

**UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA
MATERIALELOR**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

ANALIZA DE SPECIAȚIE CHIMICĂ A UNOR METALE ÎN CORPURI DE APĂ DE SUPRAFAȚĂ POLUATE ANTROPIC

***CHEMICAL ANALYSIS OF METALS SPECIATION IN WATER BODIES ANTHROPOLOGICALLY
POLLUTED***

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC
Prof. Dr. Elena Diacu

DOCTORAND
Chim. Elena Bîrsan (Stănescu)

2012

Cuprins

PARTEA TEORETICĂ	4
<i>Capitolul 1. Speciația chimică</i>	5
1.1. Definiția noțiunii de speciație chimică	5
1.2. Importanța specierii chimice în evaluarea poluării mediului	7
1.3. Strategii generale de speciație a metalelor	8
1.3.1. Speciația – o provocare analitică	8
1.3.2. Abordarea experimentală a speciației	10
1.3.3. Fraționarea speciilor pe baza dimensionării selective	13
1.3.4. Diferențierea pe baza efectelor de sarcină și dimensiune	15
1.3.5. Metode cromatografice de separare	18
1.3.6. Extracția chimică selectivă	22
1.3.7. Tehnici electrochimice de speciație	26
<i>Capitolul 2. Evaluarea poluării ecosistemelor acvatică cu metale</i>	33
2.1. Metalele în mediul acvatic	33
2.2. Biodisponibilitatea metalelor din mediul acvatic	35
2.3. Factorii care influențează biodisponibilitatea metalelor din mediul acvatic	38
2.3.1. Chimia mediului acvatic	38
2.3.2. Importanța pH-ului și a potențialului redox	46
2.4. Determinarea distribuției metalelor în corpuri de apă de suprafață	49
2.4.1. Metodologia speciației în apa de suprafață	49
2.4.1.1. Introducere	49
2.4.1.2. Compoziția și concentrația componentilor apelor naturale	54
2.4.1.3. Dimensiunile componentilor apelor naturale	56
2.4.1.4. Caracteristicile speciale ale complexanților heterogeni naturali	58
2.4.1.5. Interacțiunile dintre ionii metalici și complexanții naturali	59
2.4.1.6. Proprietățile fizico-chimice ale complexanților heterogeni	62
2.4.1.7. Diagrame de speciație pH-potențial redox	65
2.4.1.8. Utilizarea coeficientului de partiție (distribuție) pentru a descrie mobilitatea metalelor în apă	76
2.4.2. Metodologia speciației în sediment	77
2.4.2.1. Metode instrumentale	77
2.4.2.2. Metode umede de extracție chimică	79
PARTEA ORIGINALĂ	
<i>Capitolul 3. Cadrul natural și metodele de determinare a parametrilor fizico-chimici ce caracterizează compoziția unor ape de suprafață din România</i>	84
3.1. Caracterizarea arealului studiat	84
3.1.1. Istoricul amplasamentului. Localizare și topografie	84
3.1.2. Influența antropică	86
3.2. Recoltarea și pregătirea probelor pentru analiză	89

3.2.1.	Recoltarea probelor	89
3.2.2.	Pregătirea probelor pentru analiză	93
3.3.	Metode de analiză și de stabilire a calității probelor de apă și sediment din arealul studiat	94
3.3.1.	Metode de analiză	95
3.3.2.	Valorile indicatorilor de calitate conform legislației în vigoare	97
3.3.3.	Modificările sezoniere ale unor parametri ai apelor de suprafață pe durata efectuării studiului	99
3.4.	Concluzii	102

Capitolul 4. Determinarea concentrațiilor speciilor chimice ale metalelor cupru, mangan, zinc, cadmiu, fier în probe de apă de suprafață și sedimente din arealul studiat 103

4.1.	Determinarea conținutului total al elementelor metalice din probele de apă recoltate din arealul studiat	103
4.1.1.	Calculul corelațiilor statistice pentru componenta de mediu apă de suprafață	107
4.1.2.	Evoluția spațio-temporală a principalilor indicatori fizico-chimici	110
4.2.	Determinarea conținutului total de elemente metalice în probe de sediment recoltate din arealul studiat	123
4.2.1.	Evoluția standardelor de calitate ale sedimentelor în cele patru campanii de recoltare	125
4.3.	Concluzii	130

Capitolul 5. Studiul speciației unor metale grele în Bazinul Hidrografic Abrud 131

5.1.	Distribuția speciilor dizolvate / particulate ale metalelor investigate	131
5.1.1.	Calculul coeficientului de distribuție k_d	131
5.1.2.	Distribuția materiei organice în arealul minier studiat	136
5.2.	Studiul speciației elementelor metalice din apa de suprafață	144
5.2.1.	Speciația cuprului în probele de apă din arealul studiat	145
5.2.2.	Speciația manganului în probele de apă din arealul studiat	152
5.2.3.	Speciația zincului în probele de apă din arealul studiat	158
5.2.4.	Speciația cadmiului în probele de apă din arealul studiat	164
5.2.5.	Speciația fierului în probele de apă din arealul studiat	170
5.3.	Studiul speciației elementelor metalice din sediment	176
5.3.1.	Extracția secvențială BCR	176
5.3.2.	Etapele extracției secvențiale – metoda de lucru	177
5.4.	Concluzii	186

Capitolul 6. Concluzii 188

Bibliografie

INTRODUCERE

Experiența acumulată în ultimile decenii de cercetare a ecosistemelor acvatice atestă faptul că distribuția, mobilitatea și disponibilitatea biologică a unor elemente chimice depind nu numai de concentrația lor, ci și de asocierile fizice și chimice pe care acestea le suportă în sistemele naturale. Studiul speciației elementelor metalice furnizează informațiile necesare descrierii efectelor speciilor active. Este de așteptat ca unele concepte bazate pe determinarea totală a elementelor să fie înlocuite gradat de altele, mai semnificative, bazate pe informații obținute în urma discutării rezultatelor proceselor de speciere.

În acest context, teza de doctorat ANALIZA DE SPECIAȚIE CHIMICA A UNOR METALE IN CORPURI DE APA DE SUPRAFAȚA POLUATE ANTROPIC a urmărit determinarea conținutului mineral al componentelor de mediu și investigarea speciației unor elemente metalice cu potențial toxic ridicat în apa de suprafață dintr-un areal puternic afectat de activități miniere din România.

Lucrarea este structurată în 6 capitole, primele doua reprezinta studiul bibliografic referitor la poluarea mediului înconjurător cu metale grele și diferite metode de analiză a acestora din probe de mediu, iar următoarele reprezentând cercetările originale efectuate pentru elaborarea tezei.

Obiectivele de cercetare urmărite în cadrul tezei sunt:

- ◇ Determinarea compoziției chimice a unei categorii de ape de suprafață din România prin realizarea unor investigații analitice complexe;
- ◇ Determinarea concentrațiilor *speciilor chimice* ale metalelor cupru, mangan, zinc, cadmiu, fier în probe de apă de suprafață și sedimente, dintr-un areal puternic afectat de activități miniere:
 - ⇒ Determinarea conținutului total de specii chimice ale metalelor cupru, mangan, zinc, cadmiu, fier în probe de apă de suprafață și sedimente recoltate din arealul studiat;
 - ⇒ Distribuția speciilor metalelor investigate în formă dizolvată și solidă;
 - ⇒ Studiul speciației metalelor grele cupru, mangan, zinc, cadmiu, fier în apa de suprafață din bazinul hidrografic Abrud;
 - ⇒ Distribuția speciilor chimice ale metalelor cupru, mangan, zinc, cadmiu, fier în sedimentele din zona studiată;

Obiectivul general al tezei de doctorat este de a propune un model pentru studierea și evaluarea unei zone puternic afectate de activități miniere, în care contaminarea elementelor de mediu cu metale grele a afectat în mod grav sistemele biologice.

În cadrul realizării părții experimentale a tezei de doctorat au fost alese ape de suprafață prelevate dintr-un anumit sector hidrografic, amplasat în vecinătatea localității *Roșia Montana*, acolo unde s-au desfășurat activități de exploatare și prelucrare a minereurilor aurifere pe perioade istorice îndelungate. Deși activitățile industriale propriu zise s-au diminuat sau au încetat în ultimii ani, în regiunile respective persistă sursele de poluare severă a mediului reprezentate în principal de deversările necontrolate de apă de mină în apa de suprafață, de existența depozitelor de steril cu conținut mare de metale grele; componenta de mediu cea mai afectată este apa de suprafață, vector potențial de transmitere la distanță a contaminărilor din zonele care suferă impactul de poluare. Investigarea acestei regiuni este extinsă dincolo de o abordare generală, lucrarea propunându-și examinarea în detaliu a surselor și efectelor importante de contaminare a mediului acvatic din zonă (sedimente) și a vectorilor de transmitere a contaminanților la distanță (apă de suprafață), utilizând diferite instrumente de lucru, cu scopul de a îmbogăți baza de date existentă în acest domeniu. Studiul realizat în cadrul părții experimentale a tezei de doctorat s-a bazat pe

sistematizarea și analiza materialului bibliografic existent în literatura de specialitate referitor la tema abordată*.

* Numerotarea capitolelor, subcapitolelor, tabelor, figurilor și indicațiilor bibliografice din prezentul rezumat este identică numerotării din teza de doctorat.

Capitolul 3

CADRUL NATURAL ȘI METODELE DE DETERMINARE A PARAMETRILOR FIZICO-CHIMICI CE CARACTERIZEAZĂ COMPOZIȚIA UNOR APE DE SUPRAFAȚĂ DIN ROMÂNIA

3.1. Caracterizarea arealului studiat

În acest prim capitol din *Partea Experimentală* a tezei de doctorat sunt prezentate în detaliu datele geografice și istorice de caracterizare a arealului supus studiului, precum și informații privind influențele antropice ale activităților industriale de lungă durată asupra mediului – sursele de poluare și efectele acestora.



Foto 1. Evacuarea apei de mină din Incinta Gura Minei



Foto 2. Iazul Gura Roșiei

3.2. Recoltarea și pregătirea probelor pentru analiză

Pentru o evaluare corectă a poluării cu metale a mediului în arealul investigat, au fost organizate patru campanii de prelevare de probe de apă de suprafață, apă de mină și probe de sedimente. În anul 2009 au fost realizate două campanii de recoltare - vara (luna iunie) și toamna (luna septembrie), iar în anul 2010 - iarna (luna februarie) și primăvara (luna mai). Pentru stabilirea stărilor de calitate a unor sectoare de râu din zona Roșia Montana s-a realizat o serie de investigații fizico - chimice, scopul acestora fiind în principal evaluarea unor parametri fizico-chimici semnificativi în poluarea ecosistemelor acvatice în areal minier și evidențierea unor eventuale modificări sezoniere ale acestor parametri. Punctele de prelevare au fost alese pe câteva sectoare de râu ale unor corpuri de apă din zona Roșia Montana: - râul Abrud; - pârâul Foieșu (Roșia) – afluent al râului Abrud; - râul Arieș.

Caracterizarea corectă a apelor naturale din punct de vedere al compoziției calitative și cantitative în vederea aprecierii lor, impune cunoașterea și respectarea unor reguli și prevederi privind recoltarea, conservarea și transportul probelor; eventualele omisiuni sau abateri duc la obținerea unor valori incerte sau eronate ale analizelor. Pentru prelevarea probelor au fost utilizate tehnici conforme cu standardele internaționale acceptate pentru ridicarea probelor de mediu și anume:

- prelevarea probelor de **apa de suprafață** s-a realizat conform SR ISO 5667-6/2000
- *Ghid pentru prelevarea probelor din râuri și cursuri de apă;*

- prelevarea probelor de **sediment** s-a realizat conform SR ISO 5667-12/2000 – *Ghid pentru prelevarea sedimentelor de fund*

Pregătirea probelor pentru analiză s-a realizat folosind reactivi de puritate analitică Merck și echipamente performante cum sunt: centrifugă Rotofix 32 (Hettich, Germania); sistem de digestie cu microunde MWS – 2 (Berghof, Germania); sistem de purificare a apei Simplicity (Millipore); balanță analitică AB204-S (Mettler Toledo); agitator mecanic - G.F.L. 3018, Germania; baie de apă DC 10 – W19/B (Thermo Haake, Germania).

3.3. Metode de analiză și de stabilire a calității probelor de apă și sediment din arealul studiat

Pe parcursul programului de cercetare urmărit în cadrul elaborării tezei de doctorat au fost determinați parametri fizici și fizico – chimici, precum și compoziția chimică a unor ape de suprafață din România. Analizii determinați au fost: cupru, mangan, zinc, cadmiu, fier, sodiu, potasiu, magneziu, calciu, anionii sulfat, fosfat și clorură. De asemenea s-a cuantificat conținutul de carbon organic și anorganic din apa, precum și cel de azot total. Determinările cantitative, ale analizilor enumerați, s-au realizat atât prin spectrometrie de absorbție atomică cu atomizare în flacără (spectrometru de absorbție atomică în flacără Nova 300 AnalytikJena), cât și prin cromatografie ionică (DIONEX ICS 3000), analiză elementală cu detector de infraroșu și chemiluminiscență (analizor multi n/c AnalytikJena) și spectrometrie de absorbție moleculară în vizibil și ultraviolet (spectrometru de absorbție moleculară UV-VIS AnalytikJena). S-au folosit de asemenea tehnici electrochimice (în măsurarea pH-ului, potențialului redox, temperaturii și conductivității electrice) și gravimetrice (reziduu filtrabil și materiile în suspensie).

Evaluarea calității componentelor de mediu apă de suprafață și sediment s-a realizat prin raportarea la normativele în vigoare în legislația națională, respectiv: *Ordinul MAPPM nr. 161/200 care stabilește limite pentru clasificarea calității apelor de suprafață și Standardele de calitate pentru metalele din sediment, precum și HG 351/2005 prin NTPA 001/2005 care impune valori maxime admise pentru apa uzată evacuată în receptori naturali.*

În scopul obținerii maximului de informații conținute, datele chimico-analitice obținute pentru toți parametrii fizico-chimici determinați au fost prezentate sub formă tabelară, sistematizate pe campanii de prelevare, locația probelor și indicator de calitate investigat.

Capitolul 4

DETERMINAREA CONCENTRAȚIILOR SPECIILOR CHIMICE ALE METALELOR CUPRU, MANGAN, ZINC, CADMIU, FIER ÎN PROBE DE APĂ DE SUPRAFAȚĂ ȘI SEDIMENTE DIN AREALUL STUDIAT

4.1. Determinarea conținutului total de metale din probele de apă de suprafață recoltate din arealul studiat

În urma încercărilor efectuate s-a constatat că speciile cuprului, manganului, fierului, zincului și cadmiului sunt în principal responsabile de poluarea cu metale a apelor din arealul studiat, alte metale fiind mai puțin reprezentate.

Datorită caracteristicilor hidromorfologice ale apelor de suprafață investigate (ape de munte, cu debite variabile) și modificărilor hidrologice de la momentul primei prelevări, când precipitațiile abundente au modificat condițiile de curgere și au antrenat cantități mari de suspensii, a fost cuantificată concentrația cationilor metalici atât în proba omogenă, cât și în proba filtrată prin membrană filtrantă cu porozitate de 0,45 μm, pentru a evalua corect

conținutul total al metalelor prezente în formă dizolvată și în asociere cu particulele în suspensie.

Scopul determinării ambelor forme de metale prezente în probele de apă analizate este de a urmări raportul *metale totale / metale dizolvate* și de a-l corela cu valoarea *pH*-ului. Metalele prezente în soluție în stare precipitată pot fi re-solubilizate dacă valoarea *pH*-ului sau alte condiții de calitate a apei se modifică pe traseul parcurs de apele curgătoare.

Informațiile analitice obținute, grupate pe locații și sezon de recoltare prezentate în *tabele*, au fost înregistrate într-un program Excel și procesate în vederea calculării coeficientului de corelație Pearson, cu scopul stabilirii gradului de relaționare între parametrii fizico-chimici analizați.

Astfel, matricea de corelație Pearson obținută pentru determinările efectuate în *campania de iarnă* a arătat existența unor corelații pozitive perfecte ($>0,95$) între mai multe variabile: concentrațiile metalelor grele Cu, Mn, Cd, Zn, Fe și EC, MTS, TDS, SO_4^{2-} , Na, Mg, K. De asemenea, s-a constatat că între *pH* și Eh – cele două variabile interdependente - există o corelație perfectă negativă.

Pentru a stabili evoluția spațio-temporală a principalilor indicatori fizico-chimici au fost interpretate rezultatele determinărilor analitice efectuate pe probele prelevate în cele patru campanii de recoltare realizate în anii 2009 și 2010, cu scopul de a evalua variația acestor parametri fizico-chimici timp de un an (în anotimpuri diferite) și în spațiu, urmărind efectele induse de sursele de poluare antropică existente în zonă asupra calității apei și sedimentelor. Astfel *pH* –ul – factor de control al chimiei mediului acvatic a prezentat valori situate *in afara domeniului 6,5-8,5* de valori permise pentru multe din probele de apă recoltate. Secțiunea de control 1 prezintă o variație importantă în timp a valorilor *pH*-ului într-un domeniu larg, de 3,5 unitati, iar în secțiunile 4 și 8 există diferențe între campania de toamnă și restul recoltărilor. În celelalte secțiuni de control 2, 3, 7, 9, 10 variația temporală este mai redusă, în secțiunile de control 5 și 6 fiind practic constantă pentru toate cele patru campanii de recoltare și având un *caracter puternic acid*.

În scopul obținerii maximului de informații conținute, datele chimico-analitice au fost prelucrate grafic, prin reprezentări sugestive de prezentare a distribuției concentrațiilor principalilor componenți dizolvați în apele analizate, precum și a valorilor unor parametri caracteristici. Pentru toți parametrii fizico-chimici investigați s-a stabilit tendința de variație în timp și spațiu.

