

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĢEOGRĀFIJAS UN ZEMES ZINĀTŅU FAKULTĀTE
VIDES ZINĀTNES NODAĻA

**MIKROELEMENTU SATURS AKTĪVĀS ŪDENS APMAIŅAS ZONAS
PAZEMES ŪDEŅOS LATVIJĀ**
MAĢISTRA DARBS

Autors: **Inga Retiķe**

Stud. apl. ir07026

Darba vadītāja: Aija Dēliņa, doc., Dr. ģeol.

Konsultants: Alise Babre, M. ģeol.

RĪGA 2012

ANOTĀCIJA

Latvija ir bagāta ar dažāda ķīmiskā sastāva pazemes ūdens resursiem, tomēr to kvalitāte var būtiski pasliktināties piesārņojuma vai intensīvas izmantošanas rezultātā, tādēļ dzeramā ūdens kvalitāte ir prioritārs jautājums.

Šis pētījums ir veltīts mikroelementu raksturojumam Latvijas pazemes ūdeņos. Pētījuma mērķis ir noskaidrot mikroelementu satura izplatību un iespējamus avotus pazemes ūdeņos, ka arī salīdzināt iegūtos rezultātus ar dzeramā ūdens kvalitātes prasībām. Mikroelementi kopumā tika noteikti vairāk nekā 90 pazemes ūdens paraugos no monitoringa, ieguves, kā arī izpētes urbumiem un avotiem. Veikts rezultātu salīdzinājums starp iegūtajiem rezultātiem izmantojot atomabsorbcijas spektrometriju AAS, pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences TXRF un induktīvi saistītas plazmas masspektrometriju metodēm.

Iegūtie rezultāti uzskatāmi parāda, ka dažādu mikroelementu paaugstinātas vērtības ir saistītas ar pazemes ūdens ķīmisko tipu.

Atslēgvārdi: pazemes ūdeņi, mikroelementi, aktīvā ūdens apmaiņas zona, galvenie joni, pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescence.

ABSTRACT

Latvia is rich with groundwater resources with various chemical compositions. However, groundwater quality can easily be diminished by pollution or overexploitation, therefore drinking water quality is an issue of high importance.

This research is devoted to trace element characteristics in groundwater within territory of Latvia. The aim of this study is to determine the distribution and possible sources of trace elements in groundwater as well as compare gained results with potable water standards. More than 90 groundwater samples from monitoring and supply wells as well as boreholes, and springs were analyzed for trace element content. Comparisons between atomic absorption spectroscopy AAS, total reflection X-ray fluorescence TXRF and inductively coupled plasma mass spectrometry ICP-MS techniques were examined.

Presented results demonstrate that the several trace element elevated concentrations are associated with specific groundwater chemical types.

Keywords: groundwater, trace elements, active water exchange zone, major ion chemistry, total X-ray fluorescence.

SATURS

PĒTĪJUMA REZULTĀTU APROBĀCIJA.....	5
IEVADS	6
1. DARBA TEORĒTISKAIS PAMATOJUMS.....	8
1.1. Teritorijas hidroģeoloģiskā uzbūve	8
1.1.1. Latvijas hidroģeoloģiskā griezuma aktīvās ūdens apmaiņas zonas stratifikācija.....	9
1.2. Pazemes ūdeņu ķīmiskais sastāvs.....	13
1.2.1. Dominējošie makrokomponenti	13
1.2.2. Mikroelementi	17
2. MATERIĀLI UN METODES.....	22
2.1. Pētījumā izmantotie dati un materiāli	22
2.2. Paraugu ievākšana un analīze	23
2.3. Pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences (TXRF) analīzes metode.....	24
2.3.1. TXRF darbības pamatprincipi	25
2.3.2. Paraugu sagatavošana analīzēm	25
2.4. Datu kvalitātes pārbaude	26
2.5. Galveno komponentu analīze	27
3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA	28
3.1. Pētījuma rezultāti.....	28
3.1.1. Mikroelementu izplatības likumsakarības saistībā ar pazemes ūdens tipiem aktīvajā ūdens apmaiņas zonā	28
3.1.2. Kalcija-sulfātu tipa ūdeņu ķīmiskais sastāvs un iespējamie veidošanās cēloņi.....	33
3.1.3. Nātrija-hlorīdu tipa pazemes ūdeņu izplatības aktīvajā ūdens apmaiņas zonā iespējamie cēloņi	36
3.1.4. Pazemes ūdens tipizācija balsoties uz galveno komponentu analīzi	40
3.1.5. Pazemes ūdeņu atbilstība dzeramā ūdens kvalitātes kritērijiem.....	51
3.1.6. Pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences analīzes pielietojums mikroelementu un makroelementu noteikšanai pazemes ūdeņos	52
3.2. Diskusija	59
SECINĀJUMI	62
PATEICĪBAS	63
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	64
1. Pielikums. Noteiktais mikroelementu un makroelementu saturs izmantojot TXRF un AAS (pielikums diskā)	

PĒTĪJUMA REZULTĀTU APROBĀCIJA

Publicēšanai pieņemtie darbi:

- 1) Retiķe I., Kalvāns A., Dēliņa A., Babre A., Raga B., Pērkone E. 2012. Pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences pielietojums mikro- un makroelementu analīzei pazemes ūdeņos. LU rakstu krājums, Zemes un vides zinātņu sērija.

Piedalīšanās konferencēs:

- 1) Retiķe I., Kalvāns A., Dēliņa A., Babre A., Raga B., Pērkone E. 2012. Mikroelementi Latvijas pazemes ūdeņos. IV Latvijas Ģeogrāfijas kongress „Ģeogrāfija mainīgajā pasaulē”.
- 1) Retiķe I., Kalvāns A., Dēliņa A., Babre A., Raga B., Pērkone E. 2012. Trace elements in groundwater in Latvia: existing data and first new results. The 70th Scientific Conference of the University of Latvia, Session of Geology. Section „Groundwater in Sedimentary Basins”.
- 2) Retiķe I., Kalvāns A., Dēliņa A., Babre A., Raga B., Pērkone E., J. Bikse. 2012. Trace element content, source and distribution regularities in groundwater of Baltic Artesian basin. EGU General Assembly 2012, Vienna.
- 3) Babre, A. Delina, I. Retike. 2012. Reconstruction of groundwater formation in the Baltic Artesian basin through water stable isotopes. EGU General Assembly 2012, Vienna.

Plānotās konferences:

- 4) Retiķe I., Raga B., Kalvāns A., Dēliņa A., Babre A., Pērkone E. Evolution of groundwater chemical composition through Quaternary sediments in Latvia. XXVII Nordic Hydrological Conference. 13-15 August, 2012 in Oulu – Finland.

IEVADS

Pazemes ūdeņi ir nozīmīgākais atjaunojamais dzeramā ūdens resurss Latvijā, kura kvalitāte ir laikā un telpā mainīga, dažādu dabisko un antropogēno faktoru ietekmē.

Mikroelementu satura pētījumi pazemes ūdeņos ir nozīmīgi, jo ļauj izprast un skaidrot ūdens ķīmiskā sastāva veidošanos gadījumos, kad tas nav iespējams izmantojot tikai dominējošos makrokomponentus. Daudzi mikroelementi ir toksiski pat nelielā koncentrācijā, tādēļ padziļināti pazemes ūdeņu kvalitātes pētījumi ir nozīmīgi arī no praktiskā viedokļa (Kļaviņš un Cimdiņš, 2004).

Mikroelementu saturs pazemes ūdeņos tiek plaši pētīts gan ārvalstīs (Camacho, et al., 2011; Phan et al., 2010), gan Baltijas valstīs (Karro et al., 2009; Vallner, 1994), tomēr Latvijā šādu pētījumu ir salīdzinoši maz (Dēliņa, 2006a; Gosk et al., 2006). Galvenokārt tiek pētīta pazemes ūdeņu atbilstība dzeramā ūdens kvalitātes prasībām un cilvēku saimnieciskās darbības ietekme uz sekli iegulošo pazemes ūdeņu kvalitāti, tādēļ nepietiekoši tiek aplūkoti dabiskie faktori, kas ir galvenie aktīvās ūdens apmaiņas zonas pazemes ūdeņu ķīmiskā sastāva veidotāji, un nav iespējami ilgtspējīgi risinājumi pazemes ūdeņu izmantošanai.

Maģistra darba pētījumā padziļināta uzmanība pievērsta mikroelementu satura iespējamajiem veidošanās avotiem Latvijas aktīvās ūdens apmaiņas zonā.

Maģistra darba mērķis ir noskaidrot mikroelementu saturu Latvijas aktīvās ūdens apmaiņas zonas pazemes ūdeņos, raksturot iespējamos to veidošanās avotus, kā arī novērtēt pazemes ūdeņu ķīmiskā sastāva atbilstību dzeramā ūdens prasībām.

Darba uzdevumi:

- Pieejamo hidroģeoloģisko datu izvērtējums un analīze;
- Pazemes ūdens ķīmiskā sastāva analīze un ķīmiskā sastāva veidojošo faktoru raksturošana;

Lai sasniegtu maģistra darbā izvirzīto mērķi tika veikti šādi **darbi**:

- Apkopota daļa Latvijā līdz šim veikto pazemes ūdeņu pētījumu par mikroelementu saturu pazemes ūdeņos un izvērtēta datu kvalitāte;
- Noteikts mikroelementu saturs pazemes ūdeņos un novērtēta totālās atstarošanas rentgenfluorescences (TXRF) analīzes pielietojšanas iespēja mikroelementu noteikšanai pazemes ūdeņos;
- Apkopoti iegūtie rezultāti, pamatojoties uz tiem novērtēta ūdeņu kvalitāte un izdalīti iespējamie mikroelementu satura veidošanās cēloņi.

Maģistra darbs izstrādāts ESF projekta „Starpnozaru zinātnieku grupas modeļu sistēmas izveide pazemes ūdeņu pētījumiem” projekta lģguma nr. 2009/0212/1DP/1.1.1.2.0/09/APIA/VIAA/060ietvaros (turpmāķ tekstā – PUMa).

Maģistra darbs sastāv no 69 lapaspusēm, trģs nodaļām, diskusijas, secināģjumiem un 1 pielikuma. Darbā ir ievietoti 37 attēli un 4 tabulas.

1. DARBA TEORĒTISKAIS PAMATOJUMS

1.1. Teritorijas hidroģeoloģiskā uzbūve

Latvijas teritorija pilnībā ietilpst Baltijas artēziskajā baseinā un atrodas baseina centrālajā austrumu daļā (Levins u.c., 1998) (1.1. attēls). Baltijas artēziskais baseins atrodas pirmskembrija Austrumeiropas platformas rietumu daļā (Иодказис, 1989). Baltijas artēziskais baseins saistīts ar ievērojamu platformas malas ielieci jeb Baltijas sineklīzi, tāpēc baseina kopējā griezumā vērojama slāņu ieguluma dziļuma palielināšanās virzienā uz teritorijas dienvidrietumiem. Ar nogulumiežu ieguluma dziļuma pieaugumu saistītas arī pazemes ūdeņu īpašību izmaiņas hidroģeoloģiskajā griezumā ūdens horizontu ietvaros (Дзилна, 1970; Вичко u.c., 1985).



1.1. attēls. Latvijas novietojums Baltijas artēziskajā baseinā (izstrādājusi autore)

Baltijas artēziskā baseina griezumā tiek izdalītas trīs hidroģeoloģiskās zonas, pamatojoties uz ūdeņu ķīmisko sastāvu un ūdens apmaiņas intensitāti (Levins u.c., 1988):

- Aktīvās ūdens apmaiņas (saldūdens);
- Palēninātās ūdens apmaiņas (sālūdeņu);
- Lēnās ūdens apmaiņas (sālsūdeņu) zona.

Visā Latvijas teritorijā izplatīti un bieži sprostslāņi savstarpēji atdala šīs zonas un ierobežo vertikālo ūdens apmaiņu starp tām. Izņēmuma gadījums ir tektonisko lūzumu vietas,

kurās starp hidroģeoloģiskajām zonām iespējama ūdens apmaiņa, kas lokāli izmaina pazemes ūdeņu ķīmisko sastāvu (Levins u.c., 1988).

Ūdens horizontos tiek apvienotas pēc ūdens caurlaidības un litoloģiskā sastāva viendabīgas slāņkopas, kuras vienu no otras atdala ūdens mazcaurlaidīgi slāņi jeb sprosts slāņi. Savstarpēji hidrauliski saistīti ūdens horizonti, kurus raksturo līdzīgi rādītāji, tiek apvienoti ūdens horizontu kompleksos (Levins u.c., 1988).

1.1. Latvijas hidroģeoloģiskā griezumā aktīvās ūdens apmaiņas zonas stratifikācija

Aktīvās ūdens apmaiņas zonā apvienoti kvartāra un pirmskvartāra ūdens kompleksi no zemes virsmas līdz pirmajam reģionālajam Narvas sprosts slānim, kura biezums sasniedz pat 180 m (1.1. tabula). Par sprosts slāņa izolējošo darbību liecina pazemes ūdeņu ķīmiskā sastāva krasās izmaiņas zem minētā sprosts slāņa. Aktīvās ūdens apmaiņas zonas biezums svārstās no dažiem metriem Ziemeļkurzemē līdz 600 m Liepājas rajona dienvidu daļā (Levins u.c., 1998).

Aktīvo pazemes ūdeņu apmaiņas zonu veido gruntsūdeņi jeb bezspiediena pazemes ūdeņi un artēziskie jeb spiedienūdeņi. Gruntsūdeņi izplatīti visos kvartāra augšējos, smilšainajos nogulumos un to ūdens līmeņa dziļums parasti nepārsniedz 1 – 3 m (Levins u.c., 1998). Kvartāra augšējo, smilšaino nogulumu pamatnē parasti atrodas ūdeņi vāji caurlaidīgi morēnas smilšmāli un mālsmiltis, retāk limnoglaciālie māli un aleirīti. Šie nogulumi atdala kvartāra un pirmskvartāra nogulumu ūdens kompleksus. Atsevišķos, lokālos iecirkņos, kur šī sprosts slāņa nav, gruntsūdeņi ir hidrauliski saistīti ar artēziskajiem ūdeņiem. Artēziskie ūdeņi atrodas smilšaino nogulumu porās un karbonātisko iežu plaisās un kavernās. Smilšakmeņu ūdens kompleksi saglabā savas kolektorās īpašības visā Latvijas teritorijā, savukārt karbonātisko Pļaviņu – Amulas horizonta iežu apūdeņotība vērsumā būtiski atšķiras (Levins u.c., 1998).

Augšējais hidroģeoloģiskais struktūrstāvs ietilpst aktīvās un palēlinātās ūdens apmaiņas zonā, kuros ūdens horizonti ir maz traucēti un ūdens masas var brīvi pārvietoties no barošanās uz atslodzes apgabaliem (Zīverts, 2001). Aktīvās ūdens apmaiņas zonā dominē saldūdeņi, tomēr sulfātu-kalcija tipa iesālūdeņi atrodami augšdevona Pļaviņu-Amulas ūdens horizonta kompleksā, kā arī mazāk mineralizēti šie ūdeņi sastopami arī Arukilas-Amatas un Famenas kompleksā. Sulfātu-kalcija tipa sāļūdeņos nereti sastopams arī sērūdeņradis, tomēr ievērojamā koncentrācijā tas ir sastopams tikai Ķemeru un Jaunķemeru apkārtnē. Rīgas apkārtnē, Daugavpilī un Valmierā, tektonisko lūzumu vietās Arukilas-Amatas kompleksā sastopami hlorīdu-nātrija tipa sāļūdeņi, tie ir atrasti arī šaurā piejūras zonā kvartāra nogulumos (Levins u.c., 1998).

Hidroģeoloģiskā griezumā stratifikācija (Levins u.c., 1998)

Hidroģeoloģiskās zonas	Pazemes ūdens kompleksi	Galvenie ūdens horizonti	Dominējošie nogulumu
Aktīvās ūdens apmaiņas zona	Kvartāra Q		Smilts, smilšmāls u.c.
		Augšperma P ₂	Kaļķakmens, dolomīts
		Apakškarbona C ₁	Smilšakmens, dolomīts
	Famena, D ₃ fm	Mūru – Ketleru D ₃ mr-ktl	
		Jonišķu – Akmenes D ₃ jn-ak	Dolomīts, smilšakmens
	Pļaviņu – Amulas, D ₃ pl-aml	Stipinu, D ₃ st	Dolomīts, merģelis
		Katlešu – Ogres, D ₃ kt-og	Smilšakmens, merģelis
		Daugavas, D ₃ dg	Dolomīts
		Salaspils, D ₃ slp	Merģelis, ģipsis
		Pļaviņu, D ₃ pl	Dolomīts
	Arukilas – Amatas, D ₂₋₃ ar-am	Amatas, D ₃ am	Smilšakmens, aleirolīts
		Gaujas, D ₃ gĵ	
Burtnieku, D ₂ br			
Arukilas, D ₂ ar			
Narvas sprosts-lānis, D ₂ nr			Merģelis, māls
Palēninātās ūdens apmaiņas (sālūdeņu) zona	Apakš un vidusdevona, D ₁₋₂	Pērnavas, D ₂ pr	Smilšakmens, aleirolīts
		Rēzeknes, D ₂ rz	Merģelis, smilšakmens
		Ķemeru, D ₁ km	Smilšakmens, aleirolīts
		Gargždu, D ₁ gr	
Ordovika un Silūra vāji caurlaidīgie nogulumu, O - S			Merģelis, masīvs kaļķakmens
„Stagnanto” (sālūdeņu) zona	Kembrija, Ē	Deimenu, Ē ₂ dm	Smilšakmens, aleirolīts
		Cirmas, Ē ₁₋₂ cr	
		Tebras, Ē ₁₋₂ tb	
	Lontovas ūdens vāji caurlaidīgie nogulumu Ē ₁ ln		Māls
	Venda, V	Voronkas, V _{vt}	Smilšakmens, aleirolīts
Gdovu, V _{gd}			
Kraslavas, V _{kr}		Gravelīts, smilšakmens	
Arhaja un Proterozoja ieži, AR - PR			Gneiss, granīts

Dažādas ģenēzes un biezuma **kvartāra (Q)** nogulumu ir izsekojami visā Latvijas teritorijā. Ņemot vērā, ka kvartāra pazemes ūdeņu horizonti ir cieši saistīti savā starpā un nereti ūdens sastāvu nosaka vieni un tie paši veidotājfaktori, tos parasti aplūko kā vienotu kvartāra ūdens horizontu kompleksu (Dēliņa, 2006a; Levins u.c., 1988). Zemienēs un

līdzenumos nogulumu biezums parasti nepārsniedz 10 metrus, turpretī augstienēs uz pamatiežu pacēlumiem var sasniegt 200 metrus, apraktajās ielejās pārsniedzot 300 metrus (Daņilāns, 1961). Kvartara nogulumos dominē ledāju un to kušanas ūdeņu nogulumi (morēnas smilšmāls un mālsmits, māls, smilts, grants), bet virs tiem iegūļ jaunākie jūras, upju, ezeru, vēja un purvu nogulumi (kūdra, aleirīts, smilts u.c.) (Dēliņa, 2006b). Gruntsūdeņu sastāvu ietekmē visi procesi, kas norisinās to veidošanās laikā, sākot no atmosfēras beidzot ar ģeoloģiskajiem apstākļiem, attiecīgi, liela nozīme ir laika periodam, kas pavadīts katrā no šiem posmiem (Segliņš, 2008). Lai gan kvartāra pazemes ūdeņi ir sastopami dažāda mineraloģiskā sastāva nogulumos, dominē kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa saldūdeņi (Dēliņa, 2006a).

Juras (J) nogulumi nelielos biežumos sastopami tikai Latvijas DR daļā, tādēļ ūdens jūras horizonta pazemes ūdeņiem nav saimnieciskas nozīmes (Zīverts, 2001). Sakarā ar denudācijas procesiem, kas notikuši pēc jūras perioda, īpaši ar kvartāra ledāja eksarāciju, jūras sistēmas ieži sastopami tikai nošķirtu laukumu veidā. Latvijā jūras nogulumi veido jaunāko pirmskvartāra nogulumu daļu. Augšjūras nodaļas nogulumu biezums var sasniegt 14 metrus un tos veido pelēkas, smalkgraudainas smiltis, aleirīti, melni, tumšpelēki māli, oolītu smilšakmeņi. Iepriekš apskatītie nogulumi, kā arī merģeļi, brūnogle un kvarca smiltis raksturo Vidusjūras nodaļu, kuras biezums nepārsniedz 25 metrus (Misāns, 1998).

Latvijas DR daļā pie Lietuvas robežās sastopami **triasa (T)** sistēmas nogulumi, kuru biezums svārstās no dažiem līdz 104 metriem, un tie kalpo kā sprosslānis starp Juras un Perma ūdens horizontiem (Liepiņš, 1961; Zīverts, 2001). Raksturīgos nogulumus veido sarkanbrūni māli, aleirolīti, merģeļi, smalkgraudainas smiltis un smilšakmeņi ar ģipša ieslēgumiem (Misāns, 1998). Karbonātu daudzums mālos un merģeļos ir svārstīgs, tas griezuma augšējā ir neliels, bet dziļākos merģeļa slāņos sasniedz 50% (Daņilāns, 1961).

Perma (P) sistēmas nogulumi izplatīti Latvijas DR daļā un Baltijas jūras akvatorijā. Tos veido gaišpelēki kaļķakmeņi un dolomīti, kuru biezums var sasniegt 36 metrus, bet augšperma ūdens horizonta biezums svārstās no 25 līdz 30 metriem. CaO saturs kaļķakmeņos var sasniegt 50%, tam raksturīgs liels MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, sārmu elementu un P₂O₅ piemaisījums, un to uzkrāšanos veicina kaļķakmeņu šķīšana pazemes ūdeņos. Šī horizonta ūdeņi Latvijas DR daļā vietām tiek izmantoti ūdens apgādē (Misāns, 1998; Zīverts, 2001).

Arī **karbona (C)** sistēmas nogulumi izsekojami tikai nelielā Latvijas DR daļā un jūras akvatorijā (Misāns, 1998). Tos galvenokārt veido dolomītu, merģeļu, smilšakmeņu, aleirolītu un mālu slāņkopu mija. Apakškarbona (C₁) ūdens horizonta biezums pieaug DR virzienā Kopā ar Famenas horizonta kompleksa ūdeņiem horizonts tiek izmantots Liepājas un Saldus centralizētai ūdens apgādei (Zīverts, 2001).

Latvijas DR daļā **famenas (D₃fm)** ūdens horizonta komplekss ir nozīmīgs ūdensapgādes avots tādām pilsētām kā Liepāja, Dobeles un Saldus. Ģeoloģiskā griezumā augšējo daļu veido dolomīti ar smilšakmeņu, merģeļu, kaļķakmeņu starpkārtām, bet apakšējo daļu - mālainu dolomītu, mālu un merģeļu slāņu mija. Kompleksa biezums pieaug D virzienā un sasniedz 110 metrus. (Misāns, 1998; Zīverts, 2001). Kompleksa ūdeņi pieder kalcija-hidroģēnkarbonātu tipa saldūdeņiem, kuru barošanās apgabals ir Kursas augstienes, bet atslodzes apgabali ir Baltijas jūra un Ventas ieleja (Zīverts, 2001).

Katlešu-Ogres (D₃kt-og) ūdens horizonts ir izplatīts ievērojamā Latvijas teritorijas daļā, izņemot Z un DA rajonus (Misāns, 1998). To veido smilšakmeņi, dolomīti, merģeļi, aleirolīti un māli. Horizonta vidējais biezums ir 30 metri, bet maksimāli nepārsniedz 58 metrus. Horizonta barošanās avots galvenokārt ir pārtece no augstāk esošajiem kvartāra horizontiem, tādēļ ūdens apjoms tajā ir ļoti mainīgs. Katlešu-Ogres ūdens horizonts tiek izmantots centralizētajā ūdensapgādē tikai nelielās teritorijās (Zīverts, 2001).

Plaviņu- Daugavas (**D₃pl-dg**) ūdens horizonta komplekss ir plaši izplatīts Latvijas teritorijā, bet nav sastopams Latvijas DA un Z daļā. Nogulumus galvenokārt veido dolomīti un dolomītmerģeļi, māli un vietām arī ģipši (Salaspils svīta, *D₃slp*). Kompleksa barošanās galvenokārt notiek no pārteces no kvartāra nogulumiem, atslodzes apgabals ir Baltijas jūra un Rīgas līcis. Lokāli atslodzes apgabali var būt arī upju ielejas. DR daļā notiek noplūde uz Lietuvas teritoriju. Lielāko daudzumu ūdens satur plaisainie dolomīti, tādēļ raksturīgs hidroģēnkarbonātu kalcija vai magnija tipa saldūdens. Vietās, kur notiek saskare ar ģipšiem veidojas sulfātu-kalcija vai magnija tipa ūdeņi. Šo kompleksu plaši izmanto ūdens apgādē Austumlatvijā (Jēkabpils, Rēzekne, Alūksne, Balvi, Gulbene, Krāslava, Ludza, Preiļi, Madona) (Zīverts, 2001).

Arukilas-Amatas (D₂₋₃ar-am) ūdens horizonta komplekss ir izplatīts gandrīz visā Latvijas teritorijā, izņemot Kolkas pussalu, kur kvartāra nogulumu uzguļ narvas nogulumiem. Kompleksu veido samērā viendabīgi Vidusdevona Arukilas un Burtnieku svītas smilšakmeņi ar māla un aleirolīta starpkārtām (Zīverts, 2001). Maksimālais horizontu kompleksa nogulumu biezums konstatēts valsts teritorijas centrālajā, dienvidrietumu un ziemeļu daļā, kur biezums attiecīgi mainās no 360 līdz 250 un 310 m. Latvijas ziemeļdaļā, kur kompleksa nogulumu atsedzas zemkvartāra virsmā un, kur ledāja eksarācijas dēļ saglabājušies tikai vidusdevona apakšējās daļas nogulumieži, kompleksa biezums ievērojami samazinās līdz 10 līdz 20 m (Bičko un Tracevskis, 1979). Par izteiktiem pazemes ūdens nesējslāņiem parasti kalpo smilšakmeņi, kas visā laterālajā un vertikālajā izplatības teritorijā veido kā atsevišķus starpslāņus, tā arī ievērojamas slāņkopas ar nogulumiežu biezumu līdz 30 m. Augšdevona ūdens horizontos smilšakmeņi samērā vienmērīgi izplatīti visā apskatāmajā teritorijā un veido

vidēji 60 – 70% no kopējā griezuma. Visbiežākā no horizontu kompleksa smilšakmeņu slāņkopām sastopama augšdevona ūdens horizonta apakšējā daļā un tās biezums mainās no 15 – 30 m (Bičko un Tracevskis, 1979). Zem kompleksa atrodas raģionālais Narvas sprostsplānis, ko veido dolomītmerģeļi un māli (Zīverts, 2001).

Atslodzes apgabali galvenokārt ir Baltijas jūra un Rīgas līcis, salīdzinoši mazākos apjomos arī Daugavas, Gaujas, Lielupes, Ventas un Abavas ielejas. Arukilas – Amatas jeb vidus un augšdevona pazemes ūdens horizontu kompleksu ļoti plaši izmanto ūdensapgādē. Vislabāk apūdeņotais ūdens horizonts ir Gaujas horizonts. Amatas horizonts dēļ to veidojošā smalkgraudainā materiāla ir ar salīdzinoši sliktākām ūdensvadāmības īpašībām. Arī vidusdevona Burtnieku un Arukilas horizonti nav tik ūdensbagāti kā Gaujas horizonts, kas ir skaidrojams ar smalkākiem horizonta nogulumiežiem un ūdens mazcaurlaidīgo nogulumu biezuma pieaugumu (Bičko un Tracevskis, 1979).

