Baltic Carrier“ (2001 m.) bei išsiliejimas iš laivo “Fu Shan Hai” (2003 m. netoli Bornholmo salos) atitinkamai 2700 t ir 1200 t naftos. Pagrindinės naftos išsiliejimo priežastys yra užplaukimas ant seklumos ir susidūrimai, kurie atitinkamai sudaro 53 % ir 23 % visų išsiliejimo atvejų (Pankauskas 2006; Helsinki Commission Baltic... 2001). Viena didžiausių avarių Lietuvoje įvyko prie šiaurinio Klaipėdos uosto molo, kai 1981 metų lapkričio 21 d. laivas “Globe Assimi” sudužo užplaukęs ant seklumos ir perlūžo perpus taip išliedamas visą naftos produktą į audringus vandenį. Tuo metu iš tanklaivio išsiliejo 16 500 t mazuto. Nuostoliai siekė per milijoną dolerių (Lietuvos saugios laivybos..., 2011). Įvairiausi incidentai turi reikšmės ne vien jūrai, tačiau ir Lietuvos krantinei, kurios ilgis siekia 26 923 m.

Darbo tikslas: Įvertinti žaliavinės naftos sklaidą dirvožemiuose ir vandens užteršimo galimybę, įvykus avarijai transportuojant naftą per Klaipėdos uostą.

Darbo uždaviniai:

1. Išnagrinėti literatūros šaltiniuose aprašytus dirvožemio, užteršto nafta ir jos produktais, sklaidą lemiančius veiksnius, sukliamą taršą bei naftos ir naftos produktų krovos darbus Klaipėdos uoste ir Būtingėje;
2. Ištirti sąlygas (veiksnius), nuo kurių priklauso naftos produktų sklaida dirvožemyje;
3. Nustatyti dirvožemio sudėties ir drėgmės įtaką naftos produktų sklaidai ir gruntinių vandenų užteršimo galimybei.

Padėka.

Dėkoju darbo vadovei doc. A. Žukauskaitei už kryptingą vadovavimą ir palaikymą rašant baigiamąjį darbą. Lietuvos mokslo tarybos projektui “Studentų mokslinės veiklos skatinimas” (VP1-3.1-ŠMM-01-V-02-003) už suteiktą paramą. Projektas finansuotas pagal Žmogiškųjų išteklių plėtros veiksnių programos 3 prioritetą „Tyrejų gebėjimų stiprinimas“ iš Europos socialinio fondo ir Lietuvos Respublikos valstybės biudžeto lėšų. Taip pat Žilvinui Kryževičiui už pagalbą ruošiant eksperimentą ir jo atlikimo metu.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

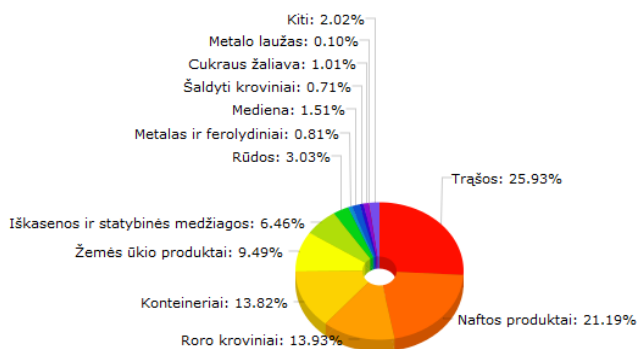
1.1 Naftos ir jos produktų krovos darbai Klaipėdos uoste ir Būtingėje

Laivyba pasaulyje nuolat intensyvėja. Lietuva turi Klaipėdą – universalią, giliavandenį, veikiantį net šalčiausiomis žiemomis, nes neužšąla, uostą (1 pav.). Jame dirba 15 stambių krovos, laivų statybos ir remonto bendrovių, teikiamos visos su jūros verslu ir krovinių aptarnavimu susijusios paslaugos. Jo veikla bei teikiamos paslaugos kuria ekonominę bei socialinę gerovę miestui ir šaliai (Klaipėdos uostas..., 2013).

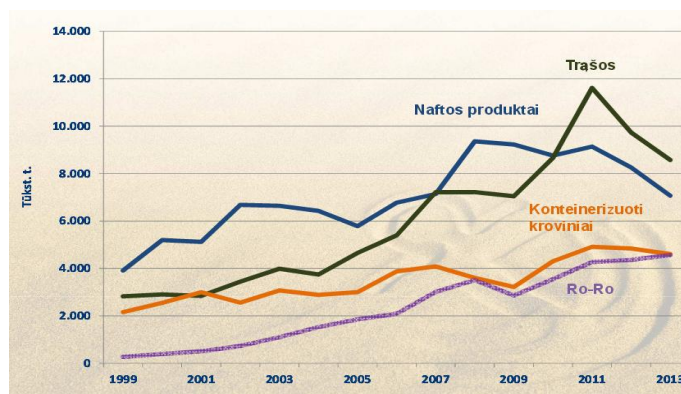


1 pav. Klaipėdos uosto dalis (Klaipėdos uostas... 2014)

2013 m. pagrindiniai krovos darbai (2 pav.) Lietuvos uoste vyko atliekant trašų ir naftos bei jos produktų eksportą ir importą. Pagrindinį naftos tranzitą atlieka AB “Klaipėdos nafta” ir UAB “Būtingės naftos terminalas” (Klaipėdos uostas... 2014 b; Zabukas ir Paulauskienė 2011). Naftos terminalai susideda iš priskirtos sausumos teritorijos (su joje esančiais pastatais, naftos rezervuarais, vamzdiniais bei visais su jais susijusiais įrenginiais) ir terminalo akvatorijos (su joje esančiais navigaciniais objektais) (Lietuvos Respublikos... 1999; Lietuvos Respublikos... 2009). Pagrindinių krovinių dinamika Klaipėdos uoste pateikiama 3 paveiksle. Iki 2008 m. naftos produktų krova išaugo iki 9 tūkst. t, o nuo 2008 m. pradėjo mažėti.



2 pav. Klaipėdos uosto krovinių struktūra 2013 m. (Uosto statistika 2014)



3 pav. Pagrindinių krovinių dinamika Klaipėdos uoste (Klaipėdos uostas... 2014 a)

Naftos terminalų paskirtis – kaupti, saugoti, perpumpuoti ir parengti transportuoti importuojamus, eksportuojamus arba gabenamus tranzitu naftą bei naftos produktus (Lietuvos Respublikos... 1999; Lietuvos Respublikos... 2009).

1.2 Dirvožemis ir jo tipai

Dirvožemis – tai pagrindinė sausumos ekosistemos dalis - viršutinis, fizikinio ir cheminio dūlėjimo labiausiai išpurentas Žemės plutos sluoksnis, per daugelį tūkstančių metų susidaręs iš dirvodarinės uolienos dėl klimato, augalijos ir gyvūnijos, reljefo ir paties dirvožemio amžiaus sąveikos (Baltrėnas ir kt. 2008; Huanga *et al.* 2005). Tai gyvybiškai svarbus gamtinis išteklius, kuris per trumpą laiką neatsinaujina (Santos *et al.* 2013).

Dirvožemis, tai nevienalytė masė, kuri skiriasi pagal tokias savybes (Ozolinčius 2005; Katutis ir Piaulokaitė-Motuzienė 2010; Huanga *et al.* 2005):

- fizines (mechaninė sudėtis, poringumas, drėgmės imlumas, laidumas vandeniui, oro ir šilumos režimas);
- chemines (geba tirpinti elementus, pH, jonų mainai);
- biologines (mikroorganizmai).

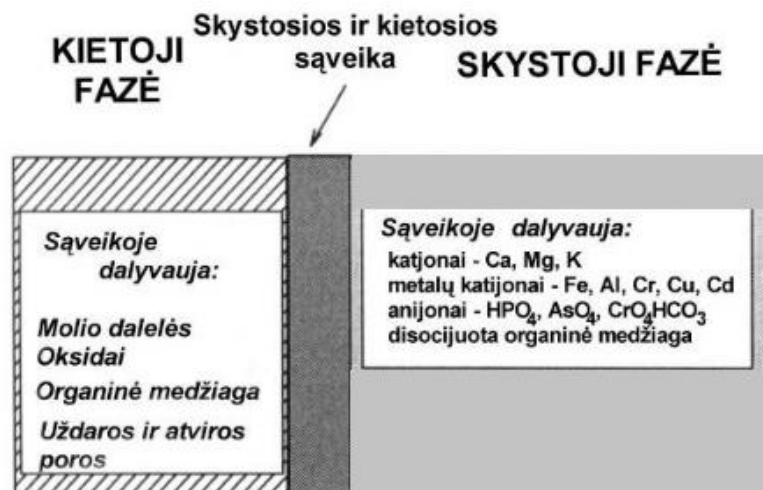
Dirvožemį sudaro trys fazės: kietoji, skystoji ir dujinė. Šių fazių santykis yra nevienodas, jis svyruoja priklausomai nuo klimato ir žmogaus veiklos.

Dirvožemio *kietoji fazė* yra sudaryta iš (Huanga *et al.* 2005; Jankevičius ir Liužinas 2003):

- mineralinės dalies, į kurios sudėtį įeina stambi frakcija (rupus (vidutinio stambumo) žvirgždas); smulkus smėlis; dulkės (stambios, vidutinio stambumo ir smulkios), taip pat molio dalelės (kuriose yra geležies ir aliuminio oksidai, hidroksidai);
- organinės dalies, kuri yra išskiriama į gyvąją organinę frakciją (dirvožemio mikroorganizmai ir gyvūnai, augalų šaknys); negyvąją organinę frakciją (žuvusių organizmų irimo produktai).

Dirvožemio kietosios fazės (4 pav.) organinę ir mineralinę dalį sudaro organiniai kompleksai su metalų jonais (jie atlieka svarbų vaidmenį elementų mobilizacijos ir sklaidos procesuose) ir visi junginiai, kurie formuojasi jungiantis moliams su humusinėmis ir nehumusinėmis organinėmis medžiagomis, t. y. molio ir humuso junginiai, kurie lemia dirvožemio sandarą, nuo kurių priklauso molekulių absorbcijos ir jonų mainų fizinės ir cheminės ypatybės (Huanga *et al.* 2005).

Skystoji fazė – dirvožemio tirpalas – tai dirvožemio vanduo su jame ištirpusiomis mineralinėmis, organinėmis medžiagomis ir dujomis (4 pav.). Šioje fazėje vyksta cheminių elementų kaita (Raškauskas 1992).



4pav. Kietosios ir skystosios fazių sąveika (Volungevičius 2011)

Dirvožemio dujinė fazė – tai dirvožemio oras, esantis vandens neužimtose porose (Jankevičius ir Liužinas 2003). Daugiausiai oro yra smėlyje, o mažiausiai molyje (Kučinskas ir kt. 1999).

Pagrindinę dirvožemio dalį pagal sudėtį sudaro mineralinės dalelės. Pagal dydį jos skirstomos į tokias pagrindines grupes: akmuo, žvyras, smėlis, dulkės ir molis (Galvydytė ir kt. 2007).

Dirvožemiai vadinami *lengvais*, kurių granulimetrinėje sudėtyje vyrauja stambių granulimetrinių dalelių frakcijos. Tokie dirvožemiai yra smėliai ir priesmėliai. Jie praleidžia drėgmę, orą, greitai iššyla, turi mažai humuso ir maisto medžiagų (Yang and Tadanobu 2000). Dirvožemiai vadinami *sunkiais*, kurių sudėtyje vyrauja smulkios frakcijos, ypač molio. Tarp sunkių (sunkūs priemoliai ir moliai) ir lengvų yra vidutinio sunkumo dirvožemiai - lengvi, vidutinio sunkumo, smėlingi, dulkiški priemoliai ir dulkės (Motuzas ir kt. 2009). Priemoliai ir moliai mažai praleidžia drėgmę, lėtai iššyla, tačiau juose daug humuso ir maisto medžiagų. Oro ir drėgmės išlaikymo savyje atžvilgiu palankiausi lengvo ir vidutinio sunkumo priemolio dirvožemiai (Yang and Tadanobu 2000).

Smėlinis dirvožemis – dirvožemis, kuriame stambesnių kaip 0,063 mm skersmens dalelių yra daugiau negu 90 % (LAND 9-2009). Naftos produktais užterštų teritorijų tvarkymo aplinkos apsaugos reikalavimuose LAND 9-2009 smėlinis dirvožemis skirstomas į stambiagrūdį (kai stambesnių kaip 0,5 mm skersmens grūdelių yra daugiau negu 90 %) ir smulkiagrūdį (kai smulkesnių kaip 0,5 mm skersmens grūdelių yra daugiau negu 10 %).

Molinis dirvožemis – dirvožemis, kuriame smulkesnių kaip 0,063 mm skersmens dalelių yra daugiau negu 10 % (LAND 9-2009). Molis pagal mineralinių dalelių dydį labai smulkios (<0,002 mm) dulkiškos dalelės ir koloidai, kurie pasižymi didele vandentalpa (Dror *et al.* 2002). Žemės plutos sudėtyje vidutiniškai yra 2,3 % kalio, didžioji jo dalis yra molio frakcijose, todėl dirvožemiai turintys daugiau molio dalelių turi daugiau ir kalio (Adomaitis 1998).

Priesmėlis – dirvožemis, kuriame dominuoja bet kokio dydžio smėlio ir molio dalelėmis (Brown 2009).

Priemolis – tai vidutinės struktūros dirvožemis, kuris sudarytas iš molio ir smėlio priemaišų. Paprastai yra gana minkštas ir purus, šiek tiek jaučiasi smėlis, tačiau drėgnas būna lipnus ir plastiškas (Brown 2009). Skirstomas į sunkų, vidutinį, lengvą priemolį. Jiems būdingas toks molio ir smėlio frakcijų derinys, kuriam esant būna geriausias vandens ir oro režimas, gali susidaryti patvari struktūra, didelė katijonų sorbcijos talpa (Volungevičius ir kt. 2006).

1.3 Gruntiniai vandenys

Vanduo, kuris yra gamtoje, skirstomas į tris pagrindines grupes: atmosferos, paviršiaus (upių, ežerų, jūrų) ir požeminius. Pereidami iš vienos sferos į kitą, jie dalyvauja bendrame gamtos vandens apytakos rate ir sudaro vieningą hidrosferą. Gruntiniais vandenimis vadinami nespūdiniai požeminiai vandenys, esantys įvairaus laidumo viršutiniame nuosėdų sluoksnyje (Arustienė ir Kriukaitė 2011).

Vandens lygis priklauso nuo kritulių kiekio ir skiriasi įvairiais metų laikais. Atmosferos kritulių poveikis gruntiniam vandeniui priklauso nuo jo slūgsojimo gylio, kritulių pobūdžio, intensyvumo bei grunto sudėties (Najib *et al.* 2008; Xie and Yang 2013). Gruntinių vandenų aptinkama visose žemės paviršių sudarančiose nuosėdose, daugiausiai sudarytose iš vandeniui laidžių smėlio ir žvirgždo. Daug gruntinių vandenų koncentruojasi pelkėse. Gruntinių vandenų paviršiaus lygis, kartu ir slūgsojimo gylis, kurie lemiami tarpusavyje susijusių veiksnių, nuolat keičiasi. Pagal trukmę ir pobūdį gruntinių vandenų lygio bei gylio pokyčiai būna trumpalaikiai, sezoniniai, ilgalaikiai ir negrįžtamieji (Arustienė ir Kriukaitė 2011). Meteorologinių sąlygų poveikį gruntiniam vandeniui galima įvertinti turint tiesioginių stebėjimų duomenis. Dauguma veiksnių, kintant meteorologinėms sąlygoms, gali pasireikšti skirtingai. Dėl to gruntinio vandens lygis kiekvienais metais skirtingas ir tik atsitiktinai jo reikšmės gali būti artimos daugiametėms reikšmėms (Giedraitienė 2011; Xie and Yang 2013).

Arčiausiai (0-3 m gylyje) gruntiniai vandenys yra vidurio Lietuvos žemumoje, Nemuno žemupio teritorijoje, taip pat pelkėse ir upių slėnių dugne. Didelėse vidurio Lietuvos žemumose, vakarų Lietuvos plotuose gruntiniai vandenys slūgso 3–5 m gylyje. Rytinėje ir pietinėje dalyse jie yra apie 3–5 m gylyje, užima gana didelius, tačiau uždarus teritorijos plotus. Gruntiniai vandenys, slūgsantys 5–10 m gylyje, paplitę rytų ir pietų Lietuvoje, daugiausia kalvų, upių slėnių, ežerų dubenų šlaituose, tarpukalvių lygumose, sekliuose pažemėjimuose. Dėl to jie dažniausiai nesudaro vientisų, didelių masių, o paplitę įvairios krypties juostomis, kurios neturi konkrečių formų. Giliausiai (giliau kaip 10 m) gruntiniai vandenys aptinkami aukštumose, aukščiausioje jų dalyje. Jie

itin paplitę rytų ir pietų Lietuvoje, centrinėje Žemaičių aukštumos dalyje (Arustienė ir Kriukaitė 2011).

Gruntinių vandenų gylio teritorinė kaita yra atvirkščiai proporcinga paviršiaus kaitai, tarsi iš dalies atkartoja vietos reljefą – iškiliausiose žemės paviršiaus vietose gruntiniai vandenys slūgso giliai, o pažemėjimuose – arti žemės paviršiaus. Tokį santykį lemia pats reljefas (Najib *et al.* 2008).

Gruntinis vanduo yra jautrus klimato pokyčiams (Arustienė 2011). Dėl žmogaus veiklos nukenčia vandenų kokybė. Dideliuose Lietuvos plotuose gruntinių vandenų cheminė sudėtis ir mineralizacija pakito. Dėl antropogeninės apkrovos intensyvumo daugiausiai užterštų gruntinių vandenų yra vakarų ir vidurio Lietuvoje (Arustienė ir Kriukaitė 2011).

1.4 Dirvožemio tarša nafta ir jos produktais

Aplinkos tarša - bet kokių medžiagų ar energijos, kuri gali sukelti trumpalaikį arba ilgalaikį Žemės ekologinės pusiausvyros pažeidimą, patekimas į aplinką. Aplinkos tarša laikomi cheminiai, fiziniai ir biologiniai aplinkos pokyčiai, kurie neigiamai veikia žmogų ir kitus gyvus organizmus bei fizinius aplinkos komponentus. Tarša sukelia pavojų žmonių sveikatai, gamtinėms ekosistemoms, taip pat daro žalą materialiniam turtui. Teršalų pasiskirstymas aplinkoje priklauso nuo teršalų kiekio, jų specifinių savybių ir vietos gamtinių sąlygų. Dirvožemio užteršimas nafta – tai antropogeninė tarša, kurios metu dėl žmogaus veiklos tiesiogiai ar netiesiogiai nafta ar jos produktai patenka į aplinką (Gao *et al.* 2013).

Nafta - tai žemės plutoje susidaręs aliejaus konsistencijos, degus, savito kvapo skystis, turintis įvairių angliavandenilių, deguonies, sieros ir azoto junginių (Adesodun *et al.* 2008, Mickevičius ir Miknius 2009, Tahhan and Abu-Ateih 2009). Tai vienas iš pirminių energijos šaltinių šiuolaikinėje visuomenėje (Yanxun *et al.* 2011). Tačiau, vos tik patekę į aplinką, naftos produktai tampa grėsmingas teršalas, naikinantis visa, kas gyva (Adesodun *et al.* 2008). Pasak Zalubos (2003) nafta yra svarbus žmonijos energijos šaltinis, o avarinė situacija yra neišvengiamas naftos verslo ir taršos palydovas.

Naftos produktų yra daugybė rūšių. Kiekvienos iš jų savybės skirtingos. Naftos ir jos produktų savybes lemia ją sudarantys angliavandeniliai bei jų kiekiai (Wolick *et al.* 2009). Naftos fizinės savybės gana stipriai kinta ir priklauso nuo cheminės bei frakcinės sudėties. Spalva - nuo geltonos iki tamsiai rudos. Pagal tankį nafta skirstoma į lengvąją (iki 828 kg/m³), vidutinę (828 - 884 kg/m³) ir sunkiąją (> 884 kg/m³) (Mickevičius ir Miknius 2009).

Nevienodas ir jų kenksmingumas aplinkai. Pavojingiausi yra lakūs, aplinkoje greitai sklaidytis gebantys naftos produktai. Kieto fizinio būvio naftos produktai (pvz., bitumas) aplinkai mažai arba visiškai nepavojingi (Wang *et al.* 2010). Angliavandeniliai pagal jų fizines, chemines ir toksikologines savybes skirstomi į frakcijas (LAND 2009):

- lakūs aromatiniai ir alifatiniai angliavandeniliai, kurių molekulėje yra nuo 6 iki 10 anglies atomų (C₆-C₁₀) ir kurie būdingi taršai benzinu, žibalu, kitais paprastais skystais prдукtais. Šiai frakcijai priskiriami ir specifiniai aromatiniai junginiai benzenas, toluenas, etilbenzenas ir ksilenai;
- pusiau lakūs aromatiniai ir alifatiniai angliavandeniliai, kurių molekulėje yra nuo 11 iki 28 anglies atomų (C₁₁-C₂₈) ir kurie būdingi taršai dyzelinu;
- mažai lakūs aromatiniai ir alifatiniai angliavandeniliai, kurių molekulėje yra nuo 29 iki 40 anglies atomų (C₂₉-C₄₀) ir kurie būdingi taršai tepalais, alyvomis ir kt.;

Susigėrę į žemę naftos produktai sąveikauja su dirvožemiu, vandeniu ir oru (Yap *et al.* 2010). Dirvožemyje teršalai gali būti vienfaziai, tikrojo tirpalo, emulsijos, garų pavidalo, taip pat, adsorbuoti ant dirvožemio grūdelių paviršiaus - plėvelės pavidalo (LAND 2009; Baltrėnas ir Vaišis 2007).

Dirvožemio užteršimas naftos produktais apibūdinamas pagal akivaizdžius vizualius-juslinius požymius: kvapą, spalvą, blizgesį, riebaluotumą ir įsotinimą laisvais naftos produktais. Pagal LAND 9-2009 rekomenduojama išskirti 4 akivaizdaus dirvožemio užteršimo lygius:

- 1) švarus (naftos produktų koncentracija neviršija 50 mg/kg sauso dirvožemio);
- 2) silpnai užterštas (1–3 g/kg);
- 3) vidutiniškai užterštas (3-16 g/kg);
- 4) stipriai užterštas (naftos produktų koncentracija dirvožemyje siekia kelias dešimtis g/kg).