EVOLUTIA SPATIO-TEMPORALA A INDICATORULUI DE CALITATE pH

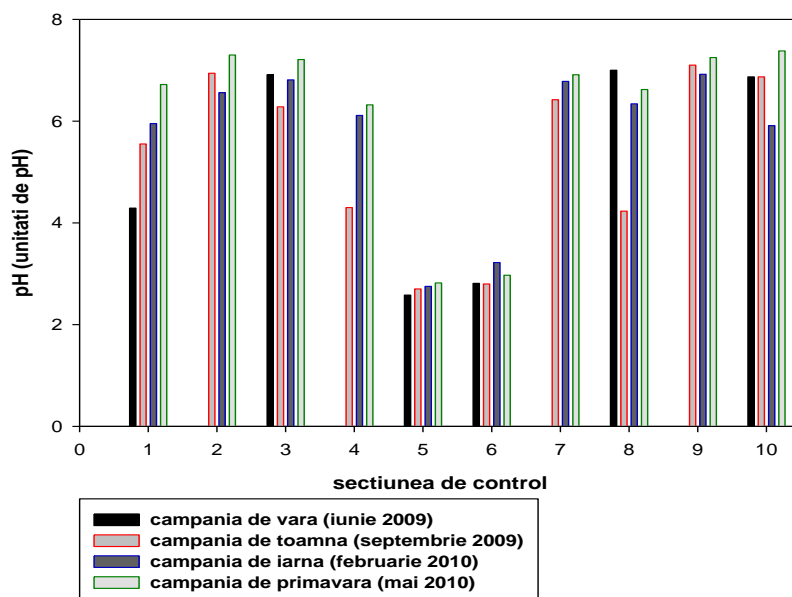


Fig.4.1. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate pH
 EVOLUTIA SPATIO-TEMPORALA A INDICATORULUI DE CALITATE POTENTIAL REDOX

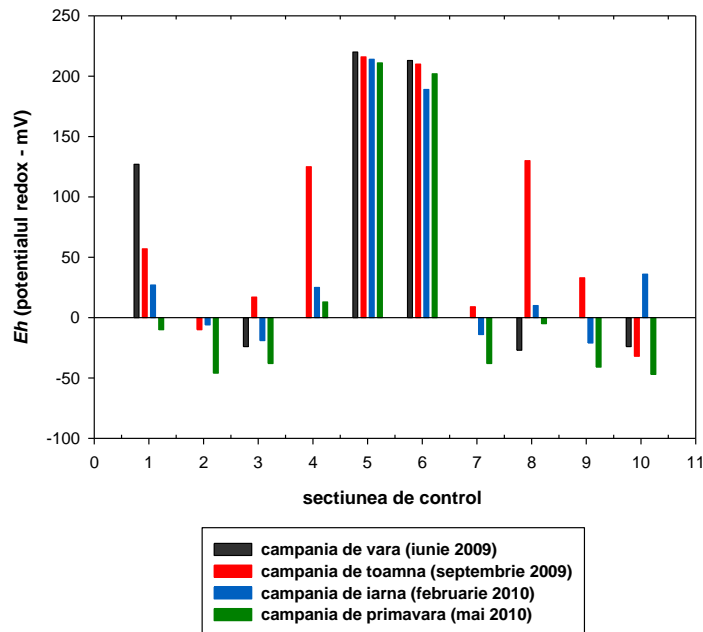


Fig.4.3. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate potențial redox

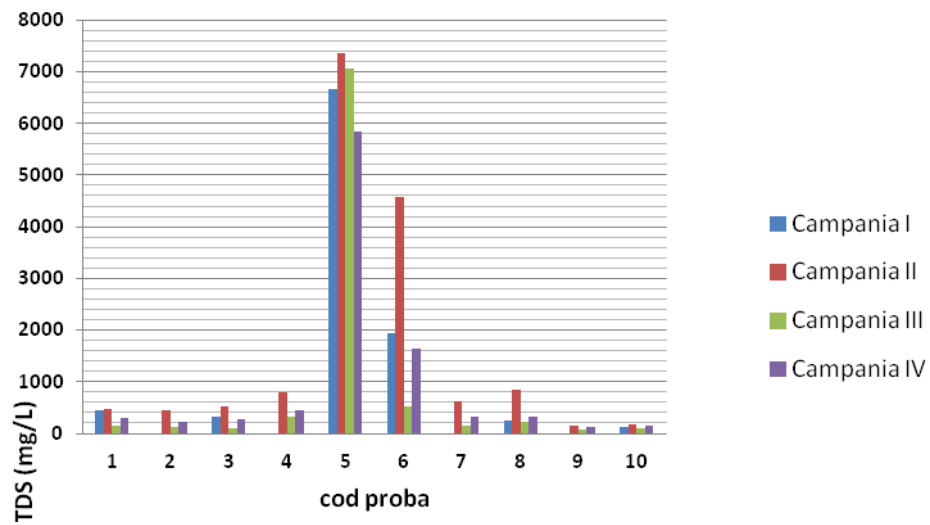


Fig.4.4. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate TDS

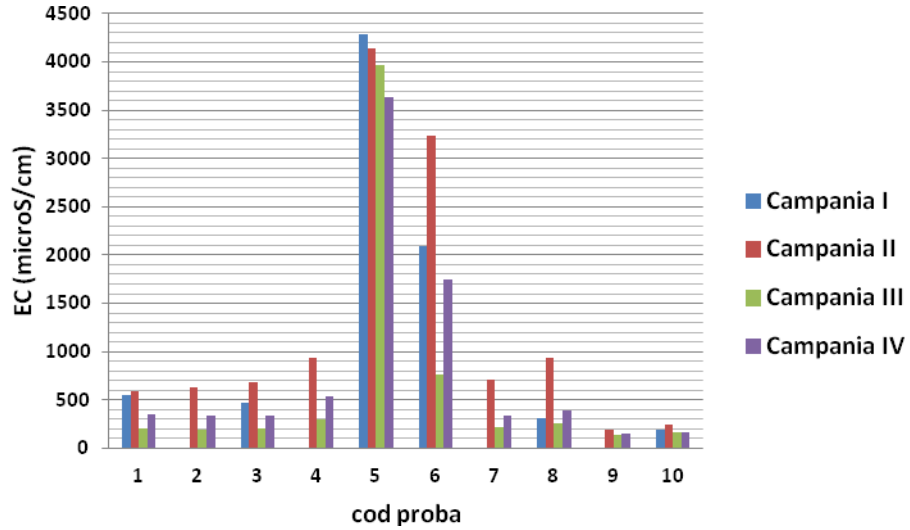


Fig.4.5. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate conductivitate electrică

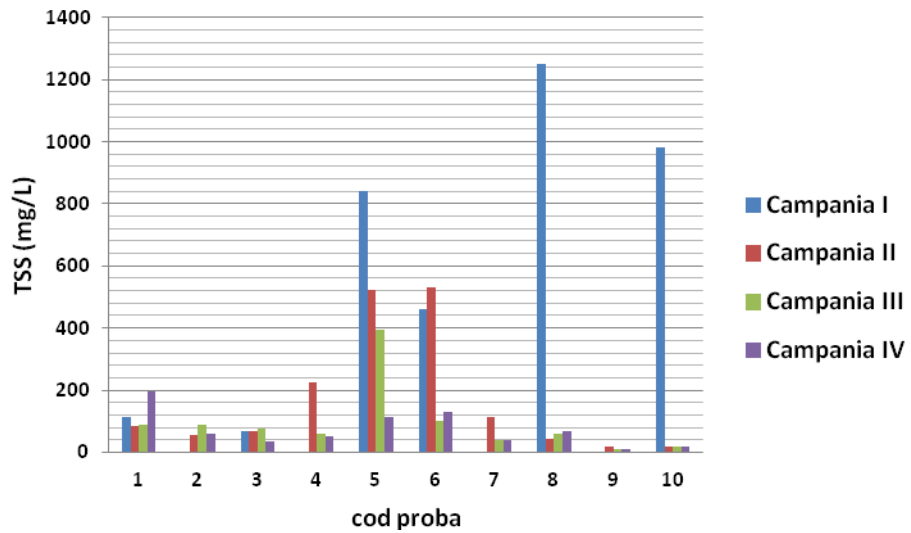


Fig.4.6. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate TSS

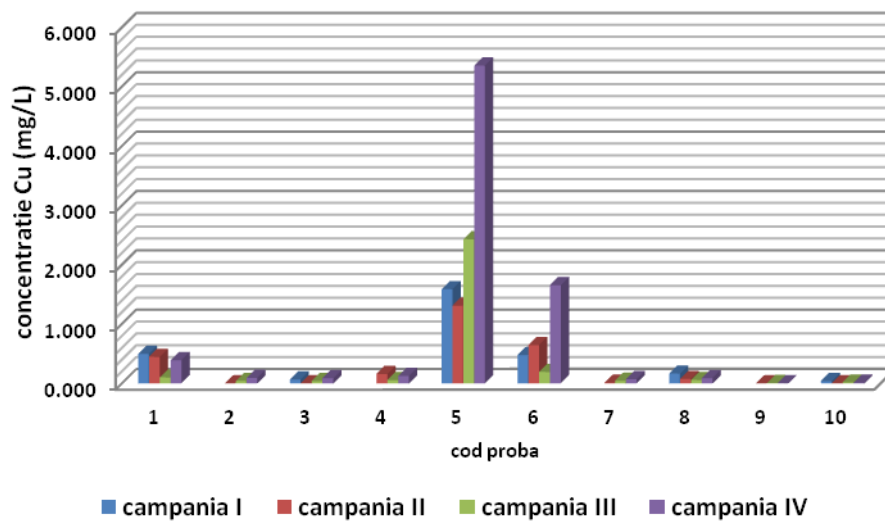


Fig.4.7. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate cupru

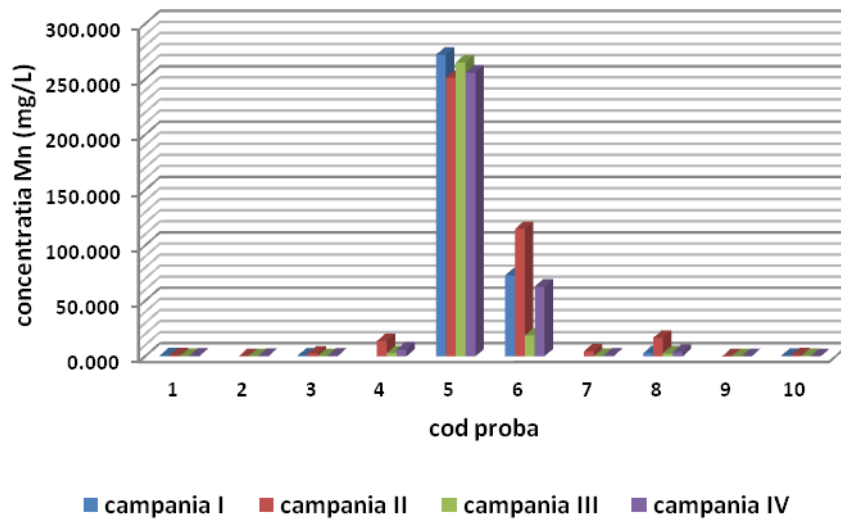


Fig.4.8. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate mangan

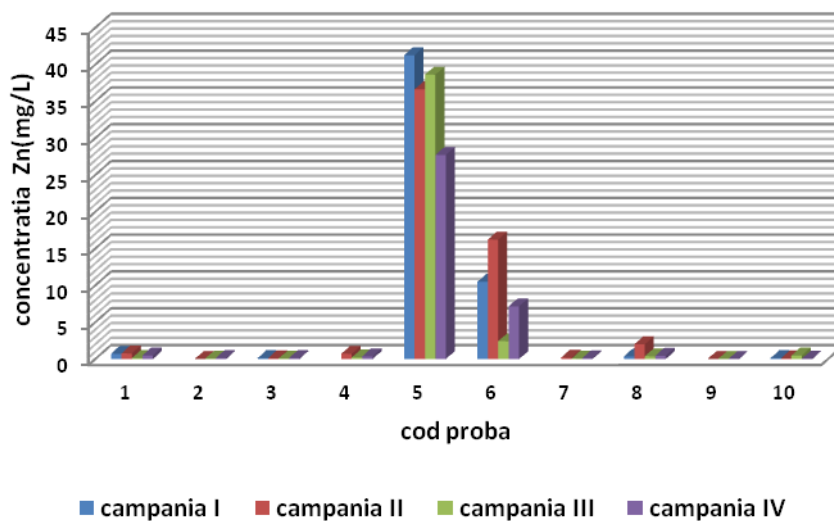


Fig.4.9. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate zinc

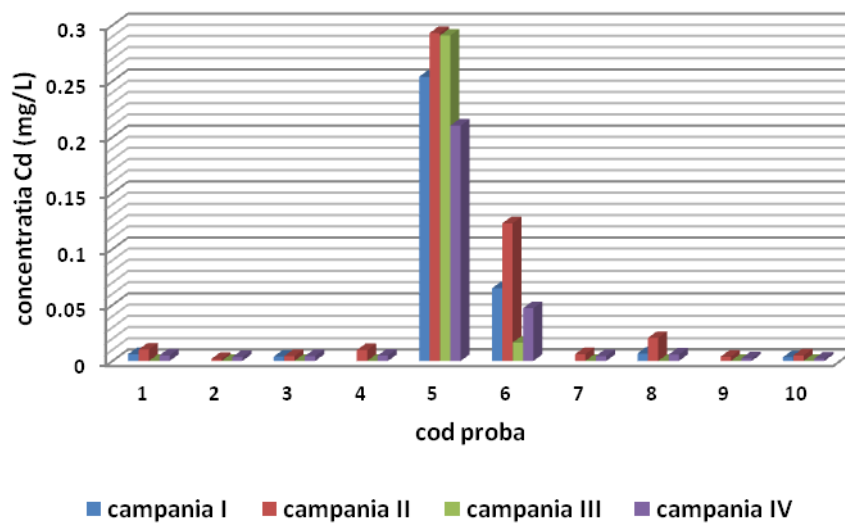


Fig.4.10. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate cadmiu

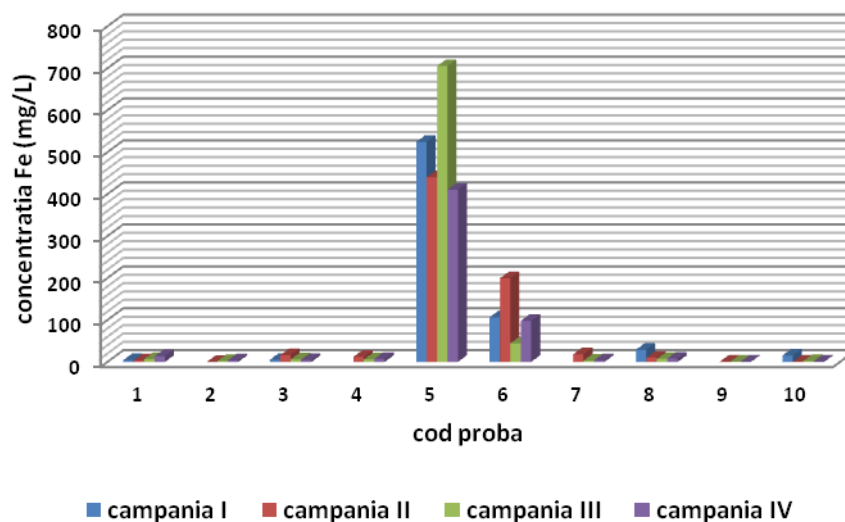


Fig.4.11. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate fier

4.2. Determinarea conținutului total de elemente metalice în probe de sediment recoltate din arealul studiat

S-a realizat de asemenea și determinarea conținutului total de elemente metalice în probe de sediment recoltate din arealul studiat astfel: **Sulfat**

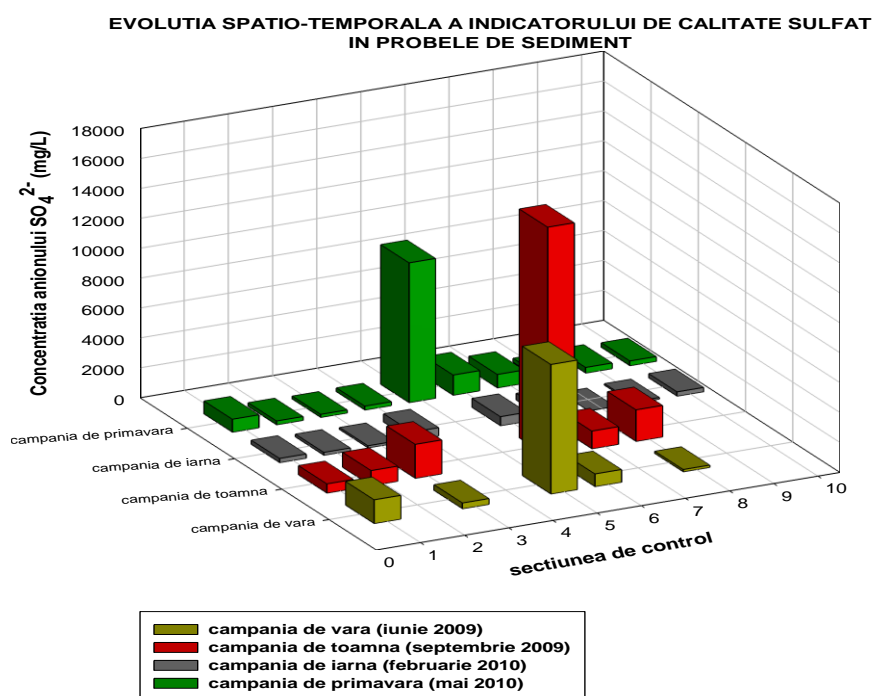


Fig.4.12. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate sulfat

Din punctul de vedere al parametrului chimic de calitate sulfat se constată (reprezentarea grafică din figura 4.12.) că în arealul investigat acesta este bine reprezentat mai ales în secțiunile de control 5 și 6, valorile concentrațiilor obținute sugerând că procesul de oxidare a sulfurilor sub acțiunea apei infiltrate este foarte puternic, explicând în același timp pH-ul extrem de acid al probelor de apă recoltate din aceste locații. Astfel că, la ieșirea

la suprafață a apelor din mină (locația 5), și în locația situată imediat după aceasta (locația 6), concentrațiile ionului sulfat sunt cele mai ridicate.

Trebuie subliniat faptul că în cazul probelor de sediment prezența oricărui indicator de calitate exprimată ca valoare a concentrației se face simțită și la distanța de sursa de poluare, fapt ce se explică prin mobilitatea particulelor în suspensie și existența procesului de resuspendare a sedimentelor sub acțiunea factorilor geoclimatici. Astfel, se observa concentrații crescute de sulfat în campania de toamnă în locațiile 3 și 8, situate pe râul Abrud.

Cupru

Sedimentele recoltate din arealul investigat prezintă valori ale concentrațiilor cuprului mult peste limita admisă pentru toate secțiunile de control, cu excepția secțiunii 9 (râul Arieș) și a secțiunii 5 în care, datorită unui pH foarte acid, nu este practic posibilă depunerea în cantități semnificative a cuprului.

Se observă de asemenea un maxim al valorilor concentrațiilor în campania de primăvară (figura 4.13.), datorită faptului că a avut loc o depunere masivă a suspensiilor antrenate de precipitațiile din iarnă.