1.2. Pazemes ūdeņu ķīmiskais sastāvs

1.2.1. Dominējošie makrokomponenti

Latvijas pazemes ūdeņos, pateicoties plašajai karbonātisko, silikātu un sulfātu iežu izplatībai, **kalcij**s (Ca^{2+}) un **magnijs** (Mg^{2+}) ir dominējošie makrokomponenti (Kļaviņš et al., 2002). Kalcija saturs pazemes ūdeņos, kas plūst caur silikātu iežiem, reti pārsniedz 100 mg/l, tomēr smilšakmeņos kalcija karbonāts var kalpot kā cements un tikt šķīdināts ar pazemes ūdens plūsmu. Daudz augstākās koncentrācijās kalcijš sastopams pazemes ūdeņos, kas plūst caur kaļķakmens (CaCO_3), dolomīta ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) un ģipša ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) nogulumiem (Kresic, 2007). Magnijs ietilpst daudzu minerālu sastāvā kopā ar kalciju (piemēram, dolomīts) un atrodams karbonātu, sulfātu un silikātu iežos (Kļaviņš un Cimdiņš, 2004). Kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa pazemes ūdeņos, kas veidojušies plūstot caur smilšakmens un dolomītu nogulumiem, kalcija un magnija molārā attiecība svārstās no 1 līdz 1,5. Pazemes ūdeņos, kas ietverti kaļķakmens nogulumos, kalcija un magnija molārā attiecība ir no 5 līdz 20. Kalcija un magnija saturu pazemes ūdeņos ietekmē laiks, kāds pavadīts mijiedarbībā ar iežiem, tādēļ šo elementu koncentrācija pieaug pazemes ūdens plūsmas virzienā (Edmunds and Shand, 2008; Kļaviņš un Cimdiņš, 2004). Saskaņā ar alumosilikātiem (māliem) un citiem minerāliem, kalcijš iesaistās jonu apmaiņas reakcijās. Sāļo ūdeņu intrūzijas rezultātā kalcija saturs ūdeņos var samazināties, jo kalcijš aizvieto nātriju. Kalcija un magnija karbonātu šķīšana iespējama tikai oglekļa dioksīda klātbūtnē un ūdens reakcijai jābūt bāziskai (Zīverts, 2001).

Kalcija un magnija vidējais saturs Latvijas aktīvās ūdens apmaiņas zonas pazemes ūdeņos svārstās attiecīgi no 2 mg/l līdz 800 mg/l kalcijam un no 0,07 mg/l līdz 350 mg/l magnijam (LVGMC, bez dat.).

Hidrogēnkarbonātu (HCO_3^-) un **karbonātu** (CO_3^{2-}) **joni** ir pastāvīga pazemes ūdeņu sastāvdaļa (Zīverts, 2001). Teritorijas ģeoloģiskā uzbūve (karbonātiežu plašā izplatība un aktīvā dēdēšana) un pazemes ūdeņu reakcija (pH), nosaka augstas hidrogēnkarbonātu koncentrācijas Latvijas pazemes ūdeņos (Kļaviņš un Cimdiņš, 2004; Kresic, 2007). Šķīšanas rezultātā radušies hidrogēnkarbonātu joni iekļaujas vispārējā karbonātu sistēmā un ietekmē ūdens vides pH (Kļaviņš un Cimdiņš, 2004; Kokorīte, 2007). Hidrogēnkarbonātu koncentrācija ir pretēji proporcionāla pH lielumam, kas atspoguļo karbonātu līdzsvara stāvokli. Tādēļ oglekļa dioksīda pieaugums pazemes ūdeņos samazina vides pH un veicina alumosilikātu un karbonātu minerālu izskalošanu (Levina un Levins, 2005). Pie vides pH no 6 līdz 8,5, pazemes ūdeņos dominē hidrogēnkarbonātjoni. Hidrogēnkarbonātu šķīšana sākas vides pH esot augstākam par 8,35 (Kresic, 2007). Notekūdeņu novadīšana, nokrišņi ar pazeminātu vides pH , hidroloģiskā režīma un gruntsūdens līmeņa izmaiņas, kā arī lauksaimnieciskā darbība, ietekmē hidrogēnkarbonātjonu koncentrācijas pazemes ūdeņos. Tāpēc hidrogēnkarbonātjonu koncentrācijām virs 500-700 mg/l jāpievērš uzmanība kā iespējamām pazemes ūdeņu piesārņojuma pazīmēm.

Latvijā hidrogēnkarbonātu vidējā koncentrācija aktīvās ūdens apmaiņas zonas pazemes ūdeņos svārstās no 74 mg/l līdz 570 mg/l (Kļaviņš et al., 2002; Levina un Levins, 2005).

Sulfātjoni (SO_4^{2-}) pazemes ūdeņos galvenokārt nonāk sulfātu saturošu iežu dēdēšanas rezultātā (ģipsis), kā arī oksidējoties sulfīdiem (piemēram, pirītam) un sērūdeņradim. Latvijas pazemes ūdeņos sulfātjonu saturs ir augsts, jo augšdevona Salaspils svītas slāņos ir daudz viegli šķīstošā minerāla, ģipša (Kļaviņš un Cimdiņš, 2004; Kresic, 2007; Zīverts, 2001). Virs jūrām veidojušos sāļu aerosolu transporta rezultātā, sulfātjoni un hlorīdjoni kopā ar atmosfēras nokrišņiem infiltrējas gruntsūdeņos (Kļaviņš et al., 2002). Nozīmīgs sulfātjonu avots var būt antropogēni emitēto sēra savienojumu nonākšana ūdeņos nokrišņu un virszemes noteces rezultātā (Kļaviņš un Cimdiņš, 2004), kā arī jūras un sāļo ūdeņu intrūzija (Mondal et al., 2010).

Kalcija-sulfātu tipa saldūdeņi un iesālūdeņi ar sulfātjonu saturu 250mg/l -1300 mg/l Latvijā lielākoties izplatīti ģipšakmeņus saturošajos karbonātiskajos iežos. Savukārt pazemes ūdeņi, kuros sulfātjonu koncentrācija ir zemāka par 1 mg/l, veidojas sulfātredukcijas rezultātā krasi anaerobos apstākļos, bet retāk iežos, kuros nav izkļiedētu ģipšakmenu un sulfīdu minerālu (Kresic, 2007; Levina un Levins, 2005).

Hlors ietilpst daudzu iežu sastāvā, koncentrācijā, kas ir ievērojami zemāka salīdzinājumā ar citiem makrokomponentiem. Nogulumieži, galvenokārt evaporīti, satur augstākas hlora koncentrācijas nekā magmatiskie ieži. Trīs galvenie dabiskie hlorīdjonu avoti ir: 1) seno jūru ūdeņi, kas ietverti nogulumos, 2) halīts un citi radniecīgi minerāli evaporītos, 3) slapjie un cietie (lielāka ietekme arītajos reģionos) atmosfēras nokrišņi (Belkhiri et al., 2012; Charef et al., 2011; Mondal et al., 2010). Nozīmīgs hlorīdjonu avots var būt arī antropogēnais piesārņojums (ceļu kaisīšana ar sāli, notekūdeņi, minerālmēslojums u.c.) (Kļaviņš et al., 2002). Hlorīdjonu viegli šķīst ūdenī un nav stabili atmosfērā. Hlorīdjonu ir konservatīvi, kas nozīmē, ka nonākot pazemes ūdeņos tie praktiski neiesaistās oksidēšanās un reducēšanās reakcijās, neveido nozīmīgus savienojumus ar citiem joniem (izņemot gadījumus, kad hlorīdjonu koncentrācija ir ļoti augsta), neveido viegli šķīstošus sāļus un netiek adsorbēti uz minerālu virsmas. Ņemot vērā, ka hlorīdjonu saturs praktiski nesamazinās, pazemes ūdeņiem plūstot caur ūdens horizontiem, hlorīdjonus visbiežāk izmanto kā „traserus” (Charef et al., 2011; Fetter, 2008; Kresic, 2007; Werner et al., 2012).

Latvijas pazemes ūdeņos, aktīvās ūdens apmaiņas zonā, hlorīdjonu saturs, kas ir robežās no 250 mg/l līdz 1450 mg/l, galvenokārt veidojies dziļo sāļūdeņu augšupejošas filtrācijas rezultātā pa tektonisko lūzumu zonām. Augstas hlorīdjonu koncentrācijas pazemes ūdeņos novērojamas arī jūras ūdeņu intrūzijas gadījumā, ko izraisījusi intensīva pazemes ūdens ieguve (Mondal et al., 2010). Ļoti zemas koncentrācijas (1,1 mg/l līdz 1,5 mg/l) sastopamas pazemes ūdeņos, kas veidojas intensīvas infiltrācijas rajonos (Levina un Levins, 2005). Vidējais hlorīdjonu saturs Latvijas aktīvās ūdens apmaiņas pazemes ūdeņos svārstās no 0,23 mg/l līdz 3000 mg/l. Hlorīdjonu saturs augstāks par 500 mg/l galvenokārt izplatīts Latvijas centrālajā daļā, Rīgas līča tuvumā, un atsevišķos urbumos Latvijas vidienē un piekrastē (LVĢMC, bez dat.).

Nātrijs (Na^+) galvenie avoti pazemes ūdeņos ir halīts un citi šķīstošie hlorīdi, albīta, laukšpata, plagioklāza un citu nātrijs saturošo minerālu dēdēšana. **Kālijs** (K^+) pazemes ūdeņos nonāk sadēdot laukšpatam, silvinītam, ortoklāzam un biotītam. Kālija laukšpats, ortoklāzs un mikrolīns, ir mazāk šķīstoši salīdzinājumā ar nātrijs plagioklāzu- albītu (Kļaviņš un Cimdiņš, 2004; Kresic, 2007). Novērots, ka zemas mineralizācijas pazemes ūdeņos, nātrijs saturam pārsniedzot 10 mg/l, kālija koncentrācija ūdenī nepārsniedz pusi nātrijs koncentrācijas. Pazemes ūdeņos, kuros kālija un nātrijs saturs kopā nepārsniedz 10 mg/l, kālija koncentrācijas var būt tuvas nātrijs koncentrācijām. Šādas sakarības norāda uz kālija un nātrijs atšķirīgo likteni pazemes ūdeņos (Kresic, 2007). Salīdzinājumā ar nātriju, kālija zemāku saturu pazemes ūdeņos nosaka kālija asimilācija augsnē un adsorbēcija uz minerālu virsmas (galvenokārt, mālu) vai iekļaušana to struktūrā (Kļaviņš un Cimdiņš, 2004). Joprojām

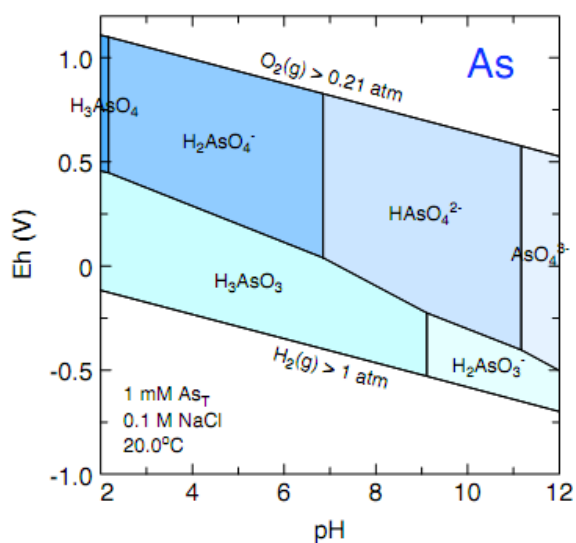
nav pilnīgas skaidrības par procesiem, kas nosaka kālija un nātrija saturu pazemes ūdeņos, tāpēc kālija zemāku saturu pazemes ūdeņos galvenokārt skaidro ar alumosilikātu zemo šķīdību un kālija iekļaušanu dažu mālu minerālu struktūrā (piemēram, illītā), kas pretēji nātrijam, vairs nevar viegli iesaistīties jonu apmaiņas reakcijās (Griffioen, 2001; Kresic, 2007). Ievērojami daudzumi nātrija un kālija vidē nonāk arī antropogēnā piesārņojuma rezultātā (piemēram, minerālmēsli) (Kļaviņš un Cimdiņš, 2004).

Vidējais nātrija saturs Latvijas aktīvās ūdens apmaiņas zonas pazemes ūdeņos svārstās no 0,09 mg/l līdz 120 mg/l, bet kālija saturs no 0,09 mg/l līdz 70 mg/l. Augstākās nātrija un kālija koncentrācijas galvenokārt sastopamas Latvijas centrālajā daļā, Rīgas jūras līča apkārtnē, kur nātrija saturs pazemes ūdeņos var sasniegt 700 mg/l līdz 1000 mg/l, bet kālija saturs sasniegt 100 mg/l (LVĢMC, bez dat.).

1.2.2. Mikroelementi

Par **mikroelementiem** pieņemts uzskatīt elementus, kuru saturs ir mazāks par 1 mg/l, bet parasti tas mērāms mikrogramu līmenī. No vides piesārņojuma viedokļa nozīmīgi ir smagie metāli. Tie ir metāli, kuru blīvums ir lielāks par 5 g/cm³. Mikroelementiem ir raksturīgs, ka pārsniedzot zināmas robežkoncentrācijas tie kļūst toksiski dzīvajiem organismiem (Kļaviņš, 2004), tādēļ ir būtiski apzināt šo elementu koncentrācijas pazemes ūdeņos, kurus Latvijā plaši izmanto dzeramā ūdens ieguvei.

Arsēns kā tīra viela ir reti sastopams dabā. Viens no nozīmīgākajiem arsēna avotiem ir arsenopirīts, tomēr arsēns ietilpst arī citu sulfīdu, piemēram, galenīta, pirīta, sfalerīta un fosfātu sastāvā. Silikātu un karbonātu minerālos arsēna koncentrācijas ir zemas. Kā norāda pētījumi, tad augstākās koncentrācijas parasti sastopamas kvartāra nogulumos, kā arī sulfīdus saturošos ūdens horizontos. Paaugstinātas koncentrācijas bieži vien saistītas ar lūzumu zonām un ģeotermālajiem ūdeņiem (Appelo and Heedrik, 2006). Pazemes ūdeņos arsēna oksidēšanās pakāpe galvenokārt ir (III) vai (V), no kurām pirmā dominē oksidējošos, bet otrā reducējošos apstākļos. Sulfīdi, dzelzs oksīdi un organiskās vielas ir nozīmīgākie arsēna avoti un saistītāji, tomēr arsēns veido savienojumus un izgulsnējas arī ar tādiem elementiem kā bārijs, kobalts, niķelis, svins un cinks. Dzelzs hidroksīdi ir stabili plašā Eh-pH amplitūdā, tādēļ arsēna mobilitāte pazemes ūdeņos ir ierobežota (1.2.1.att.). Oksidējošos apstākļos, vides pH esot virs 4,09, dzelzs hidroksīdi aktīvi sorbē arsēnu. Vidēji reducējošos apstākļos arsēna mobilitāte pazemes ūdeņos ir vislielākā un arsēns var tikt atbrīvots no dzelzs oksīdiem (Dinelli et al., 2012; Fetter, 2008; Luu et al., 2009).



1.2.1 attēls. Arsēna savienojumu Eh-pH diagramma vidē, kurā ir As un NaCl pie 20°C un spiediena- 1atm (aprēķini veikti izmantojot PHREEQC) (Appelo and Heedrik, 2006)

Arsēns apkārtējā vidē nokļūst arī cilvēku darbības rezultātā, tas tiek izmantots insekticīdu, pesticīdu, krāsvielu, bateriju, mazgāšanas līdzekļu ražošanā (Kresic, 2007). Arsēna savienojumi ir toksiski un var izraisīt ādas, nieru, plaušu u.c. vēzi, kā arī citas nopietnas saslimšanas. Paaugstinātas arsēna koncentrācijas dzeramajā ūdenī ir liela problēma daudzviet pasaulē (piemēram, Bangladeša, Indija, Ķīna, Nepāla). Eiropā paaugstinātas koncentrācijas novērojamas atsevišķos Šveices, Ungārijas, Austrijas un Rumānijas reģionos (Kļaviņš un Zaļoksnis, 2005).

Bārijs nelielos daudzumos ir sastopams vulkāniskajos iežos, smilšakmeņos, slānekļos un oglēs. Plašāk izplatītie minerāli ir barīts $BaSO_4$ un viterīts $BaCO_3$. Bārija un tā savienojumu liktenis vidē ir akarīgs no vides pH , Eh, jonu apmaiņas intensitātes, kā arī sulfātu, karbonātu un metāla oksīdu un hidroksīdu klatbūtnes. Bārijs tiek spēcīgi adsorbēts uz mālu minerālu virsmas un tā šķīdība pieaug hlorīdjonu un citu anjonu klātbūtnē, vides pH nepārsniedzot 9,3. Pētījumos norādīts, ka augstas bārija koncentrācijas var veidoties pazemes ūdeņos, kuros sulfātjonu saturs ir <3 mg/l. Augstas sulfātjonu koncentrācijas limitē bārija saturu pazemes ūdeņos, jo tiek izgulsnēts barīts (Chavez et al., 2010; Karro et al., 2009; Marandi et al., 2004; Underwood et al., 2009). Bārijs samērā plaši tiek izmantots rūpniecībā (plastmasas, gumijas, elektronikas, tekstila, kosmētikas u.c. ražošanā), tomēr galvenais avots pazemes ūdeņos ir ūdens mijiedarbība ar iežiem. Bārijs ir toksisks cilvēka organismam un var radīt asinsrites un nervu sistēmas bojājumus (Edmunds and Shand, 2008; WHO, 2004).

Dabīgie **bora** avoti pazemes ūdeņos ir karbonātu, evaporītu un bentonīta mālu dēdēšana, jūras ūdeņu un sāļo ūdeņu intrūzija. Bora saturu pazemes ūdeņos ietekmē bora adsorbcijas un desorbcijas procesi uz minerālu virsmas. Nozīmīgākie antropogēnie bora avoti ir notece lauksaimniecības zemēm (bors sastopams daudzu minerālmēsļu un pesticīdu sastāvā), izrakteņu ieguve un notekūdeņu novadīšana (bors tiek izmantots mazgāšanas līdzekļos). Hlorīdjonu un bora attiecības plaši izmanto pētījumos, lai pārliecinātos par sāļo pazemes ūdeņu izcelsmi. Augstas bora koncentrācijas var izraisīt augšējo elpošanas ceļu iekaisumu un reproduktīvās sistēmas traucējumus (Georghio and Pashalidis, 2007; Karro et al., 2009).

Broms ir sastopams minerālu biotīta, amfibola, apatīta u.c. sastāvā, galvenokārt hlorīdjonu aizvietošanas dēļ. Paaugstinātas broma koncentrācijas iespējamās oglēs un retāk nogulumiežos, kā arī ievērojamos daudzumos bromu akumulē organiskais materiāls. Jūras un okeānu ūdeņos broms sastopams augstās koncentrācijās, liels broma saturs atrodams arī stipri mineralizētos ūdeņos. Tādēļ pētījumos bieži broma un hlora attiecības tiek izmantotas, lai pārliecinātos par jūras un retāk sāļo ūdeņu intrūziju. Līdzīgi kā hlorīdjonu, broms neiesaitās oksidēšanās- reducēšanās reakcijās, netiek sorbēts uz minerālu virsmas un neveido

nešķīstošus savienojumus. Bromu plaši izmanto baseinu un dzeramā ūdens dezinficēšanā, kā arī parazītu iznīcināšanās līdzekļos. Organiskie broma savienojumi var negatīvi ietekmēt cilvēka nervu sistēmu un vairogdziedzera darbību (Dinelli et al., 2012; Fetter, 2008; Frengstad et al., 2010).

Cinks dabā nav sastopams brīvā veidā un tiek iegūts no minerāla rūdām (piemēram, sfalerīta, ZnS). Cinks sastopams atsevišķu karbonātu un sulfātu minerālu sastāvā, un veido kompleksus ar anjoniem un organiskajām skābēm. Sārmainā vidē cinks var veidot karbonātus un hidroksīdus, bet skābā un neitrālā vidē cinka savienojumi ir šķīstoši, kas padara cinku par vienu no mobilākajiem smagajiem metāliem pazemes ūdeņos. Ūdens vidē cinks adsorbējas uz suspendētajām daļiņām, māliem un organiskā materiāla. Sorbcija paaugstinās palielinoties vides *pH* un samazinoties sāļumam. Reducējošos apstākļos cinks viegli izgulsnējas un var veidot savienojumus ar dzelzi un mangānu. Galvenais cinka pielietojums rūpniecībā ir pretkorozijas pārklājums dzelzs un tērauda izstrādājumiem (Edmunds and Shand, 2008; Fetter, 2008; Hashim et al., 2011).

Dzelzs savienojumi ūdenī var atrasties dzelzs jonu (Fe^{2+} , Fe^{3+}), dzelzs hidroksīdu un oksihidroksīdu veidā, kas var veidot ūdenī suspendētas daļiņas, var būt sorbēti uz cietu daļiņu virsmas koloīdu daļiņu veidā, kā arī humīnskābju un fulvoskābju sāļu veidā. Dzelzs savienojumu daudzums pazemes ūdeņos ir atkarīgs no vietas ģeoloģiskās un ģeoķīmiskās uzbūves, un ir cieši saistīts ar organisko vielu saturu ūdeņos. Dzelzs savienojumu atrašanās forma ūdeņos ir atkarīga no oksidēšanās-reducēšanās procesiem un skābekļa klātbūtnes (Eglīte, 2007; Kļaviņš un Cimdiņš, 2004). Mēreni reducējošos apstākļos dzelzs var izgulsnēties dzelzs sulfīdu veidā, kas samazina izšķīdušā dzelzs un sulfātjonu saturu pazemes ūdeņos. Neskaitot OH^- , dzelzs joni pazemes ūdeņos var veidot neorganiskus savienojumus ar hlorīdjoniem, fluorīdjoniem, sulfātjoniem un fosfātjoniem (Kresic, 2007; Miotlinsk et al., 2012). Pazemes ūdeņi, kas ietverti smilšakmeņos satur daudz vairāk dzelzs jonu nekā karbonātisko nogulumu horizontos esošie ūdeņi (Levins u.c., 1998). Vidējais dzelzs saturs Latvijas aktīvās ūdens apmaiņas zonas pazemes ūdeņos svārstās no 0,001 mg/l līdz 54 mg/l un izteiktas reģionālās satura izmaiņas nav novērotas (LVGMC, bez dat.).

Fluors ir elektronegatīvākais no visiem zināmajiem elementiem, tādēļ fluorīdjoni (F^-) veido stiprus savienojumus ar daudziem katjoniem, īpaši alumīnija, berilija un dzelzs joniem. Dabas ūdeņos fluorīdjonu koncentrācijas parasti nav augstas un nepārsniedz 1 mg/l, tomēr pazemes ūdeņos vērtības var būt augstākas (Kresic, 2007). Fluora galvenais avots pazemes ūdeņos ir mijiedarbība ar fluoru saturošiem iežiem, no kuriem nozīmīgākais ir fluorīts (CaF_2). Fluors pazemes ūdeņos nonāk arī amfibola, apatīta, vizlu un silikātu (biotīts, ragmānis) dēdēšanas rezultātā (Dinelli et al., 2012; Kļaviņš un Cimdiņš, 2004; Schweitzer and

Pesterfield, 2010). Jūras ūdeņos vidējā fluorīdjonu koncentrācija ir 1 mg/l. Jonu apmaiņas rezultātā, atkarībā no vides *pH*, fluorīdioni var sorbēties uz kaolinīta. Visaugstākās koncentrācijas pazemes ūdeņos veidojas mijiedarbībā ar granītu vai sārmainā vidē. Pazemes ūdeņos, kas plūst caur karbonātu nogulumiem, fluora saturs nav augsts, jo to limitē kalcija klātbūtne un fluorīda izgulsnēšanās. Augsts fluora saturs iespējams kalcija-sulfātu tipa pazemes ūdeņos, kas saistīts ar evaporītu šķīšanu (Dinelli et al., 2012; Frengstad et al., 2010; Karro et al., 2009; Kļaviņš un Cimdiņš, 2004). Fluors nelielā daudzumā ir ļoti nepieciešams zobiem un kauliem, tomēr augstākā koncentrācijā fluora neorganiskie savienojumi ir toksiski un var izraisīt kaulu slimības (Edmunds and Shand, 2008; Kresic, 2007).

Mangāns ir plaši sastopams dažādu iežu sastāvā. Augsts mangāna saturs ir kaļķakmeņos un slānekļī. Mangāna koncentrācija pazemes ūdeņos atkarīga no ūdens horizontu veidojošo iežu sastāva, ūdens ķīmiskā sastāva un mikrobioloģiskajiem procesiem, liela nozīmē ir vides *pH*, Eh, izšķīdušā skābekļa un oglekļa dioksīda saturam. Saistīšanās ar humusvielām nomāc mangāna spēju oksidēties un izgulsnēties, bet saistīšanās ar tādiem neorganiskajiem ligandiem kā sulfāti vai hidrogēnkarbonāti, mangāna saturu pazemes ūdeņos ietekmē maz, izņemot gadījumus, kad ligandi sastopami ļoti augstās koncentrācijās. Anaerobos apstākļos mikroorganismi, organisko vielu noārdīšanās procesu rezultātā, var paaugstināt mangāna saturu pazemes ūdeņos. Mikrogramu līmenī mangāns sastopams visos pazemes ūdeņos un ir nepieciešams cilvēka organismam, tomēr paaugstinātas koncentrācijas, lai gan nerada draudus veselībai, var negatīvi ietekmēt ūdens garšu, veicināt ūdens cauruļu aizaugšanu ar mangāna oksīdiem un radīt citus nevēlamas ietekmes (Homoncik et al., 2010).

Rubīdijs dabā neveido savus minerālus, tomēr sastopams kālija vizlu, kālija laukšpata, leicīta un citu kālija minerālu sastāvā. Par spīti rubīdija augstajai šķīdībai ūdens vidē, tā saturu pazemes ūdeņos samazina spēcīgā sorbcija uz tādiem mālu minerāliem kā illīts, tāpēc nereti rubīdija saturs pazemes ūdeņos ir zem analītiskās metodes noteikšana robežas. Augstas rubīdija koncentrācijas pazemes ūdeņos var būt saistītas ar ģeotermālajiem ūdeņiem un jūras ūdeņu intrūziju, jo jūras ūdeņos rubīdija koncentrācijas ir aptuveni divas reizes augstākas nekā saldūdeņos (Dinelli et al., 2012).

Stroncijs pazemes ūdeņos nonāk galvenokārt kalcija saturošu minerālu, piemēram, kalcīta, laukšpata, ģipša nepilnīgas šķīšanas rezultātā, tādēļ augstāks stroncija saturs sastopams karbonātiežu vai smilšakmeņu, kas satur ģipša starpkārtas vai ieslēgumus, izplatības vietās. Selestīns (SrSO_4) ir plaši sastopams minerāls evaporītos. Pieaugot laikam, kāds pavadīts mijiedarbībā ar iežiem, stroncija koncentrācija pazemes ūdeņos palielinās. Augstas stroncija koncentrācijas novērotas arī jūras ūdeņu vai sāļūdeņu intrūzijas rezultātā, tādēļ hlorīdjonu un stroncija attiecības tiek plaši izmantotas pētījumos, jūras un sāļo ūdeņu

intrūziju vai evaporītu klātbūtnes identificēšanai. Stroncijs lielākoties atspoguļo ūdens horizontā dabiski noritošos procesus, daudz mazāk ūdens sastāvu ietekmējošos antropogēnos faktorus (Dinelli et al., 2012; Edmunds and Shand, 2008; Perry et al., 2010).

Svins sastopams galenīta (PbS), anglezīta (PbSO₄), ceruzīta (PbCO₃) un mīnija (Pb₃O₄) rūdu sastāvā. Svins (II) veido zemas šķīdības savienojumus ar neorganiskajiem joniem (Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻) un organiskajiem ligandiem (humīnskābēm, fulvoskābēm, aminoskābēm u.c.), kas nosaka svina savienojumu zemo šķīdību pazemes ūdeņos, tomēr šķīdība var palielināties, veidojoties svina hidroģenkarbonātiem (Fetter, 2008; Kļaviņš un Zaļoksnis, 2005). Primārie procesi, kas ietekmē svina likteni augsnē ir adsorbēcija, jonu apmaiņa, izgulsnēšanās un kompleksu savienojumu veidošana ar organiskajām vielām. Ūdens vidē lieli svina daudzumi izgulsnējas PbCO₃, Pb₂O, Pb(OH)₂, PbSO₄ veidā, sastopami koloīdu daļiņu veidā vai saistīti ar suspendēto vielu (Dong et al., 2009). Mūsdienās svins ir viens no pieciem vairāk izmantotajiem metāliem, kuru izmanto dažādu sakausējumu, skābes akumulatoru, ložu u.c. preču ražošanā. Pateicoties tā blīvumam no svina ražo aparatūru ķīmiskajai rūpniecībai un aizsargierīces pret radioaktīvo starojumu. Tomēr lielākā daļa svina apkārtējā vidē nokļūst automobiļu darbības rezultātā. Svina joni ir kaitīgi, jo tie uzkrājas kaulaudos, nierēs un aknās, izraisot nervu, asinsrites un gremošanas sistēmas traucējumus. Ilgstošs kontakts ar svinu var izraisīt anēmiju, un tiek uzskatīts, ka svins paaugstina risku saslimt ar vēzi (ATSDR, 2004; Kļaviņš un Zaļoksnis, 2005; Luu et al., 2009).