Užterštas dirvožemis netenka natūralių savybių, todėl turi būti valomas, nes nafta ir naftos produktai pavojingi aplinkai. Teršalai gali skliti į aplinką garuodami ar migruodami gilyn ir užteršti net gruntinius vandenis. Nustatant dirvožemio užteršimo naftos produktais didžiausio leidžiamo lygio (DLL) vertes, atsižvelgiama į sorbcinę dirvožemio gebą. Jos nustatytos remiantis ilgalaikiais natūriniais tyrimais ir laboratoriniais filtraciniais modeliais. Toks žemės užteršimo normavimo būdas turėtų užtikrinti kokybišką užterštų teritorijų pavojingumo aplinkai įvertinimą, sutelktų jėgas pavojingiausioms teritorijoms tvarkyti ir turėtų akivaizdų teigiamą ekologinį poveikį paviršinio ir požeminio vandens ištekliams (Juodkasis ir Marcinonis 2008).

1.5 Naftos ar jos produktų pasiskirstymą dirvožemyje lemiančios savybės

Naftos produktų pasiskirstymas dirvožemio sluoksniuose priklauso nuo:

- skystųjų naftos produktų tekėjimo savybių,
- dirvožemio fizinių savybių,
- konkrečių aplinkos sąlygų (slėgio, temperatūros) ir
- kitų aplinkybių (vandens lygio ir pan.).

Problemai, susijusiai su teršiančių medžiagų judėjimu dirvožemio horizontuose, spręsti dažniausiai reikia specialių duomenų apie fizines, chemines ir temperatūrines skystųjų medžiagų savybes, taršos šaltinius ir jų dydžius, fizikinius parametrus, būtinus dirvožemių, įeinančių į vandeningojo horizonto sudėtį, kiekybinei analizei (Lugauskas 2004; Dror *et al.* 2002, Darginavičiūtė ir Zigmontienė 2008).

Nelaidžiose, drėgme neprisotintuose, nedrenuojamuose dirvožemiuose su giliai slūgstančiu gruntiniu vandeniu (tokiose kaip keleto metrų storio molio dirvožemiai, priemolyje be plyšių ir porų) teršalų sklaida į gilesnius sluoksnius maža. Vidutinė teršalų migracija yra pusiau laidžiose, nedrenuojamuose dirvožemiuose (tokiame kaip smulkus smėlis). Didelė teršalų sklaida yra poringuose dirvožemiuose su sekliu gruntiniu vandeniu, nelygiame reljefe. Jeigu įrengtas drenažas, aukštas gruntinio vandens lygis, dirvožemis supleišėjęs - gali būti didelė teršalų sklaida (Arustienė ir Kriukaitė 2011).

Žemės gelmių teršimo požiūriu pavojingiausi yra lengvai per dirvožemio poras skverbti ar kartu su vandens srautu migruoti gebantys naftos produktai. Tokį gebėjimą lemia jų fizinės savybės. Svarbiausios jų yra *fizinis būvis, klampis, tankis ir tirpumas vandenyje* (Albahri 2012; LAND 9-2002). **Naftos produktų tankis** priklauso nuo temperatūros ir cheminės sudėties. Kadangi vandenilio atominė masė yra daug mažesnė negu anglies, tai tankis yra mažesnis tų angliavandenilių, kurių molekulėse daugiau vandenilio atomų ir mažiau anglies atomų. Tokių angliavandenilių būna žemesnė virimo temperatūra, mažesnė klampa ir didesnis šilumingumas (nes vandenilis šilumingesnis negu anglis) (Matijošius and Sokolovskij 2009). Kuo didesnis tankis, tuo jame daugiau yra sunkiosios frakcijos, kurios didelė molekulinė masė sąlygoja sunkumą. Laidžiuose drėgmei dirvožemiuose mažo tankio nafta sklinda greičiau, nei nafta, turinti didelę masės ir tūrio santykį. Nelaidžiuose dirvožemiuose sunkus angliavandenilių mišinys užkemša poras sudarydamas sandarią dirvožemio, vandens ir naftos sistemą, pro kurią skverbimasis nebevyksta.

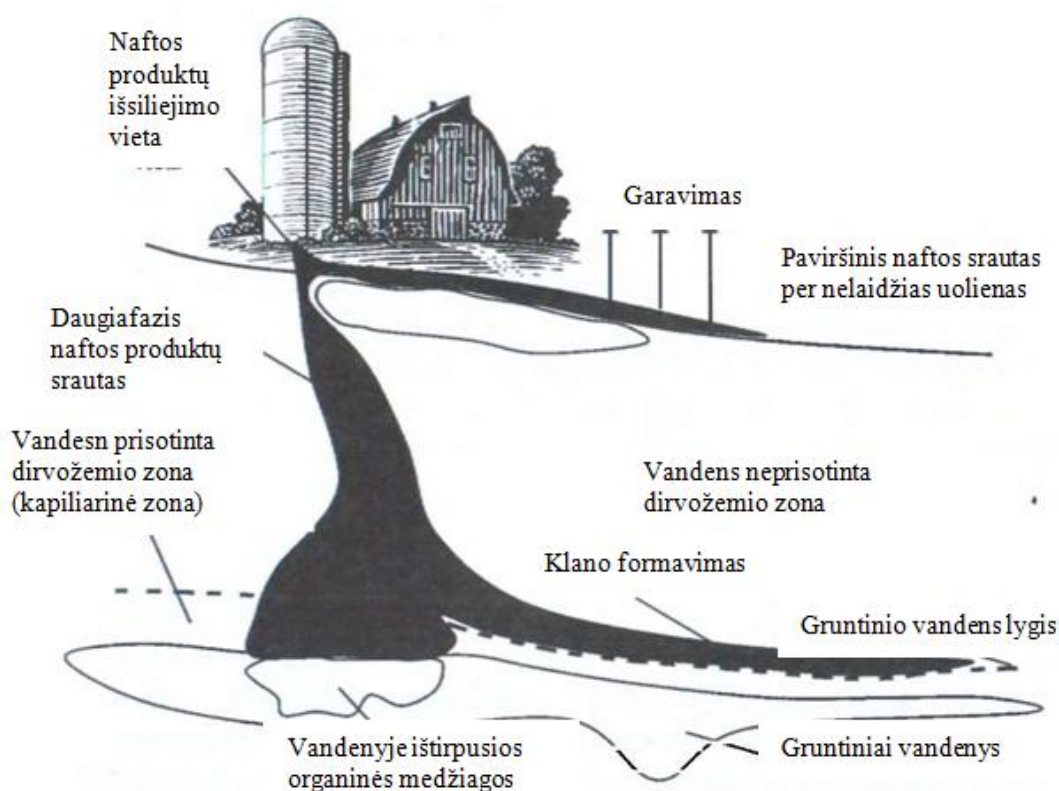
Fizinis būvis apsprendžia naftos ar jos produktų migracijos formą. Naftos produktai gali būti visų agregatinių būvių: dujinis, skystas, kietas ir tirpalas. Tačiau sklaidos požiūriu svarbiausios yra skysta ir vandenyje ištirpusi forma (tirpalas). Šiomis savybėmis pasižymi lengvojo kuro rūšys – benzinas, žibalas, dyzelinas, krosnių kuras. Naftos frakcinei sudėčiai sunkėjant mažėja fluido skvarbumas, o tuo pačiu ir galimybė migruoti. Gilesniųjų dirvožemių sluoksnių užteršimas sunkiaisiais angliavandeniliais yra labai retas reiškinys ir paprastai būna lokalaus pobūdžio (LAND 9-2002).

Naftos klampis yra skysčio pasipriešinimas tekėjimui (skysčio vidinė trintis). Keliant temperatūrą klampis mažėja. Kuo didesnė temperatūra, tuo sklaida vyksta intensyviau (Marcilla *et al.* 2008). Taip pat nafta pasižymi silpnu **tirpumu vandenyje** (atskiri komponentai tirpsta pakankamai gerai), bet pakėlus temperatūrą nafta tirpsta geriau. Tirpumas priklauso nuo

angliavandenilių klasės, frakcinės sudėties ir molekulinės struktūros. Kiekvienos klasės angliavandenilių tirpumas didėja mažėjant anglies atomų kiekiui. Pagal klases tirpumas didėja eilėje: alkanai < cikloalkanai < aromatiniai angliavandeniliai (Ji and Guo 2010).

1.6 Veiksniai turintys įtakos naftos ir jos produktų sklaidai dirvožemyje

Supančioje gamtinėje aplinkoje egzistuoja gausybė fizinių ir cheminių, biocheminių, mechaninių, geologinių, struktūrinių veiksnių ir procesų, kurie vienaip ar kitaip veikia teršalo sklaidimą (Mrozika and Piotrowska-Seget 2010; Smith *et al.* 2011; Kalita 1999). Pagrindiniai procesai, kuriuose dalyvauja aplinkos teršalai yra: garavimas, hidrolizė, sorbcija, migracija, tirpimas, bioakumuliacija ir transformacija, nelabai tirpių junginių nusėdimas ant paviršiaus, skiedimas ir koncentracijos didėjimas, stambiadispersė medžiagos filtracija ir kt. (Dror *et al.* 2002).



5 pav. Naftos produktų sklaidos dirvožemyje schema (Baltrėnas ir Vaišis 2007)

Paveiksle (5 pav.) pavaizduoti įvairūs naftos produktų pasiskirstymo ir sklaidos dirvožemyje būdai įvykus avarijai. Ši schema labiau tinka laidiems dirvožemiams (Baltrėnas ir Vaišis 2007). Naftos teršalai migruoja, atsiranda lakumas, adsorbcija ir kiti procesai, todėl, taršos diapazonas išsiplečia net iki gruntinių vandenų (Yanxun 2011).

1.6.1. Teršalų migracija ir jos kryptys

Teršalų migracija – kenksmingų medžiagų patekimas į aplinką, jų sklaida ir migravimas vienoje sferoje ar tarp sferų. Migruodami teršalai pasiskirsto tolygiai aplinkoje, dėl to sumažėja jų

koncentracija. Teršalų sklidimas priklauso nuo įvairių aplinkoje esančių veiksnių. Visus juos būtų galima išskirti į dvi migracijos grupes:

- vidiniai veiksniai, kurie susiję su pačių aplinkos teršalų savybėmis, t.y. teršalų cheminėmis savybėmis, ryšiais tarp atomų ir kt;
- išoriniai veiksniai, kurie apibrėžiami aplinkos, kurioje vyksta migracija, termodinaminėmis savybėmis (terpės chemine sudėtimi, sorbcine galia, temperatūra ir kt.).

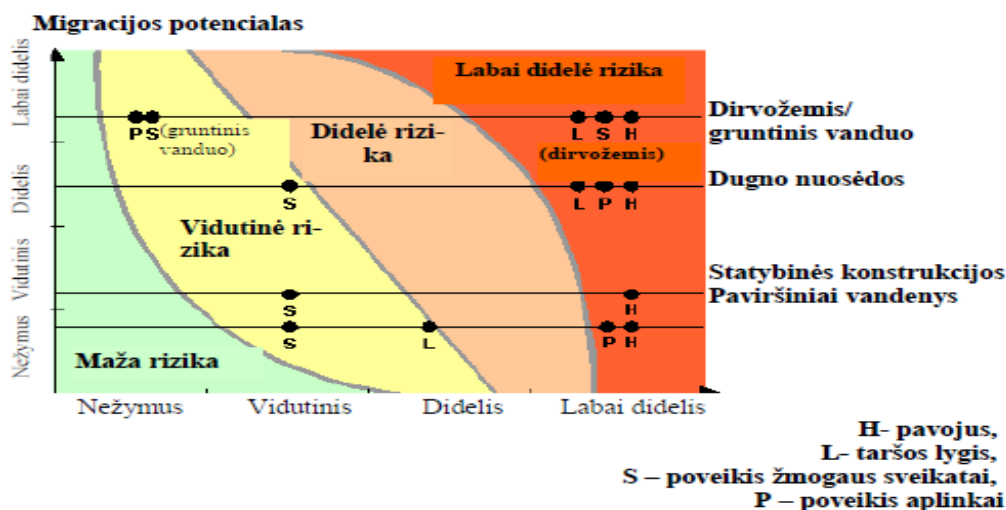
Migracija dirvožemyje vyksta dėl difuzijos ir masių pernašos, kurioje dalyvauja vanduo (nešėjas), kurio judėjimą apsprendžia kitos jėgos (Yan *et al.* 2012).

Difuzija sąlygoja dujų ir lakių aplinkos teršalų judrumą dirvožemyje (Kalita 1999). Tuo tarpu tirpūs cheminiai junginiai migruoja vandeninių tirpalų pavidalu. Tirpimo procesas yra apibrėžtas kaip cheminių medžiagų perdavimas į vandeninę fazę (Dror *et al.* 2002). Procesu metu medžiaga persikelia iš didesnės koncentracijos srities į mažesnės koncentracijos sritį, o pats procesas yra negrįžtamas ir vyksta iki tol, kol koncentracija visame tūryje išsilygina. Šiam procesui įtakos turi dirvožemio poringumas, dydis, forma, tankis, skystosios fazės tekėjimo greitis ir pan. Difuzijos greitis yra tuo mažesnis, kuo didesnės dalelės. Šiuo atveju migracijos tempui ir kryptims lemiamą įtaką turi filtracinio srauto tėkmės greitis. Teoriškai, esant mažam vandens lygio gradientui, teršalai gali migruoti ir priešinga vandens tekmei kryptimi arba judėti į visas puses (Hibi *et al.* 2012).

Aplinkos teršalų migraciją dirvožemyje stipriai nulemia dirvožemio *drėgnumas*. Drėgname dirvožemyje pernašos procesai intensyvesni nei sausame. Vanduo desorbuoja dirvožemio dalelių adsorbuotas chemines medžiagas, kurios gali migruoti į gilesnius sluoksnius. Sudrėkęs dirvožemis gali adsorbuoti tokį naftos kiekį, kuris užpildytų tik liekantį laisvą kapiliarų (porų) tūrį. Naftos sulaikymas atvirkščiai proporcingas drėgmės kiekiui ir priklauso nuo dirvožemio poringumo, koloidinių dalelių kiekio ir pan. (Dror *et al.* 2002). Nafta dirvožemio porose kaupiasi kartu su vandeniu ir migraciniu požiūriu sudaro dvifazę fluido sistemą. Kai viršijama dirvožemio sorbcinės gebos norma nafta paprastai yra pašalinama ir kaupiasi gruntinio vandens lygio bei aeracijos zonos kontakto srityje (Charles *et al.* 1999).

Migracija nebūna tiesinė, dažniausiai ji juda per plyšius, įtrūkimus, o nafta prasisunkusi per sausą dirvožemį užbaigia sklaidą jai patekus į gruntinius ar paviršinius vandenis, difundavus į atmosferą ar įsijungus į trofinę grandinę, kai cheminės medžiagos yra akumuliuojamos gyvųjų organizmų (Walter 2000; Quyum *et al.* 2002; Vlčková and Hofman 2012).

Paveiksle (6 pav.) pavaizduotas plotas suskirstomas į skirtingos rizikos (nuo mažos iki labai didelės) sritis pagal trijų riziką lemiančių – poveikio lygio, taršos lygio ir migracijos potencialo - sąveiką. Didėjant poveikio lygiui, taršos lygiui ir migracijos potencialui, rizika didėja. Kai vienas iš veiksnių, pavyzdžiui, migracijos potencialas, nedidėja arba mažėja, rizika taip pat nedidėja, arba mažėja.



6 pav. Kompleksinio užterštos teritorijos rizikos vertinimo diagrama (Rutkoviėnė ir Sabienė 2008)

Teršalo migracijos potencialas atskiruose aplinkos komponentuose pažymėtas horizontaliomis linijomis. Pagal paveikslą (6 pav.) poveikis žmonių sveikatai esant teršalams dirvožemyje yra nežymus, gruntiniame vandenyje – labai didelis (Rutkoviėnė ir Sabienė 2008).

Į dirvožemį patekę teršalai (pvz. nafta) veikiami įvairių veiksnių migruoja vertikalia ir horizontalia kryptimis. Vertikalią migraciją sąlygoja nutekantys vandenys po didelio lietaus. Dar didesnę įtaką horizontaliai migracijai turi ištirpusio sniego vandenų nutekėjimas.

Horizontali migracija yra labai lėta. Dažniausiai ją sąlygoja mechaninis dalelių, ant kurių yra sorbuoti teršalai, pernešimas, pavyzdžiui, dirvožemio žemės ūkio darbai (arimas). Horizontali migracija labai priklauso nuo dirvožemio tipo, sorbcijos stiprio ir vandens režimo. Pavyzdžiui, smėlinguose teritorijose vertikali migracija vyksta daug greičiau ir į gilesnius sluoksnius. Dirvožemiuose, kuriuose daugiau molio dalelių (molyje, sunkiame priemolyje) didesnė yra horizontali migracija (Han *et al.* 2012).

1.6.2. Sorbcija dirvožemyje

Dirvožemis tarnauja kaip galingas sorbcinis paviršius, taip pat veikia kaip buferinė sistema. Tai toks reiškinys, kuomet naftos fluidui migruojant dalis jo prilimpa prie dirvožemio dalelių paviršiaus ir tampa santykinai nejudrus. Esant ribotam migruojančio fluido kiekiui sklaidos kelyje, jis pamažu visas adsorbuojamas ir teršalų sklaidimas atskiros fazės pavidalu sustoja. Tuo būdu sorbciją galima laikyti vienu iš pagrindinių atskiuro fluideo migraciją stabdančių veiksnių. Nustatyta, kad sorbcijos galimybės priklauso nuo naftos klampumo, dirvožemio litologinės sudėties ir dirvožemio drėgnumo (LAND 2009; Vlčková and Hofman 2012).

Medžiagų sorbcija (surišimas) dirvožemyje vyksta įvairiais būdais:

- mechaninė sorbcija yra dirvožemio geba sulaikyti ištirpusias medžiagas dirvožemio tirpale;
- fizikinė sorbcija–adsorbcija, ypatingai pasireiškia moliu turtinguose dirvožemiuose;
- fizikinė–cheminė sorbcija pasireiškia tuo, jog dalis kietojoje fazėje esančių katijonų geba susikeisti vietomis su atitinkamu skaičiumi tirpalo katijonų;
- cheminė sorbcija, tai cheminiai elementai su dirvožemyje esančiomis uolienu dalelėmis, kurios sudaro netirpius junginius. Tokie junginiai įsitvirtina dirvožemyje, yra sunkiai iš jo pašalinami;
- biologinę sorbciją sąlygoja mikloflora, kuri pasisavina elementus, esančius dirvožemio tirpale (fitomeriadiacija).

Sorbcijai ypač svarbūs yra dirvožemio *koloidai* (mažesnės negu 0,0001 mm dalelės), kurie sudaro aktyviausią ir svarbiausią kietosios dirvožemio fazės dalį. Jie sorbuoja dirvožemio tirpalo jonus (Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ ir kt.) ir neleidžia jų išplauti, ardo įvairius dirvožemio teršalus, pvz. naftos produktus (Huanga *et al.* 2005).

Adsorbcija turi didelę reikšmę aplinkos teršalų sklaidai dirvoje, kartu išgaravimui iš jos ir net patekimui į augalus, nes stabdo cheminių medžiagų judrumą (Walter *et al.* 2000). Aplinkos teršalai, adsorbuoti smulkiųjų dirvožemio mineralų nebegali dalyvauti migracijos procese iki to laiko, kol jie vėl bus desorbuoti. Veiksniai, darantys įtaką adsorbcijos procesams dirvožemyje yra: teršalų struktūrinė charakteristika, organinių medžiagų kiekis dirvožemyje, aplinkos rūgštingumas, dirvožemio dalelių dydis, jonų mainų reakcija bei temperatūra. Desorbcija dirvožemyje nebūna pilna, tai reiškia, jog dalis adsorbuotų medžiagų niekada nebus desorbuotos (Dror *et al.* 2002).

Dirvožemio geba adsorbuoti naftos teršalus yra be galo svarbi aplinkosauginiu požiūriu, nes tai lemia į žemę susigėrusių teršalų išsisklaidymo galimybes ir taršos pavojų aplinkai. Adsorbuotų jonų kiekis suprantamas kaip dirvožemio jonų talpa (Huanga *et al.* 2005). Kuo dirvožemio grūdeliai smulkesni, tuo daugiau teršalų jis sulaiko, ir atvirkščiai. Greičiausiai ir toliausiai naftos produktai sklinda žvyringame dirvožemyje (Gregory *et al.* 2012).

1.6.3. Teršalų virtimas kitais junginiais

Teršalų akumuliacija – procesas, kurio metu aplinkos teršalai kaupiasi tam tikroje sferoje ir tokiu būdu bent laikinai yra pašalinami iš teršalų sklaidos proceso. Aplinkos teršalams migruojant ar kaupiantis dirvožemyje vienos medžiagos virsta kitomis, susidaro nauji junginiai ir pan. Šis teršalų kitimas erdvėje ir laike apibrėžiamas sąvoka – teršalų transformacija. Tai aplinkoje esančių kenksmingų junginių kitimas fizikinių, cheminių bei biologinių procesų metu. Ji gali būti išskiriama į fizikinę, cheminę, fotocheminę, branduolinę ir biologinę (mikrobiologinę) aplinkos teršalų transformaciją (Wang *et al.* 2014).

Fizikinių procesų metu iš smulkesnių dalelių susidaro stambesnės, vyksta jų aglomeracija. **Cheminės transformacijos** atveju aplinkos teršalai kinta cheminių reakcijų metu. Vykstant cheminei transformacijai cheminių reakcijų eigoje vienos medžiagos kontaktuodamos su kitomis sukuria naujus cheminius junginius, kurie gali būti pavojingesni už pradinę taršą. Nors cheminės transformacijos procesai yra kompleksiniai, dažniausiai vyksta oksidacijos-redukcijos, hidrolizės ir fotocheminės reakcijos (Baderna *et al.* 2013).

Dažnai **fotocheminės** reakcijos išskiriamos į atskirą aplinkos teršalų transformacijos grupę, kaip pakankamai didelė ir svarbi cheminių reakcijų forma. Fotocheminių reakcijų metu veikiant saulės energijai yra skaidomos teršalų molekulės, kurių metu pirmiausia skaidosi mažesnės molekulės masės naftos produktai (Smith *et al.* 2011).

Biodegradacijos procesai dirvožemyje priklauso nuo teršalų koncentracijos, dirvožemio temperatūros, drėgmės, aeracinių sąlygų bei organinių medžiagų kiekio (Vlčková and Hofman 2012). Naftos produktų **biologinis skaidymas** geriausiai vyksta prie aerobinių sąlygų, kai kiti kriterijai, tokie kaip pH, temperatūra ir maistinės medžiagos neriboja mikroorganizmų vystymosi (Gregory *et al.* 2012; Mrozika and Piotrowska-Seget 2010; Bento *et al.* 2005). Naftos produktų skaidymas iš esmės priklauso nuo dirvožemio *aeracijos*. Deguonimi prisotinant užterštą teritoriją vyksta energijos išlaisvinimas, kuris reikalingas siekiant palaikyti gyvybinius procesus (Chaîneau *et al.* 2005). Šios sąlygos gali būti labai veiksmingos daugelio dirvožemių atkūrimui po naftos išsiliejimų ir gruntinių vandenų apsaugai. Skaidantis naftai ar jos produktams mažėja sklaida ir taršos koncentracijos.