EVOLUTIA SPATIO-TEMPORALA A INDICATORULUI DE CALITATE CUPRU
IN PROBELE DE SEDIMENT

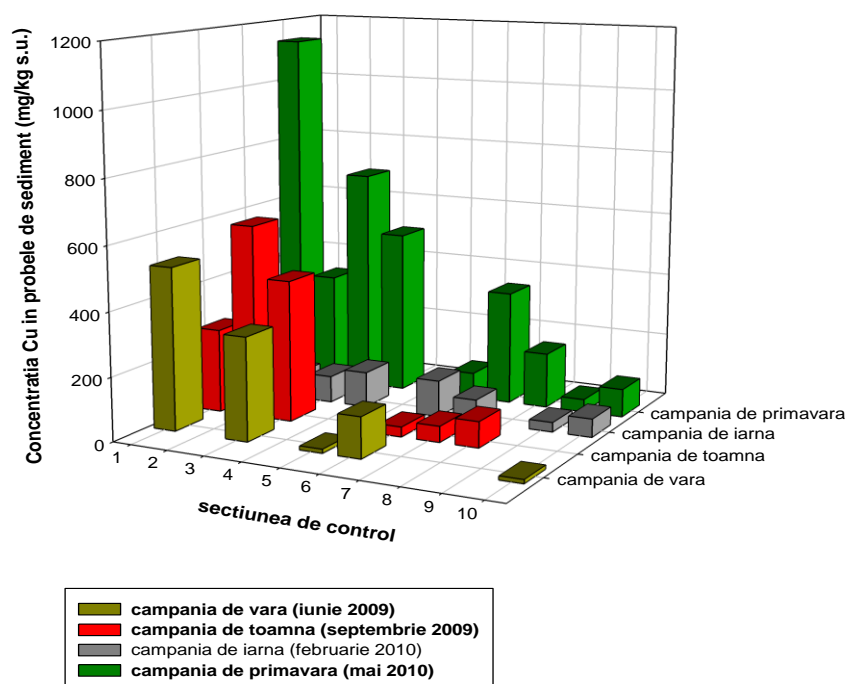


Fig.4.13. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate cupru

Mangan

Manganul este un element metalic în general bine reprezentat în fondul natural al solurilor și sedimentele din țara noastră. Și în arealul investigat prezența lui este semnificativă cantitativ, alături de cea a fierului, ceea ce arată că există un potențial mare de legare a altor elemente metalice pe oxihidroxizii de fier și mangan, prezenți nu doar ca particule în suspensie (coeficientul de distribuție calculat capitoulul 4.1. este ridicat pentru acest element), ci și în strat pe patul inferior al cursurilor de apă,

Analizând variația în timp a concentrațiilor manganului în probele de sediment (indicator de calitate nenormat în legislația internă), se observă în *figura 4.14.* o nivelare a valorilor concentrațiilor în campania de iarnă, când debitele crescute datorită precipitațiilor de sezon au nivelat patul de sediment, antrenând structurile mai slab fixate.

În campania de primăvară evoluția valorilor concentrațiilor este dependentă de morfologia cursurilor de apă urmărite și de vecinătatea cu sursele de poluare.

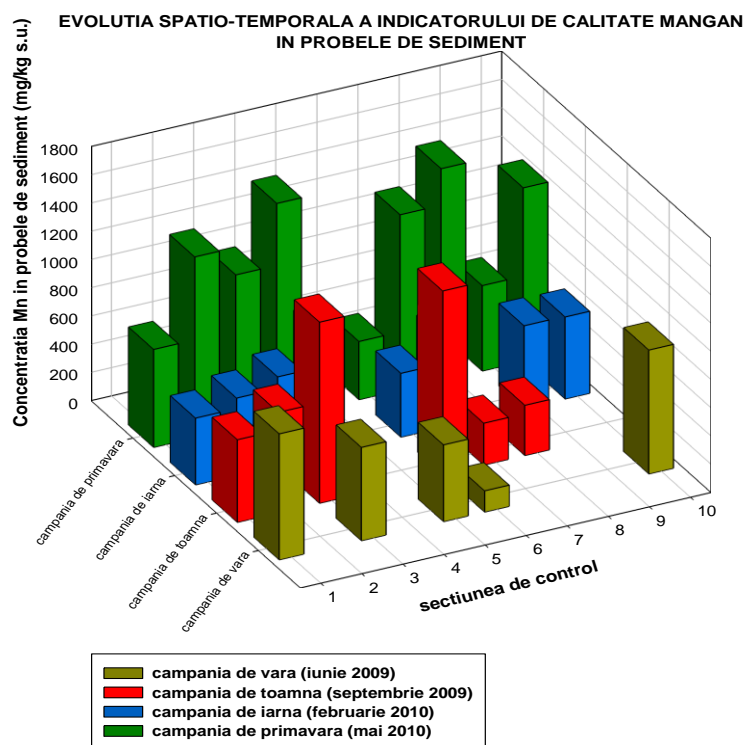


Fig.4.14. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate mangan

Zinc

Aceeași situație ca în cazul cuprului se regăsește și în cazul zincului, secțiuni cu valori ale concentrației situate sub limita maximă admisă de 150 mg/kg s.u. fiind 5, 6 (excepție campania de vară), 9 și 10 (*figura 4.15.*).

Se observă de asemenea faptul că cele mai scăzute valori ale concentrațiilor acestui parametru de calitate s-au înregistrat în campania de iarnă, când vitezele mari de curgere și debitele crescute au condus la antrenarea particulelor în suspensie și resuspendarea sedimentelor.

Ca și în cazul cuprului, cele mai mari valori ale concentrațiilor sunt obținute în campania de primăvară, pe fondul unei 'așezări' a debitelor și a scăderii vitezelor de curgere. și în cazul acestui indicator de calitate se observă faptul că în această campanie de recoltare se evidențiază cel mai clar harta poluării cu metale grele în acest areal.

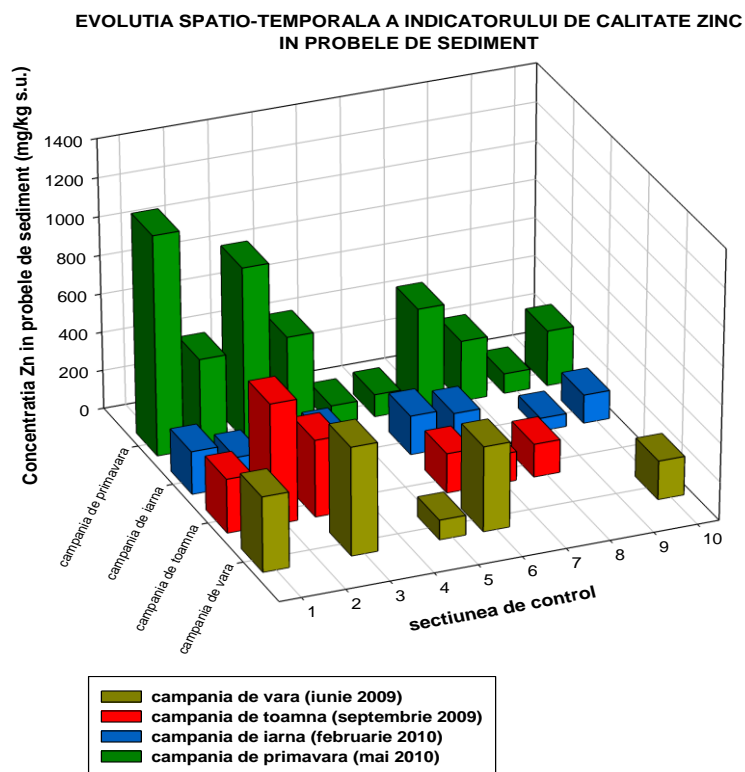


Fig.4.15. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate zinc

Cadmium

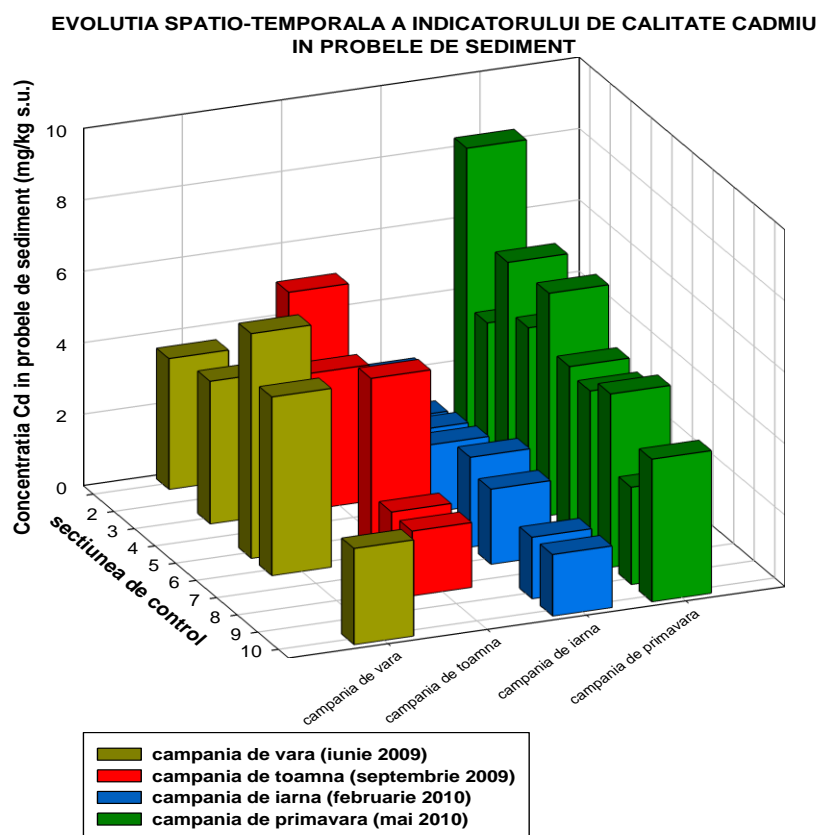


Fig.4.16. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate cadmiu

În cazul cadmiului toate valorile obținute în toate campaniile de prelevare arată (figura 4.16.) depășiri ale limitei admise de 0,8 mg/kg s.u., inclusiv secțiunea 9, cea mai puțin poluată în raport cu celelalte secțiuni de control. Acest fapt poate constitui o dovadă a prezenței cadmiului în fondul natural al zonei.

Se constată ca și în cazul celorlalte metale, că maximum valorilor de concentrație se înregistrează în luna mai, iar cele mai scăzute în campania de iarnă. Această situație se explică prin influența factorilor geoclimatici asupra sedimentelor, deoarece, campania de recoltare din primăvară a avut loc într-o perioadă lipsită de precipitații, deci de factori perturbatori ai mecanicii sedimentelor. Practic patul de sediment s-a așezat, nemaifiind supus procesului de deplasare. În schimb, în campania de recoltare din iarnă, a avut loc fenomenul invers, cantitatea sporită de precipitații, debitele crescute și vitezele mari de curgere au deplasat stratul mobil de sediment și au resuspendat particulele în suspensie mobile.

Fier

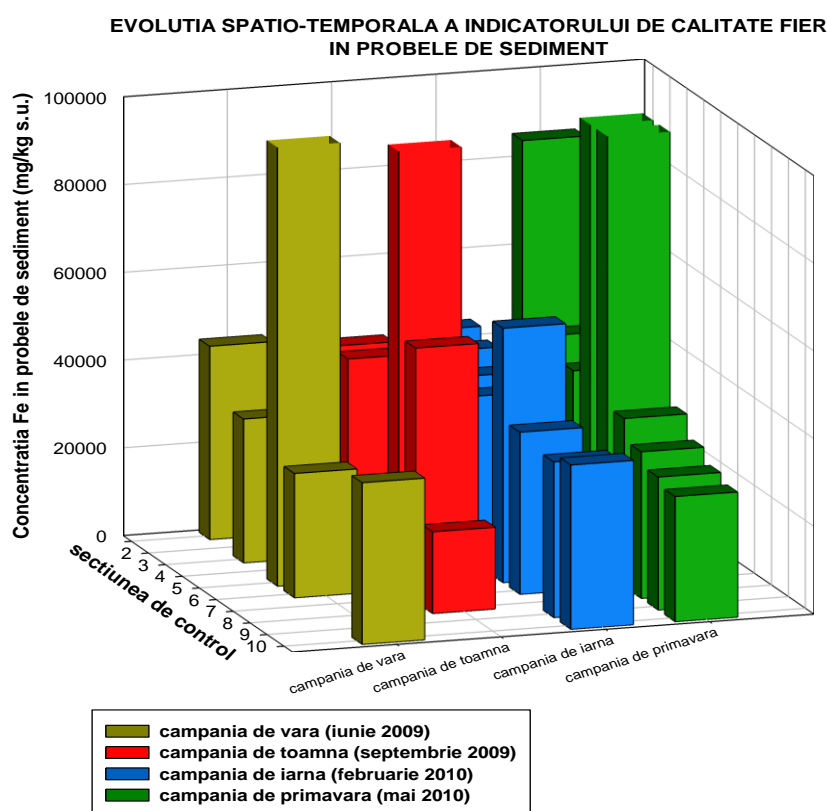


Fig.4.17. Evoluția spațio-temporală a indicatorului de calitate fier

În cazul indicatorului de calitate fier, nenormat în legislația în vigoare pentru probele de sediment în România, se observă (figura 4.17.) că se repetă tiparul variației concentrațiilor în raport cu campania de recoltare, valorile cele mai apropiate, mai uniformizate și mai scăzute înregistrându-se în campania de iarnă. În celelalte campanii de prelevare se manifestă același hartă a distribuției fierului funcție de condițiile de mediu.

Analizând reprezentarea grafică se observă că maximele concentrațiilor sunt obținute în locațiile 4, 5, 6, în toate campaniile de prelevare.

4.3. Concluzii

Rezultatele obținute în urma efectuării măsurătorilor analitice de cuantificare a prezenței metalelor cupru, mangan, zinc, cadmiu și fier în probele de **apă** și a comparării cu limitele stabilite prin Ordinul MAPPM nr. 161/2006 evidențiază:

- prezența în zona studiată, a unor concentrații mari ale acestor metale, cu excepția locației 9 (râul Arieș înainte de confluența cu râul Abrud), unde valorile concentrațiilor acestor metale sunt sub limita metodei de determinare sau se încadrează în limitele impuse de lege;
- modificarea calității apelor râului Abrud pe tot traseul investigat, în funcție de aportul de impurificatori primit din apele care percolează carierele din zonă și haldele de steril (locațiile 1, 2, 3, 4) și cele care se constituie ca receptori ai apelor de mină (pârâul Foieșu – locațiile 5, 6);
- degradarea calității apei pârâului Foieșu în aval de evacuarea apei de galerie 5 (apa de suprafață este încadrată în clasa a V a pentru toți indicatorii de calitate).

Comportarea metalelor investigate este asemănătoare în sensul că prezintă concentrații maxime în aceleași secțiuni de control. Se remarcă faptul că s-au determinat valori ale concentrațiilor care pot fi corelate cu valorile cantităților de precipitații care au fost mult mai mari în perioada de recoltare iunie 2009 și februarie 2010. Această comportare se explică prin efectul de diluție produs în perioada căderilor de precipitații. Prin amestecarea unor volume mari de apă necontaminată care se scurge de pe versanți, scade conținutul de metale grele din apa râului. Atunci când debitul râului scade vara, evidențiindu-se în campania de recoltare din septembrie, concentrațiile contaminanților cresc datorită concentrării contaminanților în apă, prin evaporare. Astfel ca putem afirma, concentrațiile acestor elemente în apă sunt condiționate de variațiile sezoniere ale debitului râurilor.

De asemenea, s-a constatat că nu există o ordine unică de clasificare a locațiilor după valorile concentrațiilor paramterilor chimici investigați pe parcursul campaniilor de recoltare datorită variației unor factori geoclimatici. Variabilitatea conținutului de metale în probele de apă poate fi datorată mai multor fenomene. Condițiile topografice, geologice și biologice sunt variate în interiorul aceluiași bazin hidrografic: relieful poate fi plan sau colinar, rocile pot conține diferite combinații de minerale. Materialele din care sunt formate sedimentele pot fi situate superficial sau la adâncime, poroase sau impermeabile și pot fi formate din combinații variate de particule de diferite dimensiuni. Natura materiilor solide care vin în contact cu apa, și timpul cât este reținută apa în fiecare zonă străbătută sunt deosebit de variabile. Datorită complexelor mecanisme fizico-chimice și biologice, predicțiile asupra proceselor chimice și compoziției apei de suprafață sunt lipsite de exactitate.

Analiza comparativă a valorilor determinate pentru probele de **sediment** recoltate din bazinul hidrografic al râului Abrud arată că în toate secțiunile de control, cu excepția locației 9, concentrațiile metalelor cupru, zinc și cadmiu au depășit cu mult valorile limită stabilite de legislația din Romania pentru aceste elemente în sedimente (40 mg/kg s.u., 150 mg/kg s.u. și respectiv 0,8 mg/kg s.u.). Existența speciilor chimice ale metalelor Zn, Cu, Cd în proba de sediment situată în locația 9 poate fi explicată prin imbogățirea din fondul natural, aceste metale nefiind prezente semnificativ în apa de suprafață.

Pe baza analizei datelor experimentale obținute se poate trage concluzia că, există o strânsă corelație între compoziția calitativă și cantitativă a apei de suprafață investigate și compoziția sedimentelor corespunzătoare. Matricea complexă de impurificare a apei de

suprafață induce aceeași matrice complexă și sedimentelor, cele două componente de mediu constituind un sistem eterogen dinamic.

Capitolul 5

STUDIUL SPECIAȚIEI UNOR METALE GRELE ÎN BAZINUL HIDROGRAFIC ABRUD

5.1. Distribuția speciilor dizolvate / particulate ale metalelor investigate

Coeficientul de partiție a metalelor (sau coeficientul de distribuție) k_d , este folosit în diferite modele pentru a descrie distribuția metalelor între faza solidă și soluție și poate fi un indicator direct al solubilității metalelor din apele de suprafață.

Coeficientul de partiție se calculează conform *ecuației* în funcție de concentrațiile totale ale metalelor $[M]_T$, concentrațiile metalelor în faza dizolvată $[M]_D$, concentrațiile materiilor în suspensie TSS. K_d se exprimă în L/kg, $[M]_T$ și $[M]_D$ în $\mu\text{g/L}$, iar TSS în mg/L.

$$k_d = \frac{([M]_T - [M]_D) / \text{TSS}}{[M]_D} \cdot 10^6$$

O valoare ridicată a k_d indică o legare importantă a metalului de particulele în suspensie. Rezultatele obținute prin utilizarea formulei de calcul pentru cupru arată (*figura 4.1.*) o dependență clară între valoarea k_d și valoarea pH -ului, în sensul în care la pH puternic acid și acid valorile k_d sunt cele mai mici, crescând foarte mult pe măsură ce pH -ul probei se apropie de domeniul neutru. Astfel, putem să afirmăm că eliberarea metalelor legate în particule este controlată de pH , retenția și acumularea metalelor în particule având loc în condițiile unui pH bazic.