Varš un tā savienojumi ir plaši izplatīti uz Zemes, tomēr sastopamas arī varu saturošas rūdas. Dabā varš galvenokārt atrodas savienojumos un dominējošā forma ir Cu (II). Vara liktenis ūdens vidē atkarīgs no vides *pH*, organisko un citu vielu klātbūtnes, kas spēj mijiedarboties ar Cu (II) joniem (Kļaviņš un Zaļoksnis, 2005). Aerobos apstākļus un sārmainā vidē dominē CuCO₃ savienojumi, bet ir sastopami arī Cu²⁺, CuOH un Cu(OH)₂. Varš veido spēcīgus kompleksu savienojumus ar humīnskābēm un tieksme veidot šādus savienojumus pieaug paaugstinoties vides *pH*. Kopumā vara mobilitāte ir neliela, jo tas adsorbējas uz minerālu virsmas (Laybourn and Cameron, 2008). Varš tiek plaši izmantots elektrotehnikā, ūdensapgādē un sakausējumu (bronza, misiņš u.c.) iegūšanai, tā savienojumus izmanto kā biocīdus lauksaimniecībā, koksnes aizsardzībai un ādas apstrādē. Varš mikrodaudzumos ir vitāli nepieciešams dzīvajiem organismiem, tomēr paaugstinātas koncentrācijas var radīt akūtas intoksikācijas simptomus, bet lielu devu uzņemšanas gadījumā- aknu un nieru bojājumus (Kļaviņš un Zaļoksnis, 2005).

2. MATERIĀLI UN METODES

2.1. Pētījumā izmantotie dati un materiāli

Latvijas Vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas centra (LVĢMC) ģeoloģiskās datu bāzes (ĢDB) ietver plašas pazemes ūdeņu kvalitāti raksturojošas datu rindas (sākot no 20. gs 60. gadiem), tomēr galvenokārt ĢDB pieejamā informācija satur datus par makroelementiem, kā fizikāli ķīmiskajiem parametriem (*pH*, temperatūra, mineralizācija, elektrovadītspēja, izšķīdušais skābeklis u.c.) (Retike et al., 2012; Retiķe u.c., 2012).

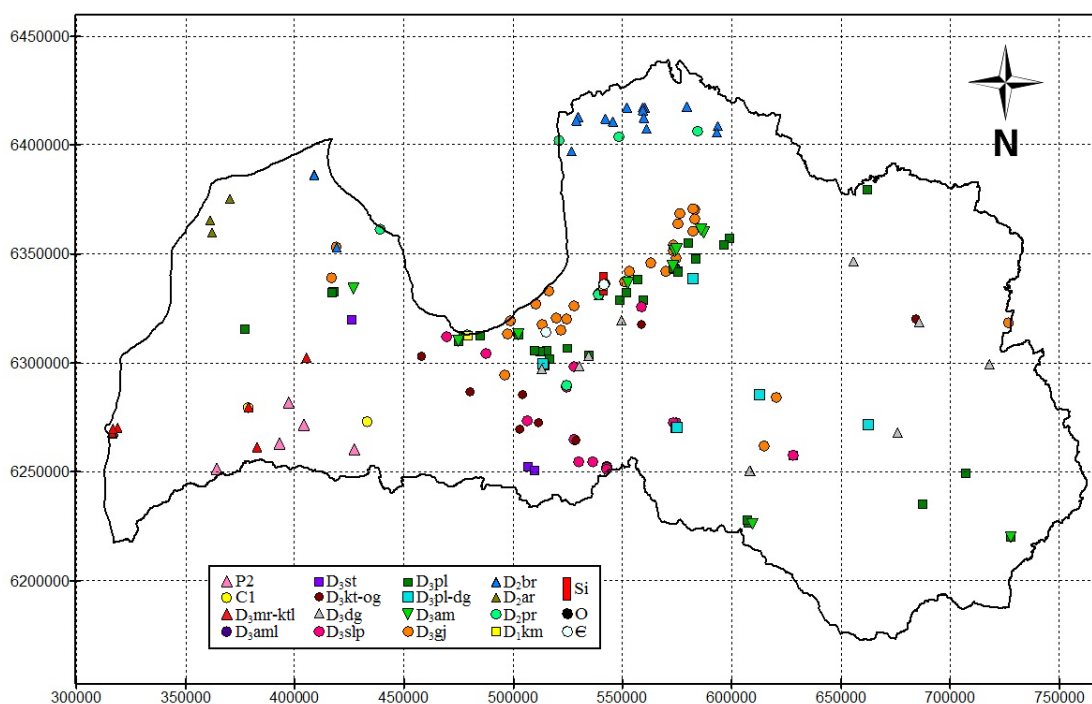
Pieejamā informācija par mikroelementu saturu Latvijas pazemes ūdeņos var tikt iedalīta divās lielās grupās: 1) „vēsturiskie” dati, kas galvenokārt iegūti PSRS laikā, veicot derīgo izrakteņu meklēšanu un 2) „mūsdienu” dati.

Vecāko datu izmantošana ir ierobežota, jo nav iespējams novērtēt datu kvalitāti un/vai dati saglabājušies nepilnīgi (piemēram, iztrūkst informācija par urbumu koordinātēm, nav pieejama informācija par izmantotajām analīzes metodēm), kā rezultātā šo datu salīdzināšana ar datiem, kas iegūti jaunākajos pētījumos nav iespējama (Retike et al., 2012; Retiķe u.c., 2012). Jaunākos laikos ir īstenots tikai viens apjomīgs pētījums par mikroelementu saturu Latvijas pazemes ūdeņos (Gosk et al. 2006; Levins and Gosk, 2008). Pētījuma ietvaros 799 paraugos tika noteikti fizikāli ķīmiskie parametri, makroelementu un vairāk nekā 50 mikroelementu saturs, kā arī paņemti 27 paraugi CFC analīzēm. Mikroelementu saturs tika noteikts izmantojot ICP-MS (induktīvi saistītas plazmas masspektrometrijas) analīzes metodi. Pētījuma mērķis galvenokārt bija noteikt mikroelementu saturu sekli iegūtajos pazemes ūdeņos (<10 m), lai novērtētu lauksaimniecības ietekmi uz gruntsūdeņu kvalitāti (Gosk et al., 2006). Nedaudz plašāk mikroelementu saturs dziļāko horizontu pazemes ūdeņos aplūkots Levins and Gosk (2008) pētījumā.

Maģistra darba ietvaros izmantoti Gosk et al. (2006) pētījumā iegūtie dati par 178 monitoringa un ūdensapgādes urbumiem, monitoringa un citiem avotiem pamatiežu horizontos. Daļa pētījuma realizācijai nepieciešamās informācijas (stratigrāfija, litoloģija, pazemes ūdens horizontu ūdens līmeņi un pazemes ūdeņu ķīmiskais sastāvs) tika iegūta no LVĢMC sagatavotās urbumu datubāzes „Urbumi”, kas satur informāciju par Latvijas teritorijā esošo izpētes, ekspluatācijas un struktūrbūvniecības administratīvo piederību, topogrāfisko un ģeoloģisko informāciju (LVĢMC, bez dat.).

2.2. Paraugu ievākšana un analīze

Maģistra darba ietvaros tika realizēts pētījums, kurā, laika posmā no 2010. līdz 2012. gadam, tika ievākti 116 pazemes ūdeņu paraugi, galvenokārt no aktīvās ūdens apmaiņas zonas (2.2.1. att.). Paraugos tika noteikts galveno jonu un mikroelementu saturs, kā arī *in situ* noteikti fizikāli ķīmiskie parametri.



2.2.1. attēls. Pazemes ūdens paraugu telpiskais novietojums un piederība ūdens horizontam
(izstrādājusi autore)

Lai iegūtu reprezentatīvu pazemes ūdeņu paraugu, tika veikta urbuma atsūkņēšana, jo ūdens, kas ilgstoši atradies urbumā, un bijis saskarē ar gaisu un urbuma apvalkcauruli, var būt mainījis savu ķīmisko sastāvu. Zinot urbuma dziļumu, ūdens līmeni urbumā, kā arī urbuma apvalkcaurules iekšējo diametru, bija iespējams precīzi aprēķināt nepieciešamo ūdens tilpumu, kas jāatsūknē (Fetter, 2008). Atsūkņēšana nebija iespējama gadījumos, kad pazemes ūdeņi bija stipri mineralizēti, jo šādu ūdeņu nonākšana apkārtējā vidē nav pieļaujama. Šādos gadījumos paraugu ievākšanai tika izmantoti bailer tipa paraugotāji.

In situ tika noteikti tādi ātri fizikāli ķīmiskie parametri kā *pH*, EVS (elektrovadītspēja) un temperatūra. Oksidēšanās- reducēšanās potenciāls (*Eh*) un izšķīdušā skābekļa saturs tika noteikts gadījumos, kad bija iespējams nodrošināt nepārtrauktu pazemes ūdeņu pieplūdi un maksimāli novērst saskari ar atmosfēru (Gosk et al., 2006). Pēc ātri mainīgo parametru nostabilizēšanās, paraugi katjonu un mikroelementu analīzēm lauka apstākļos tika filtrēti (0,45µm, Millipore) un pildīti 50 ml polipropilēna pudelītēs, kas iepriekš vismaz diennakti

turētas 10% slāpekļskābē un skalotas ar dejonizētu ūdeni. Tajā pašā dienā, laboratorijā paraugi paskābināti ar analītiski tīru (Merck Suprapur®, 65%) slāpekļskābi līdz $pH=4$ (Margui et al., 2010). Anjonu analīzēm paredzētie ūdens paraugi tika pildīti viena litra HDPE pudelēs un netika filtrēti vai paskābināti. Līdz turpmākām analīzēm laboratorijā visi ūdens paraugi tika glabāti aukstumskapī $\pm 4^{\circ}C$.

Autore, izmantojot TXRF (pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences) analīzes metodi, 55 ūdens paraugos noteica plašu spektru dažādu mikroelementu un makroelementu, kuru vērtības pārsniedza 0,001 mg/l. Visos (116) pazemes ūdeņu paraugos tika noteiktas makroelementu (K, Na, Mg un Ca) un mikroelementu (Zn, Fe, Mn un Cu) koncentrācijas izmantojot AAS (atomabsorbcijas spektrometrijas) analīzes metodi un atomabsorbcijas spektrometru Perkin Elmer AAnalyst 200. 45 paraugos, izmantojot titrimetrijas un spektrofotometrijas analīzes metodes, tika noteiktas anjonu (Cl^{-} , HCO_3^{-} un SO_4^{2-}) koncentrācijas.

2.3. Pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences (TXRF) analīzes metode

Pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences spektrometrijas (angļu val.: *total x-ray fluorescence spectrometry*) izmantošana mikroelementu noteikšanai dažāda tipa ūdeņos pirmoreiz tika pielietota jau 20. gs 80. gadu sākumā (Beckhoff et al., 2006; Von Bohlen, 2009) un ar vairākiem uzlabojumiem joprojām tiek plaši pielietota daudzviet pasaulē (Dhara and Misra, 2011; Juvonen, 2009; Valentinuzzi et al., 2006). Šīs **metodes priekšrocības**, salīdzinājumā ar tādām biežāk izmantotām analītiskajām metodēm kā induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija (ICP-MS) un atomabsorbcijas spektrometrija (AAS), ir samērā lētās izmaksas, nelielais analīzēm nepieciešams ūdens parauga tilpums (parasti <1 ml), kā arī ātra parauga sagatavošana analīzēm un iespēja mērīt katru paraugu atsevišķi neveicot paraugu uzkrāšanu (Retiķe u.c., 2012). TXRF ir samērā jūtīga analīzes metode, kas spēj noteikt daudzus mikroelementus un makroelementus vienlaicīgi, tomēr jāņem vērā, ka arī šai metodei ir savi **būtiski ierobežojumi** (Dhara and Misra, 2011; Juvonen et al., 2009; Margui et al., 2010), kas sīkāk tika apskatīti rezultātu sadaļā.

2.3.1. TXRF darbības pamatprincipi

Rentgenfluorescences analīzes pamatā ir atoma elektronu apvalka K, L un M enerģijas līmeņu ierosināšana un atgriešanās līdzsvara stāvoklī. Pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences spektrometrija balstās uz parauga apstarošanu ar augstas enerģijas rentgena starojumu. Krītošam rentgena starojumam izsītot atoma iekšējās čaulas elektronu, tukšums nekavējoties tiek aizpildīts ar elektronu no augstākas orbitāles. Elektronam pārejot atpakaļ zemākā orbitālē, enerģijas starpība starp iekšējo un ārējo elektrona līmeņiem tiek līdzsvarota izstarojot sekundāro starojumu (rentgenfluorescence) (Bruker, 2007; Mages et al., 2003; Potts and West, 2008).

Pētījumā izmantotais Röntec PicoTAX TXRF spektrometrs ir aprīkots ar 50kV rentgenstaru lampu, kas ietver molibdēna avotu, un kuras izstarotais rentgenstarojums, pateicoties rentgenstaru optiskajai iekārtai, Ni/C daudzkārtainu sakausējuma plāksnītei ar atstarošanas spēju virs 80%, tiek pārveidots par monohromatisku rentgenstaru, kurš tiek raidīts pret paraugu šaurā leņķī ($0,3^\circ$ līdz $0,6^\circ$) un tiek pilnībā atstarots. Fluorescento starojumu (līdz 17,5keV) uztver berilija detektors, kura laukums un biezums ir attiecīgi 10mm^2 un $7,5\ \mu\text{m}$ (Stosnach, 2006). Tālāk detektora uztvertais fluorescentais starojums tiek pārvērsts digitālā spektrā, kas tika apstrādāts izmantojot datorprogrammu PICOFOX 5.1.7.1.

2.3.2. Paraugu sagatavošana analīzēm

Lai iegūtu kvalitatīvus rezultātus, izmantojot TXRF analīzes metodi, parauga sagatavošana analīzēm ir laikietilpīgākais process. Vienreiz lietojamā 1 ml mēģenē (Ependorf) 180 μl ūdens parauga tika pievienoti 10 μl iekšējā standarta Ga (10mg/l Ga in 2% HNO₃, Perkin Elmer) un sajaukti ar vibromaisītāju. Pēc tam 10 μl sagatavotā parauga tika uznesti uz parauga turētāja (sintētiskais kvarca stikliņš, diametrs- 40mm, biezums $\pm 1\text{mm}$) un nožāvēti uz keramiskās plītiņas $60 \pm 5^\circ\text{C}$ (Labochema). Lai novērstu parauga piesārņošanu žāvēšanas procesā, paraugu turētājus žāvēja zem Petri plates (Bruker, 2007; Mages et al., 2003). Lai pārlicinātos, ka paraugu turētājs tas nav ticis piesārņots, tas tika nomērīts, izmantojot mērīšanas cikla garumu- 200 sekundes (Bruker, 2007).

Analizējot pazemes ūdens paraugus, uz parauga turētāja uznesa silikona šķīdumu (10 μl Silicone solution SERVA in isopropanol) un 20 min žāvēja uz keramiskās plītiņas. Turpmākām analīzēm parauga turētāji tika izmantoti ne ātrāk kā diennakti pēc silikonizēšanas. Silikonizēšana rada hidrofobu virsmu, kas neļauj ūdens pilienam izplūst, jo tā diametrs nedrīkst pārsniegt 8mm, kā arī palīdz paraugu uznest precīzi stikliņa centrā, kas ir

viens no priekšnoteikumiem pareiziem rezultātiem (Bruker, 2007). Nehomogēni paraugi negatīvi ietekmē rezultātu kvalitāti (Dhara and Misra, 2011; Juvonen et al., 2009; Von Bohlen, 2009), tādēļ gadījumos, kad analizējamais ūdens paraugs satur augstas Ca un K koncentrācijas, rezultātus bija iespējams uzlabot paraugam pievienojot 20µl 0,3g/l PVA šķīdumu (Poly(vinyl alcohol) 98-99% hydrolyzed, Aldrich). Ņemot vērā, ka pazemes ūdeņos mikroelementu koncentrācijas parasti nav augstas, parauga uznešana un nožāvēšana uz paraugu turētāja lielākoties tika atkārtota 2-4 reizes (Juvonen et al., 2009), tomēr jāņem vērā, ka katra papildus darbība paildzina laiku kāds pavadīts saskarē ar apkārtējo vidi un paaugstina risku piesārņot paraugu (Retiķe u.c., 2012). Sagatavotā parauga analīzes ilgums ar TXRF spektrometru bija 1000 sekundes. Katram paraugam tika veikti vismaz 3 atkārtojumi un pirms parauga analizēšanas tika veikta iekārtas kalibrācija un citi sagatavošanās darbi atbilstoši ražotāja norādēm. Tika kalibrēta argona un silīcija pīķu attiecība, un iekārta tika iedarbināta vismaz 30 minūtes pirms mērījumu veikšanas (Bruker, 2007).

2.4. Datu kvalitātes pārbaude

Ņemot vērā, ka šis pētījums ir pirmais plašākais TXRF pielietojums pazemes ūdeņu pētījumos, liela nozīme tika pievērsta iegūto datu validācijai. Visas iegūtās vērtības tika salīdzinātas ar AAS rezultātiem, kā arī tika ievākti desmit pazemes ūdeņu paraugi no potenciāli piesārņotiem gruntsūdeņiem, ierīkojot urbumus Ādažu poligonā, kurā mikroelementu saturs papildus tika noteikts izmantojot ICP-MS un induktīvi saistītās plazmas masspektrometru Varian 810-MS. Lai pārlicinātos par izvēlētās metodes sniegto rezultātu pareizību tika analizēti standartparaugi (ERM CA011b- Hard Drinking water UK un IV-ICPMS-71A) ar zināmām elementu koncentrācijām (Retiķe u.c. bez dat.).

Lai pārlicinātos par datu (galveno jonu) kvalitāti, tika veikts jonu bilances aprēķins (Kresic, 2007) izmantojot datorprogrammu RockWorks 15 Utilities. Atkārtotas analīzes tika veiktas gadījumos, kad jonu bilances kļūda pārsniedza 10%. Novirze, kas ir lielāka par 5% var būt saistīta ar kļūdainiem mērījumiem vai arī liecināt par kādu citu, vienādojumā neiekļautu jonu, paaugstinātām koncentrācijām paraugā (Kresic, 2007).

Datu vizualizēšana kartogrāfiskā veidā tika veikta izmantojot datorprogrammas HifiGeo un Meshplot.

2.5. Galveno komponentu analīze

Galveno komponentu analīze (angļu val: *Principal component analysis*) ir daudzfaktoru statistiskā metode, kas paredzēta liela apjoma datu apstrādei. Metodes priekšrocības ir iespēja ātri izdalīt komponentes, kas raksturo datu struktūru. Komponentes sevī ietver mainīgās vērtības, kuras var būt atkarīgas un/vai paskaidrot viena otru. Mainīgās vērtības visbiežāk ir atkarīgas no kāda faktora vai faktoru kopuma, kuru nebūtu iespējams vai būtu grūti identificēt neizmantojot statistiskās datu apstrādes metodes. Metodes pamatā tiek izmantots algoritms, kas veido korelācijas starp mainīgajām vērtībām (Chen et al., 2007). Galveno komponentu analīze tiek plaši pielietota ģeoķīmisko un hidroģeoloģisko datu interpretācijā (Chen et al., 2007; Morgantini et al., 2009; Olsen et al., 2012).

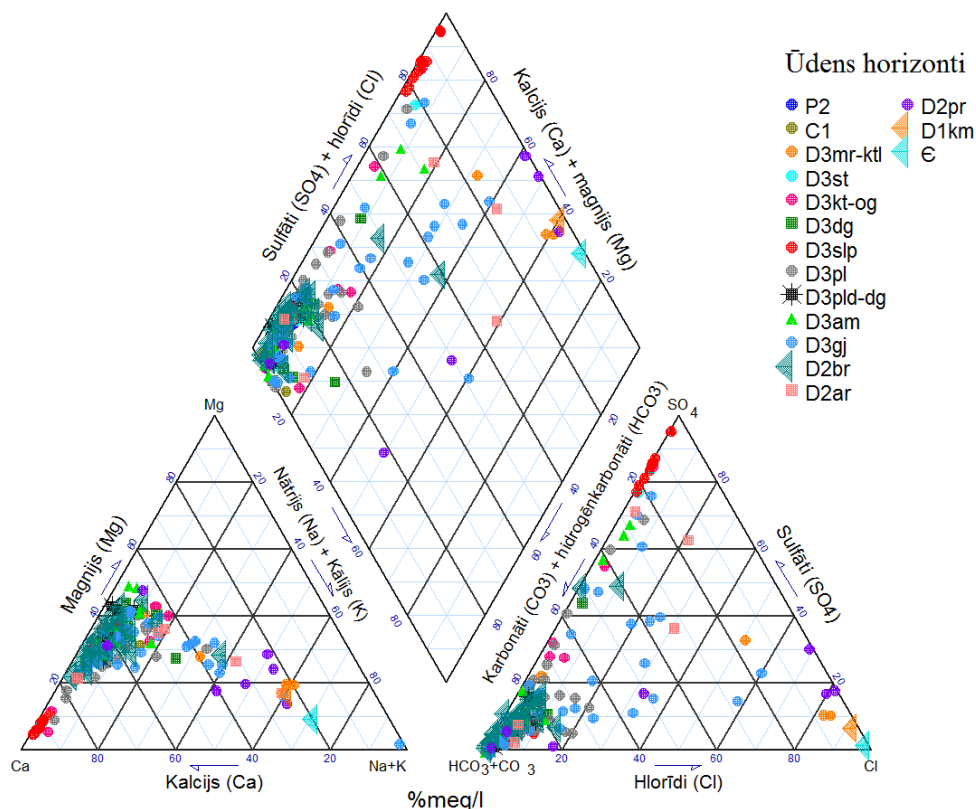
Pirms analīzes veikšanas datu rindas tika apstrādās izmantojot plašāk pielietotos paņēmienus hidroģeoloģisko datu priekšapstrādē. Analīzē netika izmantotas no datu kopas ļoti atšķirīgas jeb izlecošās vērtības, datu analīzē netika iekļauti elementi, kuri ir maz mainīgi visu ūdens horizontu ietvaros, kā arī elementi, kuru vērtības iztrūka vairāk nekā 30% analizēto ūdens paraugu. Izņēmums bija varš, arsēns un cinks, kas datu analīzē tika iekļauti, jo pozitīvi ietekmēja rezultātus un var būt nozīmīgi iegūto rezultātu interpretēšanā. Vērtības, kas bija zem noteikšanas robežas tika aizstātas ar vērtību, kas ir puse no analītiskās metodes noteikšanas robežas (Olsen et al., 2012).

Analīze tika veikta izmantojot SPSS Statistics 19.

3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

3.1. Pētījuma rezultāti

3.1.1. Mikroelementu izplatības likumsakarības saistībā ar pazemes ūdens tipiem aktīvajā ūdens apmaiņas zonā



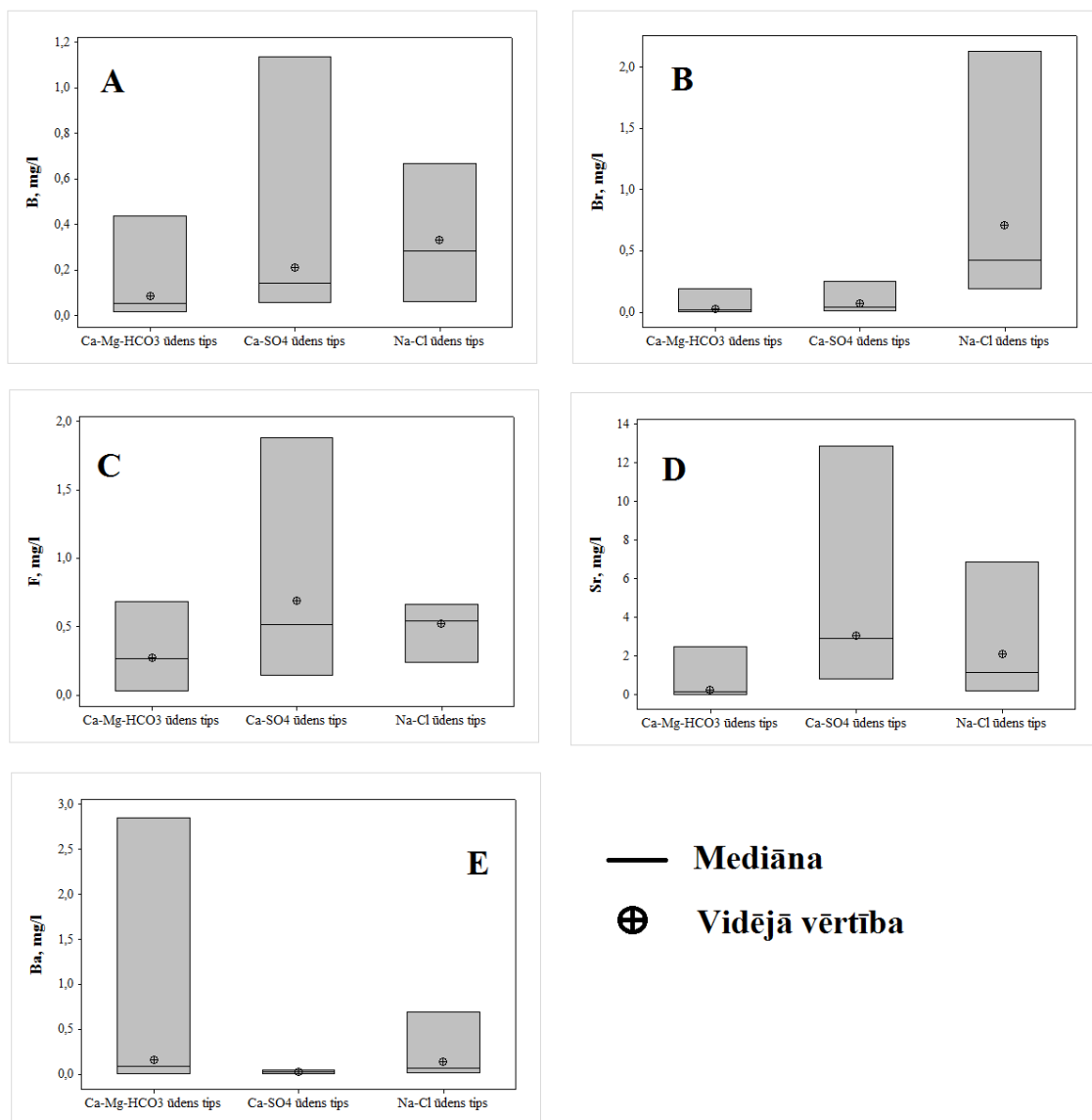
3.1.1. attēls. Ūdens ķīmiskais sastāvs Latvijas pazemes ūdens horizontos (izstrādājusi autore)

Ņemot vērā plašo karbonātu un alumosilikātu izplatību pazemes ūdens horizontus veidošajos iežos, aktīvās ūdens apmaiņas zonas pazemes ūdeņos dominē kalcija-hidroģēnkarbonātu un kalcija-magnija-hidroģēnkarbonātu tipa ūdeņi (3.1.1. att.). Retāk sastopami ir kalcija-sulfātu tipa saldūdeņi un iesāļūdeņi, kas veidojušies evaporītu (galvenokārt ģipša) šķīšanas rezultātā, Salaspils un Stipinu- Amulas ūdens horizontos. Šo ūdeņu pārtece un sajaukšanās ar dziļāk iegulošo ūdens horizontu ūdeņiem ir kalcija-sulfātu tipa ūdeņu avots horizontos, kuros evaporīti nav izplatīti (D₃dg, D₃pl, D₃am un D₃gj). Tādēļ likumsakarīgi, ka kalcija-sulfātu tipa ūdeņu izplatība reģionālā mērogā atkārtoti Salaspils ūdens horizonta izplatību.

Aktīvās ūdens apmaiņas zonā nātrija-hlorīda tipa ūdeņu veidošanās, jūras ūdeņu intrūzijas rezultātā, izteikti vērojama Mūru- Ketleru ūdens horizontā, Liepājas pilsētā. Nātrija-hlorīda tipa ūdeņi, kuru avots ir stagnantās ūdens apmaiņas zonas Ķemeru un Pērnavas ūdens horizontu ūdeņu augšupejoša filtrācija, sastopami Amatas un Gaujas ūdens horizontos.