Esant pakankamam deguonies kiekiui (*aerobinės sąlygos*) mikroorganizmai perdirba teršalus iki anglies dvideginio ir vandens. Esant deguonies trūkumui (*anaerobinės sąlygos*) teršalai yra metabolizuojami iki metano, anglies dvideginio ir sieros vandenilio. Kartais teršalų biodegradacijos metu susidaro tarpinės medžiagos, kurios gali būti labiau pavojingos nei patys teršalai (Radienė ir Kadūnas 2009).

Biologinės reakcijos (biodegradacijos procesai) susijusios su mikroorganizmų veikla. Mikroorganizmai savo veiklai katalizuoti, t.y. pagreitinti, naudoja tam tikrus fermentus (natūralius katalizatorius). Paprastai tam tikro teršalo degradacijos procese dalyvauja ne viena, o kelios mikroorganizmų grupės (Santos *et al.* 2013). Jie spartina medžiagų apykaitą, negyvos organinės medžiagos mineralizaciją, gerina dirvožemio poringumą, struktūrą, laidumą orui ir vandeniui, turi poveikio dirvožemio reakcijai (pH), didina jo derlingumą (Brussaard *et al.* 2007). Tinkami *mikroorganizmai* turi gebėjimą skaidyti ir/arba naudoti naftos angliavandenilius (tai pastebėta daugeliui rūšių bakterijų, mielių ir kt.) (Kuyukina *et al.* 2013). Dirvožemio mikroorganizmai paverčia naftos produktus į netoksiškus arba mineralinius neorganinius junginius. Šis natūralus mikrobiologinis aktyvumas taikomas bioremediacijoje norint sumažinti įvairių teršalų koncentraciją

ir toksinį poveikį (Abhilash *et al.* 2011). Dažniausiai taikomos bakterijos, nes biologiniam valymui naudojami mikroorganizmai išsiskiria greito dauginimosi ir plataus spektro naftos produktų sunaudojimą (Wolicka *et al.* 2011). Daugelyje tyrimų, kurie susiję su naftos produktų biodegradacija dirvožemyje, naudojami vietiniai mikroorganizmai. Paprastai naftą skaidantys mikroorganizmai neturi genetinio potencialo apimančio visą naftos produktų skaidymo spektrą, dėl to reikia palaikyti ir kitas optimalias sąlygas, dėl kurių vyktų natūralus teršalų slopinimas ir skaidymas. Visų pirma biodegraduoja paprasti angliavandeniliai, kurie mažiau toksiški junginiai, pavyzdžiui, esant mišriam angliavandenilių šaltiniui alkanai suyra pirmiau (Tahhan *et al.* 2011; Abhilash *et al.* 2011). Tarp mikroorganizmų skaičiaus ir naftos produktų skaidymo egzistuoja stipri koreliacija (Balba *et al.* 1998).

Maistingųjų medžiagų trūkumas gali būti ribojantis veiksnys skaidant naftos produktus (Tahhan and Abu-Ateih 2009). Priklausomai nuo anglies kiekio ir kitų elementų makroelementai yra būtini ląstelių sintezei. Svarbiausias yra C:N:P:K santykis, kurio optimaliausias variantas yra 100:7:1:1, maksimalus – 100:10:1:1, minimalus – 100:5:1:1 (Liu *et al.* 2011; Klimiuk and Łebkowska 2005; Ramí' rez *et al.* 2009; Tahhan and Abu-Ateih 2009).

Įrodyta, kad dirvožemio drėgmės kiekis vaidina svarbų vaidmenį: optimali drėgmė yra 15 - 25 % (Ramí' rez *et al.* 2009, Liu *et al.* 2011).

Žema temperatūra dažnai riboja naftos produktų skilimo greitį užterštame dirvožemyje, nes sumažėja mikroorganizmų kvėpavimas. Kai palaikoma 15-25 °C temperatūra maistinės medžiagos turi geriausią poveikį (Huang *et al.* 2012, Walworth *et al.* 2011).

Dirvožemio pH yra labai svarbus veiksnys, kuris reguliuoja dirvožemio maistinių medžiagų biologinį prieinamumą, dirvožemio struktūrą, įvairovę, procesus (Kemmitt *et al.* 2006). Geriausia šiek tiek šarminė terpė, optimaliausias variantas yra 6 – 8 , o skaidymas vyksta esant 5,5 – 8,5 (Mrozika and Piotrowska-Seget 2010).

Atlikus literatūrinę apžvalgą akivaizdžiai galime matyti, kad dirvožemio tarša nafta ir naftos produktais kenkia ne vien taršos židinyje. Didžiausias poveikis pasireiškia pačiam dirvožemiui ir gruntiniams vandenims. Galime daryti išvadą, kad taršos sklaida priklauso nuo drėgmės kiekio dirvožemyje, naftos likutinės koncentracijos, vyraujančio dirvožemio ar naftos savybių priklauso. Nuo jų priklauso naftos sklidimo kryptys (horizontaliai ir vertikalčiai) ir dirvožemio galimybė sulaikyti taršą dalelėse, neužteršiant gruntinių vandenų. Literatūrinėje apžvalgoje išnagrinėta daug mokslinių darbų, kuriuose nagrinėjama naftos ir jos produktų daroma neigiama įtaka aplinkai, nurodomi valymo metodai, tačiau nėra eksperimento, kuriame būtų ištirtos naftos sklidimo kryptys nustatant koncentracijas ir drėgmės įtaką.

2. TYRIMO METODAI

2.1. Tyrimo objektas

Laboratorijos sąlygomis atliktiems tyrimams buvo naudojami dirvožemiai atsivežti iš Karklės ir Klaipėdos universiteto Botanikos sodo.

Naudojami skirtingi dirvožemiai – smėlis ir priemolis. Tai pagrindiniai dirvožemio tipai, kurie vyrauja vakarų Lietuvoje (smėlio - 22,8 %, priemolio ir priemolio - 72 %, molio - 5,2 %) ir skiriasi ne vien savo sudėtimi, bet ir galimybe sulaikyti naftą.

2.2. Eksperimento schema ir sąlygos

Eksperimento metu buvo įvertintas žaliavinės naftos sklaidos procesas smėlyje ir priemolyje. Eksperimentui buvo panaudoti 8 standai (7 pav): 4 vertikalūs (aukštis 110 cm, spindulys 10 cm) ir 4 horizontalūs (102x27x32cm). Vertikaliuose stenduose paruoštos mėginių ėmimo vietos šonuose 4 skirtinguose aukščiuose (iš viso 16) ir fluideo ėmimui stendo apačioje. Stendas pakeltas galimo filtrato surinkimui. Horizontalūs standai turi 5 mėginių ėmimo taškus, kurie išsidėstę vienoje linijoje.



7 pav. Eksperimentinių stendų schema ir vizualinis vaizdas

Du vertikalieji standai užpildyti ne didesne kaip 355 μm frakcija smėlio dirvožemio (45,5 kg), o kiti du, tokios pačios frakcijos priemolio dirvožemiu (38,5 kg). Iš horizontalių stendų dviejuose – smėlis (120kg), likusiuose – priemolis (120 kg).

Visi standai užteršti žaliavine nafta 15 g/kg sausam svoriui. Kiekvienam iš dirvožemių paruošta po du stendus, viename iš jų atliekamas drėkinimas. Iš hidrometeorologijos tarnybos buvo

paimti 2011-2012 m. duomenys apie kritulių kiekį (1 priedas). Pagal juos paimtos vasaros laikotarpio reikšmės ir iš jų išvestas vidurkis, kurio kiekiu kas savaitę laistomi stendai.

Eksperimento schema pateikta 8 paveiksle.

Vertikalūs stendai	<p><i>Nelaistomas smėlis (SN)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Pradinis dirvožemio kiekis: 45,5 kg, • Kritulių kiekis per savaitę – • Matuojamas (jei yra) filtratas tūnis ir filtrate naftos koncentracija, • Pagal nustatytą grafiką mėginių ėmimo vietose atliekami tyrimai – naftos anglia vandenilių nustatymas, drėgmės nustatymas. 	<p><i>Laistomas smėlis (SL)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Pradinis dirvožemio kiekis: 45,5 kg, • Kritulių kiekis per savaitę 0,8 l, • Matuojamas (jei yra) filtratas tūnis ir filtrate naftos koncentracija, • Pagal nustatytą grafiką mėginių ėmimo vietose atliekami tyrimai – naftos anglia vandenilių nustatymas, drėgmės nustatymas. 	<p><i>Nelaistomas priemolis (PN)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Pradinis dirvožemio kiekis: 38,5 kg, • Kritulių kiekis per savaitę – • Matuojamas (jei yra) filtratas tūnis ir filtrate naftos koncentracija, • Pagal nustatytą grafiką mėginių ėmimo vietose atliekami tyrimai – naftos anglia vandenilių nustatymas, drėgmės nustatymas. 	<p><i>Laistomas priemolis (PL)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Pradinis dirvožemio kiekis: 38,5 kg, • Kritulių kiekis per savaitę 0,8 l, • Matuojamas (jei yra) filtratas tūnis ir filtrate naftos koncentracija, • Pagal nustatytą grafiką mėginių ėmimo vietose atliekami tyrimai – naftos anglia vandenilių nustatymas, drėgmės nustatymas.
Horizontalūs stendai	<p><i>Nelaistomas smėlis (SN)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Pradinis dirvožemio kiekis: 120 kg, • Kritulių kiekis per savaitę – • Pagal nustatytą grafiką mėginių ėmimo vietose atliekami tyrimai – naftos anglia vandenilių nustatymas, drėgmės nustatymas. 	<p><i>Nelaistomas priemolis (PN)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Pradinis dirvožemio kiekis: 120 kg, • Kritulių kiekis per savaitę – • Pagal nustatytą grafiką mėginių ėmimo vietose atliekami tyrimai – naftos anglia vandenilių nustatymas, drėgmės nustatymas. 	<p><i>Laistomas smėlis (SL)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Pradinis dirvožemio kiekis: 120 kg, • Kritulių kiekis per savaitę 7,14 l • Pagal nustatytą grafiką mėginių ėmimo vietose atliekami tyrimai – naftos anglia vandenilių nustatymas, drėgmės nustatymas. 	<p><i>Laistomas priemolis (SL)</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Pradinis dirvožemio kiekis: 120 kg, • Kritulių kiekis per savaitę 7,14 l • Pagal nustatytą grafiką mėginių ėmimo vietose atliekami tyrimai – naftos anglia vandenilių nustatymas, drėgmės nustatymas.

8 pav. Eksperimento schema

Eksperimento metu registruojami rodikliai:

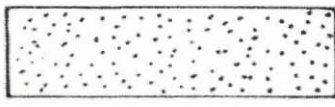




- Drėgmė;
- Žaliavinės naftos koncentracija;
- Kokybinė anglia vandenilių sudėtis;
- Filtrato kiekis;
- Naftos koncentracija filtrate.

Iš viso eksperimento metu atliktų tyrimų skaičius 258.

2.3 Granulimetrinės sudėties nustatymas čiuopiant

Visų pirma granulimetrinė sudėtis buvo nustatoma čiuopiant. Galimi bandinio vaizdai ir granulimetrinės sudėties pavadinimas su paaiškinimais pateiktas 1 lentelėje.

1 lentelė. Granulimetrinės sudėties nustatymas čiupiant

Bandinio vaizdas	Granulimetrinės sudėties pavadinimas
	Nesiklijuoja, smėlis, rišlus smėlis
	Voliojasi į virvutę, priemolis
	Virvutė yra vientisa, bet lūžta lenkiama, vidutinio sunkumo priemolis
	Virvutė yra vientisa, bet lenkiama išorėje sutrūkinėja, sunkus priemolis
	Virvutė vientisa, sulenkus – neįtrūksta, molis

Paimamas nedidelis kiekis tiriamojo dirvožemio ar keli dirvožemio mėginiai, sudrėkinama ir čiupiant nustatoma granulimetrinė sudėtis (Buivydaitė ir Motuzas, 2000).

2.4. Granulimetrinių dalelių frakcijų santykinis kiekis

Granulimetrinė dirvožemio sudėtis yra viena iš pagrindinių jo savybių. Tai dirvožemio mineralinės medžiagos rupumo ar smulkumo laipsnis (Malinauskas 2004).

Granulimetrinės dirvožemio sudėties klasifikacijos pagrįstos elementų frakcijų santykinio kiekiu su mechaniniu kratytuvu pagal LST EN ISO 14688-1:2007; LST 1445:1996 (German 2010; Maeda *et al.* 2009). Naudoti sijosimo sietai atitinka ISO3310:2-1999 reikalavimus.

Aparatūra: svarstyklės, laboratoriniai sietai, mechaninis kratytuvas.

Bandymo atlikimas: Sietai sudedami akučių didėjimo tvarka: rinktuvas, 63µm, 355µm, 630µm, 125mm akučių sietai, ir pasveriami. Imamas pasvertas mėginys (dirvožemis) ir suberiamas ant viršutinio sieto. Sietų paketas uždengiamas dangčiu, sutvirtinamas sietų kratytuve ir kratomas.

Pasibaigus kratymui sietai išimami ir sveriami su sulaikyta medžiaga.

Atliekami skaičiavimai.

Rezultatų apskaičiavimas: kiekvienos frakcijos kiekis, masės procentais, apskaičiuojamas pagal 1 formulę (Khomehchian *et al.* 2007; Amšiejus ir kt. 2006):

$$x = \frac{m_1 \cdot 100}{m} \quad (1)$$

Čia: m – mėginio masė, g;

m₁ – frakcijos masė, g;

2.5. Drėgmės nustatymas

Drėgmė buvo matuojama KERN firmos drėgnomačiu MRS 120-3 (9 pav.).

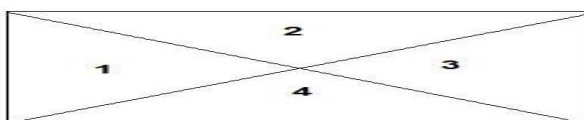


9 pav. Drėgnomatis KERN MRS 120-3

KERN MRS 120-3 drėgnomačiu greitai ir patikimai yra nustatomas drėgmės kiekis biriuose produktuose bei tirpaluose termogravimetriniu būdu.

2.6. Naftos ir jos produktų koncentracijos nustatymo dirvožemyje metodika

Mėginių ėmimas: pagal ISO 10381-1,2ai žemė užteršta nelakiais naftos produktais: Mėginys paskleidžiamas plačiame inde ir džiovinamas kambario temperatūroje iki orausio. Iš orausio mėginio išrenkami akmenukai, šaknys ir jis sutrinamas grūstuvėliu. Susmulkintas dirvožemis paskleidžiamas ant švaraus popieriaus lapo ir „voko“ būdu sudaromas vidutinis mėginys, t.y. dirvožemis dalinamas į 4 dalis, kaip parodyta 10 paveiksle.



10 pav. Mėginio paėmimas „voko“ principu

1 ir 3 dalys atmetamos, o antroje ir ketvirtoje dalyje esantis dirvožemis sumaišomas, paskleidžiamas, ir vėl dalinamas į 4 dalis. Taip kartojama iki tol, kol dirvožemio lieka 5 – 20 g. Tolesnis paruošimo etapas – naftos produktų ekstrakcija iš mėginio.

2.6.1. Angliavandenilių C10 – C40 nustatymas dirvožemyje dujų chromatografu

Metodo esmė. Atliekamas pagal ISO 16703:2011 standartą. Naftos angliavandeniliai iš žinomo homogenizuoto dirvožemio kiekio ekstrahuojami acetonu/n-heptanu (2:1). Organinis sluoksnis yra atskiriamas ir dukart nuplaunamas vandeniu. Florizilu užpildytoje chromatografinėje kolonėlėje naftos angliavandeniliai atskiriami nuo polinių junginių. Alikvotinė dalis analizuojama kapiliarine dujų chromatografija su nepoline kolonėle ir liepsnos jonizacijos detektoriumi (LJD).

Matuojamas suminis pikų plotas tarp n-dekano ir n-tetrakontano. Pagal kalibracinę kreivę, sudarytą iš naftos koncentracijų bei jų chromatogramų pikų plotų, apskaičiuojamas naftos angliavandenilių kiekis.

Reagentai: bevandenis *natrio sulfatas* (Na_2SO_4), *florizilas chromatografijai* (aktyvuotas aliuminio silikatas), dalelių dydis 150–250 μm (60–100 mesh). *Aliuminio oksidas* (Al_2O_3), „chromatografinis“, bazinis arba neutralus I–II aktyvumo pagal Brokmaną, dalelių dydis 63–200 μm (mesh 70–230); *Acetonas* ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$; *n-Heptanas* (C_7H_{16}) arba *n-Heksanas*.

Įranga ir matavimo priemonės:

Analitinės svarstyklės „Precisa XR 205SM-DR“ ($e=1\text{mg}$, $d=0.01/0.1\text{mg}$); matavimo kolbos (50,0; 1000,0 \pm 0,04 ml), A tikslumo klasė, su polietileningais kamščiais; 1, 10 ml graduotos pipetės; stiklinis ekstrakcijos indas, mažiausiai 100 ml tūrio su kamščiais; skiriamasis piltuvas 250–500 ml talpos; stiklinės kolbos 100 ml; chromatografijos kolonėlė, skirta valymui; dujų chromatografas „Šimadzu GC-2010“ su liepsnos jonizacijos detektoriu, su kompiuterine programa, kuri leidžia sudaryti chromatografinį metodą, rinkti duomenis, spausdinti chromatogramas; kapiliarinė kolonėlė 15 m; vidinis kolonėlės diametras: 0,53 mm; skystoji fazė: 100% dimetilpolisiloksanas; plėvelė, kurios storis: 0,25 μm ; prieškolonėlė: dezaktyvuoto lydyto kvarco kapiliaras; mikrošvirkštas 10 μl ; mechaninis kratytuvas; chromatografijos (GH) buteliukai.

Dujų chromatografo paleidimas.

Chromatografijos sąlygos

- Inžektavimo technika: garinimas programuojamoje temperatūroje;
- Inžektavimo temperatūra: 200°C;
- Inžektuojamas tūris: 1 μl ;
- Kolonėlės ilgis: 15 m;
- Nešančiosios dujos: helis, srauto greitis 30 ml/min.;
- Papildomos dujos: vandenilis, srauto greitis 40 ml/min.; oras, srauto greitis 400 ml/min.;
- Kolonėlės termostato temperatūros:
 - programavimas: 50°C – 3 min., 10°C/ min. iki 250°C – 20 min., 250 °C – 10 min.;
 - detektorius: liepsnos jonizacijos;
 - detektoriaus temperatūra: 360°C.

Tyrimo rezultatų skaičiavimas.

Naftos angliavandenilių indeksas apskaičiuotas pagal šią formulę:

$$\rho = \frac{(A_m - b) \cdot f \cdot V}{P}, \quad (2)$$

čia : ρ – naftos angliavandenilių indeksas, g/kg;

A_m – mėginio ekstrakto integruotas pikų plotas, vienetai, priklausantys nuo prietaiso, mg/ml;

f – mėginio ekstrakto praskiedimo koeficientas;

P_l – dirvožemio svoris, paimtas analizei, gramais;

V – heksano (heptano) tūris, mililitrais;

b – y ašies atkirtimo plotas, vienetai, priklausantys nuo prietaiso.

2.7. Naftos angliavandenilių indekso nustatymas vandenyje dujų chromatografijos (DC) metodu

Metodo esmė. Atliekamas pagal LST EN ISO 16703:2011, Vandens kokybė. Naftos angliavandenilių indekso nustatymas. 2 dalis: Ekstrakcija tirpikliu ir dujų chromatografijos metodas. Šis metodas tinka tirti paviršinius, gruntinius vandenius, nuotekas ir leidžia nustatyti naftos angliavandenilių indeksą, esant didesnėms negu 0,1 mg/l naftos angliavandenilių koncentracijoms. Metodas netaikomas lakių naftos angliavandenilių kiekybiniam nustatymui. Tačiau pagal pikų išsidėstymą chromatogramoje galima gauti tam tikrą kokybinę informaciją apie užtersimą naftos produktais.

Naftos angliavandeniliai iš vandens ekstrahuojami angliavandenilių tirpikliu. Aliuminio oksidu arba florizilu užpildytoje chromatografinėje kolonėlėje naftos angliavandeniliai atskiriami nuo polinių junginių. Sukoncentruoto eliuato alikvotinė dalis analizuojama kapiliarine dujų chromatografija su nepoline kolonėle ir liepsnos jonizacijos detektoriumi (LJD). Matuojamas suminis pikų plotas tarp *n*-dekano ir *n*-tetrakontano. Naftos angliavandenilių indeksas apskaičiuojamas pagal kalibracinę kreivę, sudarytą iš dyzelino ir naftinio tepalo koncentracijų bei jų chromatogramų pikų plotų.

Reagentai: vanduo, vieno angliavandenilio tirpiklis, pvz., heksanas, $\rho=0,6504$ g/ml; heptanas, $\rho=0,6838$ g/ml arba angliavandenilių mišinys, t. y. petroleteris, kurio virimo temperatūra 36–69°C, $\rho=0,65$ g/ml, *natrio sulfatas* (Na_2SO_4), bevandenis, *magnio sulfato heptahidratas* ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), *druskos rūgštis* (HCl) praskiestas 1+1 tirpalas, *acetonas* $/(\text{CH}_3)_2\text{CO}/$, *aliuminio oksidas* (Al_2O_3), „chromatografinis“, bazinis arba neutralus.

Įranga ir matavimo priemonės: įprastiniai laboratorijos stikliniai indai, dujų chromatografas su nediferencijuota injekcine sistema ir liepsnos jonizacijos detektoriumi, dujų chromatografijos kolonėlė, lydyto kvarco su viena iš šių fazių: nepolinė, imobilizuotas 100% dimetilpolisiloksanas, arba 95% dimetil-/5% difenilpolisiloksanas, arba modifikuotas siloksano polimeras, mėginių ėmimo buteliai, 250 ml ir 1000 ml buteliai užsukamais kamščiais su tefloninėmis (politetrafluoroeteno) tarpinėmis, centrifuga, centrifugos mėgintuvėliai, 100 ml talpos, su tinkamu (užsukamu) dangteliu, valymo kolonėlės, stiklinės, $l=200$ – 250 mm, $d=10$ – 12 mm, rotacinis garintuvas su valdomu

vakuumu, magnetinė maišyklė su maišymo strypeliu tinkamo ilgio intensyviai maišymui, mėginių ėmimas ir konservavimas.

Rezultatų apskaičiavimas.