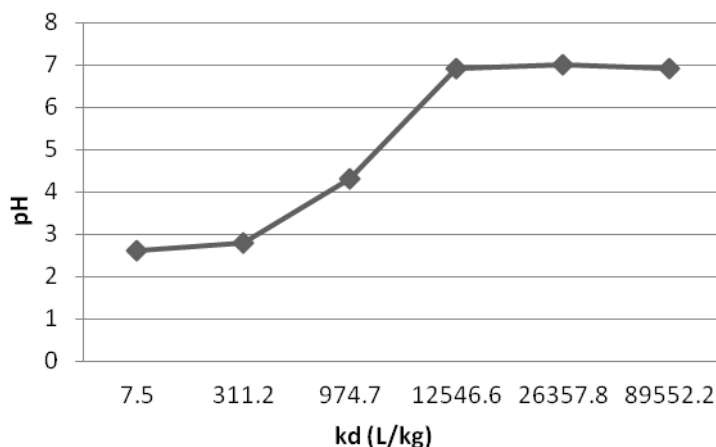


Fig. 5.1. Variația coeficientului de distribuție k_d funcție de pH

S-a realizat analiza evoluției în timp și spațiu a partiției fiecărui metal între faza dizolvată și faza particulată ceea ce a arătat comportamente diferite ale acestora. Astfel s-a constatat că în ecosistemul acvatic investigat pH -ul reprezintă *principalul factor de control* al acestei mărimi, în general tendința fiind ca legarea elementelor metalice să fie mai evidentă în secțiunile de control cu pH neutru sau mai apropiat de domeniul neutru, așa cum se întâmplă în cazul secțiunilor 2, 3, 7, 8, 10.

Secțiunile 5 și 6 care au pH -ul cel mai acid sunt caracterizate de cele mai mici valori ale coeficientului de distribuție pentru toate metalele investigate.

Alți factori care condiționează aceasta mărime în arealul investigat sunt specifici zonei:

- └ morfologia cursului de apă;
- └ caracteristicile de curgere ale râului;
- └ viteza de curgere a apei este un alt factor important în această evaluare, deoarece în cazul pantelor de curgere mai puțin abrupte și la viteze mici de curgere a apei, tendința particulelor este de a se depune;
- └ de asemenea, condițiile climatice afectează procesul de legare a elementelor metalice de particulele în suspensie. Efectele precipitațiilor pot fi diferite și pot avea loc simultan: dizolvarea metalelor deja legate și înlocuirea lor cu altele antrenate de apă. Rezultatul final depinde de competiția existentă între ionii metalici, de abilitatea lor de complexare.

În figurile 5.2-5.6. sunt prezentate variațiile spațiale și temporale ale k_d pentru cele cinci metale urmărite și se constată că legarea elementelor metalice în general este mai mare în secțiunile 1, 2, 3, 7, 8 și 10, în contrast cu secțiunile 5 și 6 în care metalele se regăsesc în formă dizolvată [bena galati].

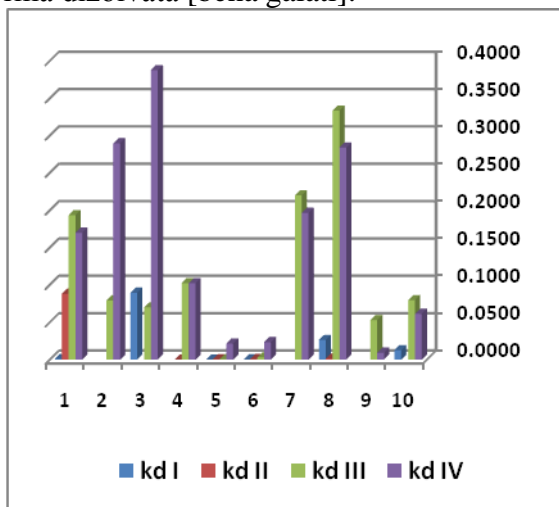


Fig. 5.2. Variația spațio-temporală a k_d pentru Cu

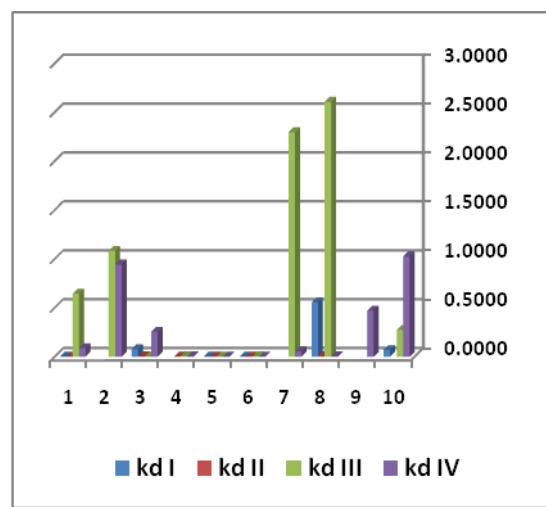


Fig. 5.3. Variația spațio-temporală a k_d pentru Mn

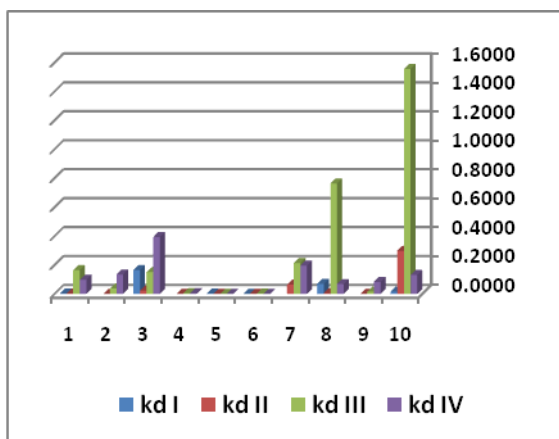


Fig. 5.4. Variația spațio-temporală a k_d pentru Zn

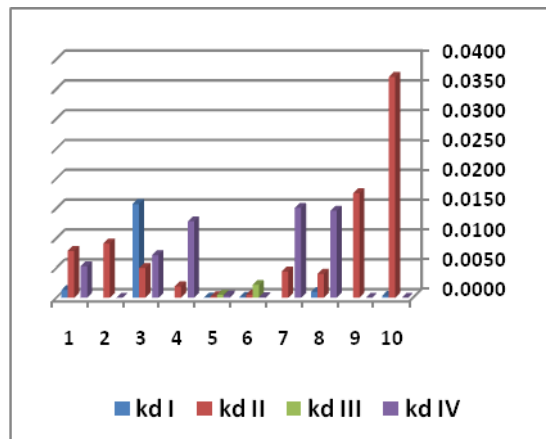


Fig. 5.5. Variația spațio-temporală a k_d pentru Cd

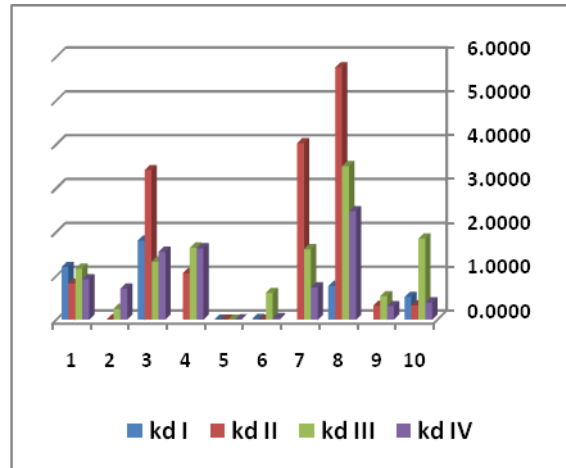


Fig. 5.6. Variația spațio-temporală a k_d pentru Fe

De asemenea, am realizat și o analiză a comportamentului celor 5 elemente metalice supuse investigațiilor în fiecare secțiune de control, în cele patru campanii de recoltare, așa cum reiese din reprezentările grafice următoare (figurile 5.7.-5.16).

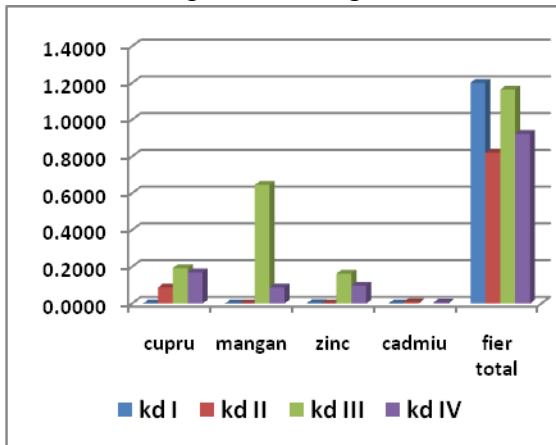


Fig.5.7. Partiția metalelor în proba 1

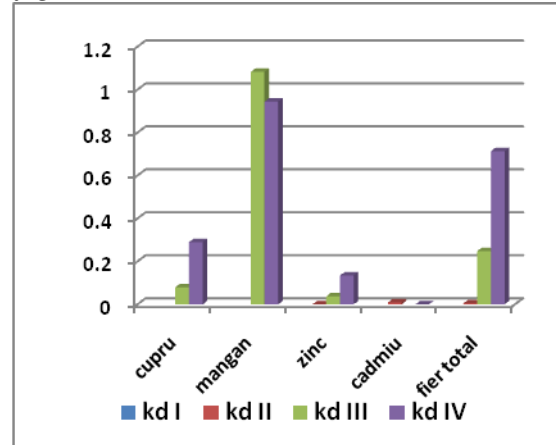


Fig.5.8. Partiția metalelor în proba 2

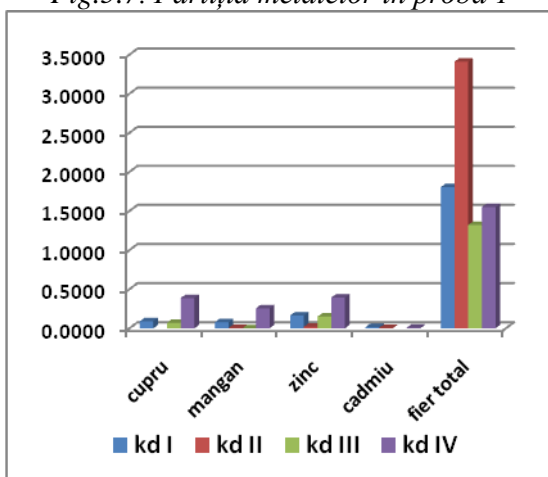


Fig.5.9. Partiția metalelor în proba 3

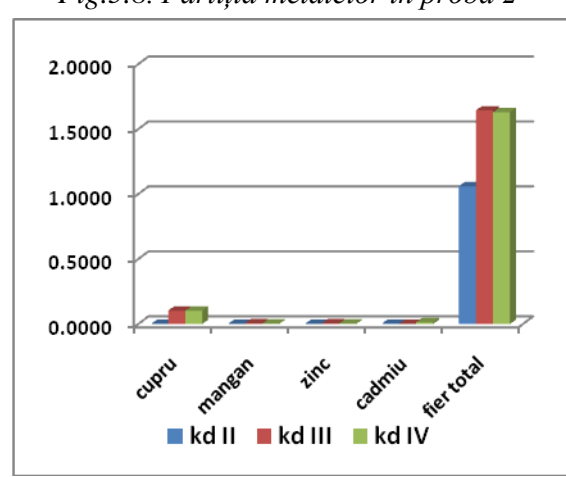


Fig.5.10. Partiția metalelor în proba 4

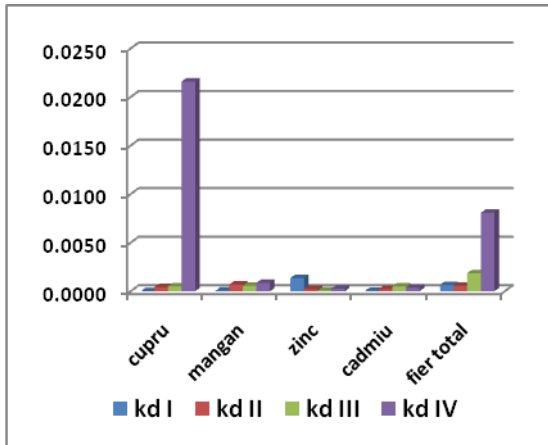


Fig.5.11 Partiția metalelor în proba 5

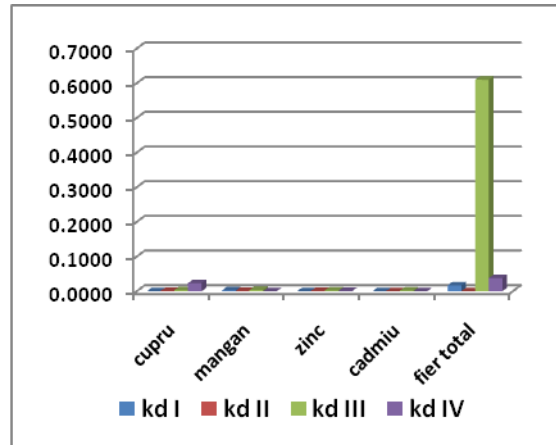


Fig.5.12. Partiția metalelor în proba 6

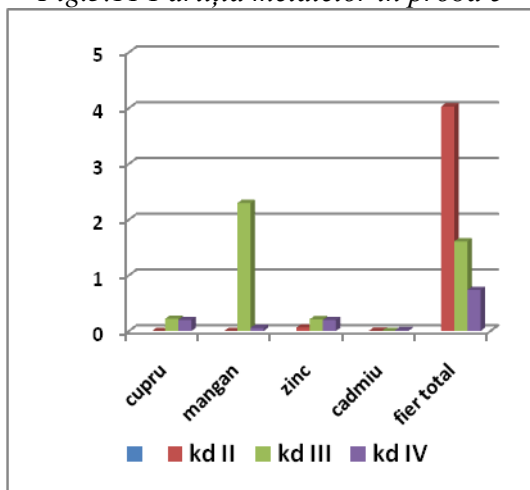


Fig.5.13. Partiția metalelor în proba 7

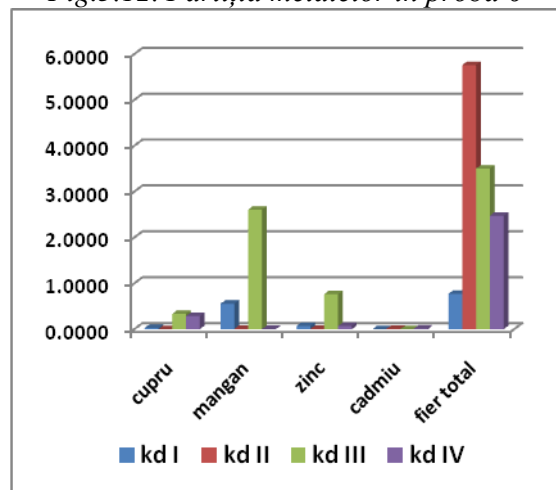


Fig.5.14. Partiția metalelor în proba 8

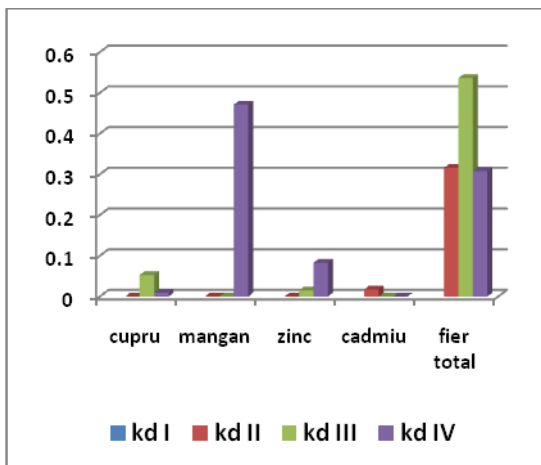


Fig.5.15. Partiția metalelor în proba 9

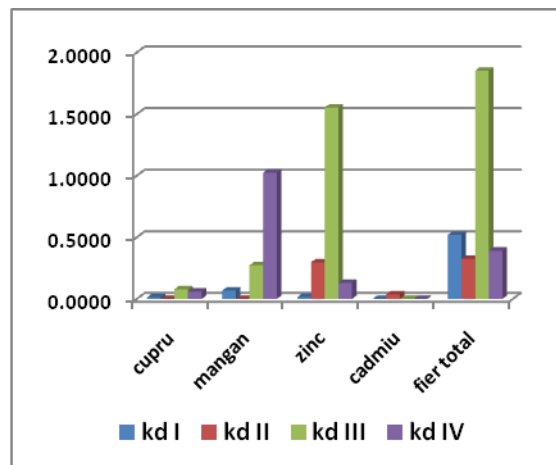


Fig.5.16. Partiția metalelor în proba 10

Astfel se constată că:

- metalele cu capacitate de legare în particule sunt în general fierul – în masura cea mai mare, cuprul, manganul și mai puțin zincul.
- cadmiul prezintă cea mai redusă tendință de legare de particule dintre toate metalele, preferând forma dizolvată;

- se evidențiază efectul debitelor extrem de mari din luna februarie prin creșterea acumulării metalelor pe particule, datorită fenomenului de resuspendare a sedimentelor și antrenare a solurilor străbătute de viituri, solubilizarea unor noi cantități de metale și legarea de particule.

5.1.2. Distribuția materiei organice în arealul minier studiat

Deoarece materia organică dizolvată afectează funcționarea ecosistemelor acvatice prin influența sa asupra acidității, **transportului metalelor grele în urme**, absorbției luminii și fotochimiei, furnizării de energie și de nutrienți, afectează procesele de tratare a apei, reprezintă o importantă componentă a carbonului din ciclul global ca transfer al carbonului terestru către sistemul acvatic riveran și în final marin, am considerat că este util un studiu de cuantificare a acesteia în acest areal afectat de activități industriale de extracție și prelucrare a minereurilor.

În acest scop acest parametru a fost cuantificat prin mai multe metode de analiză: identificare ca și carbon organic dizolvat (DOC) și consumul chimic de oxigen (COD - CCOCr) și s-a încercat stabilirea unei relații între aceste două metode de cuantificare.