Pētījumā novērots, ka nereti viena horizonta ietvaros iespējama būtiska pazemes ūdeņu ķīmiskā sastāva un dominējošā ūdens tipa mainība. Mainības cēloņi ir attālums no reģionāliem un lokāliem pazemes ūdens barošanās/papildināšanās apgabaliem, dominējošo nogulumu maiņa vai viegli šķīstošo minerālu īpatsvara pieaugums ūdens horizontā, kā arī sāļo ūdeņu augšupejoša filtrācija vai jūras ūdeņu intrūzija. Tomēr kā secināts Gosk et al. (2006) pētījumā, mikroelementu saturs smilšakmens, dolomīta un kaļķakmens nogulumos maz atšķiras, ko galvenokārt nosaka kalcijs kā cementa klātbūtne smilšakmeņos. Izņēmums ir gadījumi, kad horizontā sastopami viegli šķīstošie minerāli, piemēram, ģipsis.

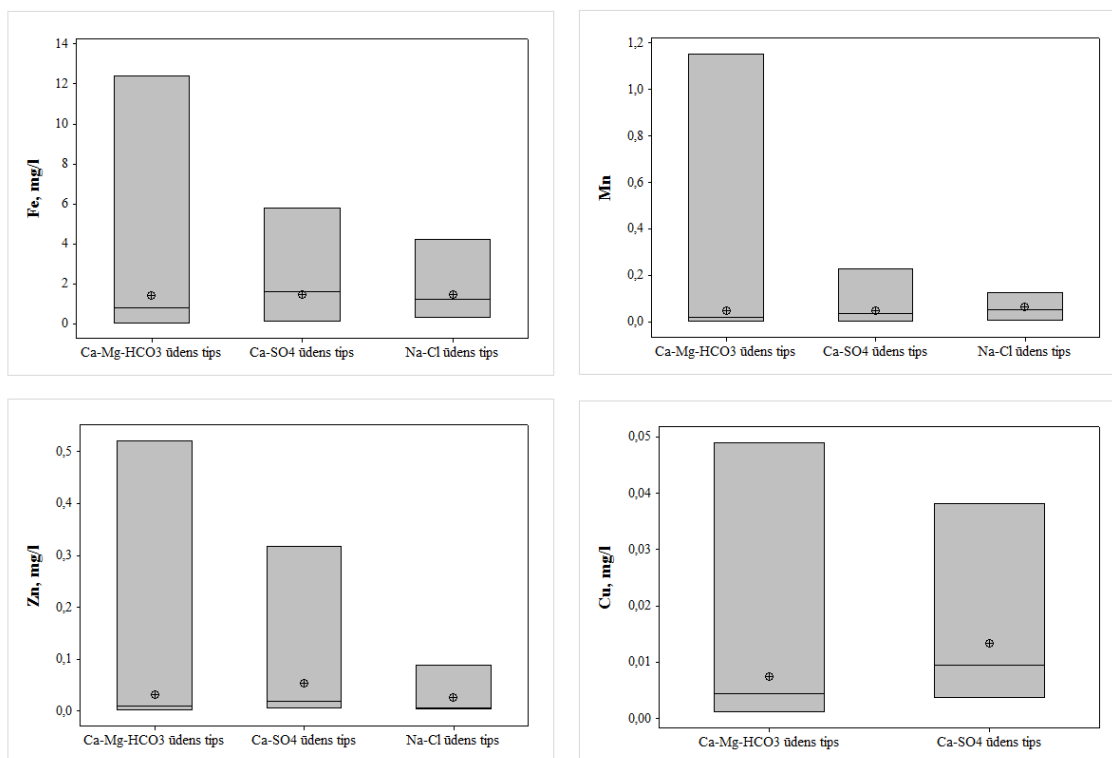
Gadījumi, kad pazemes ūdeņi nepieder nevienam no dominējošajiem ūdens tipiem, liecina par ūdeņu ar atšķirīgu ķīmisko sastāvu sajaukšanos un bez papildus informācijas, piemēram, par vietas ģeoloģisko uzbūvi, ūdens plūsmu virzieniem vai mikroelementu saturu, nav iespējams identificēt un interpretēt ūdens ķīmiskā sastāva izmaiņas. Pētījuma ietvaros netika salīdzināta pazemes ūdeņu ķīmiskā sastāva mainība dažādu ūdens horizontu ietvaros, kam par iemelsu bija ievākto paraugu neliels skaits un telpiskais novietojums. Tādēļ izmantojot Paipera diagrammu (Guler et al., 2002) ūdens paraugos tika indentificēti kalcijs-magnija-hidrogēnkarbonātu, kalcijs-sulfātu un nātrija-hlorīda ūdens tipi. Papildus, izmantojot datus par mikroelementu saturu, kā arī izveidoto 3D hidroģeoloģisko datormodeli (Virbulis et al., 2012), tika papildināts priekšstats par pazemes ūdeņu ķīmiskā sastāva veidošanās ietekmējošiem faktoriem.



3.1.2. attēls. Bora, broma, fluora, stroncija un bārija saturs Ca-Mg-HCO₃, Ca-SO₄ un Na-Cl ūdens tipos A) bors, B) broma, C) fluors, D) stroncijs, E) bārijs (izstrādājusi autore)

Nātrija-hlorīda tipa pazemes ūdeņiem raksturīgs augstāks vidējais bora un broma saturs, salīdzinājumā ar kalcija-magnija-hidrogēncarbonātu un kalcija-sulfātu tipa pazemes ūdeņiem (Dinelli et al., 2012; Fetter, 2008; Frengstad et al., 2010; Georghio and Pashalidis, 2007; Karro et al., 2009) (3.1.2. att.). Bora saturs nātrija-hlorīda tipa ūdeņos svārstās no 0,06 mg/l līdz 0,67 mg/l, bet broma saturs no 0,19 mg/l līdz 2,13 mg/l, un zemākās koncentrācijas novērotas paraugā Baltezers-136, kura ķīmisko sastāvu vismazāk ietekmējusi sāļo ūdeņu intrūzija. Augstākās stroncija un fluora koncentrācijas sastopamas kalcija-sulfāta tipa ūdeņos, kas ir likumsakarīgi, ņemot vērā, ka ūdeņi veidojušies evaporītu klātbūtnē (Dinelli et al., 2012; Frengstad et al., 2010; Karro et al., 2009). Stroncija un fluora koncentrācijas kalcija-sulfātu tipa ūdeņos svārstās robežās no 0,81 mg/l līdz 12,89 mg/l stroncijam un no 0,14 līdz 1,88 mg/l fluoram. Salīdzinājumā ar pārējiem ūdens tipiem, kalcija-magnija-

hidrogēnkarbonāta tipa ūdeņos ir augstākās bārija koncentrācijas, kas svārstās no 0,03 mg/l līdz 2,86 mg/l. Augstākā koncentrācija novērota palēlinātās ūdens apmaiņas zonas Pērnavas ūdens horizontā (paraugs Aloja-9635). Otrā augstākā koncentrācija (1,09 mg/l) novērota aktīvās ūdens apmaiņas zonas Amatas ūdens horizontā, paraugā Aknīste- 9652.

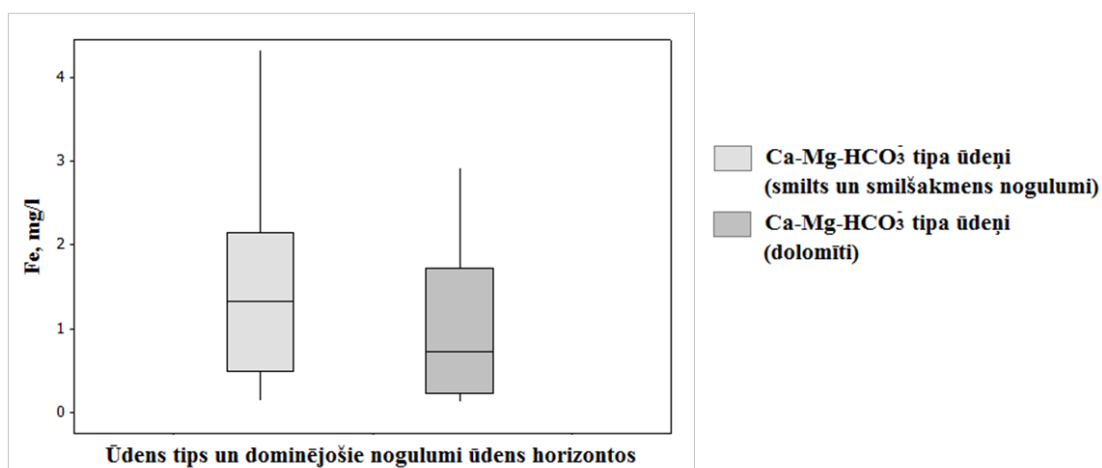


— Mediāna
 ⊕ Vidējā vērtība

3.1.3. attēls. Dzelzs, mangāna, vara un cinka saturs Ca-Mg-HCO₃, Ca-SO₄ un Na-Cl ūdens tipos

A) dzelzs, B) mangāns, C) varš, D) cinks (izstrādājusi autore)

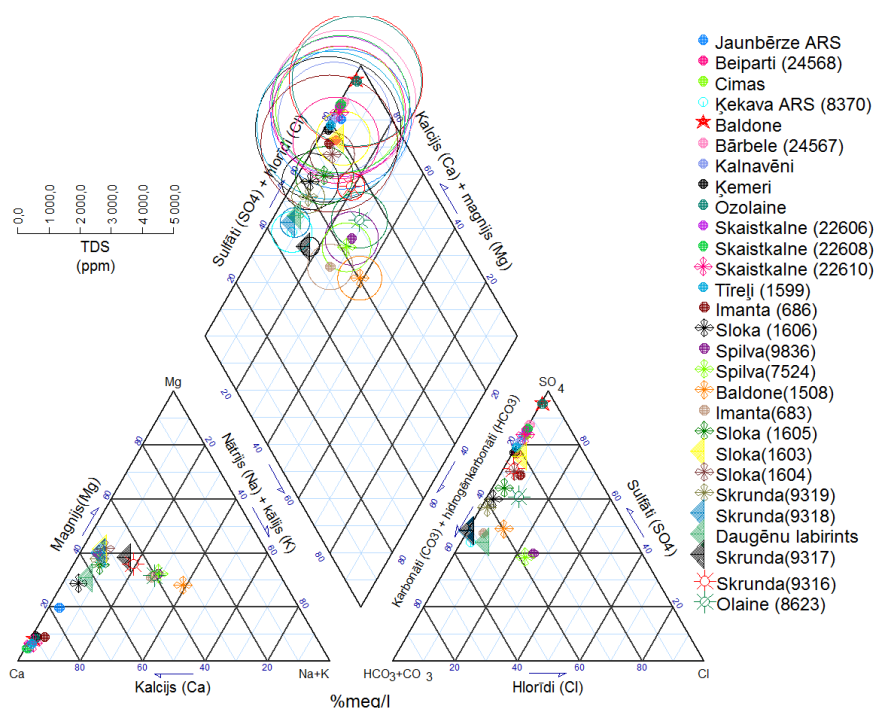
Pamatiežu ūdens horizontos dzelzs saturs augstāks par 20 mg/l novērots galvenokārt Latvijas DR daļā, tomēr reģionāli izteikta dzelzs satura maiņa nav vērojama (LVĢMC, bez dat.). Pētījuma ietvaros noteiktās dzelzs koncentrācijas pazemes ūdeņos svārstās no 0,01mg /l līdz 12,40 mg/l. Vidējās koncentrācijas augstākas ir kalcija-sulfātu tipa ūdeņos, salīdzinājumā ar pārējiem ūdens tipiem, tomēr kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa ūdeņi, kas izplatīti smilšakmens un smilts nogulumos, uzrāda augstākas dzelzs koncentrācijas salīdzinājumā ar pazemes ūdeņiem, kas plūst caur dolomītiem (3.1.3. att.). Šāda sakarība novērota arī iepriekšējos pētījumos (Levins u.c., 1998).



3.1.4. attēls. Dzelzs saturs kalcija-magnija-hidroģēnkarbonātu tipa pazemes ūdeņos (izstrādājusi autore)

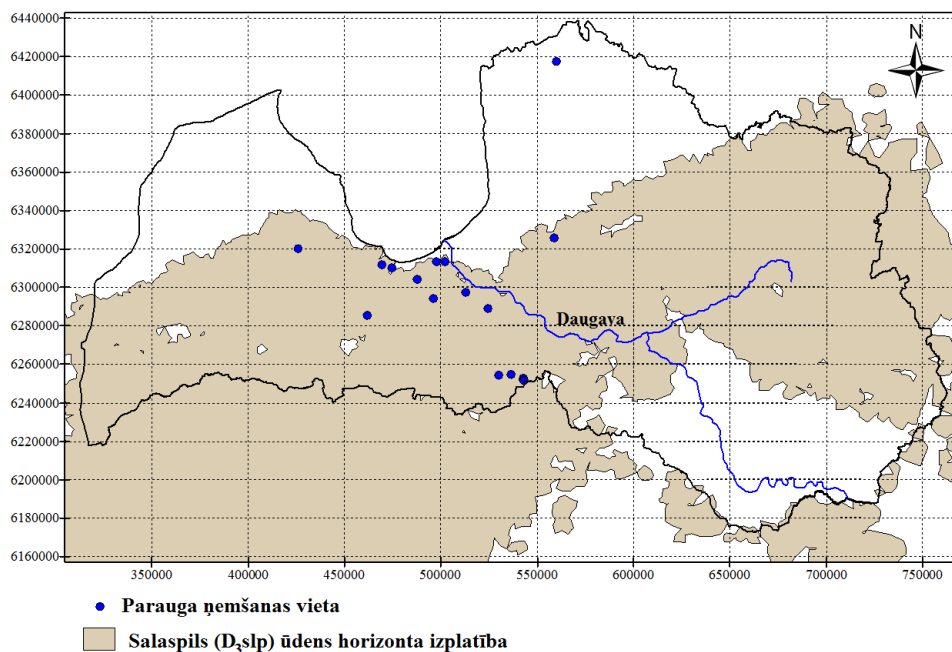
Mangāna saturs pazemes ūdeņos svārstās robežās no 0,001 mg/l līdz 1,15 mg/l. Augstākas vidējās vērtības, salīdzinājumā ar kalcija-sulfātu un kalcija-magnija-hidroģēnkarbonātu tipa ūdeņiem, novērotas nātrija-hlorīda tipa pazemes ūdeņos (maksimālā vērtība 0,13 mg/l - paraugā Upesciems) (3.1.4.att.). Cinka saturs pazemes ūdeņos svārstās robežās no 0,001 mg/l līdz 0,52 mg/l un vidējās cinka vērtības dažādos ūdens tipos maz atšķiras. Vara saturs nātrija-hlorīda tipa pazemes ūdens paraugos ir <0,002mg/l un tikai vienā paraugā (Baldone-1506) vara koncentrācija ir virs analītiskās metodes noteikšana robežas, attiecīgi 0,003 mg/l. Ir novērojama sakarība, ka lielākās dzelzs, cinka un mangāna vērtību amplitūdas un maksimālās koncentrācijas sastopamas kalcija-magnija-hidroģēnkarbonātu pazemes ūdeņos, tad kalcija-sulfātu un nātrija-hlorīda tipa pazemes ūdeņos.

3.1.2. Kalcija-sulfātu tipa ūdeņu ķīmiskais sastāvs un iespējamie veidošanās cēloņi



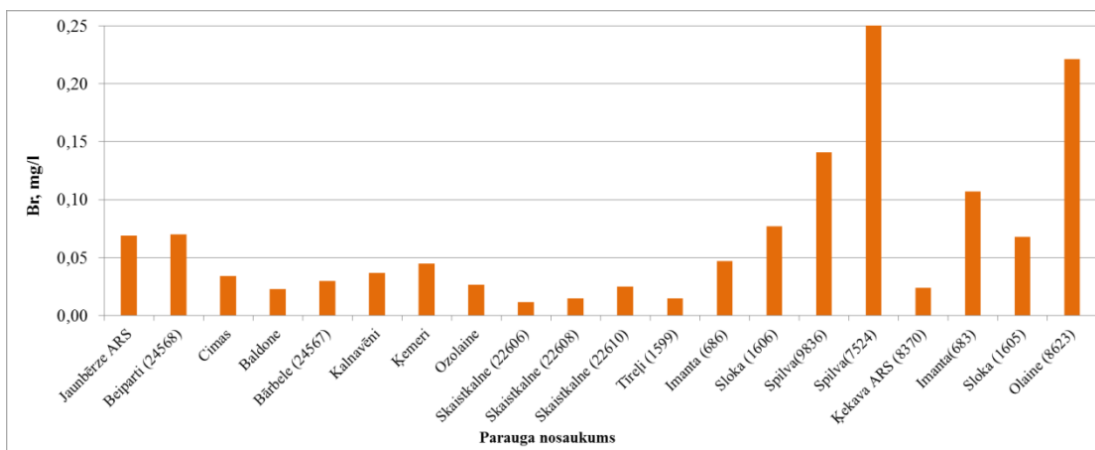
3.1.5. attēls. Ūdens paraugu izvietojums Paipera diagrammā kalcija-sulfātu tipa pazemes ūdeņiem (izstrādājusi autore)

Tipiski kalcija-sulfātu tipa ūdeņi atrodas Salaspils un Stipinu- Amulas ūdens horizontos, kuros plaši sastopami ģipsakmeni (Daņilāns, 1961). Šī tipa ūdeņiem raksturīgs augsts kalcija (220 mg/l līdz 610 mg/l) un sulfātjonu (750 mg/l līdz 1475 mg/l) saturs, kā arī paaugstināts kopējo izšķīdušo vielu daudzums (3.1.5. att.). Kalcija-sulfātu tipa ūdeņos, kas veidojušies sajaucoties pazemes ūdeņiem ar Salaspils ūdens horizonta ūdeņiem, kalcija un sulfātjonu saturs ir daudz zemāks, attiecīgi kalcija saturs svārstās no 84 mg/l līdz 540 mg/l, bet sulfātjonu saturs no 190 mg/l līdz 1200 mg/l. Rīgas apkārtnē Salaspils ūdens horizonta pārteci uz zemāk esošajiem ūdens horizontiem sekmē „Lielās Rīgas” depresijas piltuves rezultāta izmainītais hidroģeoloģiskais režīms, kad intensīvas pazemes ūdens izmantošanas rezultātā notikušas lielas pazemes ūdens līmeņu svārstības. Šīs svārstības ietekmējušas kalcija un sulfātjonu satura paaugstināšanos Daugavas, Pļaviņu, Amatas un Gaujas ūdens horizontos (Raga et al., 2012). Samazinoties ūdens patēriņam, vērojama pakāpeniska depresijas piltuves aizpildīšanās un ietekmes uz pazemes ūdeņu ķīmiskā sastāva veidošanos mazināšanās, tomēr ietekme joprojām ir novērojama (Tīreļi-1599, Sloka-1605, Sloka-1604 u.c.).

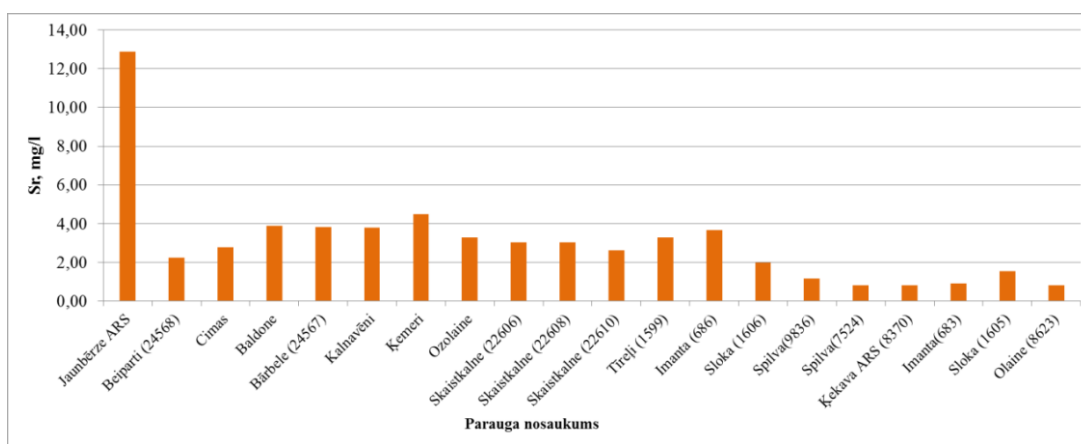


3.1.6. attēls. **Kalcija-sulfātu tipa ūdens paraugu un Salaspils ūdens horizonta izplatība**
(izstrādājusi autore)

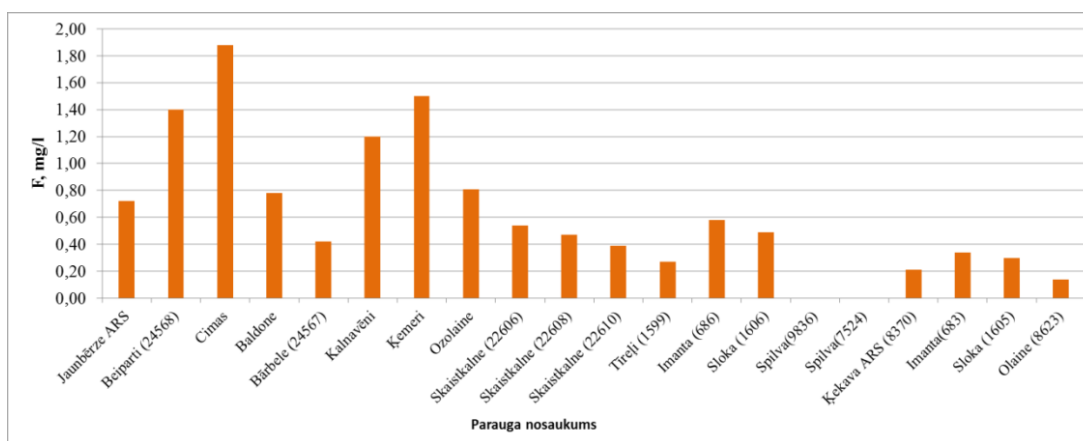
Kalcija-sulfātu tipa ūdeņus, kas veidojušies Salaspils un Stipinu- Amulas ūdens horizontā, 3.1.7., 3.1.8., 3.1.9. attēlos raksturo paraugi Jaunbērze ARS, Beiparti, Cimas, Baldone, Bārbele, Kalnavēni, Ķemeri, Ozolaine, Skaistkalne-22606, Skaistkalne-22608, Skaistkalne-22610 un Tīreļi. Iegūtie rezultāti rāda, ka kalcija-sulfātu tipa ūdeņos, kas veidojušies ūdeņu sajaukšanās rezultātā ar Salaspils ūdens horizonta pazemes ūdeņiem, ūdens horizontos, kuros ģipši nav izplatīti, novērojams augstāks broms un zemāks stroncijs un fluora saturs, salīdzinājumā ar Salaspils un Stipinu- Amulas ūdens horizonta kalcija-sulfāta tipa ūdeņiem. Reģionāli kalcija-sulfāta tipa ūdeņi galvenokārt izplatīti Daugavas kreisajā krastā, kas skaidrojams ar Salaspils ūdens horizonta litoloģiskā sastāva mainību (3.1.6.att.).



3.1.7. attēls. Broma saturs kalcija-sulfāta tipa pazemes ūdeņos (izstrādājusi autore)

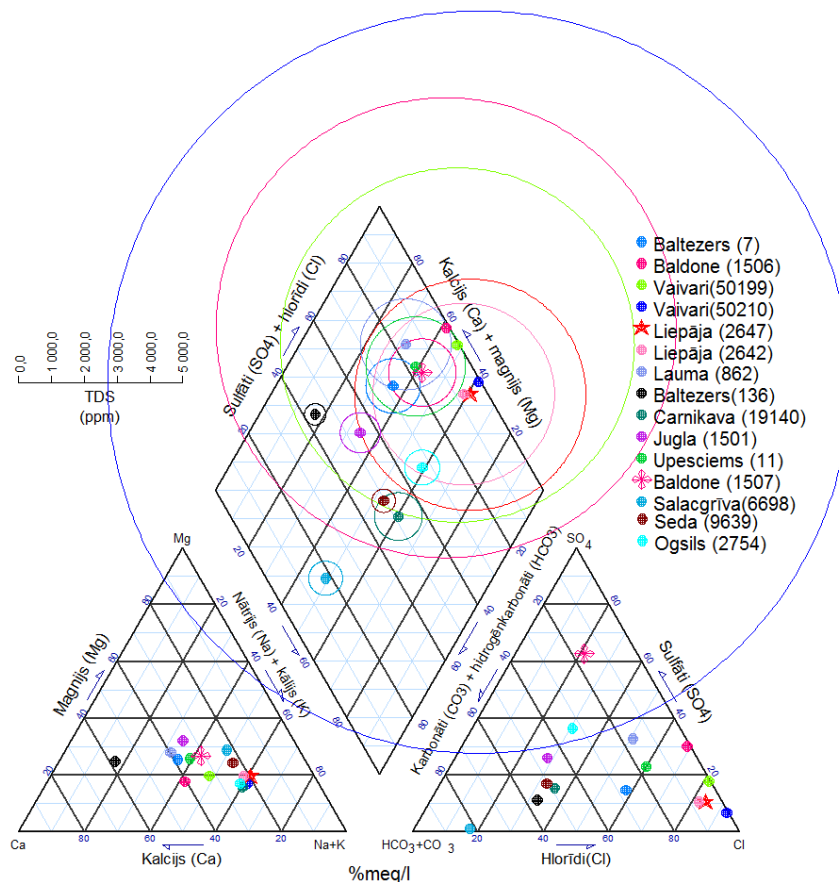


3.1.8. attēls. Stroncija saturs kalcija-sulfāta tipa pazemes ūdeņos (izstrādājusi autore)



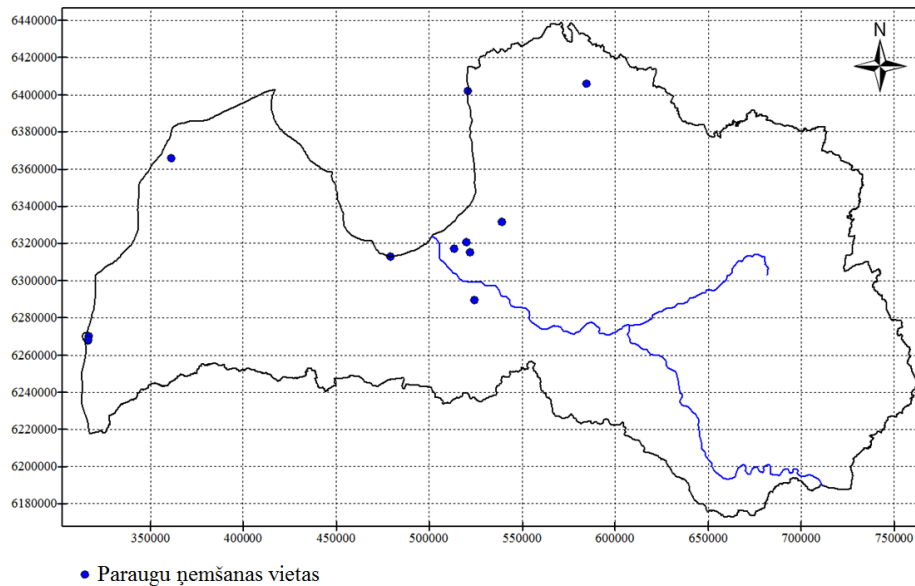
3.1.9. attēls. Stroncija saturs kalcija-sulfāta tipa pazemes ūdeņos (izstrādājusi autore)

3.1.3. Nātrija-hlorīdu tipa pazemes ūdeņu izplatības aktīvajā ūdens apmaiņas zonā iespējamie cēloņi



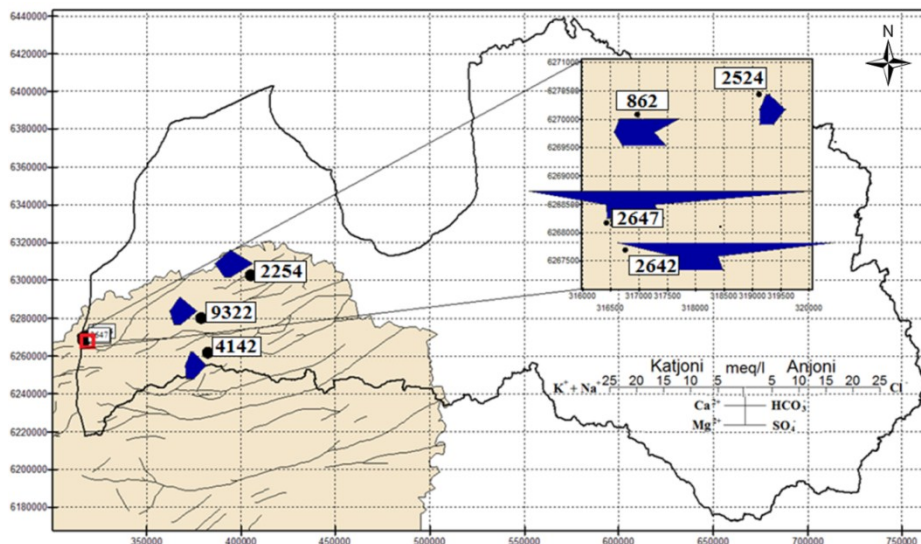
3.1.10. attēls. Nātrija-hlorīdu tipa ūdeņi (izstrādājusi autore)

Paaugstinātas mineralizācijas nātrija-hlorīdu tipa ūdeņi raksturīgi stagnantās un palēninātās ūdens apmaiņas zonām (paraugi Vaivari-50199, Vaivari-50210 un Baldone-1506, Salacgrīva 6698 un Seda- 9639) (3.1.10.att.). Hlorīdjonu koncentrācijas Rīgas apkārtnē, t.i., „Lielās Rīgas” depresijas piltuves robežās, Pērnavas ūdens horizontā saniedz 5 g/l, bet Ķemeru ūdens horizontā ap 15 g/l. Sāļo ūdeņu augšupejošas filtrācijas rezultātā paraugos Upesciems-11, Baldone-1507, Baltezers-7 un Jugla-1501 dominē nātrija-hlorīdu ūdens tips, kas iepriekš novērots arī Levinas un Levina (2005) pētījumā. Burtnieku un Arukilas ūdens horizontu sāļo ūdeņu intrūzija mazākā mērā ietekmē arī paraugu Baltezers-136 un Carnikava 19140 ķīmisko sastāvu.