Naftos angliavandenilių indeksas apskaičiuotas pagal šią formulę:

$$\rho = \frac{(A_m - b) \cdot f \cdot V}{a \cdot V_1} \cdot 1000, \quad (3)$$

čia: ρ – naftos angliavandenilių indeksas, miligramai litrai;

a – kalibravimo funkcijos polinkis, litrai miligramui;

A_m – mėginio ekstrakto integruotas pikų plotas, vienetai, priklausantys nuo prietaiso;

f – mėginio ekstrakto praskiedimo koeficientas;

V_1 – vandens tūris, paimtas analizei, mililitrais;

V – galutinio ekstrakto tūris, mililitrais;

b – y ašies atkirtimo plotas, vienetai, priklausantys nuo prietaiso

3. TYRIMO REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Eksperimento metu buvo pasirinkti du pagrindiniai dirvožemiai, kurie dominuoja vakarų Lietuvoje: smėlis ir priemolis (smėlio - 22,8 %, priesmėlio ir priemolio - 72 %, molio - 5,2 %). Per šiuos dirvožemius nutiesti geležinkeliai ir naftotiekiai, transportuojama nafta bei jos produktai vakarų Lietuvos regione (Skierutė 2014).

Eksperimento metu, įvertinant žaliavinės naftos sklaidą skirtinguose dirvožemiuose buvo nustatyta dirvožemių granulimetrinė sudėtis ir tyrimui pasirinkta frakcija ne stambesnė kaip 350µm. Tyrimo eigoje tirta žaliavinės naftos koncentracija skirtinguose gyliuose ir plotuose, drėgmė ir filtrato kiekis bei naftos koncentracija filtrate.

3.1 Granulimetrinės sudėties nustatymas

Dirvožemio granulimetrinė sudėtis apibūdinama pagal sausų grumstų kietumą, drėgnos masės klįjingumą, lipnumą, minklumą – ar voliojasi į 4-5 mm storio virvutę, pagal šiurkštumą ar švelnumą, trinant dirvožemį tarp pirštų. Lauko sąlygomis granulimetrinė sudėtis nustatoma čiupiant (Buivydaitė ir Motuzas 2000). Tyrime nustatytas (2 lentelė) smulkus smėlis, kurį čiupiant jaučiasi šiurkštumas ir priemolis, kuris lengvai voliojasi į virvutę, trūkinėja, o sausi grumstai trupinami pirštais.

2 lentelė. Dirvožemio mėginio numeris su atitinkančiu granulimetrinės sudėties pavadinimu

Dirvožemio mėginio Nr.	Granulimetrinės sudėties pavadinimas
1,2,3	smėlis, rišlus smėlis (nesiklijuoja)
4,5,6	vidutinio sunkumo priemolis (virvutė yra vientisa, bet lūžta lenkiama)

Identifikuojant dirvožemio tipą pagal granulimetrinę sudėtį tyrimo metu buvo nustatoma kokia frakcija kiekviename dirvožemyje vyrauja. Naudojami 1,25 mm; 630 µm; 355 µm ir 63 µm akučių sietai. Tyrime naudota frakcija, kuri dominuoja abiejuose dirvožemiuose.

3 lentelė. Dirvožemių frakcijų sudėtis procentais

Dirvožemis	Frakcija	Kiekis, kg	Kiekis, %
Smėlis	1,25mm	1,7	0,25
	630µm	4,4	0,65
	355µm	526,2	77,31
	63µm	148,3	21,79
	Iš viso:	680,6	100
Priemolis	1,25mm	16,2	3,22
	630µm	24,7	4,91
	355µm	354	70,32
	63µm	108,5	21,55
	Iš viso:	503,4	100

Iš 3 lentelės duomenų galime matyti, kad iš viso buvo išsijota 1184 kg dirvožemio ir nustatyta, kad vyrauja 355 µm dydžio granulometrinės sudėties frakcija, smėlyje - 77,31 %, priemolyje - 70,32 %. Smėlyje 1,25 mm dydžio frakcijoje buvo šiukšlės, stambūs akmenukai, o kitos sudėties dirvožemyje - stambūs grumstai, akmenys. Priemolyje 63 µm frakcijos buvo mažiau dėl dirvožemio didesnio drėgnumo. Tolimesniems tyrimams buvo naudojama frakcija, kurios pagal kiekį buvo daugiausia (355 µm).

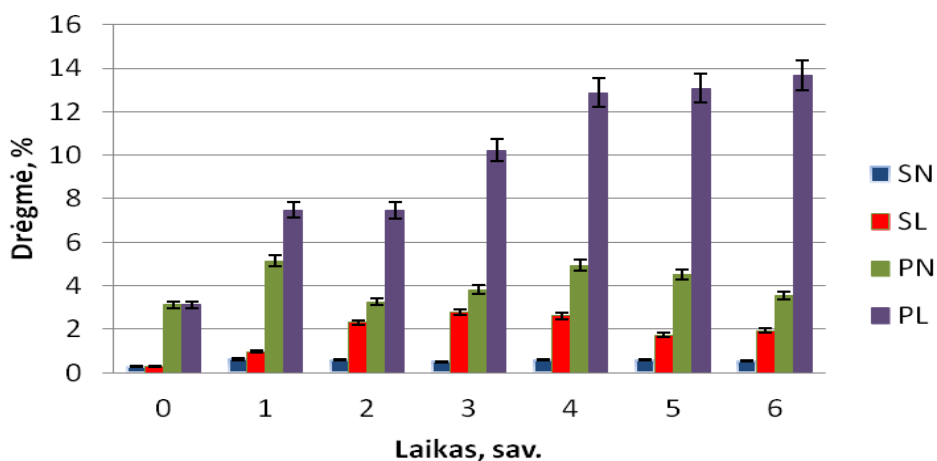
3.2 Dirvožemio drėgmės kitimas

Eksperimento metu dalis dirvožemių buvo laistomi pagal hidrometeorologijos tarnybos gautus duomenis, nes vienas iš veiksnių, kuris turi įtakos naftos sklaidai yra drėgmės kiekis. Pagal drėgmę galime spręsti apie dirvožemio jonų talpą, kiek jis sugebės sulaikyti žaliavinės naftos ir kiek naftos pateks į gruntinius vandenis. Dirvožemiai buvo laistomi pagal statistinius 2011 - 2012 m. vasaros sezono vidurkių duomenis, kurie pateikti 1 priede.

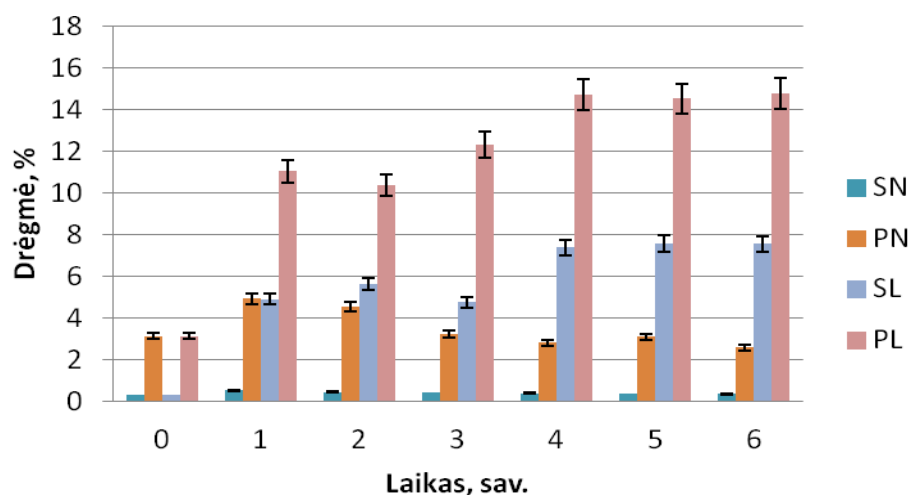
Pradinė dirvožemio drėgmė turi įtakos priemolio dirvožemio žaliavinės naftos skverbimuisi. Kuo priemolis daugiau prisotintas drėgmės, tuo mažesnė jo galimybė sulaikyti žaliavinę naftą (Dror *et al.* 2002). Iš 11 paveikslo matyti, kad visą tyrimo laiką priemolio dirvožemiuose, kurie buvo laistomi, vyravo didžiausia drėgmė: po 3 mėnesių horizontaliame stende – 14,76 % , vertikaliame – 13,68 %. Po savaitės laistomuose horizontaliuose stenduose drėgmė buvo 2,26 karto, o po 3 mėnesių 5,73 karto mažesnė lyginant su nelaistomais stendais. Vertikaliuose - po savaitės laistomuose stenduose 1,46 karto didesnė nei nelaistomuose, po 3 mėnesių - 3,83 karto. Tarp priemolio horizontalaus stendo, kuris buvo laistomas (drėgniausias) ir smėlio horizontalaus stendo, kuris buvo nelaistomas (sausiausias) drėgmė skiriasi pradedant tyrimą 10,1, o po 3 mėnesių 44,2

karto. Sunkesni dirvožemiai, kaip priemolis turi daug maistinės medžiagos ir mažai praleidžia drėgmę, ją kaupia savo kapiliaruose (Yang and Tadanobu Sato 2000). Priemolio dirvožemiuose į filtratą šalinasi tik vandens perteklius, kurio nebegali sulaikyti dirvožemio dalelės. Mineraliniai ir huminiai koloidai pasižymi sorbcinėmis savybėmis (Huanga *et al.* 2005), todėl kai dirvožemis nesugeba sulaikyti drėgmės ar teršalo atsiranda didelė tikimybė, kad gruntiniai vandenys bus užteršti.

Lengvame dirvožemyje, tokia kaip smėlis, yra mažai maistinių medžiagų (humuso, organinės anglies), todėl jis gerai praleidžia drėgmę, orą, greitai išsyla. Tokie dirvožemiai drėgmės sukaupia mažai. Maksimalią drėgmę laistomame horizontaliame smėlio stende, galime matyti nuo 4 savaitės - vyraavo 7,4-7,6 %, o vertikaliame - didžiausia buvo 3 savaitę (2,78 %). Smėlio nelaistomose talpose drėgmė kito minimaliai nuo 0,31 % (pradinė drėgmė) iki 0,63 (po savaitės). Pradinė drėgmė yra mažesnė, nes užteršus žaliavine nafta dirvožemis pasisavino drėgmę iš taršos šaltinio. Po užteršimo drėgmė mažėja iki 0,33 %.



a)



b)

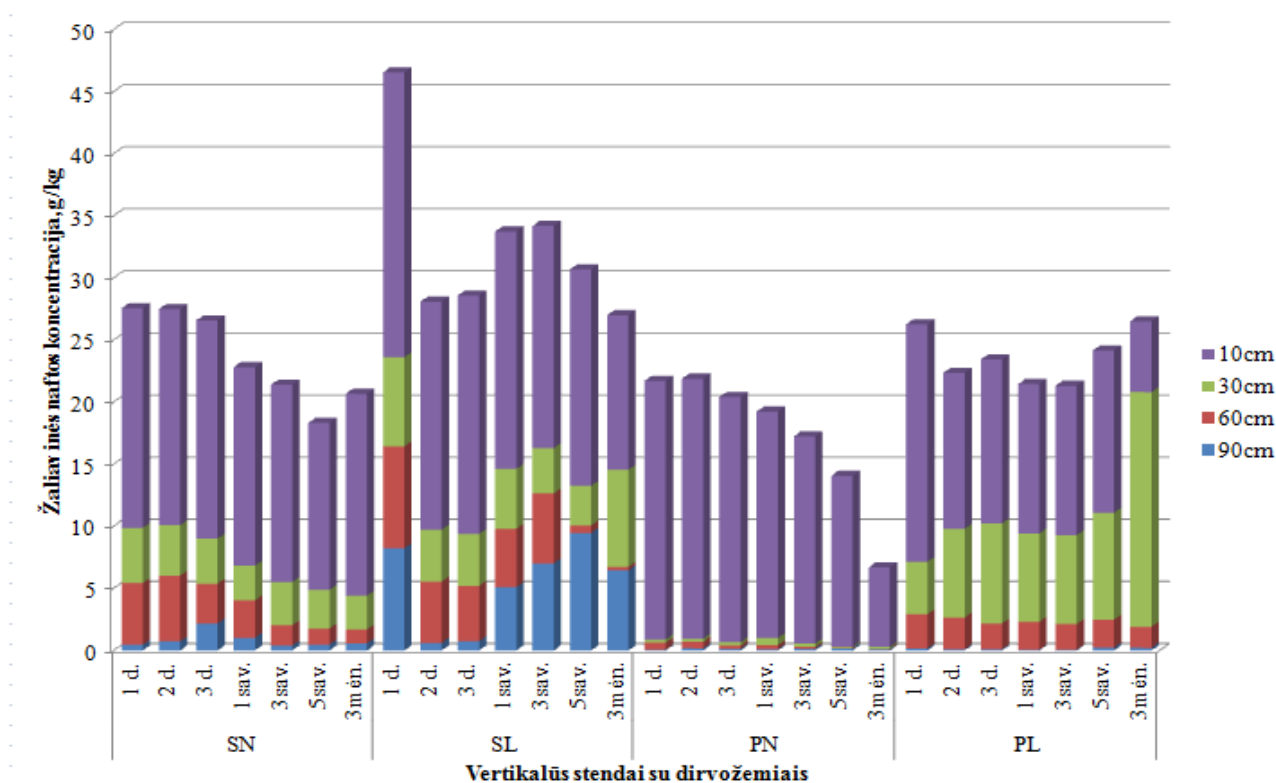
11 pav. Drėgmės vidurkių rezultatai, % a) vertikaliuose stenduose, b) horizontaliuose stenduose (S – smėlis, P-priemolis, L-laistomas, N-nelaistomas)

Eksperimento metu gauti duomenys sutampa su Dror *et al.* (2002), Yang and Tadanobu Sato (2000) ir Huanga *et al.* (2005) pateiktais teiginiais. Smėlyje drėgmė nesilaiko, o priemolio dirvožemiuose, išpylus tą patį vandens kiekį drėgmė didėjo. Dėl to esant didesnei dirvožemio drėgmei tarša smėlyje turėtų būti didesnė.

3.3 Žaliavinės naftos koncentracijos kitimas dirvožemiuose

3.3.1 Žaliavinės naftos koncentracijos kitimas vertikaliuose stenduose

Norint įvertinti žaliavinės naftos sklaidą skirtinguose dirvožemiuose ir nustatyti kaip kinta sklaida laike pateikti 12 ir 13 paveiksai, kuriuose nurodomi žaliavinės naftos koncentracijos kitimai tyrimo atlikimo metu nuo 1-os dienos iki 3-ų mėnesių. Eksperimento pradžioje tyrimai atliekami dažniau.



12 pav. Vertikaliuose dirvožemiuose skirtingų gylių naftos koncentracijos laike, g/kg (SN- smėlis nelaistomas; SL-smėlis laistomas; PN-priemolis nelaistomas; PL-priemolis laistomas)

Vertikaliuose stenduose buvo padarytos skylės nuo viršaus ties 10, 30, 60 ir 90 cm, kuriuose kaip jau buvo minėta mėginiai imami iš 4 taškų, juos sumaišius ir naudojant mėginį paimtą „voko“ principu. Po pirmos dienos (12 pav.) žaliavinė nafta jau buvo pasiekusi žemiausią stende mėginio ėmimo vietą stende (90 cm), nelaistomame koncentracija 0,46 g/kg, laistomame – 8,22 g/kg. Nelaistomuose priemolio stenduose žaliavinė nafta pasiliko ant viršutinio sluoksnio ir daugiausia pasklido iki 10 cm gylio (20,83 g/kg), laistomame: 10 cm - 19,13 g/kg; 30 cm – 4,22g/kg; 60 cm – 2,75 g/kg; 90 cm – 0,16 g/kg. Filtratas nepasirodė nei iš vieno stendo.

Nelaistomame smėlio stende žaliavinės naftos koncentracija 90 cm gylyje buvo pastebėta po 3-ų dienų – 2,18 g/kg, tačiau po savaitės ji vėl pradėjo mažėti (iki 1,02 g/kg), o po 3 mėn., lyginant su didžiausia reikšme, sumažėjo 1,6 g/kg. Nors apatiniuose sluoksniuose žaliavinės naftos koncentracijų reikšmės mažėjo, tačiau filtrato tyrimo metu neatsirado. Reikšmės mažėjo dėl naftos didesnio pasklidimo ir galimos biodegradacijos.

Vertikaliame laistomame smėlio dirvožemyje 2-ą tyrimo dieną didžiausia koncentracija 10 cm gylyje buvo 18,36 g/kg, taip pat pastebėta, kad stipriai sumažėjo 90 cm gylyje - iki 0,60 g/kg, net 13,7 karto. Tai rodo, kad didžioji dalis naftos intensyviai skverbiasi prie stendo apačios, tačiau filtrato nėra. Po savaitės staigus šuolis 90 cm gylyje (iki 5,10 g/kg), patvirtina savybę, kad smėlis neturi stiprių sorbcinių savybių ir vanduo prikibusią naftą gali nuplauti nuo smėlio dalelių. Tuo tarpu nelaistomame smėlio stende žaliavinės naftos sklaida vyko dėl naftos gravitacinių savybių iki kol smėlio dalelės sulaiko, nes nafta prikimba.

Po 1 savaitės laistomame smėlyje 10 cm gylyje koncentracija mažėja, 3 mėn. – 2,45 g/kg Tam įtakos turėjo ne vien naftos patekimas į žemesnius dirvožemio sluoksnius, tačiau ir garavimas. Didžioji dalis naftos kaupiasi 60 ir 90 cm gyliuose, 3 sav. – koncentracija juose 7,01 g/kg, 5 sav. – 9,46 g/kg. Kiekvieną savaitę kelių valandų laikotarpyje buvo išlaistoma 0,81 l vandens, kuris kartu su naftos pėdsakais patekdavo į filtratą. Pirmą kartą fluidas (4 lentelė) pastebėtas 2 tyrimo savaitę buvo 365 ml, kuriame naftos koncentracija 0,59 g/l. Didžiausios žaliavinės naftos koncentracijos filtrate pastebėtos 3 savaitę - nustatyta 0,79 g/l (620 ml), 11 savaitę – 0,84 g/l (745 ml), 13 ir 14 savaites 0,98 g/l.

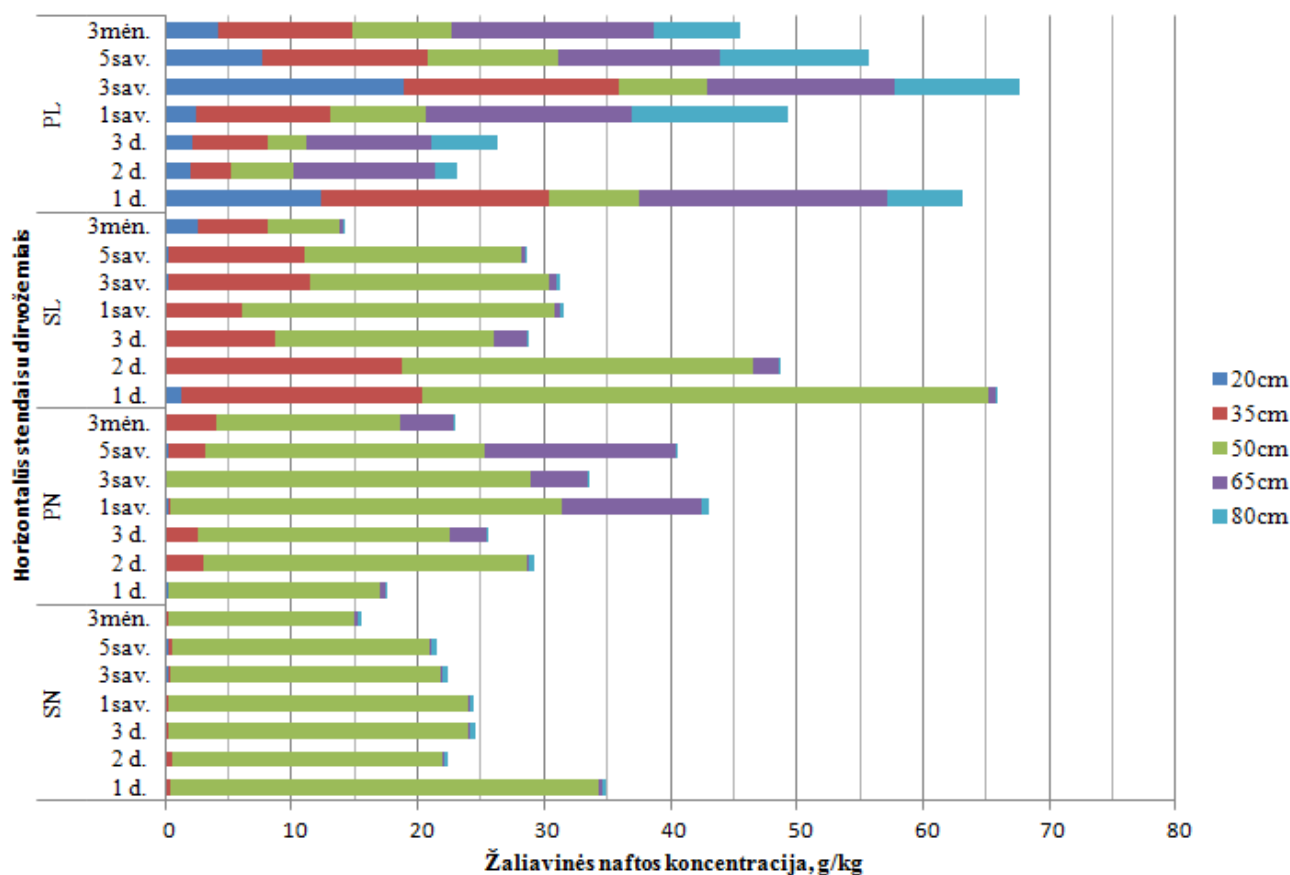
4lentelė. Filtrato kiekis (ml) ir naftos koncentracija (g/l) vertikaliame laistomame smėlio stende

Data	Savaitė	Mėginys	Kiekis, ml	Naftos koncentracija, g/l
07 22-07 30	1	Laistomas smėlio vertikalus stendas	-	-
07 30-08 06	2		365	0,586
08 06-08 13	3		620	0,791
08 13-08 20	4		657	0,262
08 20-08 27	5		710	0,475
08 27-09 03	6		660	0,492
09 03-09 10	7		635	0,472
09 10-09 17	8		690	0,619
09 17-09 24	9		720	0,428
09 24-10 01	10		620	0,571
10 01-10 08	11		745	0,864
10 08-10 15	12		700	0,838
10 15- 10 22	13		630	0,983
10 22- 10 29	14		660	0,975

Pagal 12 paveikslą galime matyti, kad nelaistomame priemolio dirvožemyje žaliavinė nafta laikosi paviršiuje (pirmas tris dienas 10 cm yra 20 g/kg). Ryškiau koncentracija sumažėjo tik po 5 savaitių (13,76 g/kg), tačiau žemesniuose sluoksniuose koncentracijos minimalios, tai rodo, kad priemolis turi didelę sorbcinę talpą, kurioje nafta laikosi, o reikšmės mažėja dėl biodegradacijos ir garavimo. Tuo tarpu laistomame priemolio dirvožemyje didžiausia naftos koncentracija 30 cm gylyje aptikata po 3 mėnesių (18,90 g/kg). Lyginant laistomą stendą su nelaistomu 60 cm gylyje koncentracijos nežymios ir skiriasi vos 1-2 g/kg.