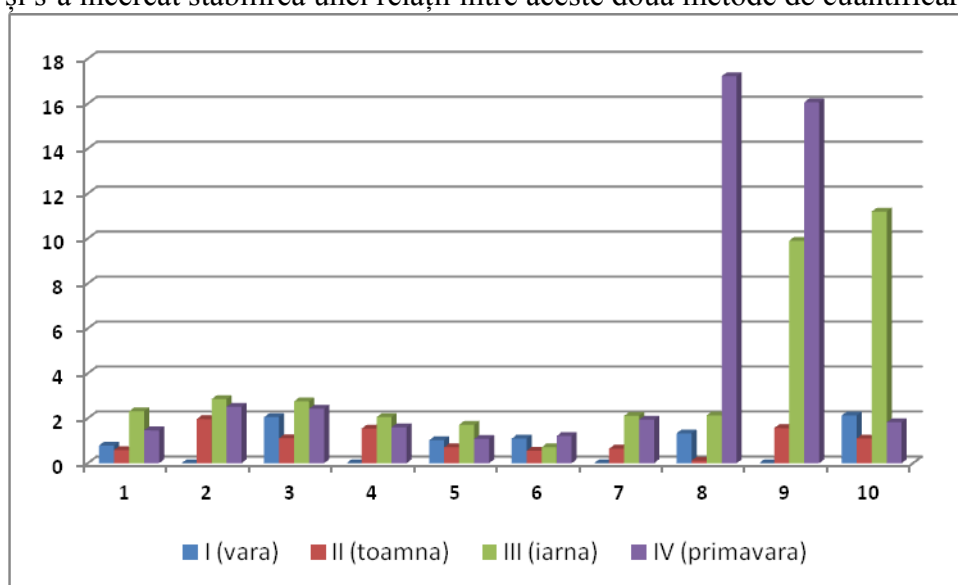


Fig.4.18. Distribuția DOC (mg/L) în cele 4 campanii de recoltare

Corelarea datelor despre DOC, COD sugerează că în arealul investigat, în care biota acvatică este slab și foarte slab reprezentată, materia organică are preponderent origine alohtonă și mult mai redus autohtonă.

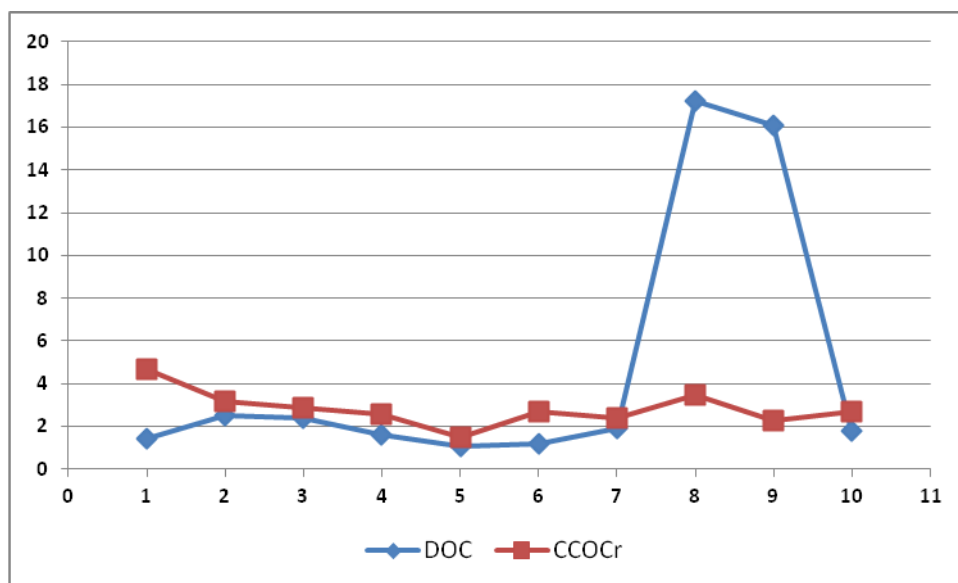


Fig.5.20. Analiza comparativă a valorilor DOC/COD (exprimate în mg C/L) în campania de primăvară

5.2. Studiul speciației elementelor metalice din apa de suprafață

Conținutul total de metale nu furnizează informații clare asupra proceselor care modifică caracteristicile apelor de suprafață. Pentru interpretarea geochimiei apelor de suprafață, este necesară cunoașterea distribuției reale a speciilor dizolvate. În acest scop, pot fi folosite modele bazate pe calcul computerizat, ce permit determinarea distribuției și activității speciilor dizolvate.

În acest sens, am folosit modelul *Helgeson-Kirkham-Flowers* care ține cont de fenomenul de asociere a ionilor. Programul PHREEQC elaborat de U.S. Geological Survey, folosește acest model, având o bază de date cu privire la proprietățile termodinamice molale standard pentru 16 specii gazoase, 255 specii minerale și 704 specii anorganice în soluție.

Cu ajutorul acestui program am obținut distribuția speciilor chimice ale *cuprului, manganului, zincului, cadmiului și fierului* în probele de apă recoltate în cele patru campanii de recoltare. Toate aceste elemente metalice formează în sistemele apoase numeroase specii chimice care nu pot fi determinate în mod direct în probele de ape de suprafață. Cu ajutorul modelului furnizat de programul PHREEQC am făcut aprecieri asupra modului de distribuție ale acestora între diferitele specii chimice aflate în soluție.

Datele de intrare folosite în acest studiu sunt rezultatele măsurătorilor analitice efectuate pe teren (*in situ*): pH, potențial redox Eh, temperatură și în laborator: concentrațiile determinate pentru parametrii chimici – cupru, mangan, zinc, cadmiu, fier, sodiu, calciu, magneziu, potasiu - amoniu, sulfat, clorură, fosfat, precum și carbonul organic dizolvat.

5.2.1. Speciația cuprului în probele de apă din arealul studiat

Concentrațiile speciilor chimice ale cuprului calculate pentru toate probele de apă analizate arată că în toate campaniile de prelevare acesta se găsește preponderent (> 98%) în starea de valență I, restul fiind în starea de valență II. Dintre formele chimice ale cuprului în starea de valență II se remarcă în primul rând forma ionică liberă Cu^{2+} , CuSO_4 , dar și formele chimice de $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ după cum se poate observa din *figura 5.22*.

Se constată că nu există diferențe semnificative în distribuția procentuală a speciilor chimice ale cuprului între cele patru campanii de prelevare, astfel că în campania din vară Cu^{+1} este predominant (min. 98,5%), urmat în ordine de Cu^{2+} și CuSO_4 . Aceste ultime două

specii au maxime în secțiunile de control 5 și 6 caracterizate de pH acid. În secțiunile de control 3, 8, 10 care au $pH > 6$ apar și speciile chimice $CuOH^+$ și $Cu(OH)_2$.

În campaniile de toamnă și iarna se menține tendința observată în prima campanie pentru toate speciile identificate, diferă doar raportul dintre ele și anume: $CuSO_4$ este mult mai bine reprezentat decât Cu^{2+} în toate secțiunile de control, pe fondul diluției exercitate de apele de topire caracteristice momentului de recoltare.

În campania de primăvară spectrul speciilor chimice ale cuprului se modifică doar în sensul creșterii concentrațiilor speciilor $Cu(OH)_2$ în dauna $CuSO_4$ în comparație cu campania anterioară.

Pentru o confirmare a rezultatelor obținute și pentru o mai bună înțelegere a lor, în *figura 5.26.* este prezentată diagrama pH -potențial redox realizată de Pourbaix pentru cupru în sistemul apos. Așa cum se poate observa analizând diagrama, perimetrul delimitat cu culoare roșie include toate caracteristicile de pH și potențial redox ale probelor supuse investigațiilor, astfel că existența speciilor rezultate prin calculele termodinamice PHREEQC este confirmată și de modelul Pourbaix [191].

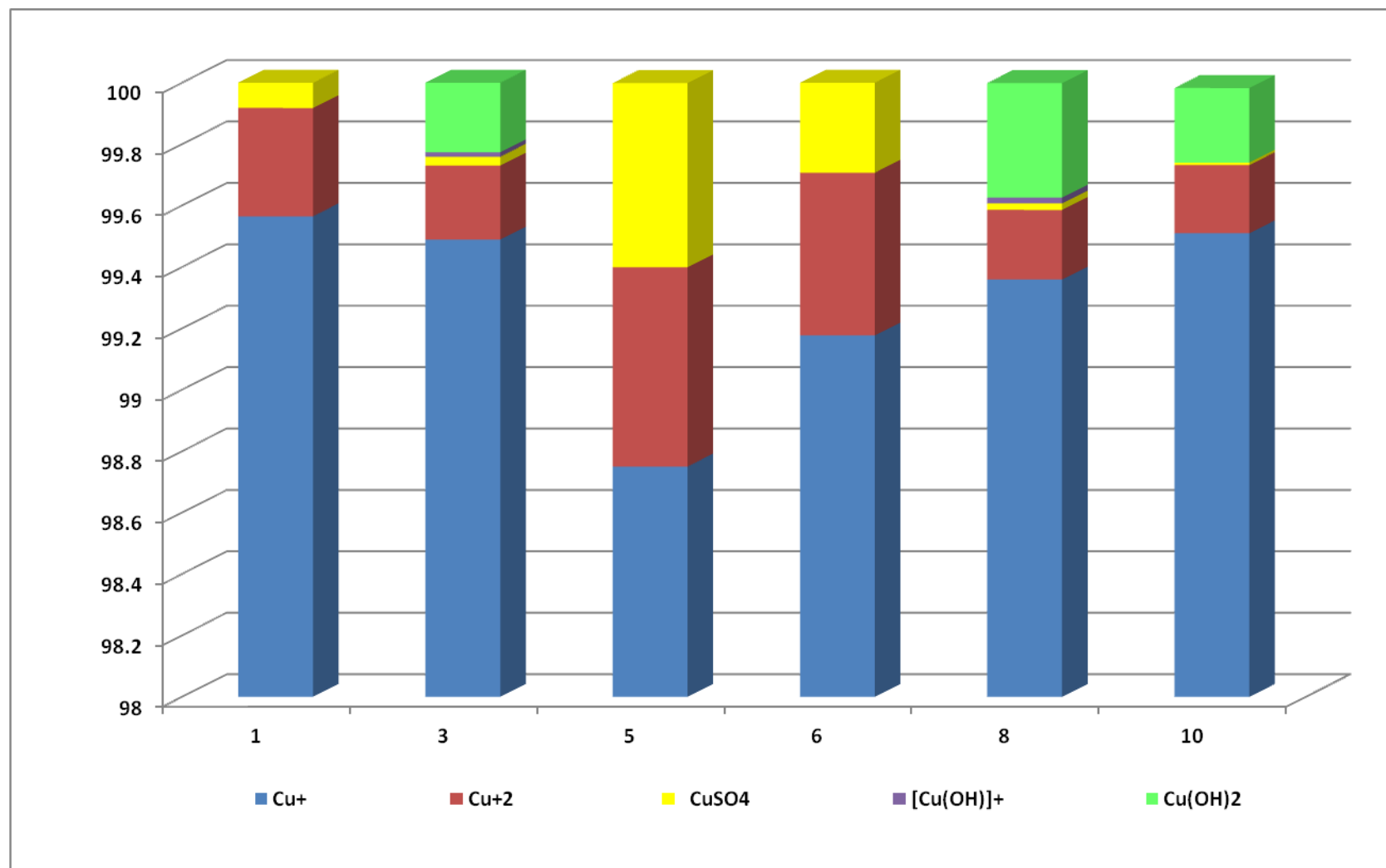


Fig.5.22. Distribuția (%) a principalelor specii chimice ale cuprului în campania de vară

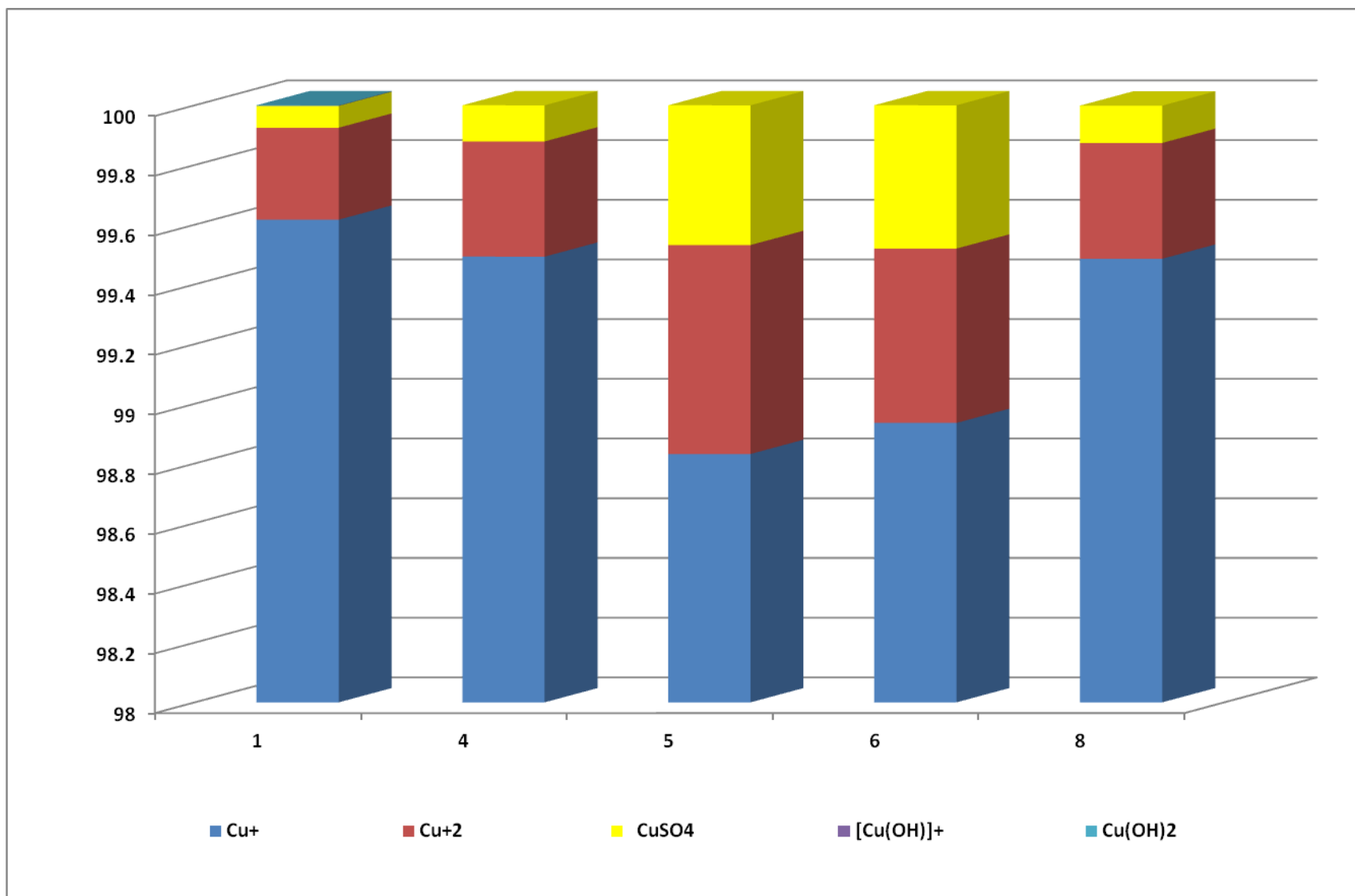


Fig.5.23. Distribuția (%) a principalelor specii chimice ale cuprului în campania de toamnă

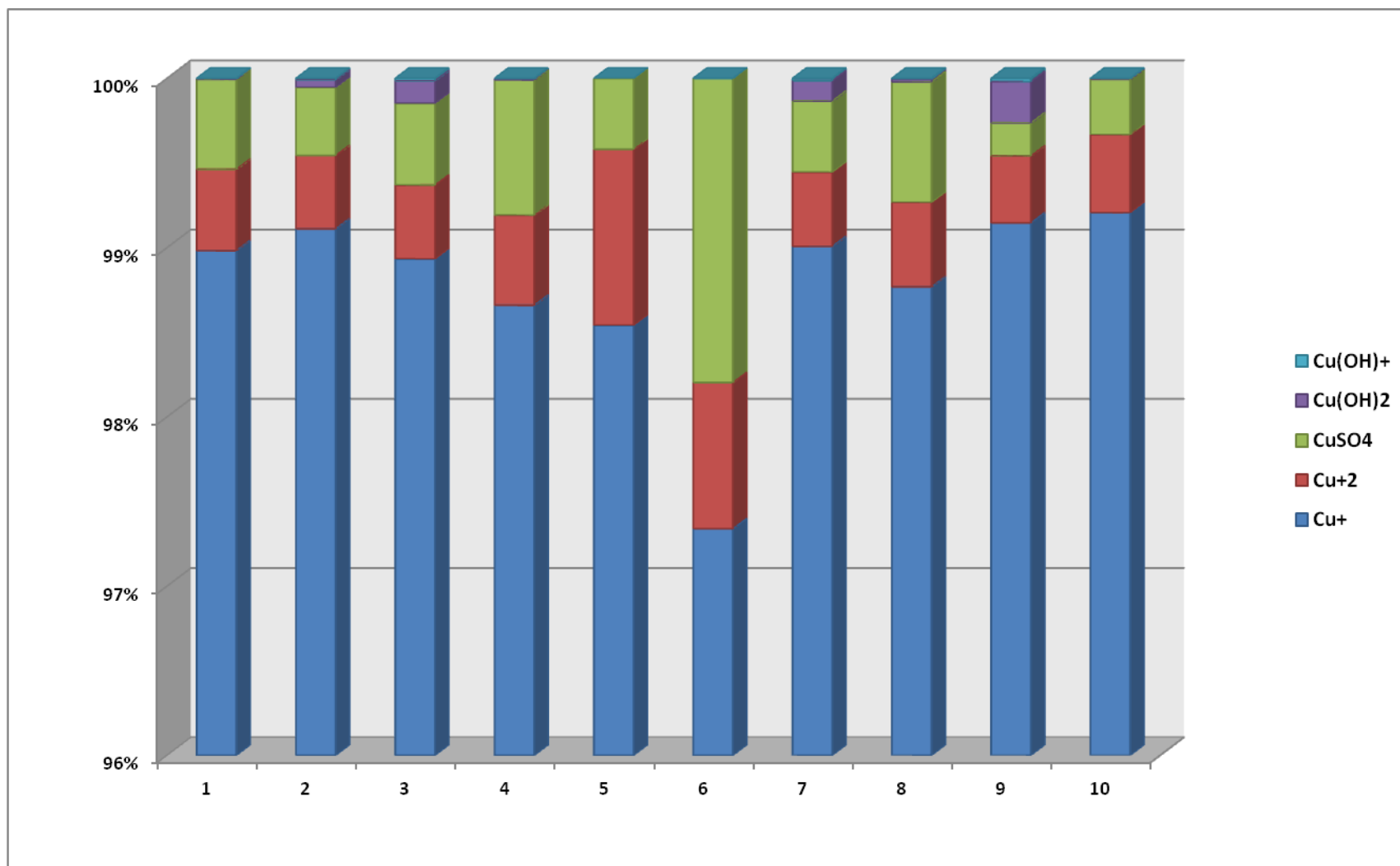


Fig.5.24. Distribuția (%) a principalelor specii chimice ale cuprului în campania de iarnă