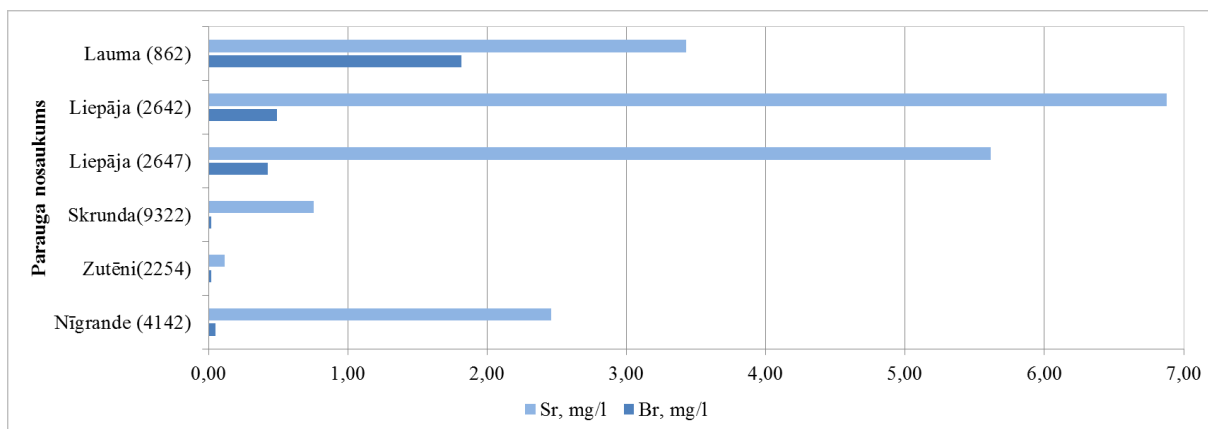


3.1.11. attēls. Nātrija-hlorīda tipa ūdens paraugu telpiskais novietojums (izstrādājusi autore)

Mūru- Ketleru ūdens horizontā dominē kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa ūdeņi, tomēr jūras ūdeņu intrūzijas rezultātā trīs paraugos (Liepāja-2647, Liepāja-2642 un Lauma-862) Liepājas apkārtnē nātrija un hlorīda koncentrācijas palielinās, un veidojas nātrija-hlorīda tipa ūdeņi (3.1.11. att.). Pazemes ūdeņu intensīvas izmantošanas rezultātā, Liepājas rajonā 20. gs 30. gados sāka veidoties pazemes ūdeņu depresijas apgabals un joprojām notiek pakāpeniska depresijas piltuves aizpildīšanās, kas sekmē jūras un pazemes ūdeņu sajaukšanos.

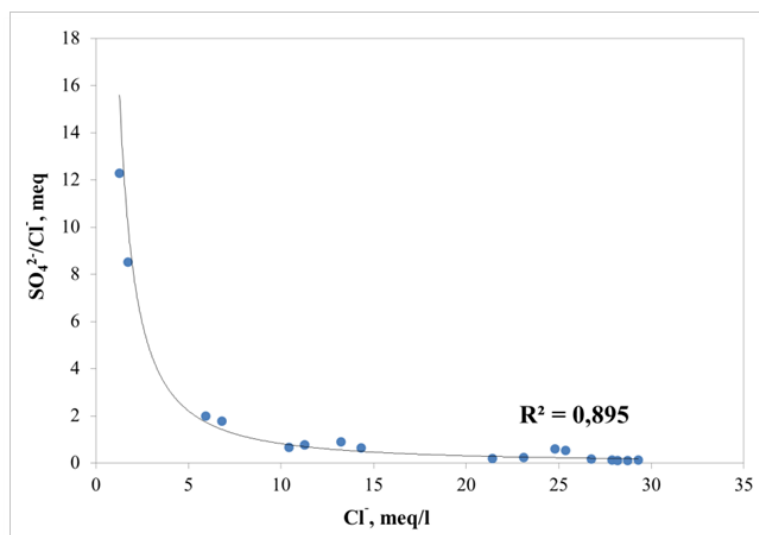


3.1.12. attēls. Ūdens ķīmiskais sastāvs Mūru-Ketleru ūdens horizontā un horizonta izplatības robeža (izstrādājusi autore)



3.1.13. attēls. **Broma un stroncija saturs Mūru-Ketleru ūdens horizonta pazemes ūdens paraugos** (izstrādājusi autore)

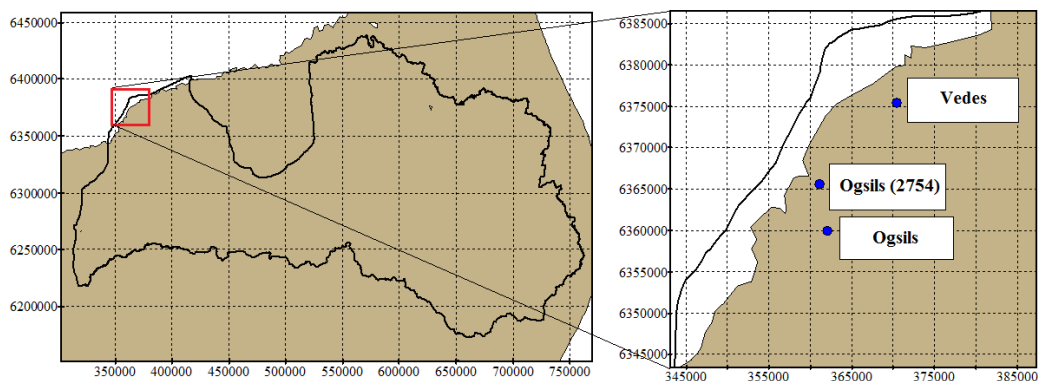
Kā redzams 3.1.13. attēlā, tad jūras ūdeņu intrūzijas rezultātā paraugos Liepāja-2647, Liepāja-2642 un Lauma-862 ir daudz augstākas stroncija un broma koncentrācijas. Stifa diagrammas rāda (3.1.12.att.), ka paraugā Lauma-862 jūras ūdeņu ieplūde ir mazāka, nekā paraugos Liepāja-2647 un Liepāja-2642, bet paraugos Skrunda-9322, Zutēni-2254 un Nīgrande-4142 dominē Mūru-Ketleru ūdens horizontam raksturīgie kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa ūdeņi. Novērojama likumsakarība, ka palielinoties attālumam no krasta, jūras ūdeņu sajaukšanās apmēri ar pazemes ūdeņiem un ietekme uz ķīmisko sastāvu, samazinās.



3.1.14. attēls. **Sulfātu/hlorīdjonu satura attiecība pret hlorīdjonu saturu paraugā Lauma-862 laika posmā no 1985. gada līdz 2011. gadam** (autores sagatavots, izmantojot LVĢMC, bez dat.)

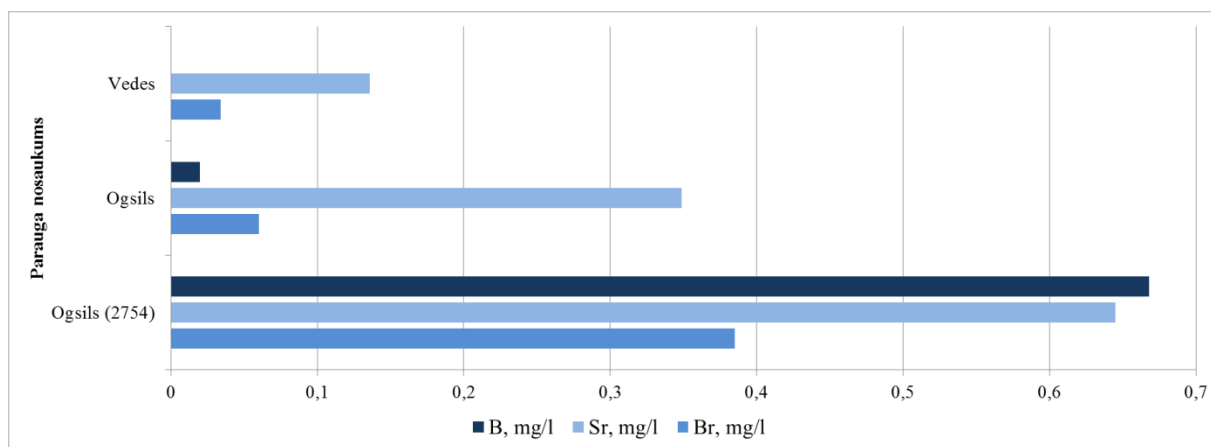
3.1.14. attēlā novērojama sakarība kā palielinoties jūras ūdens intrūzijai, ko reprezentē hlorīdu saturs, samazinās sulfātjonu un hlorīdjonu attiecība paraugā Lauma-862. Par jūras ūdeņu intrūzijas apmēru pieaugumu urbumā Lauma-862 liecina arī stroncija satura izmaiņas, kas 2004. gadā bija 3,43 mg/l, bet 2011. gadā- 4,32 mg/l, kas secināts līdzīgo pētījumos (Faye

et al., 2005; Perry et al., 2010). Ierobežotais datu apjoms par bora koncentrācijām Mūru-Ketleru ūdens horizontā, ļauj izteikt vien hipotēzi, ka bora saturs pazemes ūdeņos varētu samazināties, samazinoties jūras un pazemes ūdeņu sajaukšanās apjomam, tomēr šāda sakarība novērota citos pētījumos (Georghio and Pashalidis, 2007; Karro et al., 2009). Bora koncentrācija paraugā Lauma-862 ir 0,316 mg/l. Samazinoties jūras ūdeņu ietekmei uz pazemes ūdeņu ķīmisko sastāvu (pamatojams ar Stifa diagrammām 3.1.12. att.), paraugā Liepāja-2524, bora saturs ir 0,008mg/l, bet no piekrastes daudz tālāk esošajā urbumā Zutēni-2254, bora koncentrācijas pazemes ūdeņos ir zem metodes noteikšanas robežas.



3.1.15. attēls. Arukilas ūdens horizonta izplatība un paraugu Vedes, Ogsils un Ogsils-2754 ņemšanas vietas (izstrādājusi autore)

Iespējama jūras ūdeņu intrūzija, kas iepriekš nav aprakstīta, novērota arī Arukilas ūdens horizontā (paraugs Ogsils-2754), kas Ventspils apkārtnē atrodas tuvu zemes virspusei (3.1.15.att.). Par to liecina ūdens ķīmiskais sastāvs, urbuma nelielais dziļums (filtra augša 13 metri) un jūras tuvums, kā arī netālu esošo Arukilas ūdens paraugu ķīmiskais sastāvs, kas ir atšķirīgs.

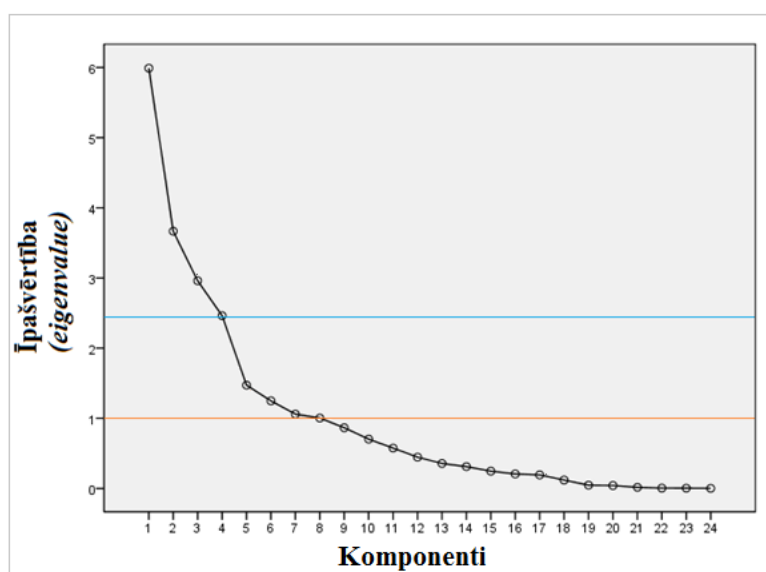


3.1.16. attēls. Broma un stroncija saturs Arukilas ūdens horizonta pazemes ūdens paraugos Ogsils, Ogsils-2754 un Vedes (izstrādājusi autore)

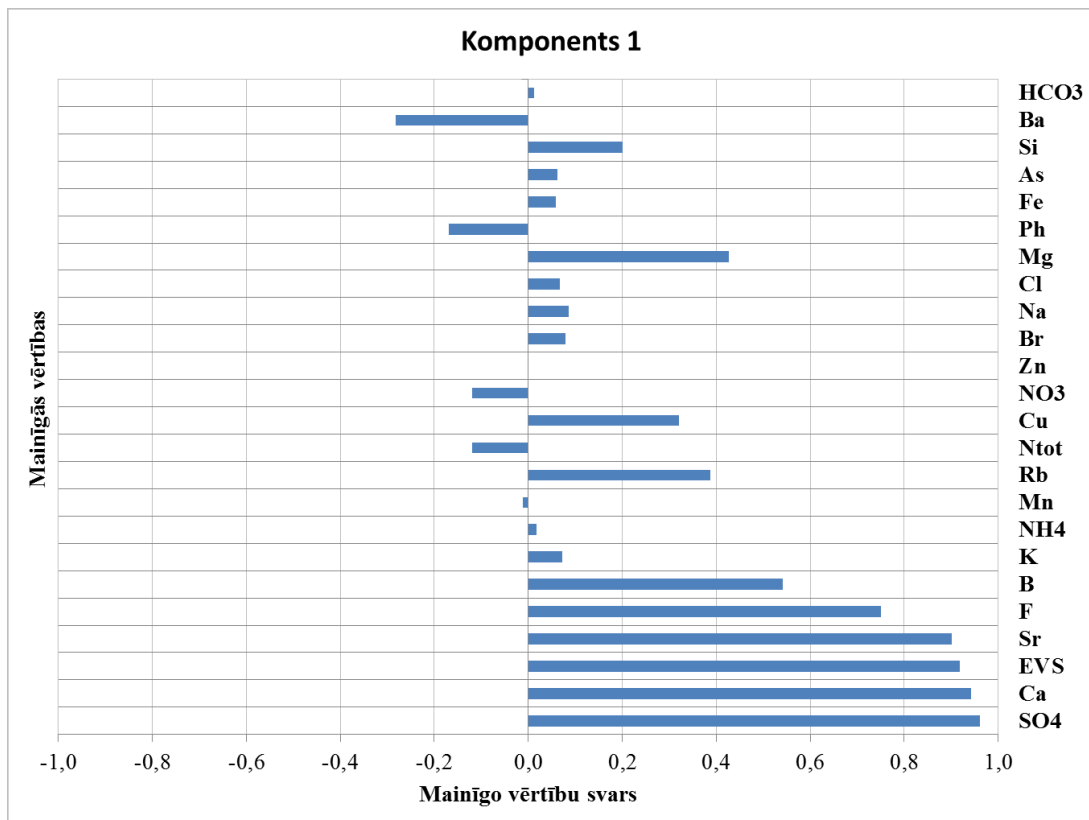
Paraugi Vedes un Ogsils ir tipiski kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa ūdeņi, bet paraugs Ogsils-2754 tuvojas nātrija-hlorīda tipa ūdeņiem. Paraugā Ogsils-2754 ir augstāks bora, stroncija un broma saturs, salīdzinājumā ar paraugiem Ogsils un Vedes (Georgio and Pashalidis, 2007; Karro et al., 2009) (3.1.16. att). Novērojams, ka palielinoties attālumam no krasta, iepriekš minēto mikroelementu saturs pazemes ūdeņos samazinās.

3.1.4. Pazemes ūdens tipizācija balsoties uz galveno komponentu analīzi

Pirms galveno komponentu analīzes veikšanas ir nepieciešams izdalīt interesējošo komponentu skaitu, kurus plānots interpretēt. Kā jau iepriekš tika minēts, tad galveno komponentu analīzē ir iespējams izdalīt grupas, kurās mainīgie lielumi ir savstarpēji atkarīgi vai saistīti, tomēr tā nesniedz secinājumus vai tiešas sakarības, piemēram, ka elementa A vērtība samazinās elementa B vērtībai pieaugot. Analīze sniedz ieskatu vai attiecīgie mainīgie kļūst savstarpēji atkarīgi, kāda viena vai vairāku faktoru ietekmē. Statistikā tiek pieņemts, ka turpmākai analīzei un interpretācijai tiek izmantoti komponenti, kuru īpašvērtība (angļu va. *eigenvalue*) pārsniedz skaitli viens (Gardiner, 1997). Iegūtie rezultāti rāda, ka statistiski iespējams izdalīt vismaz septiņus komponentus, kurus ir vērts interpretēt (3.1.17.att.). Šīs metodes ietvaros bieži tiek pieļauta un attaisnota subjektīvu lēmumu pieņemšana, tādēļ turpmākai analīzei tika nolemts izmantot vien četrus komponentus, lēmumu pamatojot ar īpašvērtību vienmērīgu samazināšanos un līdzīgām vērtībām sākot ar piekto komponentu. Pielietojot galveno komponentu analīzi ir jāņem vērā, ka pašam pētniekam ir jāspēj izskaidrot un piešķirt jēgu iegūtajiem rezultātiem, kā arī izcelt būtiskāko un atstāt lieko informāciju.



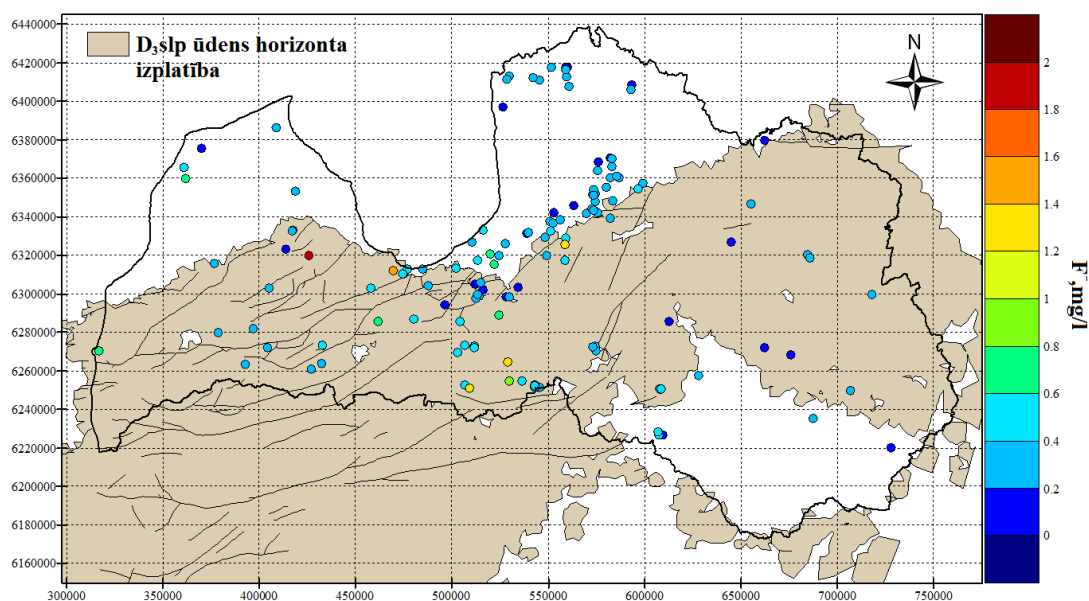
3.1.17.attēls.. Galveno komponentu analīzes īpašvērtību lielums (izstrādājusi autore)



3.1.18. attēls. Komponenta 1 mainīgo vērtību svars (izstrādājusi autore)

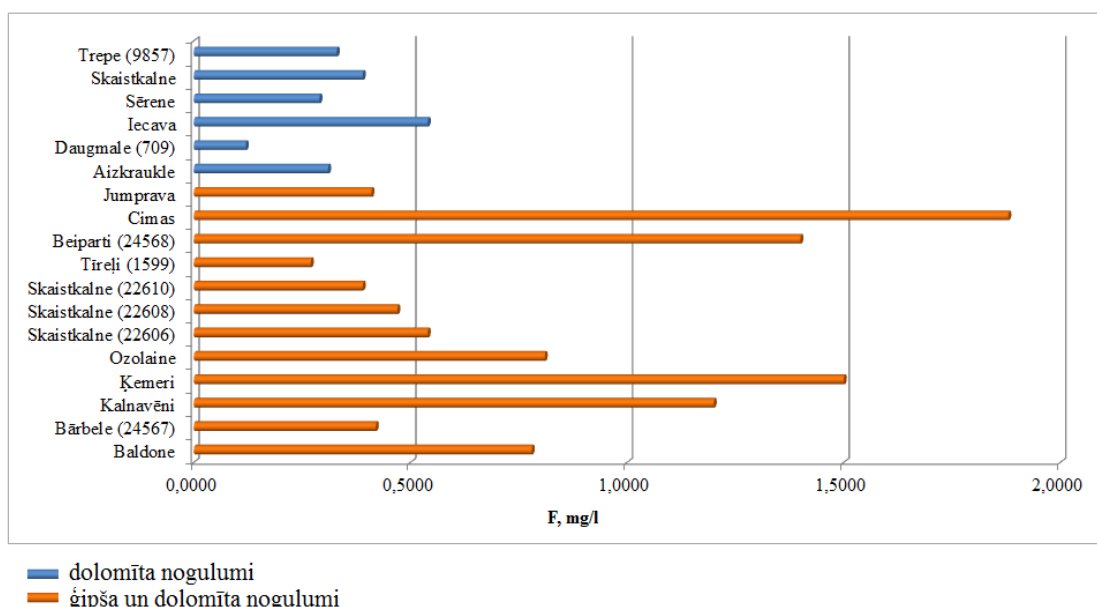
Mainīgie lielumi, kuru svars ir lielāks par 0,4 var tikt iekļauti datu interpretācijā, tomēr šis skaitlis ir vairāk orientējošs (Gardiner, 1997). Iegūtie rezultāti rāda, ka komponents 1 raksturo 24,96% datu un savstarpēji atkarīgi ir tādi mainīgie lielumi kā sulfātjoni, kalcījs, elektrovadītspēja, stroncijs, fluors un bors (3.1.18. att.). Augstas kalcija, sulfātjonu un elektrovadītspējas vērtības galvenokārt saistītas ar ģipša šķīšanu, kā rezultātā veidojas kalcija-sulfātu tipa iesāļūdeņi ar mineralizāciju > 1000 mg/l. Zināms, ka paaugstinātas fluora un stroncija koncentrācijas ir sastopamas pazemes ūdeņos, kas atbilst kalcija-sulfātu tipa ūdeņiem (Dinelli et al., 2012; Karro et al., 2009; Levins and Gosk, 2007).

Fluora galvenais avots pazemes ūdeņos ir mijiedarbība ar fluoru saturošiem iežiem. Nozīmīgi fluora avoti var būt fluorīda, amfībola, piroksēna, vizlu un silikātu (biotīts, ragmānis) šķīšana (Dinelli et al., 2012; Frengstad et al., 2010; Kļaviņš un Cimdiņš, 2004), kas Latvijas ūdens horizontos sastopami salīdzinoši nelielā daudzumā. Vairākos pētījumos norādīts, ka augstas fluora koncentrācijas pazemes ūdeņos novērotas ģipšu šķīšanas rezultātā (Levins and Gosk, 2007; Ma et al., 2011), kas Latvijā starpslāņu veidā plaši sastopams galvenokārt Salaspils svītas nogulumos (Daņilāns, 1961). Teritoriāli augstāks fluora saturs novērots Latvijas centrālajā daļā un piekrastes daļā, Latvijas rietumos, kur konstatēta jūras ūdeņu intrūzija (3.1.19. att.).



3.1.19. attēls. Fluora saturs Latvijas pazemes ūdeņos (izstrādājusi autore)

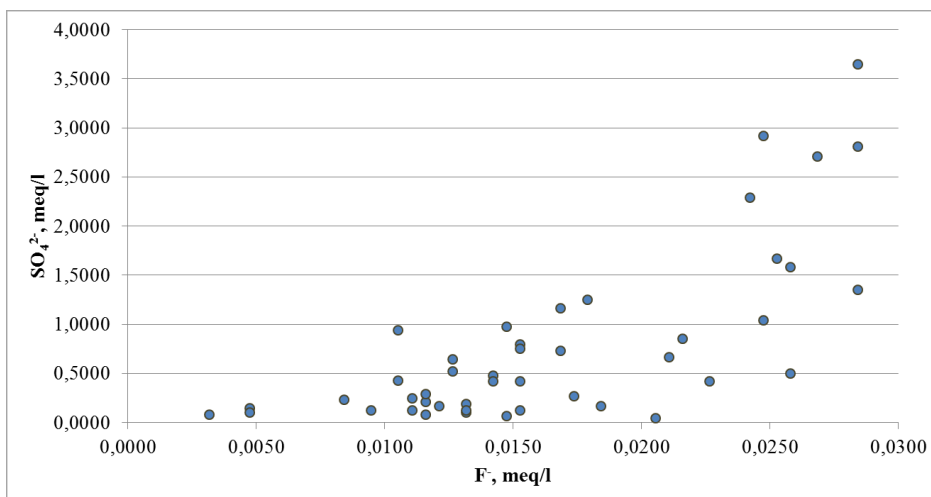
Galvenokārt augstākās fluora koncentrācijas sastopamas Salaspils un Stipinu ūdens horizontos, kur konstatēta ģipšu klātbūtne nogulumos (Daņilāns, 1961) (3.1.20). Sakarība vērojama starp Salaspils svītas nogulumu izplatību un augstākām fluora koncentrācijām arī citu ūdens horizontu pazemes ūdeņos, kas atrodas zem Salaspils ūdens horizonta, kā rezultātā fluors pazemes ūdeņos nonāk pārteces rezultātā.