3.5.2 Žaliavinės naftos koncentracijos kitimas horizontaliuose stenduose

Horizontaliuose dirvožemiuose skirtingų ilgių (centras 50 cm, iš abiejų šonų nuo centro po 15 cm ir 30 cm) nuo taršos židinio naftos koncentracijos laike pateiktos 13 paveiksle. Žalia spalva paveiksle (13 pav.) pažymėta naftos koncentracija 50 cm plotyje, kuri tirtuose smėlio dirvožemiuose (laistomame konc. 44,91 g/kg, nelaistomame - 33,89 g/kg) ir laistomame priemolyje (16,72 g/kg) buvo didžiausia viso tyrimo metu.



13 pav. Horizontaliuose dirvožemiuose skirtingų ilgių nuo taršos židinio naftos koncentracijos laike, g/kg (SN-smėlis nelaistomas; PN-priemolis nelaistomas; SL-smėlis laistomas; PL-priemolis laistomas)

Nedrėkinamame smėlio dirvožemyje 35 ir 65 cm naftos koncentracijos pirmą tyrimo dieną skyrėsi tik 0,03 g/kg (35 cm - 0,31 g/kg; 65 cm – 0,28g/kg), antrą – 0,35 g/kg buvo daugiau 35 cm nuo stendo šono. Po 3-jų mėnesių naftos koncentracijų reikšmės nedidėjo. Galime daryti išvadą, kad nelaistomame smėlyje įvykus avarijai tarša sklinda vertikalčiai, horizontali sklaida nevyksta.

Tuo tarpu, jei dirvožemis yra laistomas, atsiranda vienas iš teršalų pernašos veiksnių, t.y. vanduo (Monte 2010). Pirmą tyrimo dieną 35 cm naftos koncentracija pasiekė 19,04 g/kg, o kitoje pusėje nuo taršos židinio (65 cm nuo stendo šono) buvo tik 0,46 g/kg. Tam galėjo turėti įtakos netolygiai imituojami krituliai. Naftos likutinė koncentracija 50 cm 2 tyrimo dieną – 27,72 g/kg, o tai 1,6 karto mažiau nei pirmą dieną. Po 5 sav. sumažėjo lyginant su pirmą dieną 2,6 karto, po 3 mėn. – 7,9 karto. Tolimiausiuose mėginių ėmimo vietose (20 ir 80 cm) koncentracijos nežymios: 1 dieną 20 cm – 1,27 g/kg, 80 cm - 0,02g/kg; 3 dieną atitinkamai 0,20 g/kg ir 0,02 g/kg; po 3 mėn. atitinkamai 2,67g/kg ir 0,02 g/kg. Šios koncentracijos galėjo atsirasti dėl pernašos veiksnių (daiktų paviršiai, skersvėjis) ir horizontalių stendų žemiausiame sluoksnyje (32 cm) susikupusios naftos sklidimo dugnu.

Palyginimui naudojamas priemolio dirvožemis (13 pav.). Nelaistomame priemolio dirvožemyje antrą dieną galime matyti padidėjusią naftos koncentraciją 35 cm (2,84 g/kg), trečią dieną – 65 cm (2,90 g/kg). Priemolis pasižymi sorbcinėmis savybėmis, dėl to jei yra laisva jonų talpa, tai nafta nesklinda į plotį, o yra sugerama. Sorbcijos metu tarp dirvožemio ir likutinės naftos ant paviršiaus susidarė plėvelė, kuri nebeleidžia sklisti į gilesnius sluoksnius, tačiau sklaida vyko paviršiumi ne daugiau kaip 15 cm nuo taršos centro. Pažeidus plėvelę nafta sklisdavo oro tarpais. Po savaitės 65 cm naftos koncentracija žymiai išauga ir tirtose vietose pasiekia beveik imituojamą (15 g/kg) naftos koncentracijos taršą sausam dirvožemiui (11,06 g/kg), o po 5 sav. tampa net didesnė – 15,09 g/kg.

Laistomame priemolyje vanduo paskirsto naftą po visą stendą. Taršos židinyje (50 cm) konc. 7,08 g/kg naftos, 35 cm – 18,00 g/kg; 65 cm – 19,75 g/kg; 20 cm – 12,38 g/kg; 80 cm – 5,89 g/kg. Antrą tyrimo dieną nafta neturėdama vietos migruoti į plotį pradeda hidrodinamine jėga spaustis į gylį. Ypač tai galime matyti, kai dirvožemis buvo palaistomas. Po savaitės naftos koncentracija pasiskirsto tolygiau po visą dirvožemį ir pasiekia žemesnesnius sluoksnius (50 cm nuo stendo šono- 7,53 g/kg, 35 cm – 10,61 g/kg; 65 cm – 16,35/kg; 20 cm – 2,49 g/kg; 80 cm – 12,32 g/kg). Po 3 mėn. židinio centre naftos koncentracija panaši kaip viso tyrimo metu (7,91 g/kg).

3.4 Individualių naftos angliavandenilių koncentracijos nustatymo rezultatai

Išsiliejimo metu esant natūralioms sąlygoms lengvos molekulinės masės junginiai išgaruoja, vidutinės molekulinės masės junginiai lieka ant paviršiaus, o jei yra stabilus pagrindas (nėra plyšių), per tam tikrą laiką gali išgaruoti ar biodegraduoti. Sunkesnės masės junginiai yra deponuojami į

nuosėdas, kurie gali virsti į toksinius junginius. Žaliavinę naftą sudaro iki 17 000 organinių junginių, kiekvienas jų turi skirtingas savybes (tankis, tirpumas, toksiškumas ir pan.). Heksanas, heptanas, oktanas, nonanas, benzenas, toluenas, etilbenzenas ir ksilenas sudaro apie 15 % žaliavinės naftos. Tai junginiai, kurių palyginti didelis tirpumas vandenyje (Sammarco *et al.* 2013).

Individualių naftos angliavandenilių koncentracijos drėkintame vertikaliame smėlyje 90 cm gylyje pateikiamos 5 lentelėje. Akivaizdžiai galime pastebėti, kad eksperimento eigoje beveik visų angliavandenilių koncentracijos sumažėjo. Didžiausias pokytis buvo C15, C17, C18, C19, C20 angliavandenilų, atitinkamai 28,82; 16,42; 13,13; 13,35 ir 12,80 karto. Tai reiškia, kad šios molekulinės masės junginiai pateko į gruntinius vandenį (filtratą).

5 lentelė. Individualių naftos angliavandenilių koncentracijos drėkintame vertikaliame smėlyje 90 cm gylyje pirmą tyrimo dieną ir po 3 mėn., g/kg

Angliavandenilis	1 diena, g/kg	Po 3 mėn., g/kg	Angliavandenilis	1 diena, g/kg	Po 3 mėn., g/kg
C10	0.516	0.173	C23	0.037	0.026
C11	1.341	0.929	C24	0.033	0.017
C12	1.379	0.972	C25	0.026	0.014
C13	1.302	1.051	C26	0.022	0.013
C14	1.014	1.039	C27	0.018	0.029
C15	0.919	0.032	C28	0.014	0.004
C16	0.546	0.724	C29	0.013	0.002
C17	0.430	0.026	C30	0.010	0.172
C18	0.247	0.019	C31	0.008	0.103
C19	0.175	0.013	C32	0.005	0.072
C20	0.103	0.008	C33	0.004	0.004
C21	0.068	0.005	C34	0.002	0.005
C22	0.055	0.004	C35	0.005	0.003

Lyginant laistomame smėlio stende angliavandenilių koncentracijas kituose gyliuose (3priedas), tai 10 cm gylyje reikšmės buvo didžiausios viso tyrimo metu, C15 pirmą tyrimo dieną buvo 3,52 g/kg, o po 3 mėn. – 1,54 g/kg. Vertikalaus stendo 30 cm gylyje didžiausias angliavandenilių kiekis atsirado po pirmos dienos, nuo antros dienos individualių angliavandenilių koncentracijos mažėjo nuo minimalių iki 0,79 g/kg. Laistomo smėlio 60 cm gylyje organiniai anglies junginiai taip pat kaip ir mažesniuose gyliuose, pasirodė pirmą tyrimo dieną, o vėliau mažėjo. Po 3 mėn. sumažėjo nuo minimalių iki 0,46 g/kg (C10), išskyrus nuo C33, kuriose koncentracijos padidėjo, o tai reiškia, kad angliavandeniliai sklinda iš viršutinių sluoksnių į žemutinius.

Individualių naftos angliavandenilių koncentracija drėkintame vertikaliame priemolyje 90 cm gylyje pateikiama 6 lentelėje. Iš 6 lentelės matyti, kad C10 koncentracijos pirmą tyrimo dieną buvo

tik 0,01g/kg, o po 3 mėn. jau neaptikta. Tas pats C11, C29, C30, C31, C32, visų išvardintų angliavandenilių pradinės reikšmės buvo 0,01 g/kg, o tyrimo pabaigoje - nerasta. Kitų angliavandenilių reikšmės siekia maksimaliai 0,02 g/kg (C21-C26).

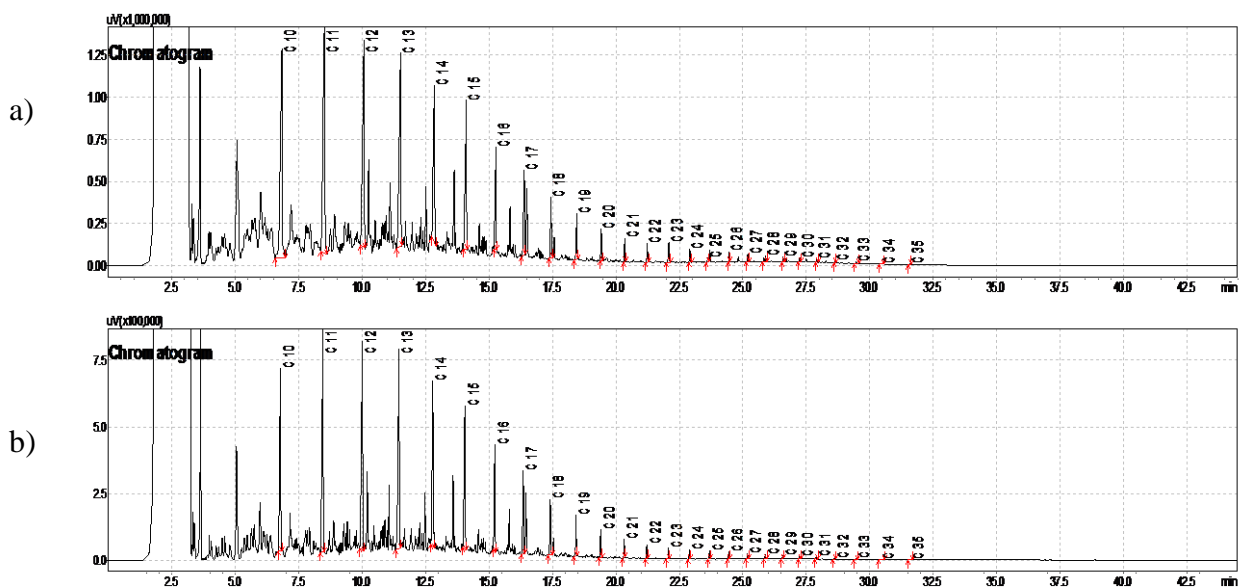
6 lentelė. Individualių naftos angliavandenilių koncentracija vertikaliame priemolio stende, kuris drėkinamas 90 cm gylyje pirmą tyrimo dieną ir po 3 mėn., g/kg

Angliavandenilis	1 diena, g/kg	Po 3 mėn., g/kg	Angliavandenilis	1 diena, g/kg	Po 3 mėn., g/kg
C10	0.011	-	C23	0.002	0.022
C11	0.032	-	C24	0.002	0.023
C12	0.045	0.010	C25	0.003	0.024
C13	0.047	0.011	C26	0.002	0.024
C14	0.048	0.013	C27	0.002	0.005
C15	0.047	0.014	C28	0.001	0.003
C16	0.030	0.015	C29	0.001	-
C17	0.039	0.016	C30	0.001	-
C18	0.013	0.007	C31	0.001	-
C19	0.010	0.001	C32	0.001	-
C20	0.006	0.002	C33	0.002	0.002
C21	0.004	0.020	C34	0.001	0.010
C22	0.003	0.021	C35	0.003	0.015

Laistomame priemolio stende (4 priedas) 10 cm gylyje individualių angliavandenilių koncentracijos pirmą dieną buvo didžiausios, o nuo 2 dienos iki 5 savaičių laikotarpio buvo panačios. Tačiau nagrinėjant koncentracijas po 3 mėn. koncentracijos akivaizdžiai sumažėjusios. C10 konc. pirmą dieną 0,41 g/kg, po 3 mėn. – nerasta; C11 atitinkamai 1,56 g/kg ir nerasta; C18 atitinkamai 0,43 ir 0,15 g/kg. Galime daryti išvadą, kad angliavandeniliai migruoja į gilesnius sluoksnius. 30 cm gylyje didžiausios koncentracijos individualių angliavandenilių buvo 3 mėn (didžiausia 3,71 g/kg (C11)). Pirmą tyrimo dieną organiniai anglies junginiai buvo pastebėti tik minimalūs (30 cm gylyje), daugiausia rasta C17 (0,02 g/kg). Angliavandeniliai galėjo patekti per plyšius, kai vanduo dalyvavo kaip nešėjas. Antrą tyrimo dieną angliavandenilių sklaida yra didesnė, siekia iki 0,34 g/kg (C19). Stendo 60 cm gylyje viso tyrimo metu individualių angliavandenilių koncentracijos buvo nežymios. Didžiausia koncentracija viso eksperimento metu buvo pirmą tyrimo dieną ir siekė tik 0,31 g/kg (C19). Galime daryti išvadą, kad individualūs angliavandeniliai iki 60cm nenumigravo. Tai patvirtina 90 cm gylyje nustatytos koncentracijos, kurios tyrimo pabaigoje maksimaliai siekė 0,02 g/kg. Tai galėjo atsirasti dėl nutekėjimų per šonus, o ne sklindant priemolio dirvožemiui.

Laistomuose horizontaliuose dirvožemiuose individualių angliavandenilių koncentracijų kiekiai pirmą tyrimo dieną pateikti 14 paveiksle. Eksperimento pradžioje smėlio dirvožemyje, kuris

buvo laistomas, nustatytos didesnės koncentracijos nuo C10 iki C17 (C10 konc. priemolyje didesnė 4,37 g/kg; C11 – 5,56 g/kg; C12 – 3,84 g/kg; C13 – 3,93 g/kg; C14 – 2,26 g/kg; C17 – 1,19 g/kg). Kitų angliavandenilių (C18-C35) laistomame priemolyje yra daugiau, nei smėlyje. Galime daryti išvadą, kad smėlio dirvožemyje naftoje esantys mažesnės molekulinės masės angliavandeniliai pasilieka ant paviršiaus, o sunkesnė frakcija pasklinda po didesnę plotą arba nusėda į žemesnius sluoksnius, su tikimybe pasiekti filtratą. Priemolio dirvožemyje didesnės koncentracijos yra didelės molekulinės masės junginių, nes angliavandeniliai neturi galimybės intensyviai migruoti nei į gylį, nei į plotį.



14pav. Individualių naftos angliavandenilių kiekiai horizontaliuose stenduose, kurie drėkinami 50 cm atstumu pirmą tyrimo dieną: a) smėlis b) priemolis

Individualių naftos angliavandenilių kiekiai drėkinamuose horizontaliuose stenduose 50 cm atstumu nuo šono po 3 mėn. pateikti 7 lentelėje. Pastebima, kad priemolio dirvožemiuose eksperimento pabaigoje koncentracijos didesnės nei smėlyje. C11 koncentracija priemolyje yra 1,82g/kg didesnė nei smėlyje; C12 – 0,99 g/kg; C13 - 0,73 g/kg <...> C28 – 0,01 g/kg. Didesnės molinės masės nei C28 angliavandenilių koncentracijos yra smėlio dirvožemiuose, tačiau skirtumai minimalūs (didžiausias skirtumas C35 - 0,02 g/kg). Galime daryti išvadą, kad priemolio stenduose naftoje esantys angliavandeniliai išsilaiko geriau, nei smėlio stenduose. Smėlyje nafta sklinda didesniame diapazone.

Nagrinęjant individulius angliavandenilius horizontaliuose stenduose (5 ir 6 priedai) akivaizdžiai matyti, kad taršos židinyje yra 50 cm atstumu nuo šono, nes visuose stenduose yra didžiausios reikšmės. Smėlio laistomame stende 35 cm atstumu angliavandeniliai aptikti pirmą tyrimo dieną, tačiau nuo centro į kitą pusę (65 cm) didžiausi angliavandenilių kiekiai rasti 3 tyrimo dieną (didžiausia konc. C13 - 0,44 g/kg). 20 ir 80 cm atstumu angliavandenilių sklaidos nebuvo, nes koncentracijų reikšmės nežymios. Nelaistomame smėlio horizontaliame stende

didžiausia horizontali sklaida vyko užteršimo vietoje, nuo centro 15 cm iš abiejų šonų angliavandenilių koncentracijos aptiktos nežymios.

7 lentelė. Individualių naftos angliavandenilių kiekiai horizontaliuose drėkinamuose smėlio ir priemolio stenduose po 3 mėn. (mėginiai imti 50 cm atstumu nuo šono)

Angliavandeniliai	Smėlyje, g/kg	Priemolyje, g/kg	Angliavandeniliai	Smėlyje, g/kg	Priemolyje, g/kg
C10	-	1.824	C23	0.047	0.457
C11	0.823	1.816	C24	0.042	0.433
C12	0.948	1.682	C25	0.036	0.253
C13	0.959	1.387	C26	0.026	0.083
C14	0.807	1.335	C27	0.024	0.025
C15	0.637	0.806	C28	0.021	0.027
C16	0.360	0.363	C29	0.028	0.028
C17	0.279	1.152	C30	0.026	0.022
C18	0.172	1.824	C31	0.028	0.015
C19	0.135	0.978	C32	0.023	0.009
C20	0.090	0.227	C33	0.016	0.004
C21	0.070	0.699	C34	0.007	0.004
C22	0.066	0.542	C35	0.020	0.002

Laistomame priemolio stende 35 cm angliavandeniliai aptikti jau pirmą dieną (C10 konc. 0,65g/kg), panaši situacija ir kitoje pusėje nuo centro (65 cm nuo šono) C10 - 0,56 g/kg. 20 cm atstumu didžiausios koncentracijos aptiktos pirmą dieną, tai rodo, kad sklaida vyksta per visą eksperimentui naudojamą plotą (C11 3,99 g/kg). Tačiau 2-ą dieną angliavandenilių koncentracijos mažėja (C11 sumažėjo 9,33 karto), nes pasiekė dugną. Po 3-ios dienos vėl reikšmės didėja, dėl to galime daryti išvadą, kad priemolio dirvožemyje, angliavandeniliai sklinda viso tyrimo metu. Nelaistomame priemolio stende didžiausia angliavandenilių sklaida 50 cm atstumu buvo C12 angliavandenilio (2,80 g/kg). 35 cm organiniai anglies junginiai aptikti tik po 5 savaitių, 65 ir 80 cm – po savaitės, tai rodo, kad nesant papildomam drėgmės kiekiui angliavandeniliai sklinda lėčiau.

3.5 Angliavandenilio C20 koncentracijos kitimas dirvožemiuose

Nafta susideda iš daugelio tūkstančių skirtingų junginių ir jos sudėtis priklauso nuo šaltinio/teritorijos, iš kur ji gauta. Naftos žaliavoje galima išskirti 3 pagrindines frakcijas: alkanai, cikloalkanai ir aromatiniai junginiai. Alkanai naftoje yra ne tik linijiniai, bet ir šakoti, pastarieji yra praktiškai neatskiriami dėl milžiniško kiekio jų formų. Kai kurie šakoti alkanai yra ypatingai charakteringi komponentai, tokie kaip pristanas (PRIS) ir fitanas (PHY) (15 pav.).

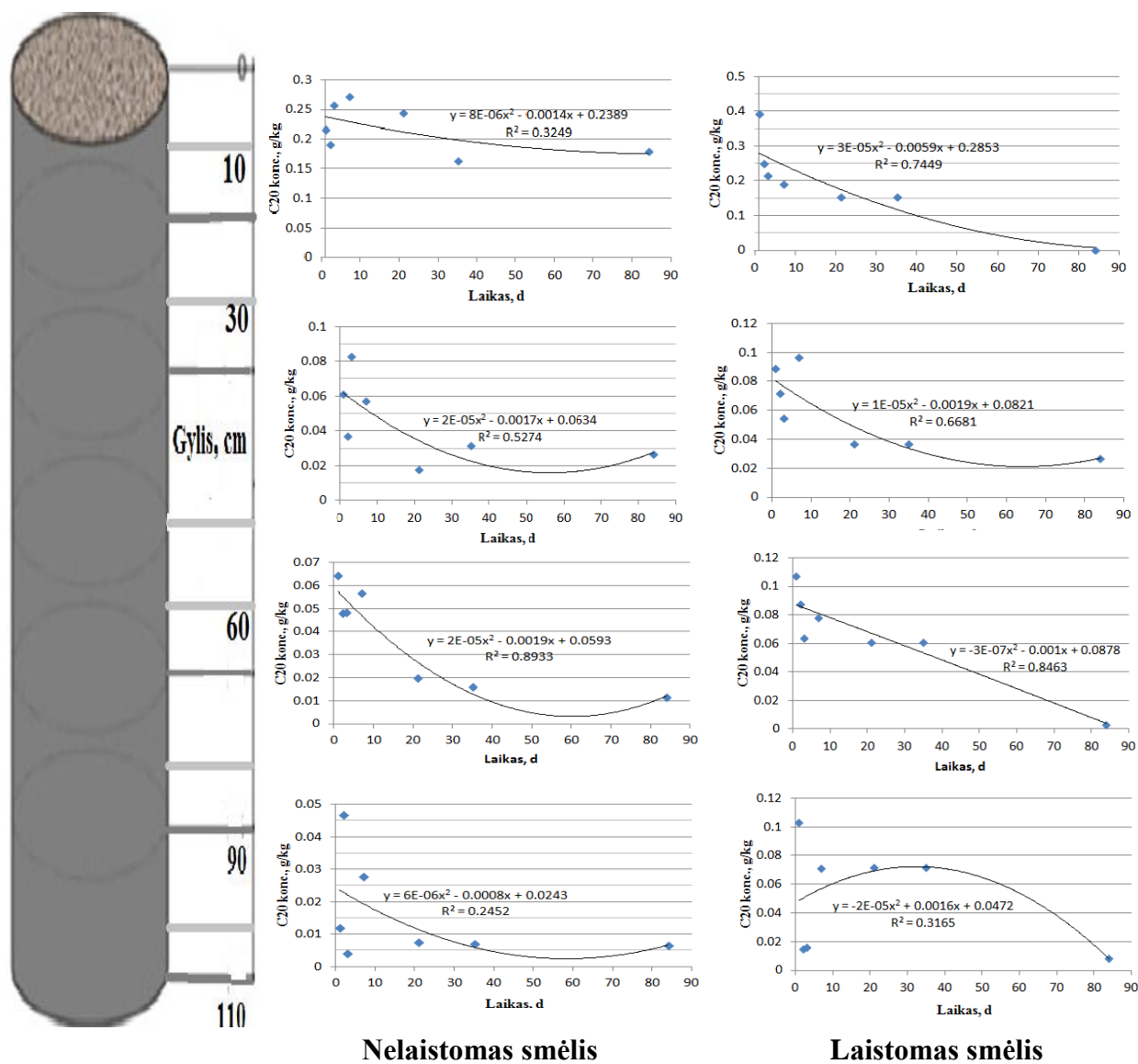


15 pav. Šakotų naftos angliavandenilių struktūra

Abu šie junginiai yra atsparūs biodegradacijai labiau nei n-alkanai. PHY yra labiau atsparus, negu PRIS. Šių medžiagų santykis, PRIS/PHY, yra naudojamas įvertinti naftos teršalų amžių ir kilmę aplinkoje (šalia dujinės chromatografinės analizės) (McCayD *et.al.* 2003; McGenity, 2014). Eksperimento metu tirti angliavandeniliai nuo C10 iki C35, tačiau detalesnei analizei iš visų angliavandenilių pasirinkta C20, dėl tokių savybių, kaip biodegradacijos atsparumas.