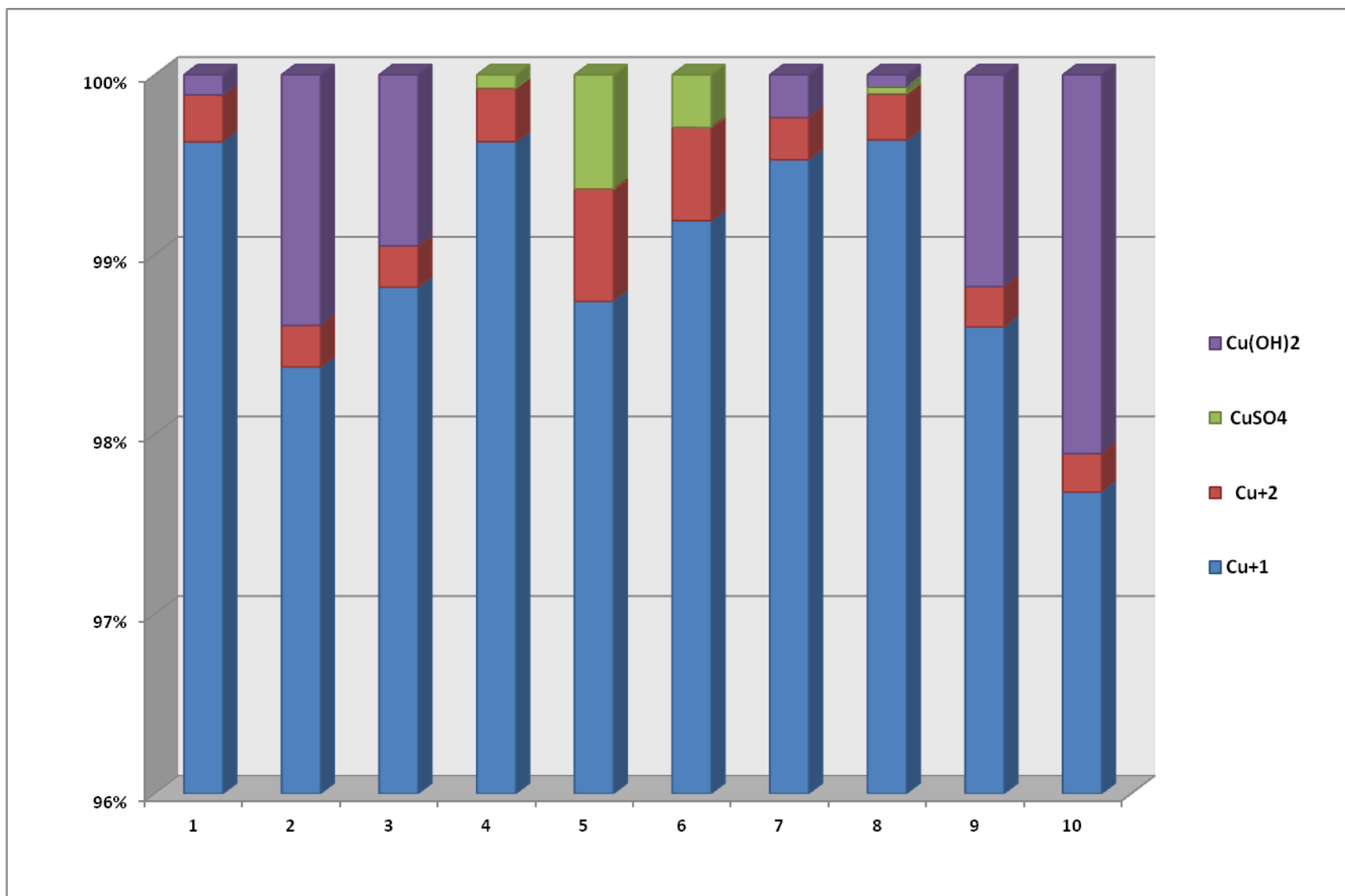


Fig.5.25. Distribuția (%) a principalelor specii chimice ale cuprului în campania de primăvară

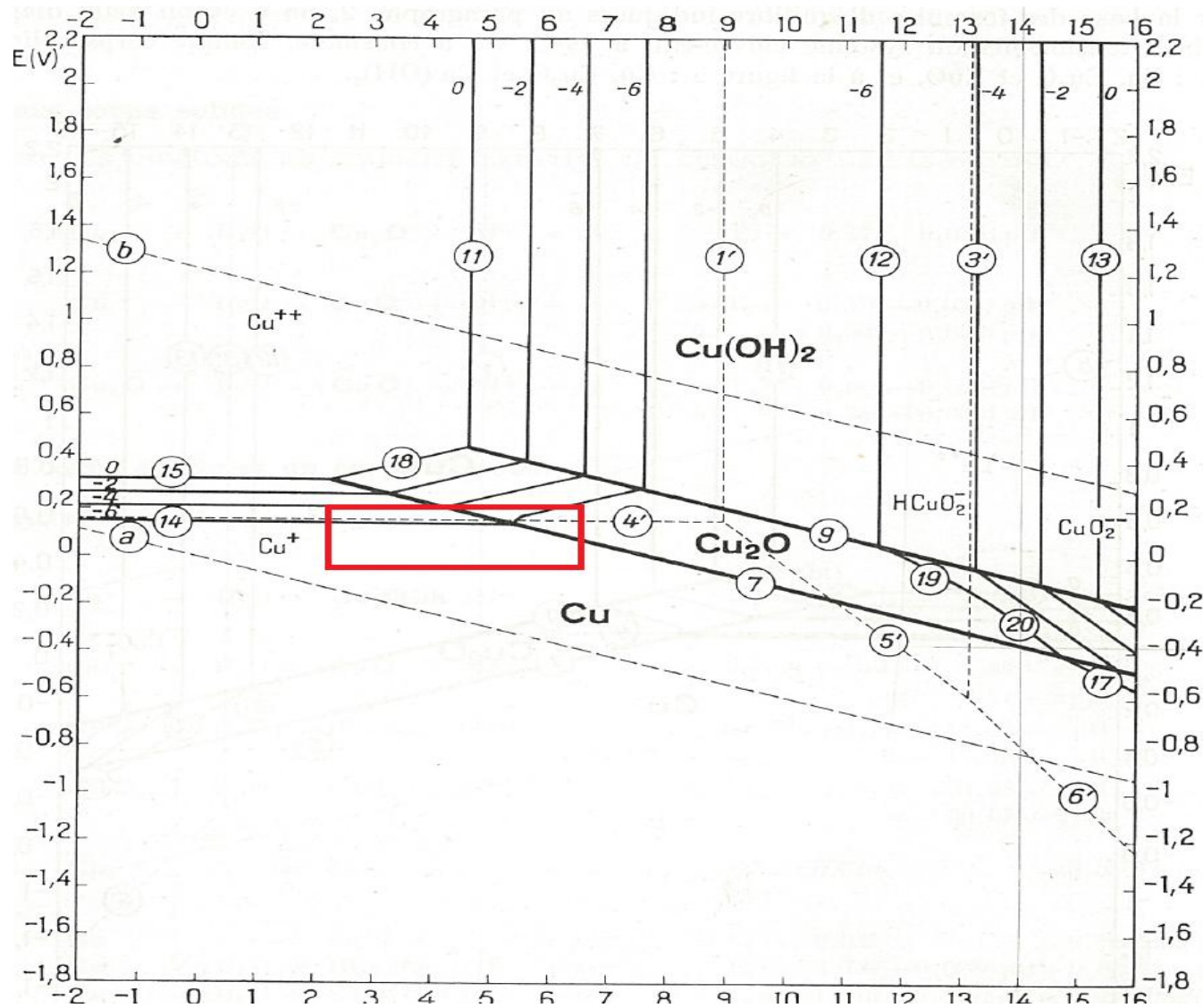


Fig.5.26. Diagrama PURBAIX în sistemul apos pentru cupru

5.2.2. Speciația manganului în probele de apă din arealul studiat

Speciile ionice ale manganului calculate pentru probele de apă supuse determinărilor analitice arată că manganul se regăsește doar în starea de oxidare II (99.99%), celelalte stări de oxidare neputând fi decelate.

Dintre formele chimice ale manganului II se remarcă speciile Mn^{+2} , $MnSO_4$, $[MnCl]^+$, $MnCl_2$.

Analizând rezultatele obținute se observă că pentru secțiunile de control investigate în campania de vară sunt caracteristice doar formele chimice de Mn^{2+} , $MnSO_4$ și $[MnCl]^+$, în ordinea $Mn^{2+} > MnSO_4 > [MnCl]^+$. Raportul acestor specii în probe depinde de pH , la valori acide (secțiunile 5 și 6) scade concentrația Mn^{2+} și crește concentrația speciilor $MnSO_4$, $[MnCl]^+$.

În toamnă tendința acestor forme ionice este aceeași, apare în secțiunile cu pH redus și forma chimică de $MnCl_2$. În secțiunile de control 3, 6 și 8 apar diferențe între ponderile speciilor chimice identificate, în sensul scăderii concentrației Mn^{2+} în campania de toamnă față de cea de vară pentru acestea. În același timp $MnSO_4$ se regăsește în toamnă într-o pondere mai mare în aceleași puncte de control. Consider că această manifestare se poate datora fenomenului de concentrare, în toamna debitele fiind mai reduce decât în vară.

În campania de iarnă caracterizată de debite deosebit de marie ale cursurilor de apă investigate datorită înglobării apelor de infiltrație a zăpezilor crește foarte mult concentrația Mn^{2+} în secțiunea 5, dar mai ales concentrația $[MnHCO_3]^+$ și $MnCO_3$ pe fondul creșterii pH -ului în toate celelalte secțiuni de control. Apare de asemenea și forma ionică $MnCl_2$ în aceleași locații.

În campania de primăvară caracterizată de revenirea debitelor la dimensiunile obișnuite, cresc concentrațiile Mn^{2+} și scad $MnSO_4$, celelalte specii rămânând la fel reprezentate pe locații.

Diagrama Pourbaix din *figura 4.31* confirmă rezultatele modelului PHREEQC, arătând cum în domeniul de pH și potențial redox caracteristic probelor investigate, manganul un poate să existe decât în starea de oxidare II

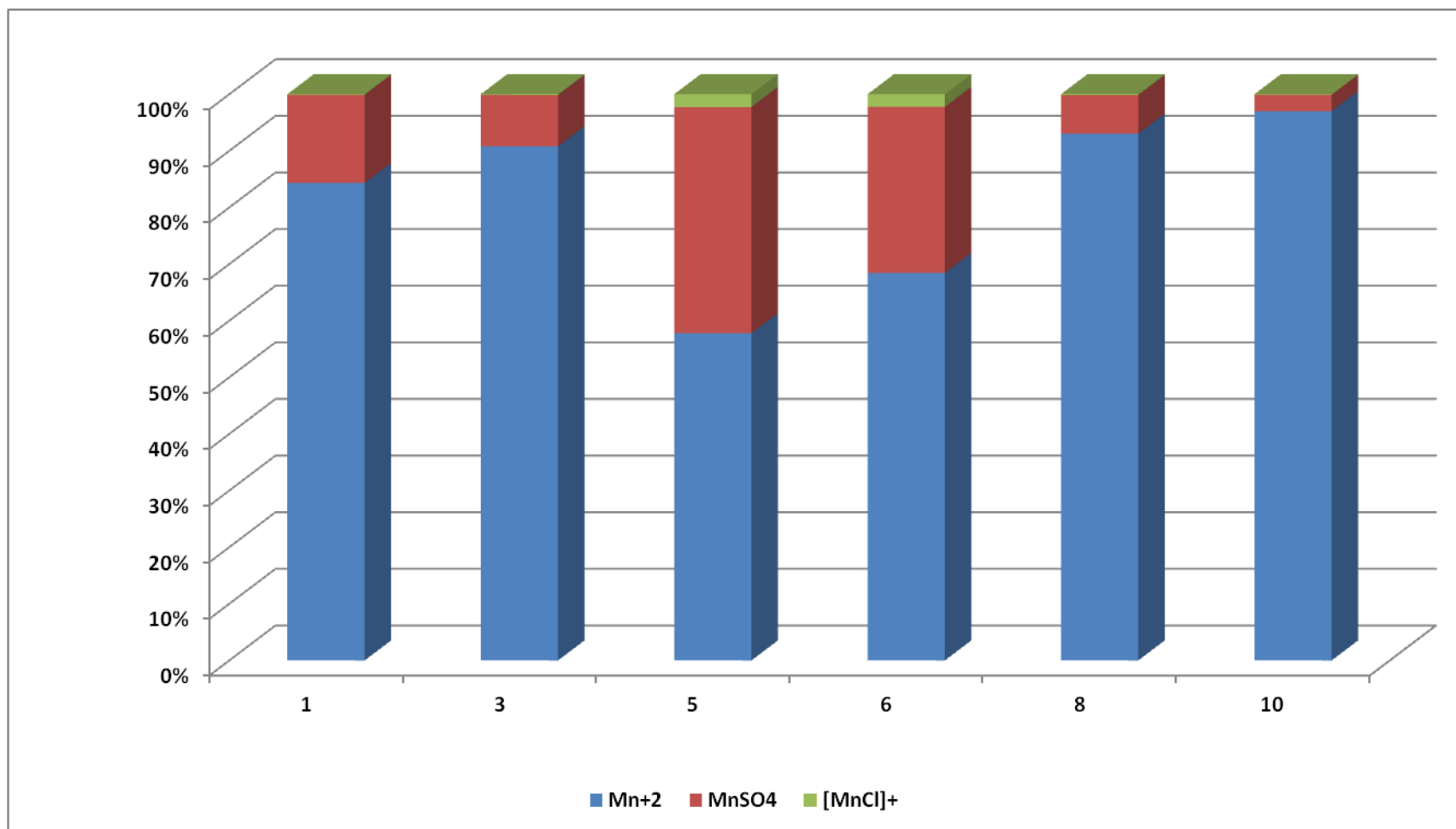


Fig.5.27. Distribuția (%) a principalelor specii chimice ale manganului în campania de vară

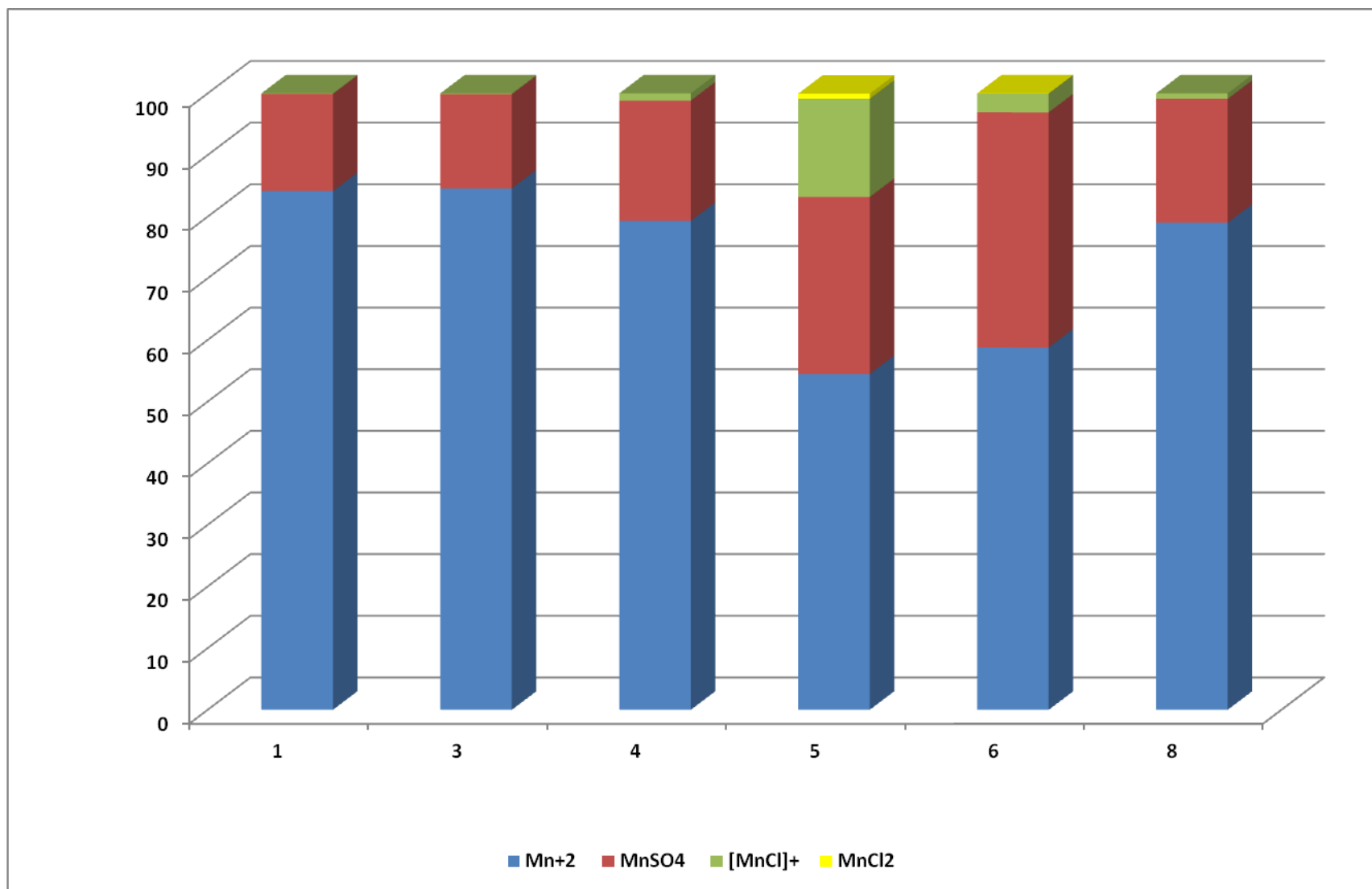


Fig.5.28.. Distribuția (%) a principalelor specii chimice ale manganului în campania de toamnă