3.1.20. attēls. Fluora saturs pazemes ūdeņos D₃stp un D₃slp ūdens horizontos (izstrādājusi autore)

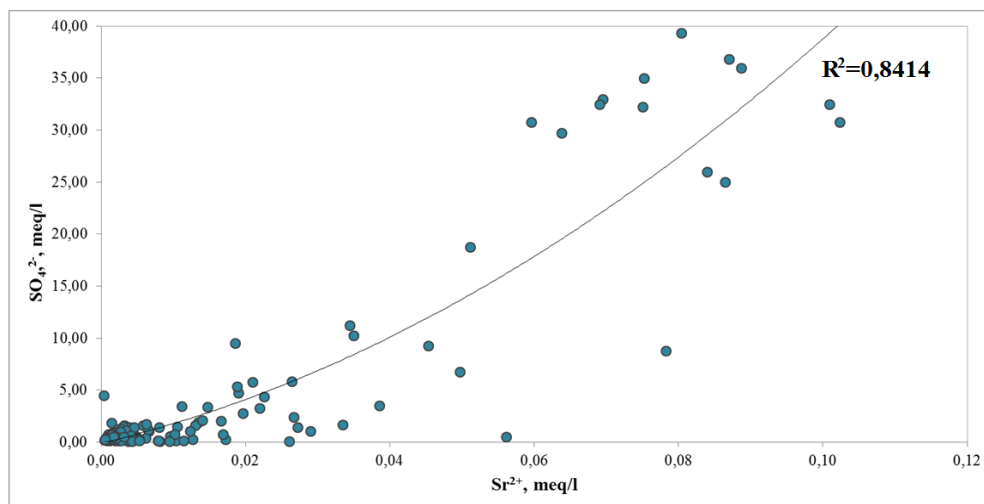
Pīrsona korelācijas koeficients rāda, ka statistiski ticami fluors korelē ar kalciju (determinācijas koeficients $r^2=0,637$), stronciju ($r^2=0,570$) un sulfātjoniem ($r^2=0,642$), kas apstiprina hipotēzi, ka komponents 1 ģipša šķīšanu un kalcija-sulfātu tipa ūdeņus. Arī kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa pazemes ūdeņos vērojama sakarība, ka palielinoties

sulfātjonu koncentrācijām, palielinās fluora saturs pazemes ūdeņos (3.1.21. att.). Tas norāda, ka ģipšu šķīšana, iespējams, ir galvenais sulfātjonu avots Latvijas pazemes ūdeņos un attiecīgi arī nozīmīgākais fluora avots. Ņemot vērā, ka Latvijas pazemes ūdens horizontos plaši sastopami karbonātiskie nogulumi, tad fluora saturu limitē augstās kalcija koncentrācijas pazemes ūdeņos, jo notiek fluorīda (CaF_2) izgulsnēšanās (Frengstad et al., 2010; Karro et al., 2009). Novērots, ka kalcija saturam pārsniedzot 500 mg/l, fluora saturs nepārsniedz 0,6 mg/l (CaF_2) izgulsnēšanās (Frengstad et al., 2010; Karro et al., 2009).



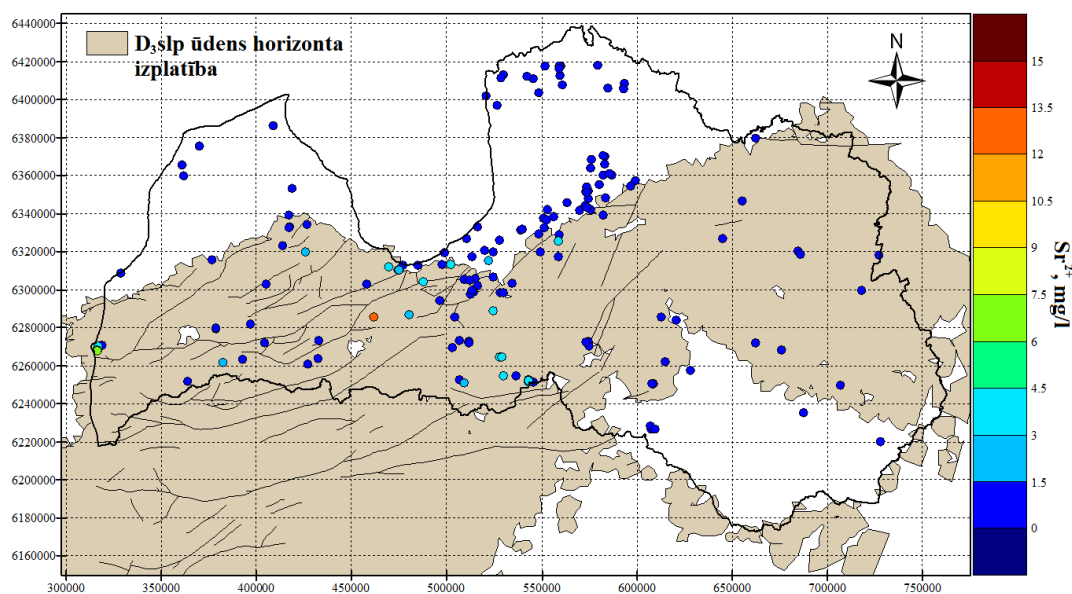
3.1.21. attēls. Fluora un sulfātjonu attiecība (meq/l) kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa pazemes ūdeņos (izstrādājusi autore)

Stroncija nonākšana Latvijas pazemes ūdeņos galvenokārt ir saistīta kalcija saturošu minerālu, piemēram, kalcīta, laukšapata, ģipša šķīšanu (Edmunds and Shand, 2008; Perry et al., 2010). Pīrsona korelācijas koeficients rāda, ka stroncijs statistiski ticami korelē ar kalciju ($r^2=0,725$), magniju ($r^2=0,564$), rubīdiju ($r^2=0,544$), sulfātjoniem ($r^2=0,752$) un boru ($r^2=0,738$). 3.1.22. attēlā atainota sulfātjonu un stroncija jonu satura attiecība. Nozīmīgs stroncija avots Latvijas pazemes ūdeņos ir selestīns (SrSO_4), kas lielā daudzumā sastopams evaporītos (Perry et al., 2010), tomēr laba sakarība starp sulfātjonu un stroncija saturu novērojama visu ūdens horizontu ietvaros, kas apstiprina iepriekš sacīto, ka sulfātjonu, fluora un attiecīgi arī stroncija galvenais avots Latvijas pazemes ūdeņos ir ģipšu šķīšana. Arī iepriekšējos pētījumos ģipšu šķīšana tiek uzskatīta par nozīmīgu fluora, stroncija, sulfātjonu un arī litija avotu Latvijas pazemes ūdeņos (Levins and Gosk, 2007).



3.1.22. attēls. Sulfātjonu un stroncija attiecība (meq/l) Latvijas pazemes ūdeņos (izstrādājusi autore)

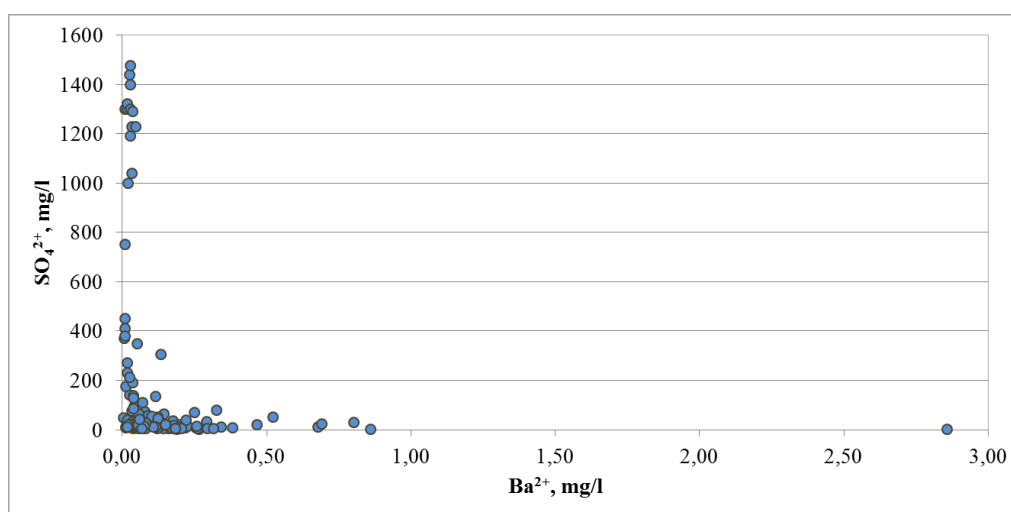
Teritoriāli augstāks stroncija saturs Latvijas pazemes ūdeņos novērots Latvijas centrālajā daļā (3.1.23. att.). Augstas stroncija koncentrācijas sastopamas Salaspils un Stipinu-Amulas ūdens horizontos, kas zemāk iegulošajos ūdens horizontos nonāk ūdeņu sajaukšanās, pārteces un perkolācijas rezultātā, kā arī mazākos apjomos lokāli jūras un sāļo ūdeņu intrūzijas gadījumā. Līdzīgas sakarības novērotras arī citos pētījumos (Edmunds and Shand, 2008; Faye et al., 2005; Perry et al., 2010).



3.1.23. attēls.. Stroncija saturs Latvijas pazemes ūdeņos (izstrādājusi autore)

Vieni no bora dabiskajiem avotiem pazemes ūdeņos ir karbonātiskie ieži, evaporīti un bentonīta māli (Karro et al., 2009). Teritoriāli augstāks bora saturs pazemes ūdeņos novērots Latvijas centrālajā daļā un lielā mērā atkārtoto fluora un stroncija augstāku koncentrāciju teritoriālo izplatību. Ierobežoto datu dēļ nav iespējams korekti salīdzināt vidējo bora saturu

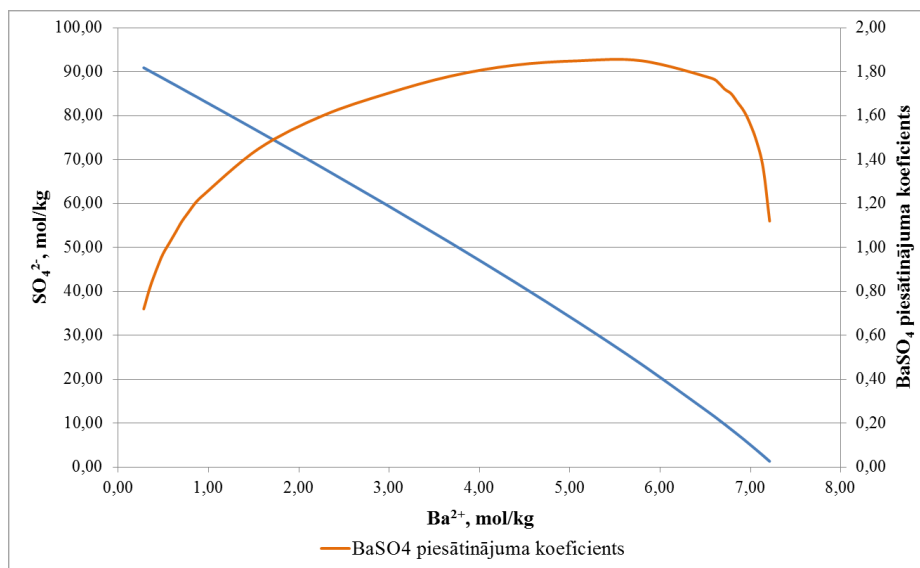
dažādos ūdens horizontus, tomēr rezultāti rāda, ka augstākās vērtības saistītas ar evaporītu klātbūtni, sāļo un jūras ūdeņu intrūzijām, ko secinājuši arī citi pētnieki (Faye et al. 2005; Georghio and Pashalidis, 2007; Karro et al., 2009). Kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa ūdeņos pastāv statistiski ticama Pīrsona korelācija starp bora un stroncija saturu ($r^2=0,587$), tomēr tāda nepastāv kalcija-sulfātu tipa ūdeņos, kas liecina, ka evaporītu šķīšana nav vienīgais bora avots kalcija-sulfāta tipa ūdeņos. Pīrsona korelācijas koeficients rāda, ka bors statistiski ticami korelē ar nātriju ($r^2=0,499$), magniju ($r^2=0,479$), rubīdiju ($r^2=0,494$) un stronciju ($r^2=0,738$). Un kā zināms augstas rubīdija, nātrija, magnija un arī stroncija koncentrācijas novērotas jūras ūdeņos un dziļajos sāļūdeņos (Dinelli et al., 2012; Faye et al., 2005; Karro et al., 2009).



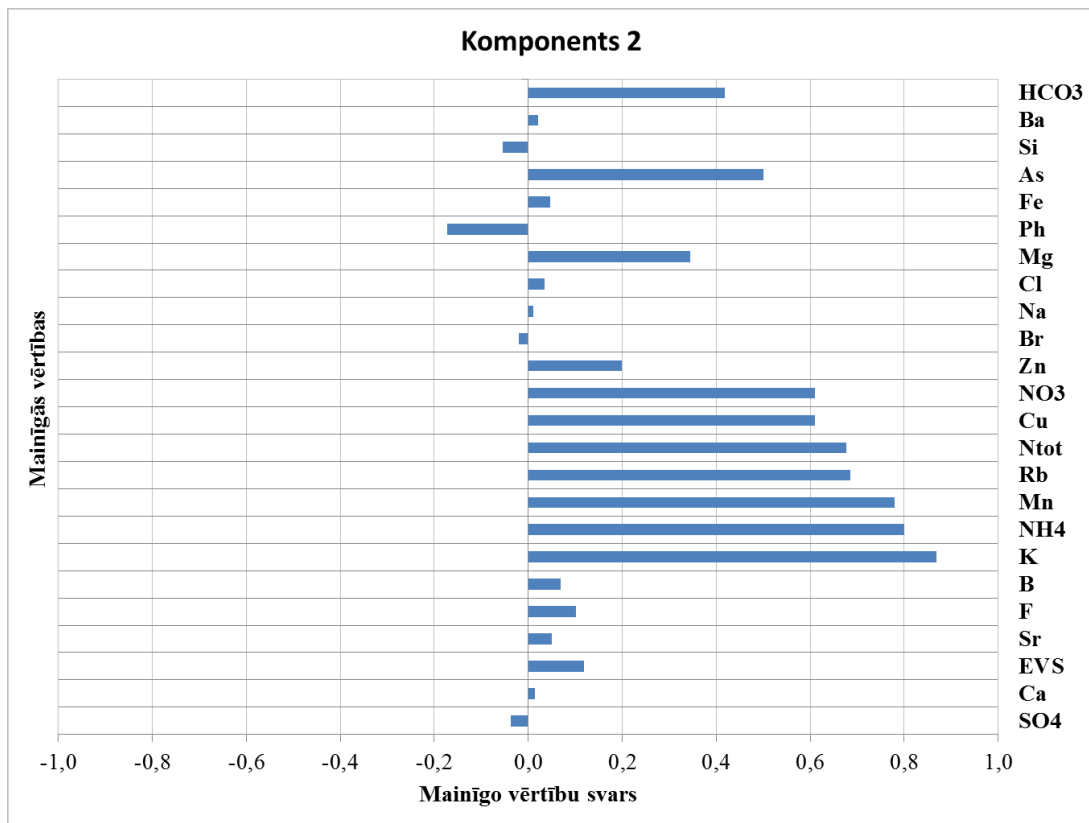
3.1.24. attēls. **Bārija un sulfātjonu attiecība (mg/l) Latvijas pazemes ūdeņos** (izstrādājusi autore)

Komponenta 1 rezultātos bārijs uzrāda vismazāko svaru, kas norāda uz būtisku sakarību, kura novērota arī pētījumā, ka bārija saturs pazemes ūdeņos ir atkarīgs no sulfātjonu koncentrācijām (3.1.24. att.). Sulfātjonu koncentrācijām pārsniedzot aptuveni 80 mg/l, bārija saturs pazemes ūdeņos nepārsniedz 0,05 mg/l. Augstākā bārija koncentrācija (2,89 mg/l) novērota Pērnavas ūdens horizontā (paraugs Aloja-9635), palēlinātās ūdens apmaiņas zonā, un sulfātjonu saturs paraugā ir 1,89 mg/l. Augstākā bārija koncentrācija aktīvās ūdens apmaiņas zonā (1,09 mg/l) novērota Amatas ūdens horizontā (paraugs Aknīste-9653), kur attiecīgi sulfātjonu saturs ir <2 mg/l. Pētījumos novērots, ka sulfātjonu saturs augstāks par 3 mg/l var limitēt bārija koncentrācijas (Marandi et al., 2004; Underwood et al., 2009). Izmantojot ķīmijas modelēšanas programmu PHREEQC Interactive 2.18. 5314, tika modelēts barīta piesātinājuma koeficients paraugā Skaistkalne-22606, 27 soļos palielinot bārija saturu ūdens šķīdumā no $0,28^{-6}$ mol/kg līdz $7,21^{-6}$ mol/kg (3.1.25. att). Iegūtie rezultāti pierāda, ka

bārija saturu limitē sulfātjonu koncentrācijas, jo tiek izgulsnēts barīts (BaSO_4) (Karro et al., 2009; Marandi et al., 2004).



3.1.25. attēls. Barīta piesātinājuma koeficienta modelēšanas rezultāti izmantojot PHREEQC
Interactive 2.18.5314 (izstrādājusi autore)

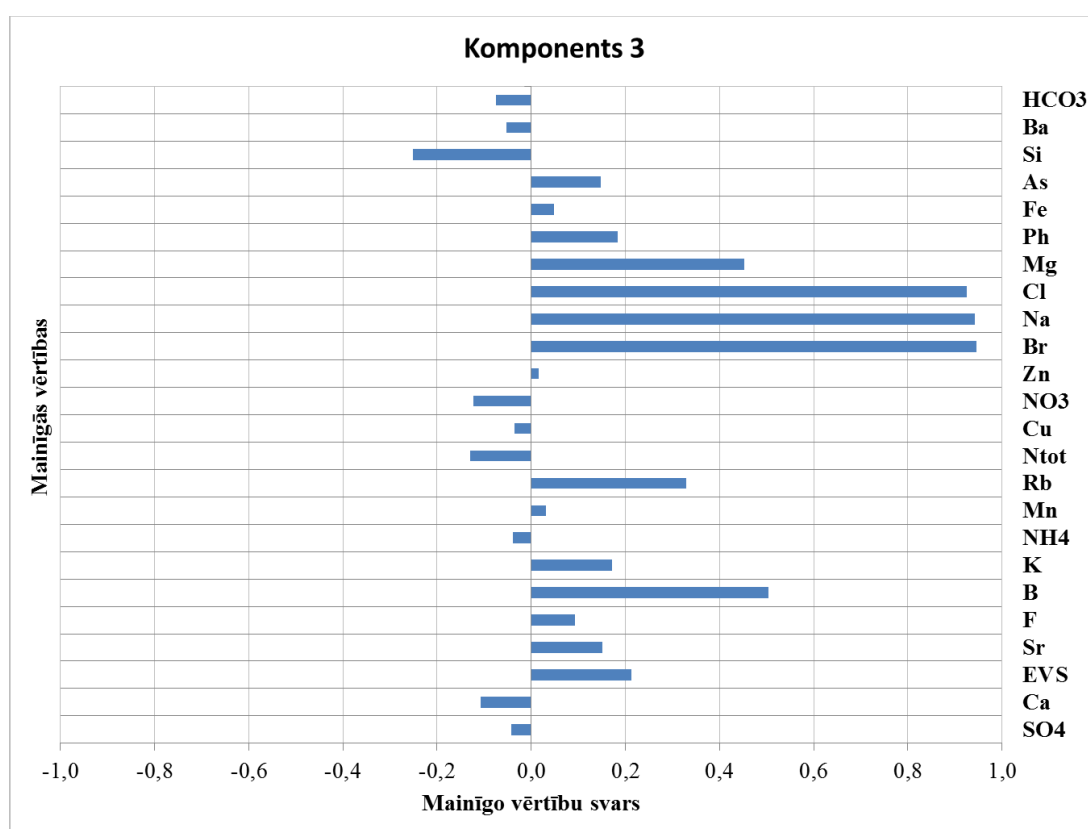


3.1.26. attēls. Komponenta 2 mainīgo vērtību svars (izstrādājusi autore)

Komponents 2 raksturo 15,28 % datu un savstarpēji atkarīgi ir tādi mainīgie lielumi kā kālijs, amonija joni, mangāns, rubīdijs, kopējais slāpekļa saturs, varš, arsēns un nitrātijoni (3.1.26. att.). Pētījuma ietvaros netika izmantoti dati par kvartāra pazemes ūdeņu ķīmisko sastāvu, lai galvenokārt raksturotu mikroelementu dabisko mainību un avotus pazemes ūdeņos. Tomēr ūdens ir mobila vide un komponenta 2 rezultāti pierāda, ka aktīvās ūdens apmaiņas pazemes ūdeņu horizonti aplūkojami kā nedalāma vienība un kvartāra ūdeņu piesārņojums var būt potenciāls drauds dziļākos horizontos esošajiem pazemes ūdeņiem, kas uzsvērts arī citos pētījumos (Gosk et al., 2006; Levins and Gosk, 2007; Vallner, 1994).

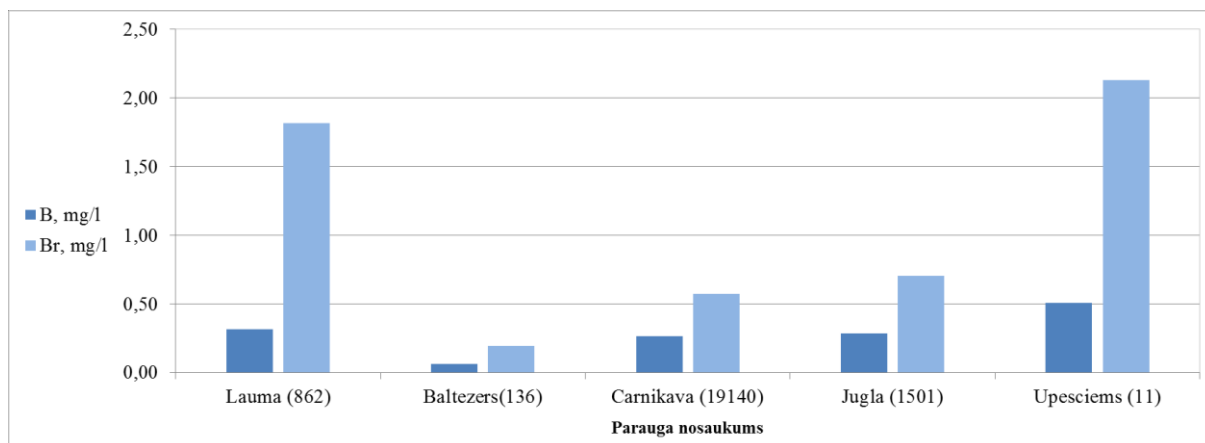
Ir novērojama sakarība, ka palielinoties urbuma filtra dziļumam, samazinās kopējā slāpekļa, amonija jonu un nitrātijonu saturs pazemes ūdeņos. Amonija joni ir katjoni, tādēļ augsnē un gruntsūdens horizontā sorbējas uz negatīvi lādētām virsmām, piemēram māliem, un dabiskos apstākļos pazemes ūdeņos nav sastopami augstās koncentrācijās (Canter, 1997; Kļaviņš u.c., 2004; Retiķe, 2011). Augstākās nitrātijonu koncentrācijas (maksimālā vērtība avotā Iecavā- 38,4 mg/l) novērotas paraugos, kas ievākti no avotiem un šāda sakarība norāda uz slikto, seklo ūdens horizontu aizsargātību apkārtnē. Pirms paraugu ievākšanas nav iespējams pārliecināties, ka pazemes ūdeņi, kas izplūst avotu veidā būtiski nepapildinās ar virszemes noteci, tādējādi var būt potenciāli pakļauti piesārņojumam, kuru avoti galvenokārt ir notece no lauksaimniecības zemēm (Kokorīte, 2007; Kresic, 2008). Dolomīti tiek plaši

lietoti augšņu kalķošanai (Gosk et al., 2006), ar ko varētu skaidrot hidrogēnkarbonātu, magnija un mangāna svaru komponentā 2, un paaugstinoties hidrogēnkarbonātu saturam attiecīgi samazinās *pH* vērtības (Levina un Levins, 2005). Mazāk iespējams, ka augstas hidrogēnkarbonātu vērtības liecina par ūdeņu piesārņojumu ar taukskābēm, kas ir notekūdeņu un citu atkritumu svarīga sastāvdaļa (Levina un Levins, 2005). Gosk et al. (2006) pētījumā arsēns minēts kā raksturīgs antropogēnā piesārņojuma, lauksaimniecības ietekmes, indikators. Amonija un nitrātjonu līdzīgais svars komponentā 2, kā arī citu katjonu un anjonu svars, norāda, ka komponents 2 neraksturo reducējošu vai oksidējošu vidi (Gosk et al., 2006). Kālija svars norāda, ka kālija avots varētu būt minerālmēsli, kas izskaidrotu arī rubīdija svaru, kas visbiežāk sastopams tieši kālija minerālu sastāvā (Dinelli et al., 2012). Rezultāti rāda, ka nepastāv korelācija starp kāliju un dzelzi paraugos, kas ņemti no urbumiem ($r^2=0,20$), bet statistiski ticama Pīrsona korelācija pastāv paraugos, kas ņemti no avotiem ($r^2=0,68$). Tomēr jāuzsver, ka kvartāra pazemes ūdeņos slāpekļa savienojumu saturs vienmēr ir augstāks salīdzinājumā ar pazemes ūdeņiem no dziļākiem ūdens horizontiem, tādēļ paaugstinātas koncentrācijas, ja tās nepārsniedz robežlielumus (Dzeramā ūdens..., 2003), nav uzskatāmas par piesārņojumu.



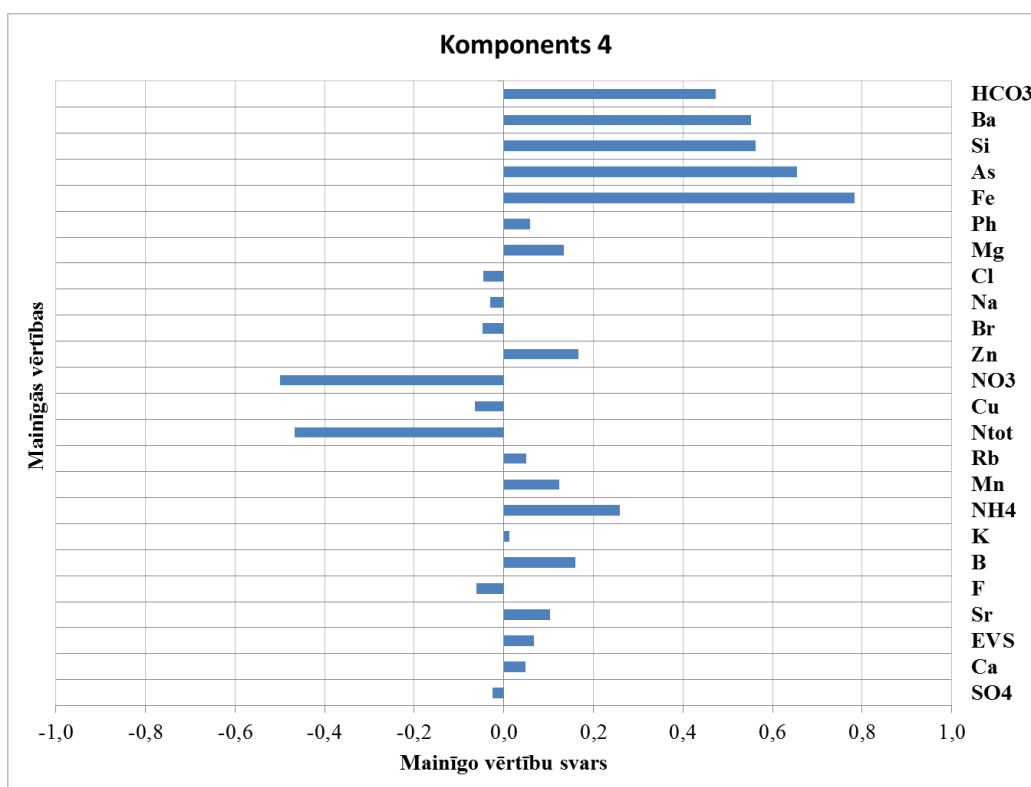
3.1.27. attēls. Komponenta 3 mainīgo vērtību svars (izstrādājusi autore)

Komponents 3 raksturo 12,34% datu un savstarpēji atkarīgi ir tādi mainīgie lielumi kā bors, broms, nātrijs un hlors (3.1.27. att.). Iegūtie rezultāti liecina, ka šie mainīgie lielumi ir sastopami augstās koncentrācijas jūras un sāļo ūdeņu intrūzijas rezultātā un komponents 3 pārliecinoši raksturo nātrija-hlorīda tipa pazemes ūdeņus. Augstas hlorīdjonu, nātrija, broma, rubīdija, bora un paaugstinātas fluora un stroncija vērtības skaidrojamas ar jūras ūdeņu un sāļo ūdeņu intrūziju, kas novērots daudzos pētījumos (Dinelli et al., 2012; Frengstad et al., 2010; Georghio and Pashalidis, 2007; Karro et al., 2009; Perry et al., 2010).



3.1.28. attēls. **Broma un bora saturs nātrija-hlorīda tipa ūdens paraugos** (izstrādājusi autore)

3.1.28. attēlā attēlotas broma un bora koncentrācijas nātrija-hlorīda tipa pazemes ūdeņos. Paraugā Lauma-862 ir novērota jūras ūdeņu intrūzija, bet pārējo paraugu ķīmisko sastāvu ietekmē sāļo ūdeņu augšupejoša filtrācija.