3.3.1 Angliavandenilio C20 koncentracijos kitimas vertikaliuose dirvožemiuose

Naftoje C20 koncentracijos kitimas įvairiuose gyliuose pateiktas 16 ir 19 paveiksluose, kuriuose matome laistomų ir nelaistomų smėlio ir priemolio dirvožemiuose C20 koncentracijas 10, 30, 60 ir 90 cm gyliuose, t. p. polinomines diagramos lygtis (pasirinkta dėl svyruojančių duomenų) ir determinacijos koeficientus tyrimo laike.



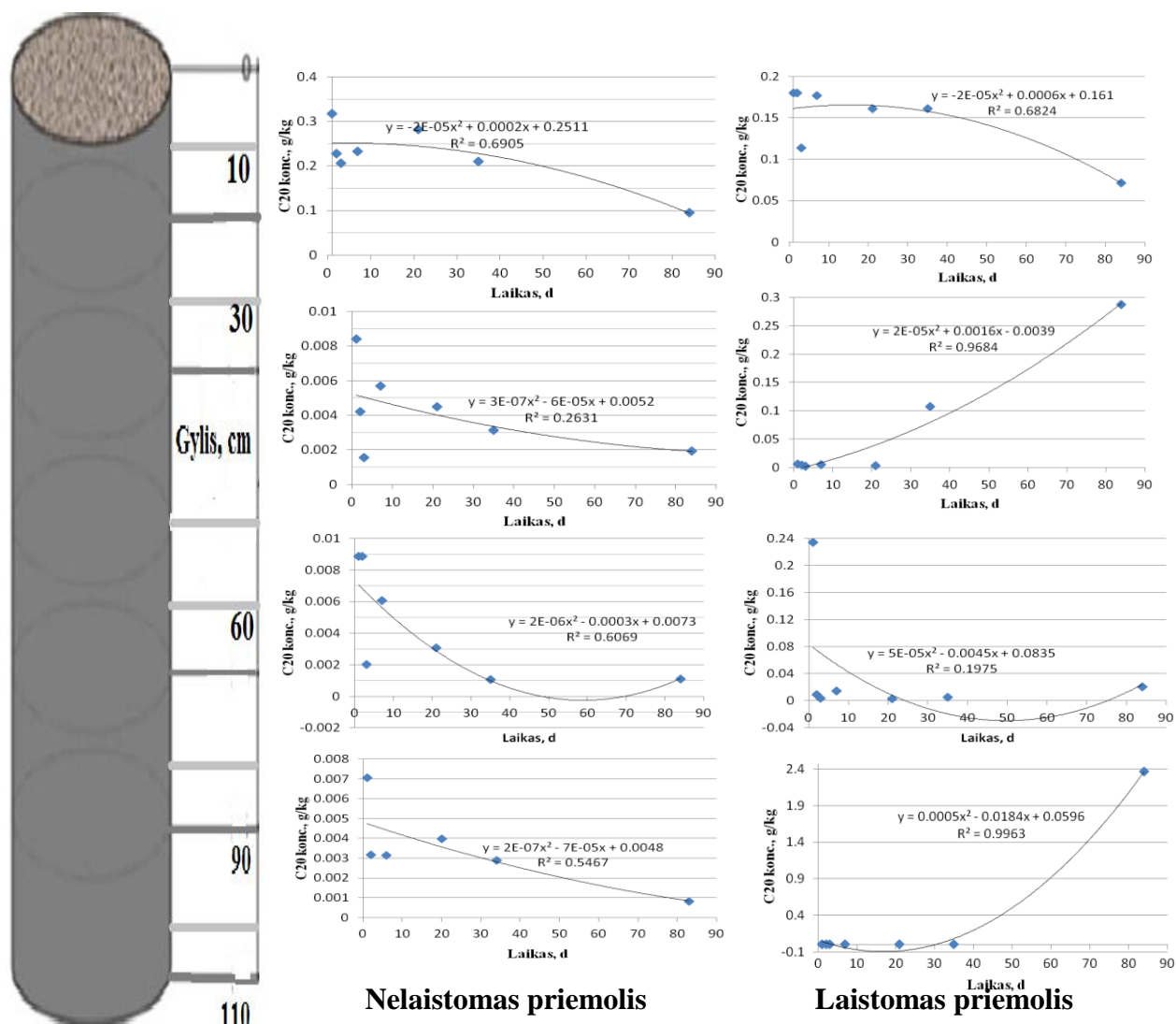
16 pav. Angliavandenilio C20 koncentracija vertikaliuose smėlio nelaistomame ir laistomame stenduose, g/kg

Paveiksle (16 pav.) matyti didžiausios C20 koncentracijos 1 tyrimo dieną yra laistomame smėlyje 0,40 g/kg 10 cm gylyje, lyginant su nelaistomu stendu t. y. 1,8 karto daugiau. Mažiausios reikšmės eksperimento pradžioje 90 cm gylyje nedrėkintame smėlyje (0,01 g/kg). Tai koncentracija, kuri galėjo atsirasti dėl ankstesnių įvykių atsitikusių smėlyje, nes C20 šakota struktūra atspari biodegradacijai (McCayD *et al.* 2003). Viduriniuose sluoksniuose didžiausios reikšmės laistomame stende 30 cm - 0,09 g/kg, 60 cm - 0,11 g/kg. Galime daryti išvadą, kad drėgmė turi įtakos C20 sklaidai į gilesnius sluoksnius galimo įvykio metu.

Po 3 mėnesių situacija pasikeičia, didžiausia C20 koncentracija lieka 10 cm gylyje, tačiau nelaistomame stende yra 0,18 g/kg, o tai yra daugiau nei 66 kartus mažiau nei laistomame smėlio stende. Smėlyje nafta turi savybę absorbuotis aplink dalelę teršdama dirvožemį, nebent teršalai yra nuplaunami. Kadangi C20 neturi biodegraduojančių savybių, tai jos suma per visą stendo gylį turi išlikti nepakitusi (McGenity 2014). Nelaistomame stende iki 90 cm gylio nagrinėjamos naftos koncentracijos suma pirmą dieną 0,35 g/kg, antrą dieną – 0,33 g/kg, po savaitės 0,39 g/kg, po 3 mėn. – 0,28 g/kg. Reikšmių paklaida 0,11 g/kg, kuri galėjo atsirasti dėl mėginių ėmimo klaidų paskirstant dirvožemį „voko“ principu. Laistomame stende naftos koncentracijos suma pirmą dieną 0,70 g/kg, antrą dieną – 0,44 g/kg, po savaitės - 0,45 g/kg, po 3 mėn. – 0,04 g/kg. C20 koncentracijų reikšmės akivaizdžiai mažėja, tai reiškia, kad nafta yra nuplaunama ir patenka į dar žemesnius sluoksnius. Pagal Charles *et al.* (1999) nafta dirvožemio porose kaupiasi kartu su vandeniu ir migraciniu požiūriu sudaro dvifazę fluido sistemą. Kai viršijama norma, nafta paprastai yra pašalinama ir kaupiasi gruntinio vandens lygio bei aeracijos zonos kontaktinėje srityje. Tyrimo metu smėlio dirvožemiuose tirtai naftos koncentracijai dominavo mažėjimo tendencija.

Nagrinėjant determinacijos koeficientus (tai patikimiausi duomenys, suteikiantys stiprumą tarp dviejų kintamųjų, kurie yra laikas ir C20 koncentracija) laistomame smėlyje 10 cm gylyje $R^2=0,75$, 60 cm - $R^2=0,85$. Nelaistomame 60 cm determinacijos koeficientas pats stipriausias ($R^2=0,89$). Silpniausi determinacijos koeficientai 90 cm gylyje: nedrėkintame 0,25 (reikšmė per mažą, tai rodo, kad regresijos modelis netinkamas), drėkintame 0,31.

Nelaistomame priemolio stende 30 ir 60 cm gyliuose C20 koncentracija svyruoja nuo 0,001g/kg iki 0,009g/kg, o 90 cm – 0,001-0,007g/kg. Duomenys gilesniuose sluoksniuose minimalūs, kurie rodo, kad nafta į šiuos sluoksnius nepateko. Priemolyje yra molio mineralai, kurie kartu su organinėmis medžiagomis, skatina sorbciją iš hidrofobinių angliavandenilių ir naftos sulaikymą priemolio dirvožemyje, kuriame yra laisvas kapiliarų tūris (McGenity 2014). Nelaidžiose, drėgme neprisotintuose dirvožemiuose, neturinčiuose plyšių ir porų teršalų migracija maža (Dror *et.al.* 2002). Nafta užpildo laisvą porų tūrį iki 30 cm gylio sulaikydama ir neleisdama skliti į gilesnius sluoksnius. Laistomame priemolio stende po 3-ų mėn. 10 cm C20 koncentracija sumažėjo, o kituose sluoksniuose padidėjo: 30 cm iki 0,29 g/kg; 60 cm iki 0,02 g/kg; 90 cm iki 1,94 g/kg.



17 pav. Angliavandenilio C20 koncentracija vertikaliuose priemolio nelaistomame ir laistomame stenduose, g/kg

Nagrinėjama naftos frakcija buvo nuplauta į gilesnius sluoksnius. Patikimiausi duomenys pagal determinacijos koeficientus yra laistomame stende, išskyrus 60 cm (polinomis duomenų ryšys tik $R^2=0,20$).

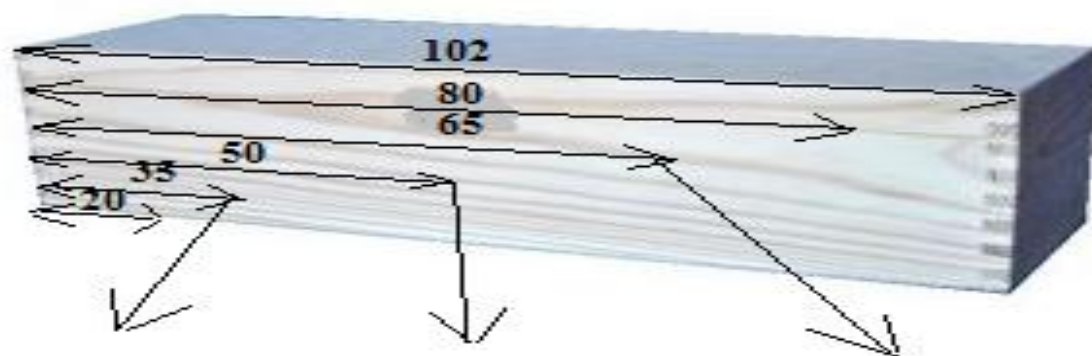
3.3.2 Angliavandenilio C20 koncentracijos kitimas horizontaliuose dirvožemiuose

Eksperimento metu naudoti horizontalūs stendai, kuriuose mėginiai buvo imami 20, 35, 50, 65, 80 cm ilgiuose nuo šono. Paveiksle (18 pav.) pateiktas stendo vaizdas ir C20 koncentracijos kitimai 35, 50 ir 65 cm smėlio stendo ilgiuose.

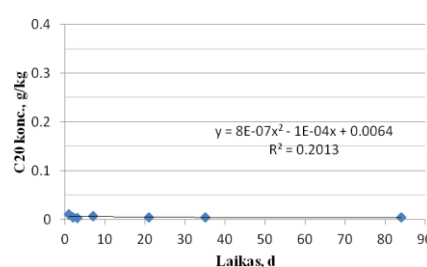
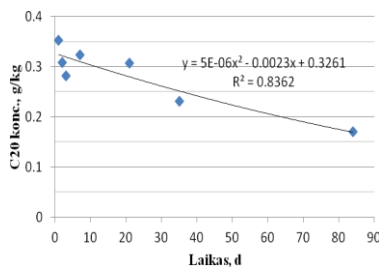
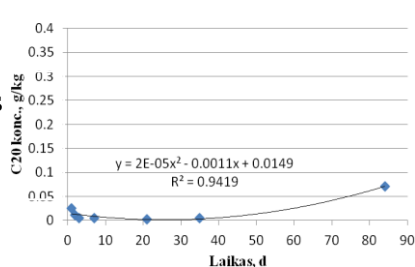
Paveiksle (18 pav.) matyti, kad didžiausios C20 koncentracijos vyrauja 50 cm, taršos židinyje. Maksimali konc. pirmą tyrimo dieną laistomame smėlyje – 0,47 g/kg, nelaistomame – 0,35 g/kg. Nedrėkinamoje talpoje pirmas tris dienas C20 koncentracija sumažėjo 0,07 g/kg, po savaitės reikšmė padidėjo 0,04 g/kg ir po to iki eksperimento pabaigos mažėjo iki 0,17 g/kg. Ties 35 cm (nuo šono) didžiausia C20 koncentracijos reikšmė buvo po 3 mėn. (0,07 g/kg), mažiausia - 3-čią

savaite, net 27,85 karto. Nagrinėjamos koncentracijos 65 cm viso tyrimo metu reikšmės nesiekė 0,01 g/kg, išskyrus pirmą dieną. Nelaistomo smėlio polinominių kreivių determinacijos koeficientai 35 cm $R^2=0,94$ ir 50 cm $R^2=0,84$. Eksperimento metu mėginiai buvo imti iš 20 ir 80 cm, tačiau C20 koncentracijos jose nežymios.

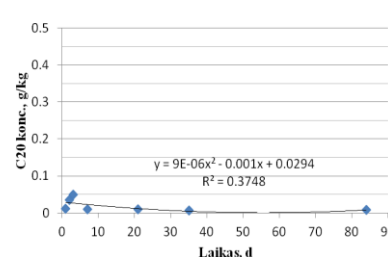
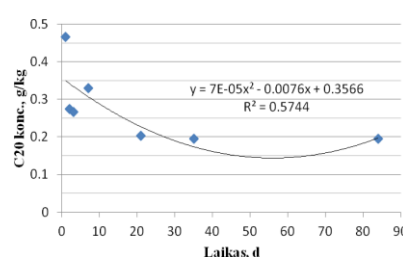
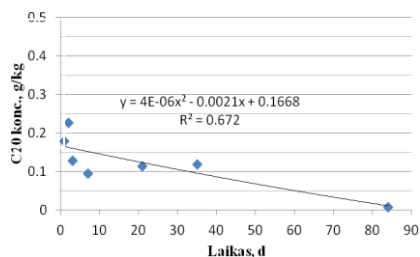
Laistomo smėlio pirmos dienos C20 koncentracija maksimaliausia (0,47 g/kg), nuo antros dienos skiriasi 0,19 g/kg. 50 cm atstumu eksperimento metu koncentracija mažėja. O 2 dieną 65 ir 35 cm konc. didėja, atitinkamai nuo 0,01 iki 0,03 g/kg ir nuo 0,18 iki 0,23 g/kg. Po savaitės pradeda mažėti ir po 3 mėn. lieka 0,20 g/kg C20 koncentracijos reikšmė. Polinominių kreivių determinacijos koeficientai lyginant su nelaistomais smėlio stendais yra mažesni (35 cm $R^2=0,67$; 50 cm $R^2=0,57$), tačiau reikšmingi, išskyrus, nežymus 65 cm ($R^2=0,38$), kaip ir nedrėkinamame stende.



Nelaistomas smėlis



Laistomas smėlis

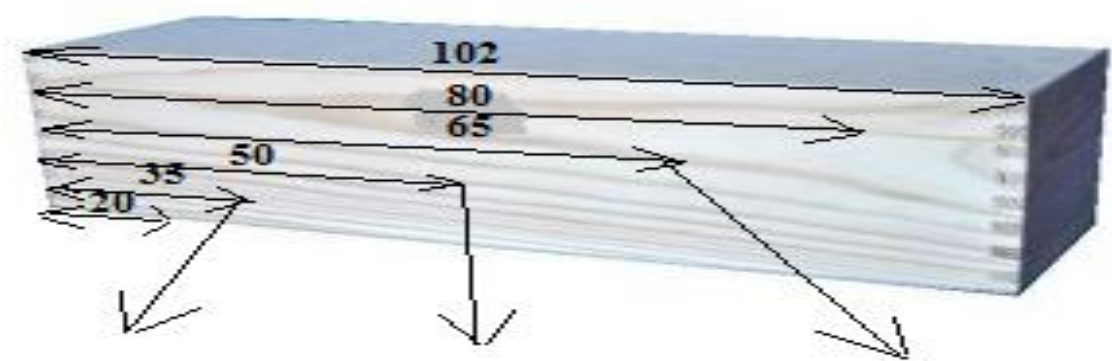


18 pav. Horizontalus laistomas ir nelaistomas smėlio stendų C20 koncentracijos kitimai, g/kg

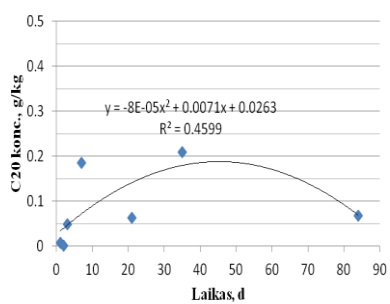
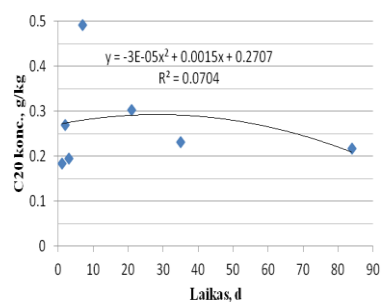
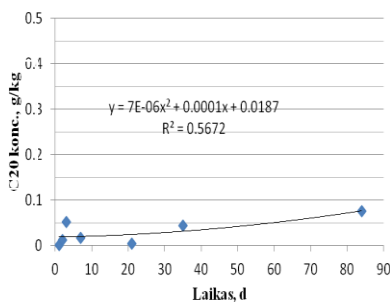
Horizontalaus laistomo ir nelaistomo priemolio stendų C20 koncentracijos kitimai eksperimento laiku pateikti 19 paveiksle. Kaip ir smėlio stenduose užteršimo metu nelaistomo priemolio didžiausia C20 koncentracija 50 cm (0,18 g/kg), o laistomo 35 cm (0,25 g/kg), 65 cm (0,24 g/kg). C20 koncentracijos 50 cm: 2-ą dieną – 0,27 g/kg; 3-ą – 0,20 g/kg; 1-ą savaitę – 0,49 g/kg; 3-ą savaitę – 0,30 g/kg; 3 mėn. – 0,22 g/kg. Nedrėkintam priemolyje koncentracijos kitimai neturi aiškios priklausomybės, tai parodo didėjančios ir mažėjančios reikšmės ir polinomines

kreivės determinacijos koeficientas ($R^2=0,07$). Tai turėjo įtakos eksperimento metu dirvožemyje atsirandantys įtrūkimai, dėl dirvožemio perdžiūvimo ir pan., kurie suteikdavo didesnę C20 angliavandenilio koncentracijos pasiskirstymą.

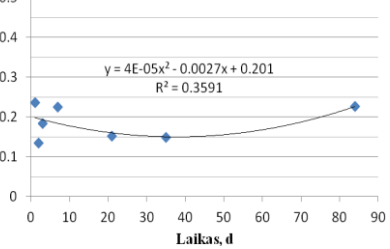
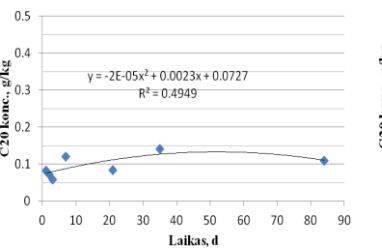
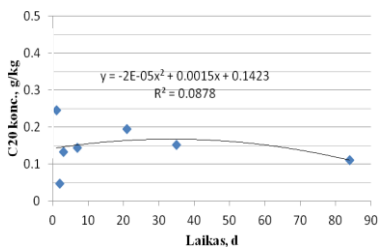
Laistomame priemolio horizontaliame dirvožemyje didžiausios reikšmės šalia taršos židinio (35 ir 65 cm nuo šono). Viena mažiausių koncentracijų ties 50 cm buvo 3 dieną (0,06 g/kg), tam įtakos turėjo C20 pasiskirstymas po didesnę plotą. Ši prielaida yra teisinga, nes 3 dieną 35 cm analizuojamo angliavandenilio koncentracija padidėjo iki 0,13 g/kg, 65 cm – 0,18 g/kg (trečia pagal dydį reikšmė) lyginant su antra tyrimo diena. Kitomis eksperimento dienomis (1, 3, 5, 12 sav.) 35cm C20 koncentracija tolygiai mažėja iki 0,11 g/kg, nes angliavandenilis praskiedžiamas ir migruoja kartu su vandeniu didesniame plote.



Nelaistomas
priemolis



Laistomas
priemolis



19 pav. Horizontalus laistomas ir nelaistomas priemolio stendų C20 koncentracijos kitimai, g/kg

Galime daryti išvadą, kad C20 koncentracija visuose tirtuose dirvožemiuose didžiausia taršos vietoje. Smėlyje nagrinėto angliavandenilio sklaida į plotį priklauso nuo drėgmės kiekio. Kuo didesnė drėgmė, tuo migracija į šonus didesnė ir C20 koncentracija labiau pasiskirsto po visą

dirvožemį. Priemolio dirvožemyje dėl drėgmės kiekio didėjimo C20 koncentracija lengviau pasiskirsto tirtu dirvožemio plote.