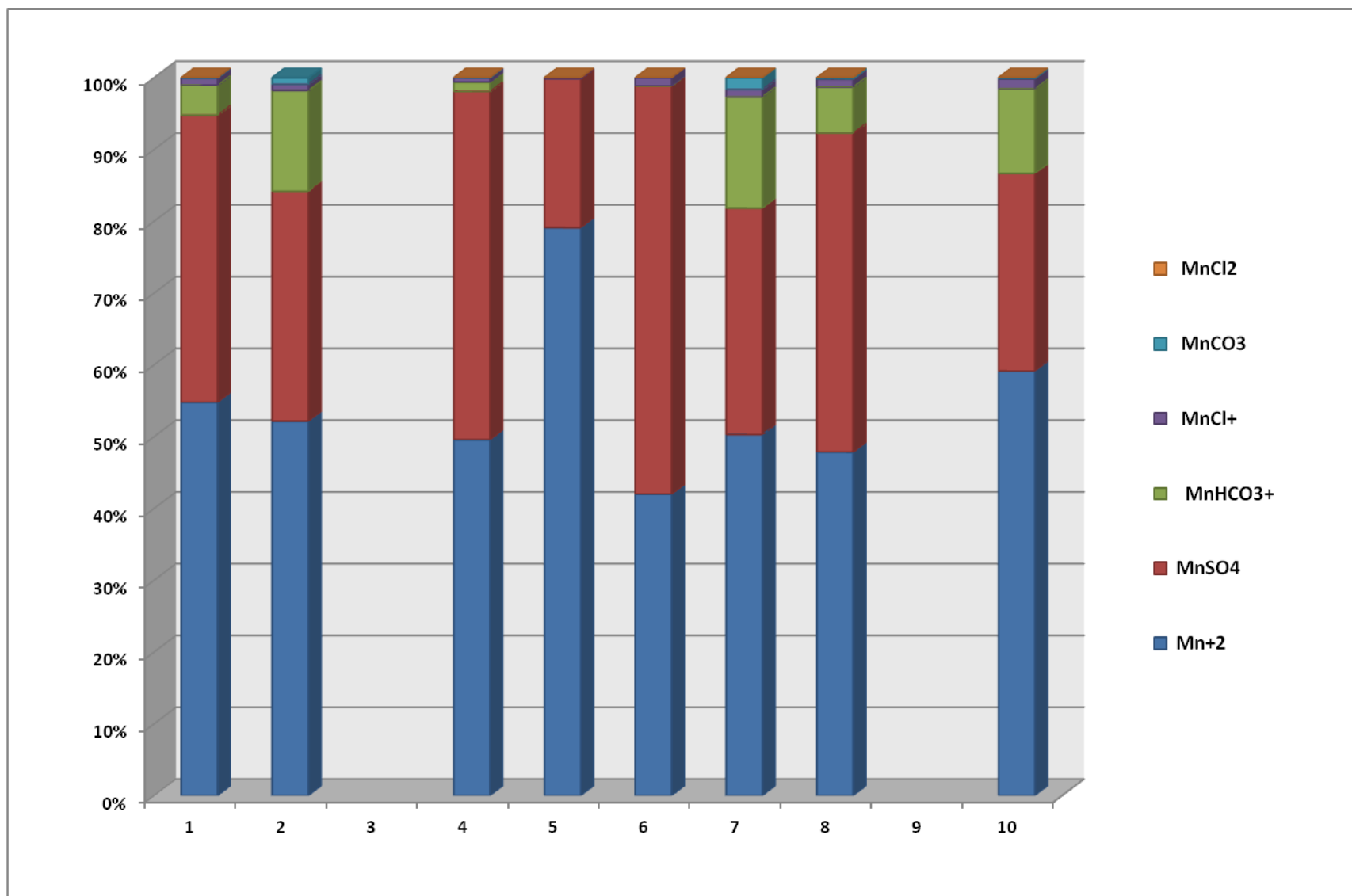


Fig.5.29. Distribuția (%) a principalelor specii chimice ale manganului în campania de iarnă

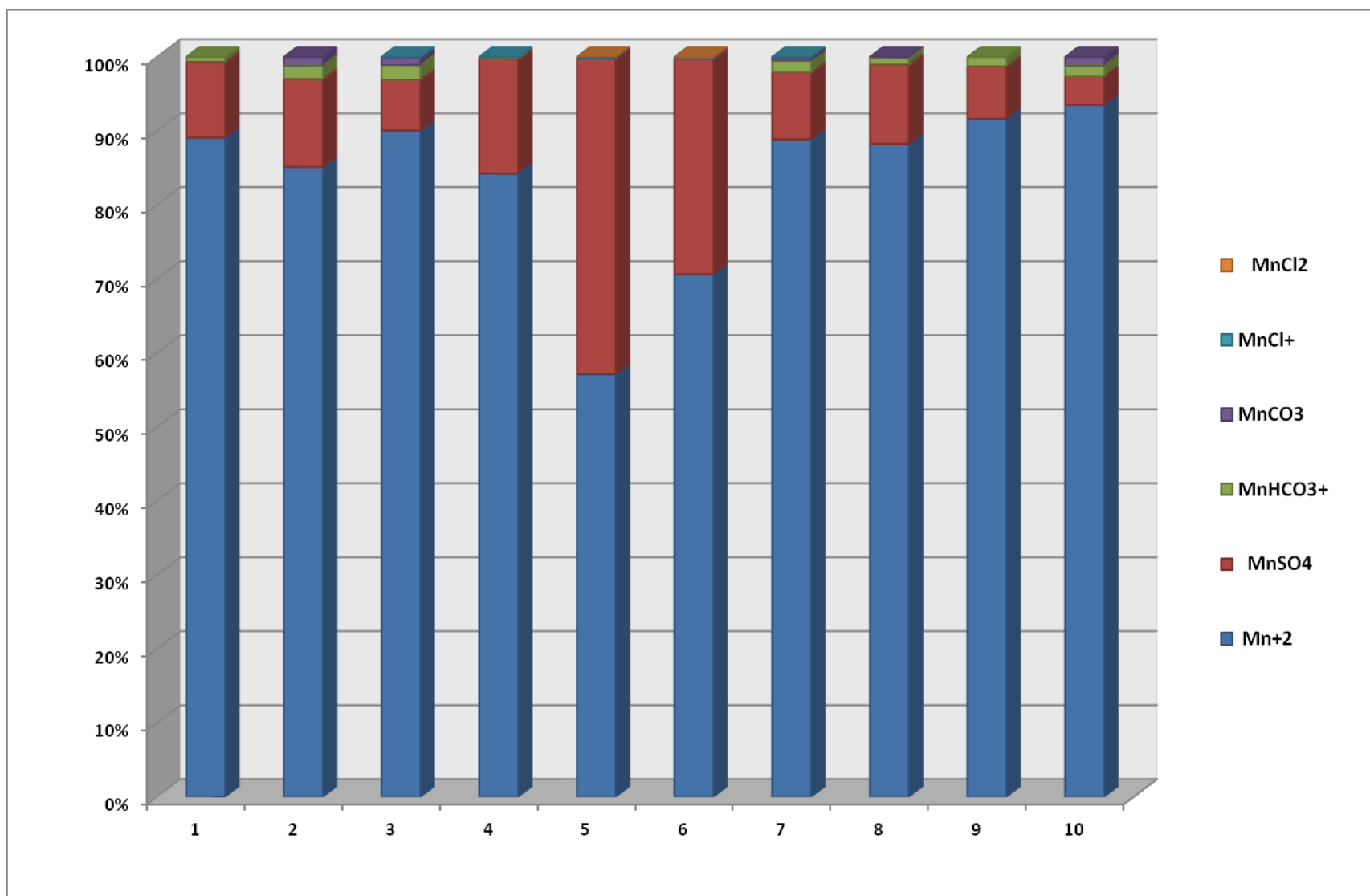


Fig.5.30. Distribuția (%) a principalelor specii chimice ale manganului în campania de primăvară

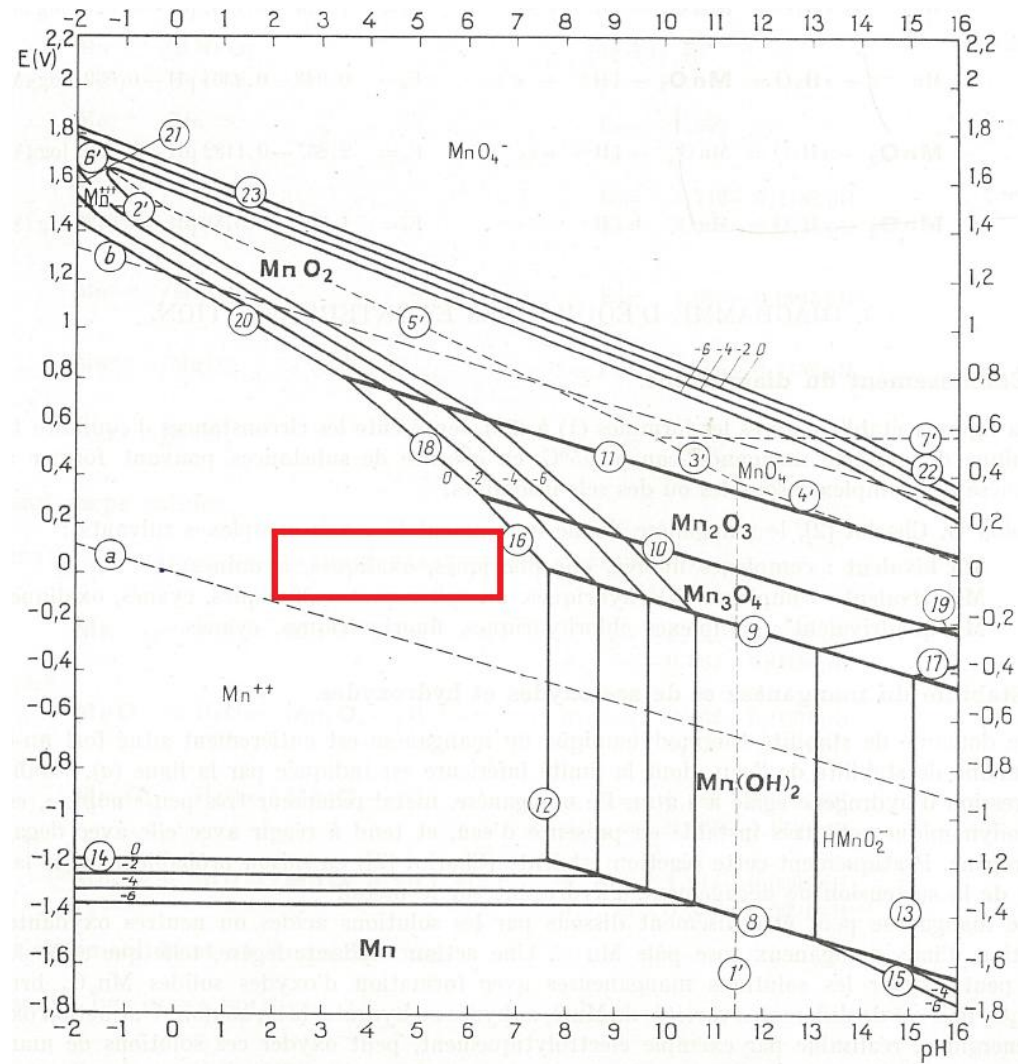


Fig.5.31. Diagrama PURBAIX în sistemul apos pentru mangan

5.3. Studiul speciției elementelor metalice în sediment

5.3.1. Extracția secvențială BCR

Investigațiile referitoare la conținutul metalelor grele în sediment sunt extrem de numeroase în ultimii ani și dacă sedimentele au fost privite inițial ca depozite pentru diferite specii chimice, astăzi sunt considerate componente acvatică active cu un rol deosebit în redistribuirea acestor specii chimice către biota acvatică.

Este unanim acceptat faptul că determinarea concentrațiilor totale ale metalelor în sediment nu este suficientă pentru a prognoza capacitatea lor de mobilizare. Comportamentul lor în mediu este dependent de forma chimică care influențează mobilitatea, biodisponibilitatea și toxicitatea metalelor. În consecință apare interesul major față de înțelegerea asocierii acestor elemente cu faza solidă.

În absența influențelor antropice, metalele din sediment sunt *asociate în principal cu silicați și minerale primare*, deci au **mobilitate limitată**.

Elementele chimice introduse prin activități umane au o **mobilitate mai mare** și sunt *asociate cu alte faze ale sedimentului, ca de exemplu: carbonați, oxizi, hidroxizi și sulfuri*.

Extracția secvențială oferă informații detaliate privind originea, modul de răspândire, disponibilitatea biologică și fizico-chimică, mobilitatea și transportul.

Această procedură simulează mobilitatea și retenția acestor specii în mediul natural folosind modificările în condițiile de mediu datorate *pH*-ului, potențialului redox și degradării materiei organice.

Se folosește o serie de reactivi, crescând cu fiecare pas tăria extracției cu scopul de a dizolva metalele prezente în diferite faze ale sedimentului. Extractanții sunt electroliți inerti, acizi slabi, agenți reducători, agenți oxidanți și acizi tari.

Etapele extracției secvențiale – metoda de lucru

S-a aplicat procedura optimizată de extracție BCR pe cele 9 probe de sediment și 1 probă de namol prelevate în luna mai 2010. Aceasta metodă în trei trepte a fost dezvoltată de Quevauviller și colaboratorii săi care au modificat cea de a doua etapa de extracție utilizând clorhidrat de hidroxilamina în concentrație de 0,5 mol/L, *pH*=2, spre deosebire de schema BCR inițială care folosește o concentrație de clorhidrat de 0,1 mol/L.

Extracția speciilor chimice ale celor trei metale din sedimente prin procedeul de extracție secvențială a fost realizată în tuburi din polietilenă de 50 mL. Pentru agitarea probelor s-a folosit un agitator mecanic - G.F.L. 3018, Germania. Extractele de sedimente au fost centrifugate la o centrifugă Rotofix 32 (Hettich, Germany) la 2200 rpm timp de 20 min.

Pentru filtrarea extractelor de sediment centrifugate s-au folosit filtre membrană Millipore, Millex – HA (0,45 μm). Analiza metalelor în aceste extracte de sediment s-a realizat prin spectrometrie de absorbție atomică cu atomizare în flacără la un instrument Nova A 300 (Analytik Jena, Germania). În *tabelul 4.1* sunt precizați extractanții utilizați pentru fiecare din cele trei etape de extracție și formulele chimice ale metalelor care pot fi extrase cu aceștia..

Tabelul 4.1 - Natura fracțiunilor și extractanții utilizați în schema BCR

Fracția legată	Extractanți utilizați/Condiții de reacție
Forma ușor solubilă (fracțiunea schimbabilă) - Fracțiunea 1	0,11 mol·L ⁻¹ acid acetic, <i>pH</i> 2,8
Forma legată de oxizii și hidroxizii de Fe și Mn – Fracțiunea 2	0,1 mol·L ⁻¹ clorhidrat de hidroxilamină, <i>pH</i> 2

Forma legată de materia organică și
sulfuri – Fracțiunea 3

Oxidare cu H₂O₂ 30% stabilizată cu acid azotic
și extracție cu acetat de amoniu 1 mol·L⁻¹

S-au separat deci următoarele fracții:

- I. *Fracția solubilă în acid slab F1* – conține metalele legate de carbonați și cele din fracția ușor solubilă (schimbabilă);
- II. *Fracția reductibilă F2* – conține metale asociate cu oxizi de fier și de mangan;
- III. *Fracția oxidabilă F3* – conține metalele asociate cu materia organică și cu sulfuri;
- IV. *Fracția reziduală R* – conține metalele puternic legate de structura cristalină a mineralelor, mineralele primare și secundare derivate din formațiuni geologice.

5.3.2. Etapele extracției secvențiale – metoda de lucru

Cupru

Distributia procentuala a continutului de Cu in fractiunile extrase (% din continutul total)

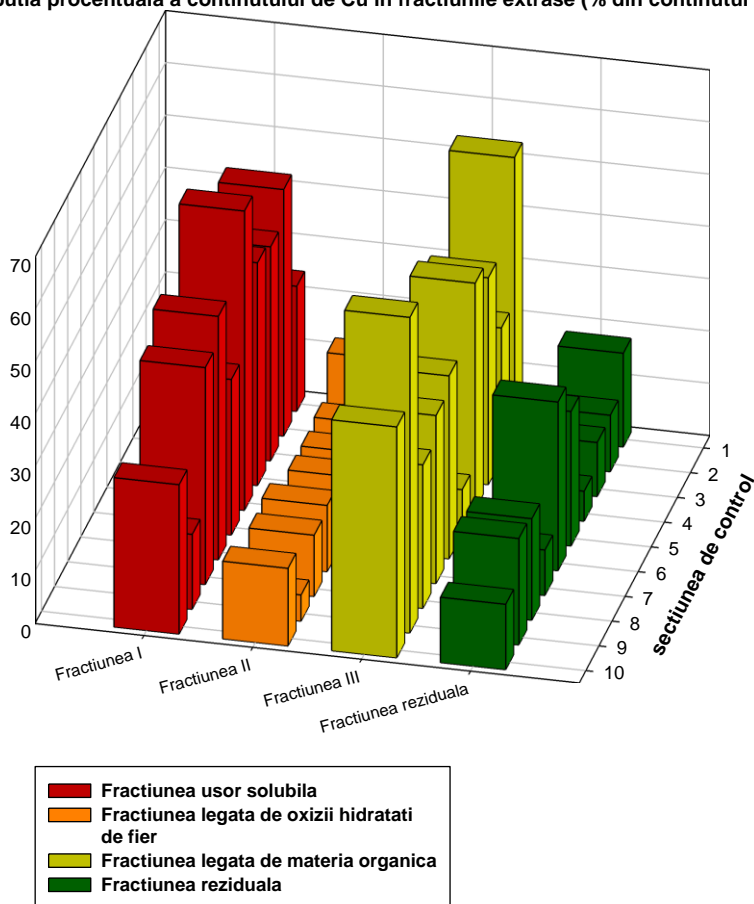


Fig.5.47. Distribuția procentuală a celor patru fracțiuni pentru cupru

Din reprezentarea grafică de mai sus se observă că acesta se regăsește în cele mai multe locații: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 preponderent legat în *fracțiunea ușor solubilă* într-un domeniu destul de îngust: 29,74-47,13 %, cel mai puțin fiind legat de fracțiunea reductoare și în fracțiunea reziduală: 5,73-16,86 %, respectiv 5,73-25,74 %. Ponderea cea mai mare a fracției reziduale s-a observat pentru secțiunea 5, demonstrând vechimea depozitului și tendința cuprului de a se acumula.