3.1.29. attēls. Komponenta 4 mainīgo vērtību svars (izstrādājusi autore)

Komponents 2 raksturo 15,28% datu un savstarpēji atkarīgi ir tādi mainīgie lielumi kā dzelzs, arsēns, silīcijs, bārijs un hidroģēnkarbonāti (3.1.29. att.). Iegūtie rezultāti rāda, ka kalcija-magnija-hidroģēnkarbonāta tipa ūdeņos, kas plūst caur smilts un smilšakmens nogulumiem, statistiski ticama Pīrsona korelācija pastāv starp arsēnu un dzelzi, arsēnu un silīciju, arsēnu un bāriju, un korelācija vērojama arī starp arsēnu un hidroģēnkarbonātjoniem. Statistiski ticama Pīrsona korelācija vērojama arī starp dzelzi un hidroģēnkarbonātjoniem (3.1.1. tabula).

3.1.1. tabula

Pīrsona korelācija kalcija-magnija-hidroģēnkarbonāta tipa ūdeņos, smilts un smilšakmens nogulumos (izstrādājusi autore)

	As	Fe	Si	Ba
Fe	0,548*			
Si	0,691*	0,356		
Ba	0,588*	0,490	0,489	
HCO ₃ ⁻	0,429	0,713*	0,007	0,317

* Statistiski ticama Pīrsona korelācija, $r^2 > 0,5$

Arsēna un dzelzs korelācija skaidrojama ar to, ka dzelzs oksīdi ir nozīmīgākie arsēna avoti un saistītāji (Dinelli et al., 2012; Fetter, 2008; Luu et al., 2009), kā arī arsēns var tikt saistīts ar organiskajām vielām, bet amonija joni ūdeņos nonāk sadaloties organiskajām slāpekli saturošajām vielām (Kļaviņš un Cimdiņš, 2004). Kā pētījumā tika noskaidrots, augstākās bārija koncentrācijas sastopamas kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa ūdeņos, jo tajos ir zemāks sulfātjonu saturs (Karro et al., 2009). Sakarība atspoguļojas arī komponenta 4 rezultātos, kur sulfātjonu svars ir negatīvs (3.1.29. att.). Kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa pazemes ūdeņos, kas plūst caur dolomīta nogulumiem, ir novērota statistiski ticama Pīrsona korelācija starp arsēnu un dzelzi ($r^2=0,74$), dzelzi un silīciju ($r^2=0,54$) un vidēji spēcīga korelācija starp arsēnu un silīciju ($r^2=0,46$), kas, iespējams, skaidrojams ar pirīta, mazāk ticams arsonopirīta klātbūtni nogulumos (Daņilāns, 1961).

3.1.5. Pazemes ūdeņu atbilstība dzeramā ūdens kvalitātes kritērijiem

Arsēna saturs Latvijas aktīvās ūdens apmaiņas zonas pazemes ūdeņos svārstās no 0,5 $\mu\text{g/l}$ līdz 10,29 $\mu\text{g/l}$ un daudzos paraugos, kas noteikti ar TXRF analīzes metodi arsēna saturs ir zem metodes analītiskās noteikšanas robežas ($<0,001 \text{ mg/l}$). Tikai divos paraugos, Knavas un Rušonica-9673, tiek pārsniegtas maksimālā pieļaujamā koncentrācija- 10 $\mu\text{g/l}$ (Dzeramā ūdens..., 2003).

Bora saturs pazemes ūdeņos svārstās no 0,015 mg/l līdz 1,14 mg/l . Maksimālā vērtība novērota paraugā Jaunbērze ARS, kas ir vienīgais paraugs, kurā bora saturs pārsniedz dzeramā ūdens kvalitātes maksimālo pieļaujamo normu- 1 mg/l (Dzeramā ūdens..., 2003).

Fluora koncentrācijas Latvijas pazemes ūdeņos svārstās amplitūdā no 0,03 mg/l līdz 1,88 mg/l . Divos ūdens paraugos, Cimas un Ķemeru, fluora saturs pārsniedz MK noteikto maksimālo fluora koncentrāciju (1,5 mg/l) dzeramajā ūdenī (Dzeramā ūdens..., 2003).

Svina saturs pazemes ūdeņos svārstās robežās no 0,6 $\mu\text{g/l}$ līdz 20 $\mu\text{g/l}$, tomēr MK noteikumos Nr.235 noteiktais robežlielums (10 $\mu\text{g/l}$) tiek pārsniegts tikai vienā paraugā- Jaunbērze ARS. Lielākajā daļā paraugu svina saturs bija zem metožu analītiskās noteikšanas robežas (Dzeramā ūdens..., 2003).

Varš pazemes ūdeņos sastopams zemā koncentrācijā, kas metodes analītisko noteikšanas robežu pārsniedz tikai 17 paraugos un svārstās robežās no 0,001 mg/l līdz 0,01 mg/l . MK noteikumos Nr. 235 noteikto maksimālo vērtību (10 $\mu\text{g/l}$) varš sasniedz vienā paraugā, Miķelāni (Dzeramā ūdens..., 2003).

Dzelzs saturs Latvijas aktīvās ūdens apmaiņas zonas pazemes ūdeņos svārstās robežās no 0,001 mg/l līdz 12,4 mg/l. Kontrolrādītāji dzeramā ūdens monitoringam un korektīvai rīcībai nosaka, ka maksimālais pieļaujamais dzelzs saturs dzeramajā ūdenī nedrīkst pārsniegt 0,2 mg/l, kas ir pārsniegts lielākajā daļā paraugu, 121 paraugā jeb 64% gadījumu (Dzeramā ūdens..., 2003).

Mangāna saturs pazemes ūdeņos svārstās no 0,001 mg/l līdz 5,14 mg/l. MK noteikumos Nr.235 noteiktā maksimālā pieļaujamā norma ir 0,05 mg/l, kas tiek pārsniegta 54 ūdens paraugos jeb 24% datu, kas ir virs metodes analītiskās noteikšanas robežas (Dzeramā ūdens..., 2003).

Hlorīdjonu un sulfātjonu saturs, kas augstāks par noteikumos uzrādīto maksimālo vērtību, 250 mg/l, ir sastopams desmit paraugos hlorīdjoniem un 31 paraugā sulfātjoniem, galvenokārt Latvijas centrālajā daļā. Nātrija koncentrācijas, kas pārsniedz pieļaujamo normu, 200 mg/l, ir novērotas 14 ūdens paraugos un arī telpiski novietojas Latvijas centrālajā daļā.

MK noteikumos Nr. 235 noteikto maksimālo pieļaujamo koncentrāciju dzeramajā ūdenī nepārsniedz nitrātjonu un amonija jonu saturs.

3.1.6. Pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences analīzes pielietojums mikroelementu un makroelementu noteikšanai pazemes ūdeņos

Pētījumā izmantotais Röntec ražotais PicoTAX TXRF spektrometrs nespēj noteikt vieglos elementus līdz atomskaitlim – 11 un elementus, kuru atomskaitlis ir lielāks par 92, kā arī Tc, Xe, At, Rn, Zr un Fr (Von Bohlen, 2009). Si un Ar koncentrācijas nav iespējams noteikt, jo kā paraugu turētājs tiek izmantots sintētiskā kvarca stikliņš, bet argons ir sastopams gaisā. Tā kā pētījumā izmantotais spektrometrs ir aprīkots ar rentgenstaru lampu, kas ietver molibdēna anodu, tad tādu elementu kā Sb, Cd un Ag precīza noteikšana nav iespējama, jo šos elementus iespējams noteikt tikai pēc $L\alpha$ -līnijām, kas parasti daļēji vai pilnībā pārklājas ar Ca un K $K\alpha$ -līnijām (Stosnach, 2005). Apgrūtināta arī vieglo elementu ar atomskaitli no 11 līdz 13 noteikšana, jo, piemēram, Al un Na $K\alpha$ -līnijas attiecīgi pārklājas ar Br un Zn $L\alpha$ -līnijām (Gilfrich et al., 1995). Piesardzīgi jāizvērtē iegūtie rezultāti situācijās, kad Pb un Cu koncentrācijas paraugā ir augstas. Atsevišķos gadījumos augstā Pb koncentrācija var ietekmēt daudz zemākā koncentrācijā esošā As, bet augstās Cu koncentrācijas daudz zemākā koncentrācijā sastopamā Ni rezultātus. Augstas Ca koncentrācijas var negatīvi ietekmēt Ba rezultātus (Juvonen et al., 2009; Stosnach, 2006). Arī gadījumos, kad Co koncentrācijas ir zemas, augstas Fe koncentrācijas var ietekmēt iespēju noteikt Co koncentrācijas (Dhara and Misra, 2011).

Visi iegūtie rezultāti tika pārbaudīti pēc Diksona kritērija (Jansons un Meija, 2002), lai pārlicinātos par mērījumu kvalitāti.

Gadījumos, kad divas zemākās vai augstākās vērtības bija vienādas, vērā netika ņemti rezultāti, kas neietilpa triju standartnoviržu robežās (Christian, 1994) un paraugs tika atkārtoti sagatavots un nomērīts.

Iegūtie rezultāti analizējot ūdens standartparaugu ERM CA011b parāda, ka izmantojot PicoTAX TXRF spektrometru tādus elementus kā Cr, Cu, Fe, Mn, Sr un Zn iespējams noteikt ar relatīvo kļūdu <10%, Ca, K, As un Ni ar relatīvo kļūdu <20%, bet elementus Ba, Pb un Se (3.1.2. tabula) ar relatīvo kļūdu <30%. Tikai vienā no desmit atkārtojumiem bija iespējams noteikt Co vērtību, kam par iemeslu varētu būt augstā Fe koncentrācija un La-līniju pārklāšanās (Dhara and Misra, 2011).

3.1.2. tabula

Sertificētās (ERM CA011b- Hard Drinking water UK) un ar Röntec PicoTAX spektrometru iegūtas vērtības (izstrādājusi autore)

Elements	Sertificētā vērtība (µg/l)	Paplašinātā nenoteiktība (µg/l)	Noteiktās koncentrācijas (µg/l)	Drošības intervāls ^b (µg/l)	Relatīvā kļūda, %
Al	209	11	<ZNR		
As	10,15	0,34	8,83	1,45	13
Ba	115,2	3,7	83,6	11,0	27
Be	5,01	0,41	N		
B	952	48	N		
Cr	48,2	1,6	45,5	1,39	6
Co	4,82	0,28	4 ^a		
Cu	1936	75	1916	41	1
Fe	186	11	193	4	4
Pb	24,51	0,52	18,25	3,10	26
Mn	48,3	1,6	43,8	1,4	9
Mo	5,45	0,33	N	0,00	
Ni	19,27	0,68	15,83	1,91	18
Se	9,91	0,41	7,17	0,65	28
Sr	471	21	462	8	2
Zn	597	19	563	13	6
Br			62,25	3,48	

Elements	Sertificētā vērtība (mg/l)	Paplašinātā nenoteiktība (mg/l)	Noteiktās koncentrācijas (mg/l)	Drošības intervāls ^b (mg/l)	
Ca	73	2,7	60	1,2	18
Mg	14,78	0,48	N		
K	5,11	0,16	4,43	0,10	13
Na	22,77	0,78	10,38 ^c	4,80	54

ZNR- zem noteikšanas robežas

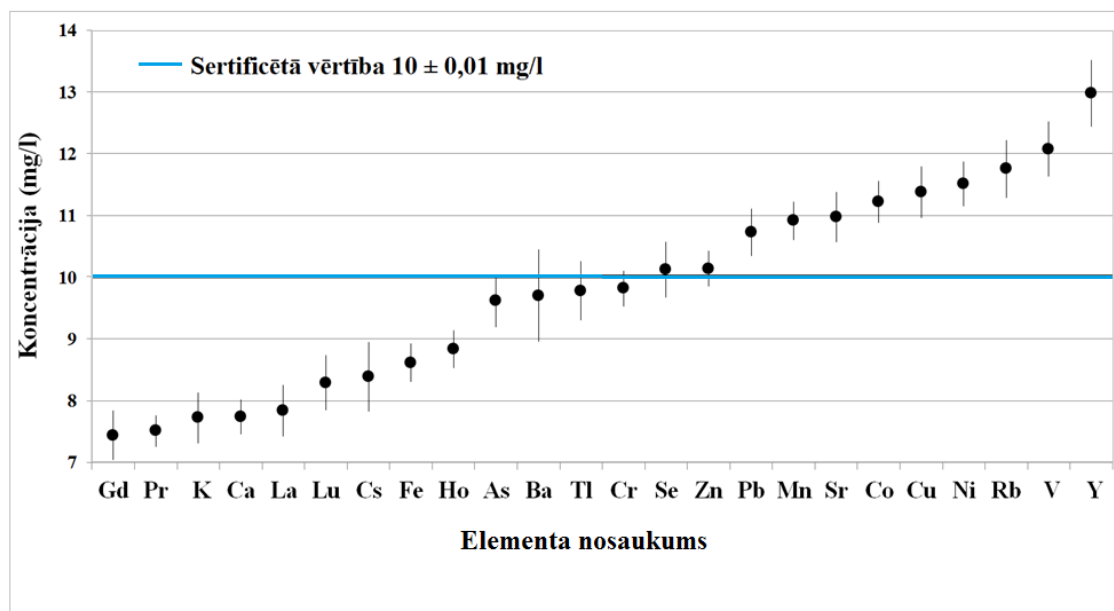
N- nevar noteikt

a- vērtība noteikta tikai vienā mērījumā no desmit atkārtojamībām

b- $t_{0,95}$, n=10

c- $t_{0,95}$, n=4

Analizējot otru standartparaugu IV-ICPMS-71A, kurā visas sertificētās vērtības ir $10 \pm 0,01$ mg/l, elementus Zn, Se, Cr, Tl, Ba, As, Pb, Mn, un Sr iespējams noteikt ar relatīvo kļūdu $\leq 10\%$, elementus Co, Ho, Cu, Fe, Ni, Cs, Lu un Rb ar relatīvo kļūdu $\leq 20\%$, bet ar relatīvo kļūdu $\leq 30\%$ tādus elementus kā V, La, Ca, K, Pr, Gd, Y un Er (3.1.30. att.) Elementi, kuru relatīvās kļūdas (%) bija lielākas par 30% netiek apskatīti.

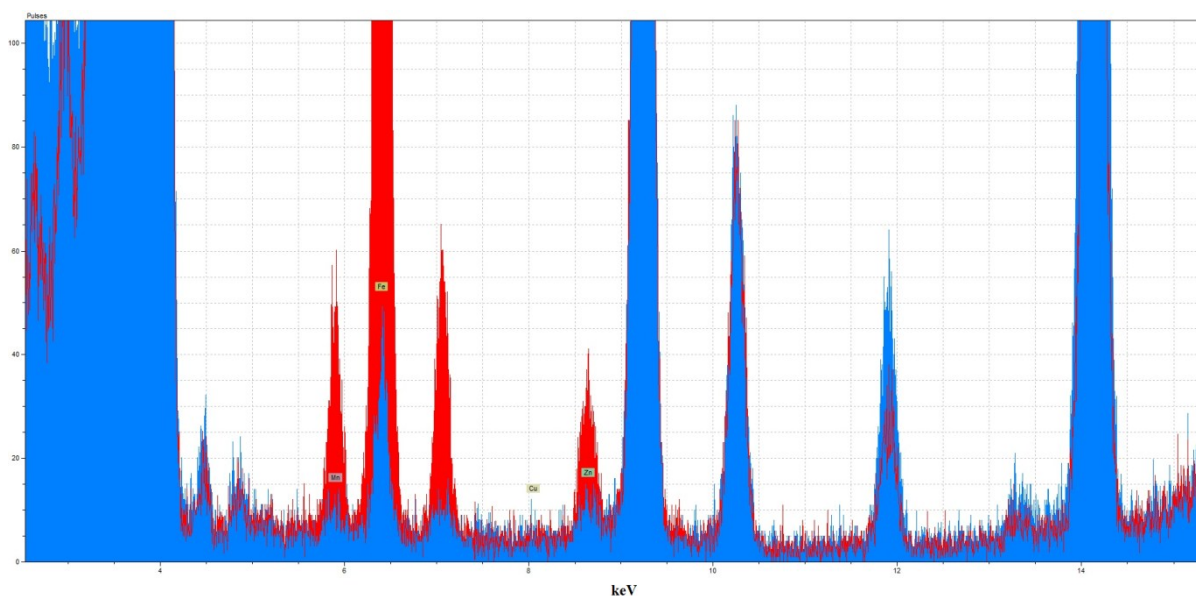


3.1.30. attēls. Sertificētās (IV-ICPMS-71A) un ar Röntec PicoTAX spektrometru nomērītās vērtības (izstrādājusi autore)

Lai iegūtu pareizus rezultātus liela nozīme ir ne vien parauga ievākšanai, bet arī tā glabāšanai līdz turpmākām analīzēm laboratorijā. Ņemot vērā, ka izvēlētās metodes specifika prasa daudz laika katra parauga analīzei, paraugu konservēšana ir obligāta. Lauka apstākļos tika ievākti vairāki paraugu dublikāti, kas tika filtrēti, bet netika paskābināti. Kā redzams 3.1.31. attēlā tad paraugā, kas divus mēnešus glabājies nepaskābināts, salīdzinājumā ar paraugu, kas ticis paskābināts, ir ievērojami samazinājušās Fe, Mn, Zn un Sr koncentrācijas. Turpretī Gosk et al. (2006) pētījuma rezultāti liecina, ka mikroelementu satura izmaiņas paskābinātos paraugos nepārsniedza 15% robežās (kas bija metodes pieļaujamās kļūdas robežās) pēc 305 dienu ilgas parauga glabāšanas. Citā pētījumā (Staniszewski and Freimann, 2008) norādīts, ka kļūdainas As koncentrācijas negatīvi ietekmē ūdens parauga glabāšana pilnībā nepiepildītā traukā. Domājams, ka traukā palikušais gaiss varētu negatīvi ietekmēt arī citu metālu koncentrācijas, jo gaisa klātbūtnē metāli var veidot oksīdus un izgulsnēties.

Lai sagatavotu kvalitatīvu paraugu, visiem sagatavošanas cikliem jānorit maksimāli tīrā vidē. Tomēr ikdienā nodrošināt šādus apstākļus ne vienmēr ir iespējams, tādēļ ieteicams pagatavot vairākus tukšos paraugus. Paraugu var sagatavot jau lauka apstākļos par pamatu

izmantojot dejonizētu ūdeni, kas lauka apstākļos tiek iepildīts traukā. Tukšajam paraugam nepieciešams iziet visus tos pašus parauga sagatavošanas ciklus, ko citiem ievāktajiem ūdens paraugiem, šajā gadījumā gan filtrēšanu, gan paskābināšanu. Būtiski, lai tukšā parauga sagatavošanā tiktu izmantots analītiski tīrs destilētais ūdens, jo nereti tukšie paraugi uzrādīja augstākas Fe un Zn koncentrācijas nekā pašā ūdens paraugā noteiktās. Laba alternatīva varētu būt Mages et al. (2003) pētījumā izmantotā tukšo paraugu sagatavošanas metode, kur viens parauga turētājs tiek pakļauts apkārtējās vides ietekmei kopā ar citiem analizējamajiem paraugiem, un iegūtās tukšā parauga koncentrācijas datu apstrādes laikā tiek atņemtas. Tomēr šāda pieeja neatspoguļo iespējamo lauka apstākļos radušos parauga piesārņojumu. Apkārtējā vidē sastopamie elementi, kas visbiežāk mēdz ietekmēt ar TXRF analīzes metodi iegūtos rezultātus, ir Ca, Fe, Ti, Zn un Cu (Mages et al., 2003), kā arī Ba un K, kas novērots pētījumā.



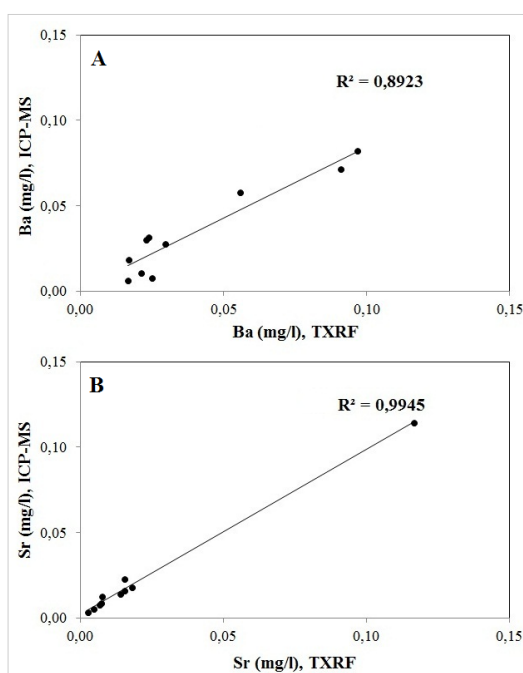
3.1.31. attēls. TXRF spektri skābinātam un neskābinātam pazemes ūdens paraugam (paraugs Murjāņi 99). Sarkanā krāsā- skābināts paraugs, zilā krāsā- neskābināts parauga (izstrādājusi autore)

Analizējot pazemes ūdeņu paraugus ar TXRF analīzes metodi, kopumā tika noteikti 15 elementi, no kuriem tādi elementi kā Ca, K, Br un Sr bija sastopami visos 55 paraugos. 53 paraugos tika noteiktas Fe un Zn koncentrācijas, 38 paraugos Mn un 21 paraugā Cu koncentrācijas, kas augstākas par 0,001 mg/l. Tādu elementu kā TI, Pb, La, Ni, Rb un Cr koncentrācijas tika noteiktas ne vairāk kā piecos paraugos koncentrācijā, kas pārsniedz analītiskās metodes noteikšanas robežu- 0,001 mg/l.

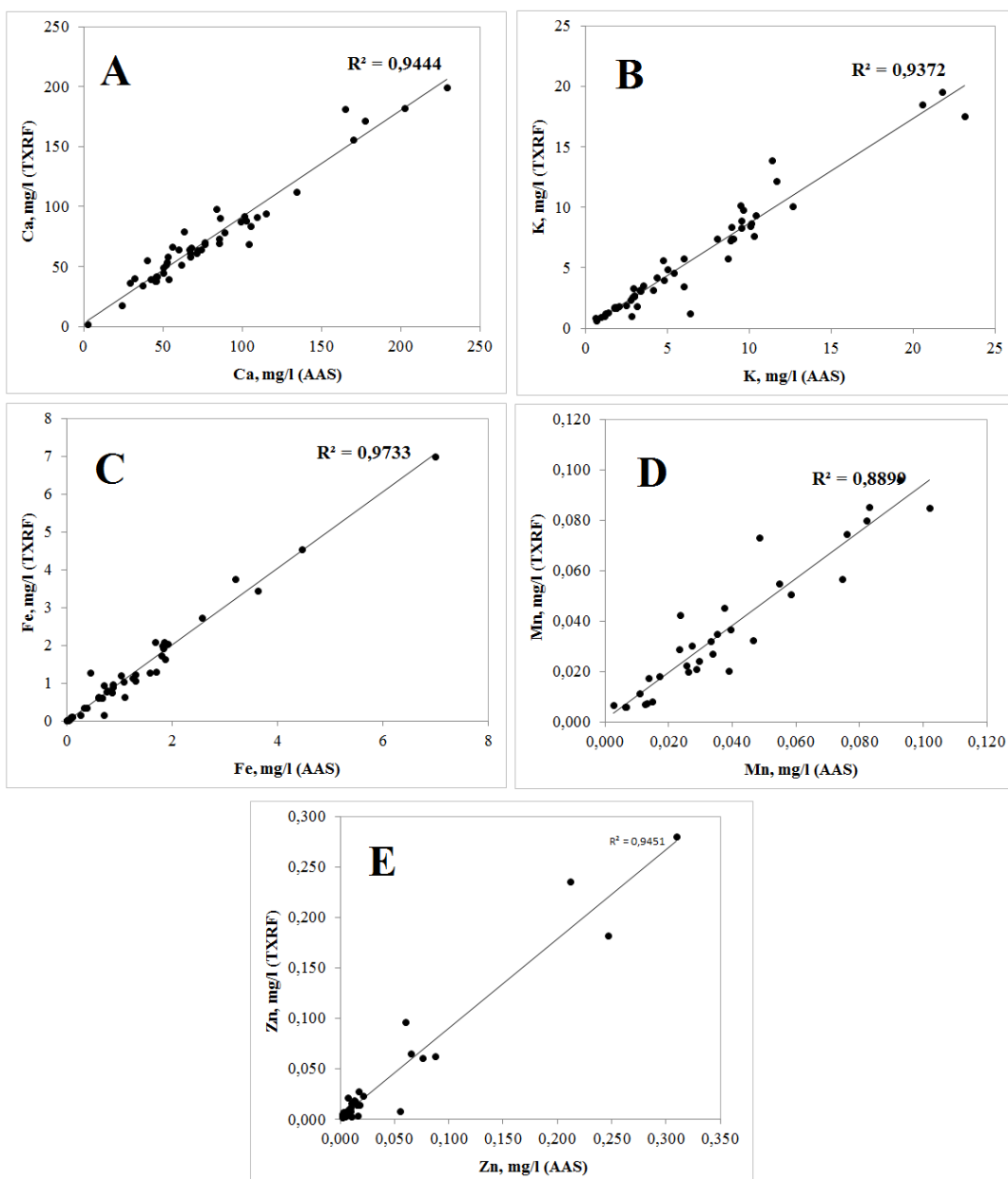
Adažu poligonā ierīkoto urbumu telpiskais novietojums (izstrādājusi autore)

Urbuma Nr.	Koordinātes	
	X (E),m	Y (N),m
A-1	52324	632911
A-3	52475	632970
A-5	52347	632949
A-8	52380	632901
B8-1	523180	6329259
B9-2	524185	6329630
B5-3	522139	6331099
B2-4	521874	6331343
C2-5	525170	6328492
C3-5	527467	6329384

Desmit pazemes ūdeņu paraugi tika iegūti ierīkojot urbumus kvartāra nogulumos Ādažu poligonā (3.1.3. tabula). 3.1.32. attēlā redzami rezultāti norāda, ka Sr vērtības statistiski ticami korelē ar rezultātiem, kas iegūti izmantojot ICP-MS analīzes metodi. Statistiski ticama korelācija pastāv arī starp Ba rezultātiem, kas iegūti izmantojot abas iepriekš minētās metodes. Analizējot standartparaugus, Ba relatīvā kļūda (%) salīdzinājumā ar sertificēto vērtību būtiski samazinājās, paaugstinoties Ba koncentrācijai paraugā.



3.1.32. attēls. **Lineārā korelācija starp bārija un stroncija rezultātiem, izmantojot ICP-MS un TXRF analīzes metodes.** A-bārijs, B-stroncijs (autores veidots)



3.1.33. attēls. Lineārā korelācija starp TXRF un AAS analīzes rezultātiem A) kalcījs, B) kālijs, C) dzelzs, D) mangāns, E) cinks (autores veidots)

Kā redzams 3.1.33. attēlā, tad Ca koncentrācijas, kas noteiktas izmantojot TXRF analīzes metodi salīdzinājumā ar AAS metodi, parasti ir zemākas. Ca koncentrācijai paraugā paaugstinoties virs 200 mg/l rezultātus būtiski ietekmē nehomogēna parauga veidošanās (Juvonen et. al 2009), kas ievērojami palielina atšķirību starp Ca vērtībām, kas noteiktas izmantojot TXRF un AAS. Lai gan PVA (0,3g/l) pievienošana reizēm spēja uzlabot rezultātus, tomēr nehomogēna parauga veidošanos pilnībā novērst nebija iespējams.

Atšķirības starp K rezultātiem, kas iegūti ar AAS un TXRF būtiski nemainās ūdens paraugā palielinoties K saturam. Ar TXRF metodi iegūtās vērtības parasti ir zemākas salīdzinājumā ar AAS analīzes rezultātiem. Būtiski palielinoties Ca saturam paraugā, ar

TXRF analīzes metodes uzrādītās zemākas vērtības, salīdzinājumā ar vērtībām, kas noteiktas izmantojot AAS, skaidrojamas ar Ca un K K α -līniju pārklāšanos. Vērojama statistiski ticama korelācija starp dzelzs vērtībām, kas noteiktas izmantojot AAS un TXRF analīzes metodi, tomēr dzelzs saturs ar TXRF analīzes metodi noteiktajos paraugos parasti ir nedaudz augstāks, līdzīgi, kā to rāda arī cinka rezultāti. Tas skaidrojams ar parauga iespējamo piesārņošanu parauga sagatavošanas posmā un izmantoto reaģentu tīrību. Tomēr nav pamata uzskatīt, ka rezultāti būtu kļūdaini. Mangāna koncentrācijas, kas noteiktas izmantojot TXRF analīzes metodi, būtiski ietekmē dzelzs saturs pazemes ūdeņos, kā rezultātā iegūtās vērtības ir zemākas salīdzinājumā ar vērtībām, kas iegūtas izmantojot AAS.