3.6 Apibendrinimas

Klaipėdos uoste pagrindiniai krovos darbai yra susiję su trąšomis ir nafta bei jos produktais. AB "Klaipėdos nafta" ir UAB "Būtingės naftos terminalas" atlieka naftos tranzitą galimi įvairūs incidentai, kurių metu teršalai gali užteršti krantinę ir gruntinius vandenis (Klaipėdos uostas... 2013). Pagal Arustienę ir Kriukaitę (2011) gruntiniai vandenys vakarų Lietuvoje slūgso 3-5m gylyje. Tačiau Nabij *et al.* (2008) teigia, kad požeminiai vandenys atkartoja reljefą, dėl to gruntinių vandenų kaita dinaminė ir labai priklauso nuo kritulių kiekio. Anksčiau minėtos autorės (Arustienė ir Kriukaitė) nurodo, kad vakarų ir vidurio Lietuvoje gruntiniai vandenys labiausiai užteršti dėl antropogeninės apkrovos intensyvumo. Gao *et al.* (2013) ir daugelių kitų autorių straipsniuose rašoma, kad tarša sukelia pavojų žmonių sveikatai, gamtinėms ekosistemoms, taip pat daro žalą materialiniam turtui. Teršalų pasiskirstymas aplinkoje priklauso nuo teršalų kiekio, jų specifinių savybių ir vietos gamtinių sąlygų.

Eksperimento metu smėlio ir priemolio dirvožemiai buvo užteršti žaliavine nafta 15 g/kg sauso dirvožemio, o tai pagal LAND 9-2009 klasifikaciją vidutiniškas užteršimo lygis. Dror *et al.* (2002) straipsnyje nurodomi pagrindiniai procesai, kuriuose dalyvauja teršalai, tai: garavimas, hidrolizė, sorbcija, migracija, tirpimas, bioakumuliacija ir transformacija, nelabai tirpių junginių nusėdimas ant paviršiaus, skiedimas ir koncentracijos didėjimas, stambiadispersė medžiagos filtracija ir kt. Yanxun (2011) papildoma užteršimo procesus (lakumas, adsorbcija) ir prideda, kad dėl šių veiksnių tarša kai kada pasiekia gruntinius vandenis. O visa tai daugelio autorių teigimu priklauso (Lugauskas 2004; Dror *et al.* 2002, Darginavičiūtė ir Zigmontienė 2008) nuo skystųjų naftos produktų tekėjimo savybių, dirvožemio sudėties, konkrečių aplinkos sąlygų (slėgio, temperatūros) ir kitų veiksnių (vandens lygio ir pan.).

Eksperimento metu, įvertinant žaliavinės naftos sklaidą skirtinguose dirvožemiuose buvo nustatyta dirvožemių granulimetrinė sudėtis, žaliavinės naftos koncentracija skirtinguose gyliuose ir plotuose, drėgmė ir filtrato kiekis bei naftos koncentracija filtrate. Tyrimo metu smėlio dirvožemiuose nafta sklinda vertikalia kryptimi, kurios metu užteršiami gruntiniai vandenys, jei jie slūgso 1 m gylyje. Per pirmą dieną nuo avarijos pradžios nafta pasiekia 90 cm gylį - 8,22 g/kg. Po 2 savaičių susidaro 365 ml filtrato, kuriame aptikti naftos pėdsakai (0,59 g/l), tačiau tik tais atvejais, kai taršos nešėjas yra vanduo. Nesant papildomam drėgmės kiekiui smėlyje nafta susilaiko ties 60cm – 5,00 g/kg. 3 tyrimo dieną vyksta nedidelė sklaida 90 cm (2,18 g/kg). Literatūroje Yan *et al.* (2012), Dror *et al.* (2002) ir Gregory *et al.* (2012) teigia, kad migracija vyksta dėl difuzijos ir masių pernašų, kuriose nešėjas – vanduo. O Hibi *et al.* (2012) teigia, kad teršalai turi galimybę pereiti iš

didesnės koncentracijos srities į mažesnės koncentracijos sritį, o pats procesas yra negrįžtamas ir vyksta iki tol, kol koncentracija visame tūryje išsilygina. Eksperimento metu, dėl drėgmės užteršiamas fluidas, o kuriame drėgmės nėra, nafta pasiekia tik 60 cm gyli.

Priemolio dirvožemiuose sklaida intensyvesnė horizontalia kryptimi, kai nėra dirvožemio supleišėjimų. 20 ir 80 cm atstumuose po pirmos dienos buvo atitinkamai naftos koncentracija 12,38 ir 5,89 g/kg. Laistomame dirvožemyje nafta sklinda horizontaliai užteršdama visą tyrimo metu naudotą plotą, vertikaliai: iki 30 cm (2-ą dieną 7,15 g/kg), 60 cm sklaida viso tyrimo metu siekė apie 2 g/kg. Naftos sklidimas sustabdytas į gilesnius sluoksnius dėl sorbcijos, kuri pagal Vlčková and Hofman (2012) vienas pagrindinių taršos sulaikymo veiksnių. Huanga *et al.* (2005) nurodo, kodėl smėlyje sorbcija ne tokia tvirta ir vanduo nuplauna teršalus iki fluído. Sorbcijai ypač svarbūs yra dirvožemio *koloidai*, kurie yra moliuose dirvožemiuose (priemolyje, molyje).

Įvykus avarijai pagal Bai (2014) reikia kuo greičiau sumažinti taršos padarinius, ypač jei nafta išsiliejo smėlio dirvožemyje. Smėliui užteštam nafta privalu naudoti *ex situ* metodą, nes smėlis veikia kaip filtras ir didesni vandens kiekiai nuplauna naftą į gruntinius vandenis. Norint sustabdyti žaliavinės naftos plitimą smėlyje patartina įrengti žemės užtvaras, iškasti duobes naftai surinkti. Uztvaros ir duobės dengiamos nepralaidžia danga. Priemolio dirvožemyje galima taikyti *in situ* metodą. Tačiau prieš jo taikymą reikėtų pirmiau panaudoti fizikinį valymo metodą (teršiančios medžiagos fizinis ištraukimas iš užterštos terpės), t. y. kuo skubiau ir kiek įmanoma daugiau naftos surinkti nuo dirvožemio paviršiaus, stengtis surinkimo darbus atlikti iki lietaus ar sniego iškritimo.

IŠVADOS

1. Atlikus literatūrinę apžvalgą išnagrinėta, kad Klaipėdos uosto krovinių struktūroje 2013 m. naftos produktų krovos darbai sudarė 21,19 %. Nors išsiliejimo tikimybė normalios eksploatacijos metu maža, tačiau įvykus incidentui (tyčinei ar netyčinei) užsiteršia ne vien jūra, bet ir krantinė, kurioje pagal literatūrą, teršalų sklaida vyksta priklausomai nuo dirvožemio granulometrinės sudėties, aplinkos sąlygų, teršalų tekėjimo savybių ir kitų veiksnių.
2. Eksperimento metu nustatyta, kad pagal granulimetrinę sudėtį esant ne didesniai kaip 355 μm dirvožemiui naftos sklaida smėlyje intensyviau vyksta vertikalia kryptimi (laistomame po pirmos dienos pasiekė 90 cm gylį - 8,22 g/kg, po 2 savaitių susidarė 365 ml filtrato, kuriame aptikti naftos pėdsakai - 0,59 g/l), o priemolyje, dėl laisvos kapiliarų talpos – horizontalia kryptimi. Horizontalaus priemolio stendo, 20 ir 80 cm atstumuose, po pirmos dienos naftos koncentracija atitinkamai buvo 12,38 ir 5,89 g/kg, vertikaliai nafta 30 cm pasiekė 2-ą dieną - 7,15 g/kg, 60 cm gylyje naftos sklaida viso tyrimo metu siekė apie 2 g/kg.
3. Įvertinus individualių angliavandenilių sklaidą skirtinguose dirvožemiuose 10 cm gylyje, galime teigti, kad nuo C10 iki C17 vertikaliame smėlio dirvožemyje, kuris buvo laistomas, nustatytos didesnės koncentracijos nei priemolyje (C10 didesnė 4,37 g/kg; C11 – 5,56 g/kg; C12 – 3,84 g/kg; C13 – 3,93 g/kg; C14 – 2,26 g/kg; C17 – 1,19 g/kg). Kitų angliavandenilių (C18-C35) laistomame priemolyje yra daugiau, nei smėlyje. Galime daryti išvadą, kad smėlio dirvožemyje naftoje esantys mažesnės molekulinės masės angliavandeniliai pasilieka ant paviršiaus, o sunkesnė frakcija pasklinda po didesnę plotą arba nusėda į žemesnius sluoksnius, su tikimybe pasiekti filtratą. Priemolio dirvožemiuose eksperimento pabaigoje nustatytos didesnės koncentracijos nei smėlyje: C11 priemolyje yra daugiau nei smėlyje - 1,82 g/kg; C12 – 0,99g/kg; C13 - 0,73 g/kg <...> C28 – 0,01 k/kg. Tai reiškia, kad naftoje esantys angliavandeniliai priemolio dirvožemio dalelėse geriau, nei smėlyje.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- Abhilash, P.,C.; Srivastava, S.; Singh, N. 2011. Comparative bioremediation potential of four rhizospheric microbial species against lindane. *Chemosphere* 82, 56–63.
- Adesodun, J., K.; Davidson, D., A.; Mbagwu, J.,S.,C. 2008. Soil faunal activity of an oil-polluted tropical alfisol amended with organic wastes as determined by micromorphological observations. *applied soil ecology* 39, 46–57.
- Adomaitis T. 1998. Lietuvos dirvožemių agrocheminės savybės ir jų kaita. Monografija. Kaunas: Lietuvos žemdirbystės institutas, 195 p.
- Albahri, T., A. 2012. Developing correlations for the properties of petroleum fuels and their fractions. *Fluid Phase Equilibria*, 315, 113 – 125.
- Arustienė, J. 2011. Požeminio vandens cheminė sudėtis ir jos kaita. Lietuvos geologijos tarnyba. Lietuvos požeminio vandens monitoringas 2005-2010 metais ir kiti hidrologiniai darbai. 29-40 p.
- Arustienė, J; Kriukaitė, J. 2011. Klimato pokyčių įtaka požeminio vandens ištekliams. Lietuvos geologijos tarnyba. 25 p.
- Baderna, D.; Colombo, A.; Amodei, G., Cantù, S.; Teoldi, F., Cambria, F; Rotella , G.; Natolino , F.; Lodi, M.; Benfenati, E. 2013. Chemical-based risk assessment and *in vitro* models of human health effects induced by organic pollutants in soils from the Olona valley. *Science of The Total Environment*, 463–464 (1), 790 – 801.
- Bai, Y. 2014. Chapter 18 – Oil Spill Response Plan. *Subsea Pipeline Integrity and Risk Management*, 377–390
- Balba, M., T.; Al-Awadhi, N.; Al-Daher, R. 1998. Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation. *Journal of Microbiological Methods* 32: 155 – 164.
- Baltrėnas, P.; Butkus, D.; Oškinis, V.; Vasarevičius, S.; Zigmontienė, A. 2008. Aplinkos apsauga: vadovėlis. Vilniaus Gedimino technikos universitetas. Vilnius: Technika. 564 p.
- Baltrėnas, P.; Vaišis, V. 2007. Naftos produktų sorbentai aplinkosaugoje: monografija. Vilniaus Gedimino technikos universitetas. Vilnius: Technika. 162 p.

- Bento, F., M.; Camargo, F., A., O.; Okeke, B., C.; Frankenberger, W., T. 2005. Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation. *Bioresource Technology* 96: 1049 – 1055.
- Brown, R., B. 2009. Soil Texture. Soil and Water Science Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, Gainesville, FL 32611-0510, 29 - 37.
- Brussaard, L.; Pulleman, M., M.; Oue'draogo, E.; Mando, A.; Six, J. 2007. Soil fauna and soil function in the fabric of the food web. *Pedobiologia* 50, 447 — 462.
- Buivydaitė V., Motuzas A. 2000. Pagrindinės dirvožemio fizikinės savybės. *Geologijos pagrindų ir dirvotyros laboratoriniai darbai*. 44-48 p.
- Bulle, C., S.,M.; Samson, R.; Deschênes, L. 2011. Transport of chlorinated dioxins and furans in soil columns: Modeling pentachlorophenol pole-treating oil influence. *Chemosphere*, 83-2;117–123.
- Chaîneau, C., H.; Rougeux, G.; Yéprémian, C; Oudot, J. 2005. Effects of nutrient concentration on the biodegradation of crude oil and associated microbial populations in the soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 37 (8), 1490–1497.
- Charles, E.; Schaefer, D.; Paul, V.; Martin, J. 1999. Measurement and prediction of effective diffusivities through spreading and nonspreading oils in unsaturated porous media. *Environmental science technology*, Nr.33: 2879 - 2884.
- Chien, Y. 2012. Field study of in situ remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil on site using microwave energy. *Journal of Hazardous Materials* 199–200, 457 – 461.
- Darginavičiūtė, D., Zigmontienė, A. 2008. Sieros ir azoto junginių sklaidos Mažeikių pramoninio rajono dirvožemyje modeliavimas. *Aplinkos apsaugos inžinerija*. 11-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos, „Mokslas – Lietuvos ateitis“. Vilnius, 299 - 306.
- Dror, I., Gerstl, Z., Prost, R., Yaron, B., 2002. Abiotic behavior of entrapped petroleum products in the subsurface during leaching. *Chemosphere*, 49, pp. 1375 – 1388.
- Galvydytė, D.; Lukauskas, E.; Volungevičius, J. 2007. Fliuvioglacialinių darinių dirvožemių dangos ypatumai. *Pedologija. Geografija*, 1, 1 – 7.

- Gao, Y.; Wang, J.; Xu, J.; Kong, X.; Zhao, L.; Zeng D. 2013. Assessing the quality of oil-contaminated saline soil using two composite indices. *Ecological Indicators*, 24, 105 – 112.
- German, R., M., 2010. Coarsening in sintering: grain shape distribution, grain size distribution, and grain growth kinetics in solid pore systems, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 35: 263 – 305.
- Giedraitienė, J. 2011. Gruntinio vandens lygio režimo kaita siejant su meteorologinėmis sąlygomis. Lietuvos geologijos tarnyba. Lietuvos požeminio vandens monitoringas 2005-2010 metais ir kiti hidrologiniai darbai. 13 - 23.
- Gregory, H. L.; Raymond M. H., Paige J. N. 2012. The role of biodegradation in limiting the accumulation of petroleum hydrocarbons in raingarden soils. *Water research* xxx, 1-10.
- Gulbinskas, S. 2010. AB „ORLEN Lietuva“ Būtingės naftos terminalo aplinkos monitoringas. Poveikio aplinkos kokybei (poveikio aplinkai) monitoringo programa 2011-2015 metams. Klaipėdos regiono aplinkos apsaugos departamentas, 29 p.
- Han C., M.; Ran, J.; Zhang, H.; Li, F.,S.; Li, Y.; Gu, Q., B. 2012. Research on the characteristic of toluene migration and distribution in fluvoaquic soil and its simulation using STOMP model. *Huan Jing Ke Xue*: 33(10), 3554-61.
- Helsinki Commission Baltic Marine Environment Protection Commission. 2011. Žiūrėta 2014 m. gegužės 11 d. Prieiga per internetą: < <http://www.helcom.fi>>
- Hibi, Y.; Kanou, Y.; Ohira, Y. 2012. Estimation of mechanical dispersion and dispersivity in a soil–gas system by column experiments and the dusty gas model. *Journal of Contaminant Hydrology*, 131, 39 - 53.
- Huanga, P., M.; Wang, M., K.; Chiu, C., Y. 2005. Soil mineral–organic matter–microbe interactions: Impacts on biogeochemical processes and biodiversity in soils. *Pedobiologia* 49: 609 – 635.
- Huang, J.; Nemati, M.; Hill, G.; Headley, J. 2012. Batch and continuous biodegradation of three model naphthenic acids in a circulating packed-bed bioreactor. *Journal of Hazardous Materials* 201– 202: 132 – 140.
- ISO3310-2:1999. Test sieves. Technical requirements and testing. Part 2: Test sieves of perforated metal plate.

- Yanxun, S.; Yani, W.; Hui, Q.; Yuan, F. 2011. Analysis of the Groundwater and Soil Pollution by Oil Leakage. *Procedia Environmental Sciences* 11, 939 – 944.
- Yang, J.; Tadanobu, S. 2000. Influence of water saturation on horizontal and vertical motion at a porous soil interface induced by incident SV wave. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*. 19(5): 339 – 346.
- Yan, J.; Luo, X.; Wang, W.; Chen, F.; Toussaint, R.; Schmittbuhl, R.; Vasseur, G.; Zhang, L. 2012. Testing oil saturation distribution in migration paths using MRI. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 86–87, 237 – 245.
- Yap, C., L.; Gan, S.; Ng, H., K. 2010. Application of vegetable oils in the treatment of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 177: 28 – 41.
- Jankevičius ir Liužinas 2003) (Jankevičius K.; Liužinas R. 2003. *Aplinkos biologinis valymas*. Vilnius: Apyaušris, 343 p.
- Ji., G. Guo, F. 2010. Impact of ultrasonic power density on hot water elution of severely biodegraded heavy oil from weathered soils. *Chemosphere*, 79, 210-215.
- Juodkasis, V.; Marcinonis, A. 2008. *Aplinkos hidrogeologija: [vadovėlis]*. Vilniaus universitetas. Vilnius: De Libris. 459 p.
- Kalita, P.K. 1999. Transient finite element method solution of oxygen diffusion in soil. *Ecological Modelling*, 118, 227 – 236.
- Katutis, K; Piaulokaitė-Motuzienė, L. 2010. Dirvožemio cheminių ir biologinių savybių kaita bei jų tarpusavio sąsajos dėl ilgalaikio antropogeninio krūvio poveikio. *Ekonomika ir vadyba: aktualijos ir perspektyvos*. LAMMC Vėžaičių filialas, 190 – 203.
- Kemmitt, S., J.; Wright, D.; Goulding, K., W., T.; Jones, D., L. 2006. pH regulation of carbon and nitrogen dynamics in two agricultural soils. *Soil Biology & Biochemistry* 38: 898 – 911.
- Khamehchiyan, M.; Charkhabi, A., H.; Tajik, M. 2007. Effects of crude oil contamination on geotechnical properties of clayey and sandy soils. *Engineering Geology*, 89, 220 – 229.
- Klaipėdos uostas pasirink patikimą kelią! [interaktyvus]. 2013. Žiūrėta 2013 m. balandžio 28 d. Prieiga per internetą: < www.portofklaipeda.lt>.

- Klaipėdos uosto planas [interaktyvus]. 2014. Žiūrėta 2014 m. kovo 21 d. Prieiga per internetą: < <http://www.portofklaipeda.lt>>.
- Klaipėdos uostas. Uosto įmonės. [interaktyvus]. Žiūrėta 2014 m. kovo 21 d. Prieiga per internetą: < <http://www.portofklaipeda.lt/companies/company/Krovos-darbu-kompanijos/40>>.
- Klimiuk, E., Łebkowska, M., 2005. Microbial treatment of soils contaminated by petroleum products. In: Biotechnology in Protection of Environment. PWN, Warsaw, pp. 199–226.
- KT [interaktyvus]. 2013. Žiūrėta 2013 m. balandžio 28 d. Prieiga per internetą: <www.terminal.lt>.
- Kučinskas, J.; Pekarskas, J.; Pranckietienė, I. 1999. Agrochemija: vadovėlis aukštųjų mokyklų studentams. Kaunas: Lututė, 336 p.
- Kuyukina, M., S.; Ivshina, I., B.; Kamenskikh, t., N.; Bulicheva, M., V.; Stukova, G., I. 2013. Survival of cryogel-immobilized *Rhodococcus* strains in crude oil-contaminated soil and their impact on biodegradation efficiency. International Biodeterioration & Biodegradation, 84, 118 – 125.
- LAND 9-2009. Grunto ir požeminio vandens užteršimo naftos produktais valymo bei taršos apribojimo reikalavimai. Valstybės žinios Nr. 140 – 6174.
- LST EN ISO 14688-1:2007 lt. 2007. Geotechniniai tyrinėjimai ir bandymai. Gruntų atpažintis ir klasifikavimas. 1 dalis. Atpažintis ir aprašymas. LSD, 14 p.
- LST EN ISO 16703:2011. Soil quality - Determination of content of hydrocarbon in the range C10 to C40 by gas chromatography (ISO 16703:2004).
- LST 1445. 1996. Geotechninė gruntų klasifikacija ir identifikacija. LSD, 22 p.
- LST ISO 10381-5:2007. Soil quality - Sampling - Part 5: Guidance on the procedure for the investigation of urban and industrial sites with regard to soil contamination (identical ISO 10381-5:2005).
- Lietuvos Respublikos Vyriausybės 1999 m. spalio 27 d. nutarimas Nr. 1197 „Dėl Būtingės naftos terminalo nuostatų patvirtinimo“, Valstybės žinios, 91 - 2683.

Lietuvos Respublikos Vyriausybės 2009 m. kovo 9 d. nutarimas Nr. 164 nutarimas „Dėl Lietuvos Respublikos Vyriausybės 1999 m. spalio 27 d. nutarimo Nr. 1197 “Dėl Būtingės naftos terminalo nuostatų patvirtinimo“ pakeitimo“, Valstybės žinios, 28 - 1095.

Liu, P., W., G.; Chang, T., C.; Whang, L., M.; Kaoc, C., H.; Pan, P., T.; Cheng, S., S. 2011. Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil: Effects of strategies and microbial community shift. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65: 1119 - 1127.

Lugauskas A. 2004. Aplinkos biologinis valymas. *Mokslas ir technika*, Nr. 6. Vilnius: Mokslas ir technika, 33 p.

Mažvila J., Vaičys M., Buivydaite V.V. 2006. Lietuvos dirvožemių makromorfologinė diagnostika. Akademija: Lietuvos Žemdirbystės institutas. 283 p.

Maeda, M.; Fukuma, M.; Nukudani, E. 2009. Macro and micro critical states of granular materials with different grain shapes, in *Proceedings of the 6 International Conference on Micromechanics of Granular Media*, 829–832.

Malinauskas, Z. 2004. Lietuvos kvartero nuogulų genetiniai tipai ir potipiai: granulimetrinės sudėties ypatumai. *Geologija* 45: 27–40.

Marcilla, A., Odjo, A, O., Quesada, J., C., G., Gómez, A., Martínez, R., N., Berenguer, D. 2008. Flow properties of vacuum gas oil–low density polyethylene blends. *Fuel Processing Technology*, 83 – 89.

Matijošius, J.; Sokolovskij, E. 2009. Research into the quality of fuels and their biocomponents. *Transport*, 24 (3), 212 – 217.

McCayD. F., Rowe J.J., Whittier N., Subbayya, S., Saunders W., Dalton C. 2003. Bio-Economic Modeling for Oil Spills from Tanker/Freighter Groundings on Rock Pinnacles in San Fransisco Bay. Final Report for US Army Corps of Engineers. 1

McGenity, T., J. 2014. Hydrocarbon biodegradation in intertidal wetland sediments. *Current Opinion in Biotechnology*, Volume 27: 46 – 54.

Mrozika, A.; Piotrowska-Seget, Z. 2010. Bioaugmentation as a strategy for cleaning up of soils contaminated with aromatic compounds. *Microbiological Research* 165, 363 — 375.

Mickevičius, V.; Miknius, L. 2009. Naftos chemija. Mokomoji knyga. Kaunas: Technologija. 124 p.

- Monte, L. 2010. Modelling multiple dispersion of radionuclides through the environment. *Journal of Environmental Radioactivity*, 101 (2), 134–139.
- Motuzas, A., J.; Buivydaite, V., V.; Vaisvalavicius, R.; Šleinys, R., A. 2009. *Dirvotyra*. Vilnius: Enciklopedija, 336 p.
- Najib, K; Joude, H; Pistre, S. 2008. A methodology for extreme groundwater surge predetermination in carbonate aquifers: Groundwater flood frequency analysis. *Journal of Hydrology*, 352, 1 – 15.
- Noble, R., K. 2007. *Illegal Oil Discharges from Vessels*. Icpo-oipc Interpol, 118 p.
- Ozolinčius, R. 2005. *Aplinkos ištekliai: oras, dirvožemis, vanduo. Mokomoji knyga (2)*. Kaunas: VDU leidykla. 109 p.
- Pinedo, J; Ibáñez, R; Lijzen, J.P.A.; Irabien, A. 2013. Assessment of soil pollution based on total petroleum hydrocarbons and individual oil substances. *Journal of Environmental Management*, 130, 72-79.
- Pankauskas, M. 2006. Baltijos jūros vandens išteklių kokybės valdymas Baltijos darbotvarkės 21 kontekste. Magistro baigiamasis darbas. Mykolo Romerio universitetas Strateginio valdymo ir Politikos fakultetas Aplinkos politikos ir valdymo katedra. Vilnius, 71p.
- Quyum, A.; Achari, G.; Goodman, R.H. 2002. Effect of wetting and drying and dilution on moisture migration through oil contaminated hydrophobic soils. *The Science of the Total Environment* 296, 77 – 87.
- Radienė, R., Kadūnas, K. 2009. Užterštų teritorijų valymo metodų apžvalga. Ataskaita. Lietuvos Respublikos Lietuvos Geologijos tarnyba Prie Aplinkos ministerijos. Vilnius, 61.
- Ramírez, M. E.; Zapieán, B.; Zegarra, H. G.; Rojas, N.G.; Fernandez, L. C. 2009. Assessment of hydrocarbon biodegradability in clayed and weathered polluted soils. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63: 347 – 353.
- Raškauskas, V. 1992. *Ekosferos apsauga. Vadovėlis*. Vilniaus universitetas, 68 - 69 p.
- Ruskule, A., Kuris, M. Leiputė, G., Vetemaa, M., Zableckis, Š. 2009. *Atrask Baltijos jūrą. Spalvingas ir verdantis jūros gyvenimas*. Ryga: Baltijos aplinkos forumas, 82 p.

- Sammarco, P.; W., Kolian, S., R.; Warby, R., A., F.; Bouldin, J., L.; Subra, W., A.; Porter, S., A. 2013. Distribution and concentrations of petroleum hydrocarbons associated with the BP/Deepwater Horizon Oil Spill, Gulf of Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 73 (1), 129–143.
- Santos, E., C.; Silva, I., S.; Simões, T., H., N.; Simioni, K., C., M.; Oliveira, V., M.; Grossman, M., J.; Durrant, L., R. Grossman, M., J.; Durrant, L., R. 2013. Correlation of soil microbial community responses to contamination with crude oil with and without chromium and copper. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 70, 104 – 110.
- Skierutė, J. 2012. Žaliavinės naftos sklaidos dirvožemyje tyrimas. Aplinkos inžinerijos studijų programos bakalauro diplominis projektas. Klaipėdos universitetas Jūrų technikos fakultetas Technologinių procesų katedra. Klaipėda, 43.
- Smith, M., J.; Flowers, T., H.; Duncan, H. J.; Saito, H. 2011. Study of PAH dissipation and phytoremediation in soils: Comparing freshly spiked with weathered soil from a former coking works. *Journal of Hazardous Materials* 192, 1219 – 1225.
- Tahhan, R., A.; Abu-Ateih, R., Y. 2009. Biodegradation of petroleum industry oily-sludge using Jordanian oil refinery contaminated soil. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63: 1054 – 1060.
- Tahhan, R., A.; Ammari, T., G.; Goussous, S., J.; Al-Shdaifat, H., I. 2011. Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy. *International Biodeterioration & Biodegradation* 65: 130 - 134.
- Volungevičius, J. 2011. Pedologija. Mokomoji medžiaga. Vilniaus universitetas Geografijos ir kraštotvarkos katedra. Vilnius, 238.
- Volungevičius, J.; Prapiestienė R.; Eidukevičienė M. 2006. Dirvožemio pH erdvinių dėsningumų Lietuvoje pagrindimas. *Geografija*, 2, 8-14.
- Vlčková, K.; Hofman, J. 2012. A comparison of POPs bioaccumulation in *Eisenia fetida* in natural and artificial soils and the effects of aging. *Environmental Pollution*, 160, 49-56.
- Walter, T.; Ederer, J.; Först, C.; Stieglitz, L. 2000. Sorption of selected polycyclic aromatic hydrocarbons on soils in oil-contaminated systems. *Chemosphere* 41, 387-397.
- Walworth, J.; Braddock, J.; Woolard, C. 2011. Nutrient and temperature interactions in bioremediation of cryic soils. *Cold Regions Science and Technology* 32: 85–91.

- Wang, J., Zhan, X., Zhou, L., Lin, Y. 2010. Biological indicators capable of assessing thermal treatment efficiency of hydrocarbon mixture-contaminated soil. *Chemosphere* 80, 837–844.
- Wang, Y; Luo, Ch.; Li, J.; Yin, H.; Zhang, G. 2014. Influence of plants on the distribution and composition of PBDEs in soils of an e-waste dismantling area: Evidence of the effect of the rhizosphere and selective bioaccumulation. *Environmental Pollution*; 186, 104–109.
- Wolicka, D.; Suszek, A.; Borkowski, A.; Bielecka, A. 2009. Application of aerobic microorganisms in bioremediation *in situ* of soilcontaminated by petroleum products. *Bioresource Technology* 100, 3221–3227.
- Xie, W.; Yang, J. 2013. Assessment of Soil Water Content in Field with Antecedent Precipitation Index and Groundwater Depth in the Yangtze River Estuary. *Journal of Integrative Agriculture*, 12(4): 711-722.
- Zabukas, V., Paulauskienė, T. 2011. Magistrantūros studijų programos „Jūrų aplinkos inžinerija“ sando „Jūrų ūkio darnios plėtros technologiniai ir aplinkosauginiai aspektai“ mokomoji medžiaga“. Klaipėdos universitetas, Klaipėda, 125p.
- Zalubas, T. 2003. Galimas naftos išsiliejimų poveikis Baltijos jūros priekrantės biotai bei žvejybos verslui. Lietuvos valstybinio žuvinavys ir žuvininkystės tyrimo centro. Žuvininkystės tyrimų laboratorija. Kaunas: Aušra, 135-141.

SANTRAUKA

NAFTOS SKLAIDOS DIRVOŽEMYJE TYRIMAS

J. Skierutė

Naftos transportavimas jūra ir krovos darbai kelia nuolatinę potencialią grėsmę jūrinei aplinkai. Lietuvoje veikia du naftos bei naftos produktų importo ir eksporto paslaugas teikiantys naftos terminalai – UAB Būtingės naftos terminalas ir AB “Klaipėdos nafta”. Per metus uostas gali perkrauti 60 mln. t. įvairių krovinių. Atliekant naftos tranzitą galimi įvairūs incidentai, kurių metu teršalai gali užteršti krantinę, kurios ilgis siekia 26 923 m. ir gruntinius vandenis. Dėl to darbo tikslas yra įvertinti žaliavinės naftos sklaidą dirvožemiuose ir gruntinių vandenų užteršimo galimybę įvykus avarijai transportuojant naftą per Klaipėdos uostą, nustatyti granulimetrinės sudėties ir drėgmės įtaką naftos sklaidai horizontalia ir vertikalia kryptimi.

Eksperimento metu smėlio ir priemolio dirvožemiai buvo užteršti nafta 15 g/kg sauso svorio. Tyrimo metu, įvertinant žaliavinės naftos sklaidą skirtinguose dirvožemiuose buvo nustatyta dirvožemių granulimetrinė sudėtis, žaliavinės naftos koncentracija skirtinguose gyliuose ir plotuose, drėgmė ir filtrato kiekis bei naftos koncentracija filtrate. Smėlio dirvožemiuose nafta sklinda vertikalia kryptimi, kurios metu užteršiami gruntiniai vandenys, jei jie slūgso 1 m gylyje. Per pirmą dieną nuo avarijos pradžios nafta pasiekia 90 cm - 8,22 g/kg. Po 2 savaičių susidaro filtratas 365 ml, kuriame aptikti naftos pėdsakai (0,59 g/l). Tačiau tik tais atvejais, kai taršos nešėjas yra vanduo, nesant papildomam drėgmės kiekiui smėlyje nafta susilaiko ties 60cm – 5,00 g/kg, 90 cm sklaida vyksta 3 tyrimo dieną, bet nedidelė (2,18 g/kg). Teršalų migracija vyksta dėl difuzijos ir masių pernašų, kuriose nešėjas – vanduo.

Priemolio dirvožemiuose sklaida intensyvesni horizontalia kryptimi, kai nėra dirvožemio supleišėjimų, 20 ir 80 cm atstumuose po pirmos dienos atitinkamai naftos koncentracija buvo 12,38 ir 5,89 g/kg. Laistomame skinda horizontaliai užteršdama visą tyrimo metu naudotą plotą, vertikaliai: iki 30 cm (2-ą dieną 7,15 g/kg), 60 cm sklaida viso tyrimo metu siekė apie 2 g/kg. Naftos sklidimas sustabdytas į gilesnius sluoksnius dėl sorbcijos.

Įvykus avarijai rekomenduojama kuo greičiau sumažinti taršos padarinius, ypač jei nafta išsiliejo smėlio dirvožemyje. Smėliui užteštam nafta privalu naudoti *ex situ* metodą, nes smėlis veikia kaip filtras, didesni vandens kiekiai nuplauna naftą į gruntinius vandenis. Norint sustabdyti žaliavinės naftos plitimą smėlyje patartina įrengti žemės užtvaras, iškasti duobes naftai surinkti. Užtvaros ir duobės dengiamos nepralaidžia danga. Priemolio dirvožemyje galima taikyti *in situ* metodą. Tačiau prieš jo taikymą reikėtų pritaikyti fizikinį valymo metodą (teršiančios medžiagos fizinis ištraukimas iš užterštos terpės), kuo skubiau ir kiek įmanoma daugiau surinkti naftą nuo dirvožemio paviršiaus, stengtis naftos surinkimo darbus atlikti iki lietaus ar sniego iškritimo.

Raktiniai žodžiai: nafta, smėlis, priemolis, krantas, sklaida.

SUMMARY
STUDY OF OIL DISPERSION IN SOIL
J. Skierutė

Transportation of oil and sea cargo handling an ongoing potential threat to the marine environment. Lithuania has two oil and oil products import and export services to provide oil terminals - UAB Būtingės naftos terminalas ir AB "Klaipėdos nafta". Over the years, the port cargo handling capacity of 60 million. t. variety of goods . During the transit of oil available in a variety of incidents in which pollutants can contaminate the waterfront, the length of which is 26 923 m. and ground water. Because the aim is to assess the crude oil of soil and groundwater contamination at the event of an accident during transportation of oil through the port of Klaipėda, set texture and moisture content on oil dispersion in the horizontal and vertical direction.

During the experiment, the sand and loam soils were contaminated with 15 g/kg dry weight. During the study, evaluating the crude oil dispersion in different soils was determined soil texture, crude oil concentration in different depths and in areas of moisture and leachate quantity and concentration of the oil filter. Sandy soils of oil spreading in the vertical direction in which the contamination of ground water, if they are buried to a depth of 1 m. During the first day of the beginning of the oil crash reaches 90 cm – 8,22 g/kg. After 2 weeks of 365 ml of the filtrate is formed , in which the detection of traces of oil (0,59 g/l). However, only in cases where the carrier is water pollution in the absence of additional moisture content of the sand oil retention at 60cm - 5.00 g/kg, 90 cm 3 of diffusion takes place the day of use , but low (2,18 g/kg). Pollutant migration takes place by diffusion and mass pernaišų with carrier - water.

Loam soils scatter intensity in the horizontal direction, where there is no soil cracking, 20 and 80 cm respectively, after the first day of the oil concentration were 12,38 and 5,89 g/kg. Watered horizontally fouling spread at floor level throughout the study area currently used vertically up to 30 cm (2nd day 7,15 g/kg), 60 cm scatter throughout the study was approximately 2 g/kg. The oil spread into the deeper layers of the suspension on the sorption.

In the event of an accident as soon as possible is recommended to reduce the effects of pollution, especially if oil spill in sandy soil. Prolonged oil sands must be used *ex situ* method, because the sand acts as a filter larger amounts of water to wash away the oil in the ground water. In order to stop the spread of crude oil in the sand it is advisable to install a guard land, dug pits to collect oil . Barrage and the pit cover tight grip. Loam soil can be applied *in-situ* method. However, prior to the application should be adapted to the physical cleaning method (physical extraction of pollutants from contaminated media) as soon as possible and as much as possible to collect oil from the surface of the soil, to seek oil recovery operations carried out by the rain or snow fall.

Keywords: oil, sand, loam, coast, dispersion.

PRIEDAI

Įpriedas. Kritulių kiekiai iš hidrometeorologijos tarnybos 2011-2012 m., mm

sausis	2011	2012	vasaris	2011	2012	kovas	2011	2012	balandis	2011	2012	gegužė	2011	2012	birželis	2011	2012	liepa	2011	2012	rugpjūtis	2011	2012
1	5.5	0.0	1	1.1		1		0.8	1	11.2	0.0	1	4.8		1		0.0	1	15.9	0.9	1	4.3	2.2
2	0.4	11.2	2	1.3		2			2	0.4	12.4	2			2		9.0	2	3.1	7.6	2		
3	2.5	0.7	3	8.7	5.3	3			3			3			3			3	0.0	2.4	3		1.0
4	8.8	6.5	4	4.8	0.9	4	0.0		4	8.9		4	0.1	8.4	4			4	2.5	0.3	4		0.3
5	1.4	7.3	5	6.8		5	0.0		5			5	0.0		5			5	0.0	22.3	5		2.5
6	3.6	1.7	6	0.0		6	0.0	0.0	6	5.7		6	0.0	3.0	6		0.0	6			6	2.8	51.5
7	4.9	2.6	7	0.0		7			7	2.5	3.3	7			7	2.0		7	0.8	2.0	7	1.9	1.7
8	2.1	4.0	8	5.1	0.6	8	0.0		8	5.2	7.3	8			8	17.8	0.0	8		5.6	8	4.2	0.0
9	1.8	1.8	9	0.0	1.1	9	0.1		9	0.0		9			9	0.4	0.3	9		0.3	9	3.6	8.3
10	0.4	1.2	10	0.0		10	0.4	3.5	10			10		0.0	10	19.4	0.1	10	0.5	0.0	10	29.6	6.3
11	0.0	5.7	11	8.0		11	3.3	0.6	11	6.9		11		6.4	11	0.7	2.0	11		14.8	11	17.2	
12	3.3	13.5	12	1.0	5.2	12			12	0.3		12		1.9	12	1.2		12	0.0	2.0	12	37.4	
13	0.8	4.1	13	0.0	2.8	13			13	2.9	2.3	13	6.2	0.9	13			13		10.9	13	0.0	
14		5.9	14		0.9	14	1.1		14			14			14	0.6		14	18.4	1.3	14	0.1	0.4
15			15		3.9	15	0.0	0.0	15			15	4.9		15		1.8	15	3.3	9.6	15	0.4	0.0
16	7.0	0.0	16		0.0	16		0.3	16	0.0	6.8	16		13.2	16		0.0	16	0.5		16	7.0	
17	0.5	0.0	17		2.7	17			17			17	9.3	1.7	17	8.2	1.0	17			17		
18	3.8	2.4	18		0.5	18	0.5	0.1	18			18			18	2.7		18	5.7	0.0	18	0.0	0.1
19	0.3	5.3	19	0.0	10.8	19	1.2	1.5	19		2.1	19			19		7.3	19	0.0	3.8	19	2.6	0.0
20	1.0	5.2	20	0.0	1.3	20		3.2	20		10.3	20	0.0		20			20	2.3	9.2	20	19.5	1.8
21	0.0	0	21		8.5	21	0.0	0.0	21			21	0.0		21	2.5		21	11.6		21	0.4	5.0
22	3.5	5.6	22		2.9	22			22		0.1	22			22	0.0	1.2	22	11.1	8.3	22	8.2	2.3
23	0.0	7.5	23		14.0	23		0.0	23		1.7	23	5.9		23	4.6	0.5	23	7.1		23		3.4
24		0.6	24		0.4	24	0.3	0.0	24		0.0	24	0.0		24	1.3		24	2.4		24	0.4	0.3
25	7.3	0.2	25		0.1	25	0.4	0.0	25		3.9	25	4.3		25	0.3	13.0	25	3.4		25		0.6
26	4.7	0.0	26		0.1	26			26			26		0.0	26		10.1	26	6.3		26		5.1
27			27		0.0	27			27			27	4.3		27			27	41.3		27		13.1
28			28		5.6	28	1.7		28		0.0	28		1.4	28			28	13.1	0.0	28	0.5	
29	0.0		29			29	1.9	0.7	29			29	0.0		29			29	1.5	0.7	29	0.0	0.3
30	0.0		Sum	36.8	67.6	30	0.4	0.4	30			30			30		1.5	30	0.0		30	8.6	
31						31		0.8	Sum	44.0	50.2	31			Sum	61.7	47.8	31			31	5.3	0.0
Sum	63.6	93.0				Sum	11.3	11.9				Sum	39.8	36.9				Sum	150.8	102	Sum	154.0	106.2

rugsėjis	2011	2012	spalio	2011	2012	lapkritis	2011	2012	gruodis	2011	2012	rugsėjis	2011	2012	spalio	2011	2012	lapkritis	2011	2012	gruodis	2011	2012
1	6.0	0.0	1		0.3	1			1		2.4	18	0.3		18			18	0.0	0.0	18	5.8	3.8
2	0.5		2		1.0	2		6.3	2	5.0	4.6	19	1.2	19.4	19	10.2		19	4.8	1.9	19	7.1	0.0
3			3	0.0		3	0.0	5.5	3	1.6	2.5	20	0.0	1.9	20	10.4		20	0.8		20	8.8	0.2
4			4		0.0	4		4.9	4	19.7	0.0	21		1.4	21	4.9	0.0	21	0.4		21		0.0
5		0.4	5		19.9	5		7.5	5	7.7	2.0	22	0.0	0.4	22	0.0	0.0	22		1.3	22	0.6	0.0
6	4.4	2.1	6	0.7	26.1	6		4.8	6	17.2	7.8	23	2.4	9.9	23		0.0	23		3.4	23	0.0	
7	12.3	8.3	7	5.1	8.4	7		13.3	7	9.2	0.3	24		0.9	24		0.0	24	0.0	4.5	24	10.7	6.4
8	9.3	0.0	8	15.9	3.5	8	0.0	7.9	8	0.0	11.1	25		1.6	25		11.6	25	0.4	1.4	25	1.9	5.3
9	18.8	0.0	9	1.7	9.1	9	0.0	2.7	9	9.8	0.0	26			26		6.8	26	2.7	5.2	26	2.4	2.6
10			10	5.7	9.1	10		0.9	10	3.9	0.2	27	0.1	0.0	27	0.0	0.5	27	12.9	3.6	27	0.6	4.3
11		0.6	11	9.0	7.2	11		1.1	11	6.9	2.3	28		1.1	28		1.9	28	1.9	5.6	28	0.0	2.1
12	20.7	3.7	12	2.8	0.1	12		7.5	12	1.2	0.0	29		1.2	29	0.4	0.5	29		7.8	29	1.7	0.6
13	2.9	5.9	13	15.4	9.0	13		2.2	13	2.2	4.5	30		3.2	30	0.1		30	0.1	7.8	30	11.2	2.3
14	6.2	0.7	14	0.0	4.1	14		0.0	14	5.3	2.1	29		1.2	29	0.4	0.5	29		7.8	29	1.7	0.6
15	15.8	1.7	15			15	0.0	0.8	15	12.8	1.1	30		3.2	30	0.1		30	0.1	7.8	30	11.2	2.3
16	5.5	0.0	16		1.1	16		0.0	16		8.8	Sum	106.4	64.4	31	0.0	8.4	Sum	25.0	107.9	31	0.4	5.6
17			17		10.9	17	1.0	0.0	17	7.2	0.9				Sum	82.3	139.5				Sum	160.9	83.8

2priedas. Eksperimento atlikimas

2013 m. liepos mėn.																															
Technologinės operacijos/Mėnesio dienos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Pasiruošimo darbai	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X			X	X	X	X	X			X									
Drėgmės nustatymas																							X							X	
Mėginių ėmimas																								X	X	X				X	
Laistymas																							X							X	
Naftos konc. nustatymas																								X	X	X			X	X	X
Filtrato kiekybės nustatymas																														X	
Filtrate naftos nustatymas																															X
Duomenų tvarkymas																															X

2013 m. rugpjūčio mėn.																														
Technologinės operacijos/Mėnesio dienos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Pasiruošimo darbai					X							X															X			
Drėgmės nustatymas						X							X								X							X		
Mėginių ėmimas						X							X								X							X		
Laistymas						X							X								X							X		
Naftos konc. nustatymas	X	X			X		X							X	X												X	X	X	X
Filtrato kiekybės nustatymas						X							X								X							X		
Filtrate naftos nustatymas							X															X							X	
Duomenų tvarkymas	X				X			X															X	X			X			

2013 m. spalio/lapkričio mėn.																		
Technologinės operacijos/Mėnesio dienos	28	29	30	31	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Pasiruošimo darbai	X																	
Drėgmės nustatymas		X																
Mėginių ėmimas		X																
Laistymas																		
Naftos konc. nustatymas		X	X	X	X			X										
Filtrato kiekybės nustatymas		X																
Filtrate naftos nustatymas			X															
Duomenų tvarkymas									X	X	X	X						

7 priedas. Studentų mokslinė praktika