3.2. Diskusija

Lai gan pazemes ūdeņu monitorings Latvijā tiek veikts vairāk nekā 50 gadu garumā un ir uzkrāts ievērojams apjoms ūdens kvalitāti raksturojošu datu rindu, Latvijā trūkst mūsdienīgas informācijas un pētījumu, kas ļautu pilnībā izprast ūdens horizontos noritošos procesus un pazemes ūdeņu ķīmisko sastāvu veidojošos faktoros. Mikroelementu saturs pētījumi pazemes ūdeņos pasaules mērogā ir zaudējuši savu aktualitāti un jaunākajos pētījumos ūdeņu veidošanās noteikšanai plaši tiek izmantotas dažādas stabilo un radioaktīvo izotopu metodes. Tomēr interese par pazemes ūdeņu ķīmisko sastāvu nav mazinājusies un pieaug to pētījumu skaits, kuros tiek īstenota pazemes ūdeņu sastāva modelēšana. Diemžēl datu neesamība par mikroelementu saturu pazemes ūdeņos ierobežo iespējas izpētīt un atbilstoši apsaimniekot Latvijā tik nozīmīgā dzeramā ūdens resursa kvalitāti un realizēt mūsdienīgus pētījumus ar modelēšanas palīdzību.

Aktīvās ūdens apmaiņas zonā pazemes ūdeņu ķīmiskā sastāva veidošanās un evolūcija norisinās gan dabisku, gan antropogēnu faktoru ietekmē. Litoloģiskā sastāva mainība maz ietekmē lielāko daļu pazemes ūdeņos sastopamo mikroelementu saturu pazemes ūdeņos, tomēr izmaiņas novērojamas ūdens horizontos, kur slāņu veidā izplatīti ģipšakmeņi, kas norādīts arī līdz šim lielākajā un nozīmīgākajā Gosk et al. (2006) un Levins and Gosk (2007) pētījumā par mikroelementu saturu Latvijas pazemes ūdeņos. Maz mainīgais mikroelementu saturs dolomīta, smilšakmeņu un kaļķakmeņu nogulumos galvenokārt saskaitīts kalcija karbonāta kā cementa klātbūtni smilšakmeņos. Ģipšu šķīšanas rezultātā Salaspils un Stipinu-Amulas ūdens horizontos plaši sastopami kalcija-sulfāta tipa ūdeņi un novērotas paaugstinātas fluora un stroncija koncentrācijas, salīdzinājumā ar Latvijā dominējošajiem kalcija-magnija-hidroģēnkarbonātu un retāk sastopamajiem nātrija-hlorīda tipa ūdeņiem. Pie šādiem secinājumiem nonākuši arī daudzi citi pētnieki (Dinelli et al., 2012; Frengstad et al., 2010; Perry et al., 2010). Pētījumā secināts, ka ģipšu šķīšana visticamāk ir galvenais stroncija un fluora avots Latvijas pazemes ūdeņos un statistiski ticama korelācija pastāv starp sulfātjonu un stroncija saturu visos aktīvās ūdens apmaiņas horizontos, kas apstiprina zināmu faktu, ka selestīns lielos daudzumos sastopams evaporītos (Dinelli et al., 2012; Perry et al., 2010). Ģipšakmeņu nozīmi Latvijas pazemes ūdeņu ķīmiskā sastāva veidošanā raksturo kalcija-sulfātu ūdeņu tipa izplatība, kas pazemes ūdeņu sajaukšanās rezultātā, sastopami arī Daugavas, Pļaviņu, Amatas un Gaujas ūdens horizontos, kuros evaporīti nav izplatīti.

Daudz retāk pazemes ūdeņos aktīvajā ūdens apmaiņas zonā novērojami nātrija-hlorīda tipa ūdeņi. Šī tipa ūdeņi Latvijā veidojas jūras un sāļo ūdeņu augšupejošās intrūzijas rezultātā. Nātrija-hlorīda tipa pazemes ūdeņiem raksturīgas galvenokārt augstas bora, broma un fluora

koncentrācijas (Dinelli et al., 2012; Georghio and Pashalidis, 2007; Karro et al., 2009). Šo elementu saturs pazemes ūdeņos atkarīgs no ūdeņu ar atšķirīgu ķīmisko sastāvu sajaukšanās pakāpes. Diemžēl ierobežotais datu apjoms neļauj raksturot mikroelementu satura atšķirības starp nātrija-hlorīda tipa ūdeņiem, kas veidojušies jūras ūdeņu un sāļo ūdeņu intrūzijas rezultātā, un izmantot mikroelementu koncentrācijas, lai viennozīmīgi skaidrotu nātrija-hlorīda tipa pazemes ūdeņu izcelsmi. Padziļinātiem pētījumiem nepieciešami jauni dati par mikroelementu saturu arī palēlinātās un stagnatās ūdens apmaiņas zonas pazemes ūdeņos. Lai raksturotu jūras ūdeņu intrūziju, nepieciešams ievākt arī paraugus no Baltijas jūras.

Kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa pazemes ūdeņos ir sastopamas augstākās vidējās bārijas koncentrācijas. Tas skaidrojams ar sulfātjonu nelielo saturu kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa ūdeņos, kas nespēj limitēt bārija koncentrācijas. Pētījumā tika novērots, ka viszemākās bārija koncentrācijas sastopamas sulfātjoniem bagātajos kalcija-sulfātu tipa pazemes ūdeņos un zems bārija saturs novērots arī nātrija-hlorīda tipa ūdeņos, kuros sulfātjonu koncentrācijas mēdz būt samērā augstas. Citos pētījumos (Chavez et al., 2010; Karro et al., 2009; Marandi et al., 2004; Underwood et al., 2009) un arī šajā pētījumā, gan izmantojot mērījumu datus, gan veicot ūdens ķīmiskā sastāva modelēšanu, tika pierādīts, ka palielinoties sulfātjonu saturam pazemes ūdeņos bārija koncentrācija samazinās, jo iespējams izgulsnējas barīts. Līdzīgi kā barīta gadījumā, iespējams, fluora saturu limitē Latvijas ūdens horizontos samērā plaši izplatīto karbonātisko iežu sastāvā esošais kalcija saturs, jo iespējams izgulsnējas fluorīds (Dinelli et al., 2012; Karro et al., 2009).

Lai gan sākotnēji pētījumā tika nolemts aplūkot ķīmiskā sastāva veidošanos tikai dabisko faktoru ietekmē, kā arī netika aplūkoti kvartāra pazemes ūdeņi, kuru ķīmiskais sastāvs un dabiskā aizsargātība Latvijā ir plaši pētīta (Dēliņa, 2007; Gosk et al. 2006; Levins and Gosk, 2007), tomēr rezultāti liecina, ka liela nozīme pazemes ūdeņu sastāva veidošanā ieņem cilvēku saimnieciskā darbība.

Intensīvas pazemes ūdens ieguves rezultātā Rīgas rajonā izveidojusies „Lielā Rīgas” depresijas piltuve veicinājusi Salaspils kalcija-sulfātu tipa ūdeņu sajaukšanos ar zemāk iegulošo ūdens horizontu ūdeņiem, mainot ūdens ķīmisko sastāvu un ievērojami pasliktinot ūdeņu kvalitāti. Iespējams, ka depresijas piltuve sekmē sāļo ūdeņu augšupejošu filtrāciju depresijas piltuves perifērijā (Levina un Levins, 2005; Raga et al., 2012), tomēr ņemot vērā, ka iepriekš tā nav tikusi pētīta, tad iespējams, ka šī pārtece no dziļākiem horizontiem ir dabiska. Mazākos apmēros izveidojusies depresijas piltuve Liepājas pilsētā, sekmējusi jūras ūdeņu un Mūru-Ketleru ūdens horizonta pazemes ūdeņu sajaukšanos, un būtiski samazinājusi pazemes ūdeņu kvalitāti vismaz trīs urbumos.

Ūdens paraugos, kas tika ievākti no monitoringa un citiem avotiem galvenokārt novērojamas augstākas slāpekļa savienojumu, kālija, rubīdija un mangāna koncentrācijas. Tas, galvenokārt, skaidrojams ar augstāk esošo ūdens horizontu ūdeņu pieplūdi un iespējamo noteci no lauksaimniecības teritorijām. Lai gan slāpekļa savienojumu koncentrācijas pazemes ūdeņos nepārsniedz normatīvos noteiktos robežlielumus (Dzeramā ūdens..., 2003), tomēr vairākos gadījumos nitrātu saturs tuvojās maksimālajām pieļaujamajām koncentrācijām.

Latvijas aktīvās ūdens apmaiņa zonas pamatiežu ūdens horizontu pazemes ūdeņu kvalitāte ir vērtējama kā laba un to dabiskā aizsargātība ir augsta, tomēr sastopami arī MK noteikumi Nr. 235 neatbilstoši pazemes ūdeņi (Dzeramā ūdens..., 2003). Galvenokārt pazemes ūdeņu kvalitāti un mikroelementu saturu pazemes ūdeņos nosaka dabiskie procesi un ģeoloģiskās īpatnības, un izteikta antropogēnā piesārņojuma nonākšana dziļākos ūdens horizontos nav novērojama (Gosk et al., 2006; Levins and Gosk, 2007). Pamatojoties uz veiktajiem pētījumiem un paplašinot novērojumu tīklu, nākotnē varētu tikt izdalītas teritorijas, kurās potenciāli iespējams veidoties paaugstinātām fluora un bārija koncentrācijām, kuru saturu dzeramajā ūdenī limitē MK noteikumi Nr. 235 (Dzeramā ūdens..., 2003).

SECINĀJUMI

Latvijas aktīvās ūdens apmaiņas zonā dominē kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa pazemes ūdeņi un ir sastopami arī kalcija-sulfātu un nātrija hlorīda tipa pazemes ūdeņi. Viena horizonta ietvaros iespējama būtiska pazemes ūdeņu ķīmiskā sastāva un dominējošā ūdens tipa mainība, kuras cēloņi ir gan dabiski, gan antropogēni faktori.

Kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa ūdeņos novērotas augstākās bārija koncentrācijas. To ietekmē zemais sulfātjonu saturs kalcija-magnija-hidrogēnkarbonātu tipa ūdeņos.

Kalcija-sulfātu tipa pazemes ūdeņi veidojas ģipšu šķīšanas rezultātā. Pazemes ūdeņu pārteces un sajaukšanās rezultātā, kalcija-sulfāta tipa ūdeņi plaši sastopami arī ūdens horizontos, kuros ģipši nav izplatīti. Ģipšu šķīšana ir galvenais fluora un stroncija avots Latvijas pazemes ūdeņos.

Nātrija-hlorīda tipa ūdeņu veidošanās norisinās jūras ūdeņu intrūzijas un sāļo ūdeņu augšupejošas filtrācijas rezultātā. Šī tipa ūdeņiem raksturīgas paaugstinātas bora, bromā un retāk stroncija un fluora koncentrācijas.

Atšķirīga ķīmiskā sastāva ūdeņu sajaukšanos veicina pārmērīga ūdens resursu izmantošana.

Mikroelementu, kas ir toksiski dzīvajiem organismiem, saturs Latvijas aktīvās ūdens apmaiņas zonā reti pārsniedz ūdens kvalitātes prasības, tomēr daudzos gadījumos pārsniegtas dzelzs un mangāna koncentrācijas, kas var negatīvi ietekmēt ūdens kvalitāti un izmantošanas iespējas.

Pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences (TXRF) analīze ir izmantojama mikroelementu noteikšanai pazemes ūdeņos un spēj sniegt kvalitatīvus rezultātus. TXRF analīzes metode nespēj aizvietot ICP-MS analīzes metodi, tomēr tā ir konkurētspējīga ar AAS metodi.

PATEICĪBAS

Autore izsaka pateicību zinātniskā darba vadītājam LU ĢZZF docentei Dr. ģeol. Aijai Dēliņai un M. ģeol. Alisei Babrei par palīdzību darba izstrādes laikā, kā arī M. vides zin. Oskaram Purmalim un Dr. chem. Hagen Stosnach, par atbalstu un apmācību darbam ar TXRF analīzes metodi. Lielu pateicību autore vēlas izteikt Dr.ģeol Andim Kalvānam par idejām un atbalstu.

Autore izsaka pateicību arī SIA „Latvijas valsts mežiem”, Rutku fonda valdei un LU Studentu padomei un konkursam „Liec idejai lidot” par finansiālu atbalstu pētījuma tapšanas gaitā.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

Publicētā literatūra

Appelo T., Heedrik P.J (ed). 2006. Arsenic in Groundwater- A World Problem. Utrecht.

ATSDR. 2004. Interaction profile for arsenic, cadmium, chromium and lead. Atlanta.

Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H. 2006. Handbook of practical X-Ray Fluorescence Analysis. Berlin Heidelberg, Germany, Springer-Verlag.

Belkhir L., Mouni L., Boudoukha A. 2012. Geochemical evolution of groundwater in an alluvial aquifer: Case of El Eulma aquifer, East Algeria. *Journal of African Earth Sciences*. 66-67, 46-55.

Bruker AXS Microanalysis GmbH. 2007. S2 PICOFOX™ User Manual. Berlin, Bruker AXS Microanalysis GmbH, 120.
Atsauce tekstā (Bruker, 2007)

Camacho M. L., Gutierrez M., Herrera, M. T. A., Villalba M. L., Deng S. 2011. Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere*. 83(3), 211-225.

Canter L. 1997. Nitrates in Groundwater. USA, Florida, Lewis Publishers.

Charef A., Ayed L., Azzouzi R. 2011. Impact of natural and human processes on the hydrochemical evolution of over-exploited coastal groundwater: Case study of the Mornag aquifer refill (South-East Tunis, Tunisia). *Chemie Erde – Geochemistry*. In Print.

Chavez M. L., Pablo L. D., Garcia T. A. 2010. Adsorption of Ba²⁺ by Ca-exchange clinoptilolite tuff and montmorillonite clay. *Journal of Hazardous Materials*. 175(1-3), 216-223.

Chen K., Jiao J. J., Huang J., Huang R. 2007. Multivariate statistical evaluation of trace elements in groundwater in a coastal area in Shenzhen, China. *Environmental Pollution*. 147, 771-780.

Christian G.D. 1994. Analytical Chemistry. Fifth Edition. New York, John Willey & Sons.

Daņilāns I., Liepiņš P., Sprinģis K. 1961. Latvijas PSR Ģeoloģija. Rīga, Zinātņu akadēmijas izdevniecība.

Dēliņa A. 2006a. Kwartārsegas pazemes ūdeņi Latvijā. Promocijas darbs. Rīga, LU.

Dēliņa A. 2006b. Latvijas kvartārsegas nogulumu pazemes ūdeņi un to aizsargātība. Latvijas Zinātnes padomes, Latvijas Zinātņu akadēmijas un Latvijas Zinātnieku savienības laikraksts „Zinātnes Vēstnesis”, 16 (329). Sk.23.05.2011.

Pieejams <http://www.lza.lv/ZV/zv061600.htm#8>

Atsauce tekstā (Dēliņa, 2006b)

Dhara S., Misra N.L. 2011. Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for trace elemental analysis of rainwater. *PRAMANA-Journal of Physics*, 76 (2), 361–366.

Dinelli E., Lima A., Albanese S., Birke M., Cicchella D., Giaccio L., Valera P., Vivo B. D. 2012. Major and trace elements in tap water from Italy. *Journal of Geochemical Exploration*. 112, 54-75.

Dong D., Zhao X., Hua X., Liu J., Gao M. 2009. Investigation of the potential mobility of Pb, Cd and Cr(VI) from moderately contaminated farmland soil to groundwater in Northeast China. *Journal of Hazardous Materials*. 162(2-3), 1261-1268.

Dzeramā ūdens obligātās nekaitīguma un kvalitātes prasības, monitoringa un kontroles kārtība. Ministru kabineta noteikumi Nr.235. Pieņemti 29.04.2003.
Atsauce tekstā (Dzeramā ūdens..., 2003)

Edmunds W. M., Shand P. 2008. Natural Groundwater Quality. Malden [etc], Blackwell Publishing.

Eglīte L. 2007. Humusvielas, to mijiedarbība ar augsni veidojošiem komponentiem un humusvielu imobilizācija. Rīga, LU Akadēmiskais apgāds.

Faye S., Maloszewski P., Stichler W., Trimborn P., Faye S. C., Gaye C. B. 2005. Groundwater salinization in the Saloum (Senegal) delta aquifer: minor elements and isotopic indicators. *Science of the Total Environment*. 343, 243-259.

Frengstad B. S., Lax K., Tarvainen T., Jaeger O., Wigum J. B. 2010. The chemistry of bottled mineral and spring waters from Norway, Sweden, Finland and Iceland. *Journal of Geochemical Exploration*. 107, 350–361.

Gardiner P. W. 1997. Statistical Analysis Methods for Chemists. A Software-based Approach. Cambridge [etc], The Royal Society of Chemistry.

Georghio G., Pashalidis I. 2007. Boron in groundwaters of Nicosia (Cyprus) and its treatment by reverse osmosis. *Desalination*. 215(1-3), 104-110.

Gilfrich J.V., Noyan I.C., Jenkins R., Huang T.C., Snyder L.R., Smith D.K., Zaitz M.A., Predecki P.K. 1995. Advances in X-Ray Analysis. Volume 39. Forty-Fourth Annual Conference on Applications of X-Ray Analysis. New York, University of Denver.

Gosk E., Levins I., Jorgsen F. L. 2006. Agricultural Influence on Groundwater in Latvia. Rapport 2006/85.

Griffioen J. 2001. Potassium adsorption ratios as an indicator for the fate of agricultural potassium in groundwater. *Journal of Hydrology*. 254(1-4), 244-254.

Guler C., Thyne G. D., McCray J. E., Tuner A. K. 2002. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*. 10, 455–474.

Hashim M. A., Mukhopadhyaya S., Sahu J. N., Sengupta B. 2011. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of Environmental Management*. 92(10), 2355-2388.

Homoncik S. C., MacDonald A. M., Heal K. V., Dochartaigh B. E. O., Ngwenya B. T. 2010. Manganese concentrations in Scottish groundwater. *Science of The Total Environment*. 408(12), 2467-2473.

Jansons E., Meija J. 2002. Kļūdas kvantitatīvajās noteikšanās. Rīga, Rasa ABC.

Juvonen R., Parviainen A., Ruskeeniemi L.K. 2009. Evaluation of a total reflection X-ray fluorescence spectrometer in the determination of arsenic and trace metals in environmental samples. *Geochemistry: Exploration, Environment Analysis*. 9,173–178.

Karro E., Marandi A., Vaikmae R., Uppin M. 2009. Chemical peculiarities of the Silurian-Ordovician and Cambrian-Vendian aquifer systems in Estonia: an overview of hydrochemical studies. *Estonian Journal of Earth Sciences*. 58 (4), 342-352.

Kļaviņš M., Cimdiņš P. 2004. Ūdeņu kvalitāte un tās aizsardzība. Rīga, Latvijas Universitāte.

Kļaviņš M., Rodinovs V., Kokorīte I. 2002. Chemistry of Surface Waters in Latvia. Rīga, University of Latvia.

Kļaviņš M., Zaļoksnis J. 2005. Ektoksikoloģija. Rīga, LU.

Kokorīte I. 2007. Latvijas virszemes ūdeņu ķīmiskais sastāvs un to ietekmējošie faktori. Rīga, LU Akadēmiskais apgāds.

Kresic N. 2007. Hydrogeology and groundwater modeling. Second edition. Boca Raton, CRC press.

Laybourn M., Cameron E. M. 2008. Source, transport and fate of rhenium, selenium, molybdenum, arsenic, and copper in groundwater associated with porphyry-Cu deposits, Atacama Desert, Chile. *Chemical Geology*. 247(1-2), 208-228.

Levins I., Gosk, E. 2007. Trace elements in groundwater as indicators of anthropogenic impact. *Environmental Geology*, 55, 285–290.

Levins I., Levina N., Gavena I. 1998. Latvijas pazemes ūdeņu resursi. Rīga, VĢD.

Luu T. T. G., Sthiannopkao S., Kim K. W. 2009. Arsenic and other trace elements contamination in groundwater and a risk assessment study for the residents in the Kandal Province of Cambodia. *Environment International*. 35(3), 455-460.

LVĢMC [Bez dat.] DB “Urbumi” (Latvijas urbumu datu bāze) Sk.03.03.2010.

Pieejams <http://mapx.map.vgd.gov.lv/geo3/vgf/vgf.html>.

Atsauce tekstā (LVĢMC, bez dat.)

Ma R., Wang Y., Sun Z., Zheng C., Ma T., Prommer H. 2011. Geochemical evolution of groundwater in carbonate aquifers in Taiyuan, northern China. *Applied Geochemistry*. 26(5), 884-897.

Mages M., Woelf S., Ovari M., Tuõmplingjun W. 2003. The use of a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer for field investigation. *Spectrochimica Acta Part B*. 58, 2129–2138.

Marandi A., Karro E., Puura E. 2004. Barium anomaly in the Cambrian- Vendian aquifer system in North Estonia. *Environmental Geology*. 47, 132-139.

Marandi A., Karro E., Puura E. 2004. Barium anomaly in the Cambrian- Vendian aquifer system in North Estonia. *Environmental Geology*. 47, 132-139.

Margui E., Tapias J.C., Cassa A., Hidalgo M., Queralt I. 2010. Analysis of inlet and outlet industrial wastewater effluents by means of benchtop total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Chemoshpere*, 80: 263–270.

Miotlinsk K., Postma D., Kowalczyk A. 2012. Variable infiltration and river flooding resulting in changing groundwater quality – A case study from Central Europe. *Journal of Hydrology*. 414–415, 211–219.

Misāns J. (red) 1998. *Latvijas Ģeoloģiskā karte mērogā 1:500 000*. Latvijas Ģeoloģijas dienests, [Bez vietas]. Sk. 23.05.2011.

Pieejams

http://www.lu.lv/fileadmin/user_upload/lu_portal/projekti/vpp/mali_latvija/visp_geol/LATV_GEOL_KARTE_PUSMILJONA_1998_pdf.pdf

Mondal N. C., Singh V. P., Singh V. S., Saxena V. K. 2010. Determining the interaction between groundwater and saline water through groundwater major ions chemistry. *Journal of Hydrology*. 388, 100-111.

Morgantini N., Frondini F., Cardellini C. 2009. Natural trace elements baselines and dissolved loads in groundwater from carbonate aquifers of central Italy. *Physics and Chemistry of the Earth*. 34, 520-529.

Olsen R. L., Chappell R. W., Loftis J. C. 2012. Water quality sample collection, data treatment and results presentation for principal components analysis e literature review and Illinois River watershed case study. *Water Research*. In Print

Perry E. C., Oliman V. G., Wagner N., Paytan A., Street J. 2010. Groundwater Sr, Cl, and SO4 chemistry in the western and southern Yucatan Peninsula: insight into formation of Edzna Valley, Mexico. Sk. 20.05.2012.

Pieejams

http://pmc.ucsc.edu/~apaytan/publications/2010_Articles/Groundwater_Yucatan2010.pdf

Atsauce tekstā (Perry et al., 2010)

Phan K., Sthianophao S., Kim W. K., Wong M. H., Hashim J.H., Yasin M.S.M., Aljunid M. 2010. *Water Research*. 44(19), 5777-5788.

Potts P.J., West M. 2008. Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. Capabilities for In Situ Analysis. Cambridge, RSC Publishing,

Raga B., Kalvāns A., Dēliņa A. 2012. Pamatjonu koncentrācijas izmaiņas pazemes ūdeņos attīstoties depresijas piltuvei Rīgas apkārtnē. Latvijas Universitāte, Rīga. In print

Retiķe I. 2011. Baronu HES ūdenskrātuves ietekme uz gruntsūdeņu kvalitāti. *LU rakstu Zemes un vides zinātņu sērija*. 767, 125-135.

Retiķe I., Kalvāns A., Dēliņa A., Babre A., Raga B., Pērkone E. 2012. Pilnīgās atstarošanas rentgenfluorescences pielietojums mikro- un makroelementu analīzei pazemes ūdeņos. *LU raksti, Zemes un vides zinātņu sērija*. Pieņemts publicēšanai.

Retiķe I., Kalvāns A., Dēliņa A., Babre A., Raga B., Pērkone E., J. Bikse. 2012. Trace element content, source and distribution regularities in groundwater of Baltic Artesian basin. *EGU General Assembly 2012, Vienna*.

Schweitzer G. K., Pesterfield L. L. 2010. *The Aqueous Chemistry of the Elements*. Oxford [etc], Oxford University press.

Segliņš V. 2008. Pazemes ūdeņi- to aizsardzība un izmantošana. Grām: *Vides zinātne*. Rīga, LU Akadēmiskais apgāds, 230-251.

Staniszewski B., Freimann P. 2008. A solid phase extraction procedure for the simultaneous determination of total inorganic arsenic and trace metals in seawater: Sample preparation for total-reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B*. 63, 1333–1337.

Stosnach H. 2005. Environmental Trace Element Analysis Using a Benchtop Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometer. *Analytical Sciences*. 21, 873-876.

Stosnach H. 2006. On-site analysis of heavy metal contaminated areas by means of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF). *Spectrochimica Acta Part B*. 61, 1141–1145.

Underwood E.C., Ferguson G.A., Betcher R., Philips G. 2009. Elevated Ba concentrations in sandstone aquifer. *Journal of Hydrology*. 376(1-2), 126-131.

Valentinuzzi M.C., Sanchez H.J., Abraham J. 2006. Total reflection X-ray fluorescence analysis of river waters in its stream across the city of Cordoba, in Argentina. *Spectrochimica Acta Part B*. 61, 1175-1179.

Vallner L. 1994. Problems of groundwater quality management in Estonia. *Proceedings of the GQM 93 Conference held in Tallin*. Tallin, 449-460.

Virbulis J., Bethers U., Sakss T., Sennikovs J., Timuhins A. 2012. Hydrogeological model of the Baltic Artesian Basin. *Hydrogeology Journal*. In Print

Von Bohlen A. 2009. Total reflection X-ray fluorescence and grazing incidence X-ray spectrometry- Tools for micro- and surface analysis. *Spectrochimica Acta Part B*. 64, 821-832.

Werner A. D., Bakkerd M., Post V. E. A., Vandenbohede A., Lua C., Ashtiani B. A., Simmons C. T., Barry D. A. 2012. Seawater intrusion processes, investigation and management: Recent advances and future challenges. *Advances in Water Resources*. In Print.

WHO. 2004. *Barium in Drinking-water*. Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*. [S.l.], WHO. Sk. 28.09.2011.

Pieejams http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/2edvol1c.pdf

Atsauce tekstā (WHO, 2004)

Zīverts A. 2001. Pazemes ūdeņu hidroloģija. Jelgava, LLU.

Дзилна, И. Л. 1970. *Ресурсы, состав и динамика подземных вод Средней Прибалтики*. Министерство геологии СССР, Всесоюзный научно – исследовательский институт морской геологии и геофизики. Рига, «Зинатне». 183 с.

Иодказис, В. И. 1989. *Региональная гидрогеология Прибалтики*. Литовский научно – исследовательский геологоразведочный институт. Вильнюс, «Мокслас». 220 с.

Nepublicētie materiāli

Bičko, G., Tracevskis, G. 1979. *Pārskats par tēmu: Latvijas hidroģeoloģisko kopkaršu sastādīšana M 1:500 000, 1974.-1979.g.* Ģeoloģijas pārvalde, Rīga. VĢF inventāra nr. 9643. 561 lpp.

Bičko, G., Tracevska, L., Tukāne, V. 1985. *Karšu sastādīšana: 1:1 500 000 mēroga inženierģeoloģiskās un hidroģeoloģiskās kartes un hidroģeoloģiskās rajonēšanas kartes pēc lauksaimniecības ūdensapgādes un apūdeņošanas apstākļiem*. Latvijas ģeoloģija, Rīga. VĢF inventāra nr. 10243. 483 lpp.

Levina N., Levins I. 2005. Pazemes ūdeņu pamatmonitorings. Latvijas Vides, ģeoloģijas un meteoroloģijas aģentūra, Rīga. VĢF nr. 15629. 335 lpp.