În secțiunile 1, 9 și 10 cuprul se regăsește preponderent în fracția 3 oxidabilă și mai puțin accesibilă, aceste zone fiind cel mai puțin poluate.

Mangan

Distribuția procentuală a conținutului de Mn în fracțiunile extrase (% din conținutul total)

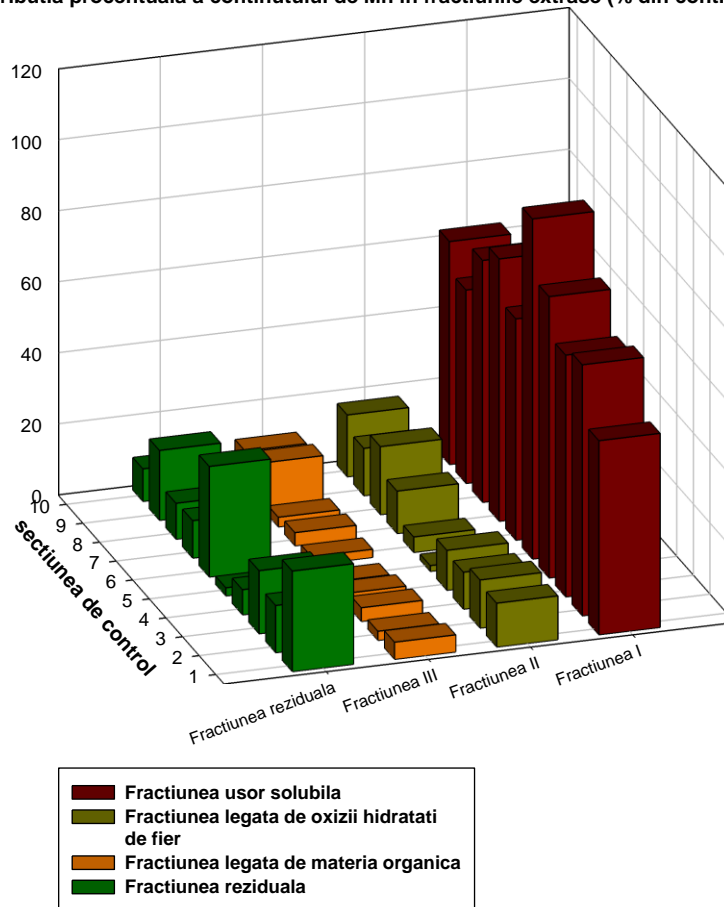


Fig.5.48. Distribuția procentuală a celor patru fracțiuni pentru mangan

Manganul se regăsește dominant în fracția ușor solubilă 54,4-95,71 %, fiind extrem de bioaccesibil. Se constată de asemenea, în secțiunile 1 și 6 existența unei fracții reziduale importante 28,28 %, respectiv 31,11 %, explicația fiind probabil vechimea depozitului.

Capitolul 6 CONCLUZII

Teza de doctorat intitulată ANALIZA DE SPECIAȚIE CHIMICĂ A UNOR METALE ÎN CORPURI DE APA DE SUPRAFAȚĂ POLUATE ANTROPIC a urmărit determinarea conținutului mineral al componentelor de mediu și investigarea speciației unor elemente metalice cu potențial toxic ridicat în apa de suprafață dintr-un areal puternic afectat de activități miniere din România. Tematică abordată este actuală, fiind legată de poluarea cu metale grele care afectează areale importante din România, mai ales acolo unde s-au desfășurat activități de exploatare și prelucrare a minereurilor pe perioade istorice îndelungate. Deși activitățile propriu zise s-au diminuat sau au încetat în ultimii ani, în regiunile respective persistă sursele de poluare

severă a mediului reprezentate în principal de deversările necontrolate de ape de mină acide, scurgerile de pe haldele de steril, depozitele de steril cu conținut mare de metale grele; componenta de mediu cea mai afectată este apa de suprafață, vector potențial de transmitere la distanță a contaminărilor din zonele care suferă impactul de poluare.

Lucrarea este structurată în 6 capitole, primele doua reprezinta studiul bibliografic referitor la poluarea mediului înconjurător cu metale grele și diferite metode de analiză a acestora din probe de mediu, iar următoarele reprezentând cercetările originale efectuate pentru elaborarea tezei.

În *partea teoretică* a lucrării, în **Capitolul 1**, este subliniată importanța analizei de speciație chimică în evaluarea poluării mediului și se stabilesc strategii generale și specifice de investigare analitică a speciației anorganice și organice în componentele de mediu ale unui sistem acvatic (apă de suprafață, sediment). Astfel, sunt prezentate în mod sistematizat tehnicile instrumentale folosite în mod curent în analiza de speciație chimică, tehnici selective de identificare și măsurare a diferitelor forme chimice, metode de fracționare sau separare a acestora, cu avantajele și dezavantajele specifice.

În **Capitolul 2** sunt prezentate metalele în mediul acvatic și criteriile de evaluare a prezenței acestora în raport cu necesarul zilnic și doza maximă admisă. De asemenea, au fost prezentate caracteristicile de comportament ale acestora în compartimentele de mediu: *bioaccesibilitatea, biodisponibilitatea, capacitatea de bioacumulare și bioconcentrare.*

În acest capitol sunt analizați și factorii care influențează acest comportament al metalelor prin integrarea chimiei specifice elementului metalic în chimia mediului acvatic. Pe baza datelor de literatură disponibile s-au enumerat câteva concepte și teorii ce explică comportamentul metalelor în sistemul apos cum sunt: *teoria acizilor și bazelor tari și slabe (HSAB); teoria formării complexilor metalici; importanța pH-ului și a reacțiilor de oxidoreducere pentru mobilitatea metalelor, etc..*

Tot în acest capitol sunt prezentate metodologii de speciație în apa de suprafață ținând cont de mai multe aspecte cum sunt: compoziția și concentrația componentelor apelor naturale, dimensiunile componentelor apelor naturale, caracteristicile speciale ale complexanților heterogeni naturali, interacțiunile dintre ionii metalici și complexanții naturali și proprietățile fizico-chimice ale complexanților heterogeni din sistemele apoase.

Obiectivele de cercetare stabilite sunt urmărite în cadrul *părții experimentale* a tezei.

◇ *Determinarea compoziției chimice a unei categorii de ape de suprafață din România prin realizarea unor investigații analitice complexe*

În **Capitolul 3** sunt prezentate cadrul geografic investigat și demersurile analitice realizate pentru realizarea obiectivelor cercetării. Cercetările originale efectuate în cadrul acestui capitol au ca punct de plecare o evaluare generală a zonei studiate, cu prezentarea din perspectivă istorică a surselor de poluare existente în regiune și determinări preliminare ale unor indicatori de calitate ai apelor de suprafață din bazinul hidrografic investigat.

Pentru investigarea zonei au fost organizate patru campanii de recoltare (primele două în lunile iunie și septembrie 2009 și ultimele în lunile februarie și mai ale anului 2010). La stabilirea datelor de recoltare a probelor s-a avut în vedere și posibilitatea stabilirii unor eventuale corelații între valorile parametrilor studiați și factorii climatici variabili în funcție de sezon. Inițial, pe parcursul primei campanii de recoltare, au fost ridicate probe de apă și sedimente din 6 locații, la celelalte campanii numărul fiind extins la 10 locații. Punctele de recoltare au fost situate în principal în apropierea unor surse potențiale de contaminare (halde de steril, cariere, puncte de vărsare a apelor de mină). Recoltarea probelor (apă de suprafață și

sedimente) s-a efectuat din câteva locații distribuite de-a lungul râului Abrud (probele 1, 2, 3, 7, 8) și de pe afluentul său – pârâul Foieșu (probele 4, 5, 6), și râul Arieș (locațiile 9 și 10).

În total, din locațiile investigate, s-au recoltat un număr de 74 probe (sediment, apă de suprafață), au fost executate un număr de cca. 1000 analize chimice (conținut de metale, anioni, cationi), probele de apă și sedimente prelevate din zona contaminată fiind supuse unor proceduri analitice complexe în vederea stabilirii conținutului mineral al componentelor de mediu.

Analizele preliminare au avut drept scop evaluarea parametrilor de calitate ai apelor de suprafață; au fost evidențiate ca aspecte caracteristice: pH-ul scăzut (cu valori tipice apelor de mină acide) și concentrațiile ridicate de sulfați și metale grele (provenite din degradarea chimică și biologică a depozitelor de sulfuri). Calitatea probelor (apă de suprafață, sediment) recoltate pe parcursul celor patru expediții a fost discutată în corelație cu factorii climatici, cu localizarea punctelor de recoltare și cu posibilele surse de poluare a apei de suprafață.

◇ *Determinarea concentrațiilor speciilor chimice ale metalelor cupru, mangan, zinc, cadmiu, fier în probe de apă de suprafață și sedimente, dintr-un areal puternic afectat de activități miniere*

⇒ *Determinarea conținutului total de specii chimice ale metalelor cupru, mangan, zinc, cadmiu, fier în probe de apă de suprafață și sedimente recoltate din arealul studiat*

Rezultatele obținute în urma determinării concentrațiilor de metale în probele de apă și sediment au fost analizate în **Capitolul 4**, din punct de vedere al variației în timp și spațiu a concentrației poluanților analizați. S-au evidențiat unele diferențe între locațiile de recoltare care au fost explicate prin existența unor factori climatici, dar cel mai important factor s-a dovedit a fi poziția locației în raport cu sursele de poluare antropică (halde de steril, cariere, galerii, scurgeri ape de mină). S-a constatat o comportare asemănătoare a zincului, cuprului și cadmiului în sensul că, în majoritatea locațiilor concentrațiile acestor metale în probele de apă de suprafață și în probele de sediment prezintă valori maxime vara și toamna și valori mai mici în februarie. Modificările sezoniere ale concentrațiilor analiților studiați, observate la apa de suprafață au drept cauză principală efectul de diluție produs pe timpul căderilor de precipitații. Prin amestecarea unor volume mari de apă necontaminată care se scurge de pe versanți, scade conținutul de metale grele din apa râului din care au fost luate probe. Atunci când debitul râului scade vara, concentrațiile contaminanților cresc atât în urma efectului de concentrare a contaminanților în apă, prin evaporare, cât și datorită creșterii cu temperatura a activității bacteriene de oxidare a sulfurilor. De asemenea, s-a constatat că nu există o ordine unică de clasificare a locațiilor după valorile concentrațiilor de metale determinate în probele de apă de suprafață și de sediment pe parcursul campaniilor de recoltare datorită variației unor factori geoclimatici.

În toate locațiile, cele mai mici concentrații ale elementelor metalice au fost determinate în apele de suprafață recoltate în expediția din februarie 2010, această comportare fiind explicată prin efectul de diluție produs pe timpul topirii zăpezilor și căderilor de precipitații specifice perioadei respective

⇒ *Distribuția speciilor metalelor investigate în formă dizolvată și solidă;*

⇒ *Studiul speciației metalelor grele cupru, mangan, zinc, cadmiu, fier în apa de suprafață din bazinul hidrografic Abrud;*

⇒ *Distribuția speciilor chimice ale metalelor cupru, mangan, zinc, cadmiu, fier în sedimentele din zona studiată;*

O secțiune importantă a lucrării de doctorat (**Capitolul 5**) este consacrată speciației metalelor grele Cu, Mn, Zn, Fe, Cd în zona studiată.

Studiul speciației a fost realizat pentru apele de suprafață prin mai multe căi.

O primă abordare a presupus determinarea coeficientului de distribuție k_d , folosit pentru a descrie distribuția metalelor între faza solidă și soluție, fiind un indicator direct al solubilității metalelor din apele de suprafață. O valoare ridicată a coeficientului de distribuție k_d a indicat o legare importantă a metalului de particulele în suspensie, iar rezultatele obținute au arătat o dependență clară între valoarea k_d și valoarea pH -ului, în sensul în care la pH puternic acid și acid valorile k_d sunt cele mai mici, crescând foarte mult pe măsură ce pH -ul probei se apropie de domeniul neutru. Astfel, putem să afirmăm că eliberarea metalelor legate în particule este controlată de pH , retenția și acumularea metalelor în particule având loc în condițiile unui pH bazic.

S-a realizat analiza evoluției în timp și spațiu a partiției fiecărui metal între faza dizolvată și faza solidă ceea ce a arătat comportamente diferite ale acestora. Astfel s-a constatat că în ecosistemul acvatic investigat pH -ul reprezintă *principalul factor de control* al acestei mărimi, în general tendința fiind ca legarea elementelor metalice să fie mai evidentă în secțiunile de control cu pH neutru sau mai apropiat de domeniul neutru, așa cum se întâmplă în cazul secțiunilor 2, 3, 7, 8, 10. Secțiunile 5 și 6 care au pH -ul cel mai acid sunt caracterizate de cele mai mici valori ale coeficientului de distribuție pentru toate metalele investigate.

Într-o a doua etapă a analizei de speciației s-a acordat atenție investigării conținutului în materie organică a apelor de suprafață. Deoarece materia organică dizolvată afectează funcționarea ecosistemelor acvatice prin influența sa asupra acidității, transportului metalelor grele în urme, absorbției luminii și fotochimiei, furnizării de energie și de nutrienți, reprezintă o importantă componentă a carbonului din ciclul global ca transfer al carbonului terestru către sistemul acvatic riveran și în final marin, s-a considerat util un studiu de cuantificare a acestuia în acest areal afectat de activități industriale de extracție și prelucrare a minereurilor. În acest scop acest parametru a fost determinat prin mai multe metode de analiză: identificare ca și carbon organic dizolvat (DOC) și consumul chimic de oxigen (COD - CCOCr) și s-a încercat stabilirea unei relații între aceste două metode de cuantificare. Corelarea datelor despre DOC, COD a arătat că în arealul investigat, în care biota acvatică este slab și foarte slab reprezentată, materia organică are preponderent origine alohtonă și mult mai redus autohtonă.

Cea de a treia abordare a speciației s-a realizat prin aplicarea unui model bazat pe calcul computerizat ce permite determinarea distribuției și activității speciilor dizolvate ale metalelor în apa de suprafață și prin aplicarea procedurii de extracție secvențială BCR pentru obținerea unor date utile pentru estimarea bioaccesibilității și implicit a toxicității acestor metale prezente în sedimente. În acest sens, au fost analizate probe de apă de suprafață și probe de sediment recoltate pe parcursul a patru campanii de recoltare din arealul stabilit, urmărindu-se în același timp eventualele modificări sezoniere ale parametrilor studiați.

Cu ajutorul programului PHREEQC (versiunea 12.4.1.) elaborat de U.S. Geological Survey am obținut distribuția speciilor chimice ale celor 5 metale în apa de suprafață: Cu, Mn, Zn, Fe, Cd în cazul probelor de apă de suprafață recoltate. S-a constatat că, pentru toate metalele, speciile chimice având activitatea cea mai mare în apele de suprafață o constituie ionii liberi ai elementelor metalice studiate în starea de valență inferioară: M^{2+} pentru mangan, zinc, cadmiu și fier și M^+ pentru cupru, precum și forma complexă MSO_4 , care deține o pondere importantă din totalul speciilor chimice complexe din soluție.

În probele de sediment s-a aplicat procedeul de extracție secvențială BCR și s-a stabilit repartiția pe fracțiuni a elementelor studiate: fracția solubilă în acid slab F1 – conține metalele legate de carbonați și cele din fracția ușor solubilă (schimbabilă); fracția reductibilă F2 – conține metale asociate cu oxizi de fier și de mangan; fracția oxidabilă F3 – conține metalele asociate cu materia organică și cu sulfuri; fracția reziduală R – conține metalele puternic legate de structura cristalină a mineralelor, mineralele primare și secundare derivate din formațiuni geologice.

Rezultatele experimentale obținute în urma aplicării procedeului de extracție secvențială pe probele de sedimente recoltate din arealul studiat au arătat că:

- ∇ cel mai mare colector de cupru este fracțiunea ușor solubilă și fracțiunea legată de materia organică;
- ∇ zinc este distribuit între cele patru fracții, cu o pondere mai mare a fracției ușor solubile;
- ∇ manganul și cadmiul sunt distribuite majoritar în fracția ușor solubilă.

Faptul că toate aceste metale sunt reținute în principal în fracția ușor solubilă, sugerează posibilitatea ca aceste elemente să fie ușor transferate în biotă.

În concluzie, **obiectivul principal** al lucrării de doctorat de a propune un model pentru studierea și evaluarea poluării unei zone puternic afectate de activități miniere, în care contaminarea elementelor de mediu cu metale grele a afectat în mod grav sistemele biologice s-a realizat prin completarea criteriilor acceptate în prezent privind calitatea ecosistemelor acvatice. Pentru o evaluare mai exactă a impactului de mediu este propusă *analiza de speciație chimică*, pentru probele de apă de suprafață, determinarea distribuției (prin determinarea coeficientului de particie al metalelor) și a activității speciilor dizolvate realizându-se prin aplicarea unui model bazat pe calcul computerizat, iar pentru componenta de mediu *sediment*, după o metodă larg acceptată în literatura de specialitate – metoda de separare pe fracțiuni BCR. Principalul avantaj al analizei de speciație, în comparație cu determinarea concentrațiilor globale de metale, este evidențierea diverselor specii chimice și combinații ale metalelor pe baza diferențelor de mobilitate și deci de bioaccesibilitate. Determinările de speciație pot conduce în final la evaluări mult mai exacte pentru prevederea pe bază științifică a afectării sistemelor biologice de către speciile chimice ale metalelor grele provenind din activitățile miniere.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [190]. PARKHUST, D.L. & APPELO, C.A.J., 1999, p.99-4259, *Users's guide to PHREEQC - A computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report*
- [191]. BIRSAN, E., DIACU, E., Revista de chimie, 63, 2012, *Copper speciation assessment in aquatic ecosystem affected by historical mining activities*
- [192]. BIRSAN, E., Luca C., *Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 2010, **11 (4)**, ISSN 1582-540X, *Speciation of heavy metals in surface waters polluted by anthropogenic activities*
- [193]. RICHARD, J. R. & MARTIN A. A. S., *Mineralogy and Geochemistry*, **64(1)**, p. 59-113, 2006. *Metal Speciation and Its Role in Bioaccessibility and Bioavailability*
- [194]. SAHUQUILLO, A., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F., RUBIO, R., RAURET, G., THOMAS, R.P., DAVIDSON, C.M. & URE, A.M., *Analytica Chimica Acta*, **382**, p. 317-327, 1999. *Use of*

a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure

[195]. HO, M.D. & EVANS, G.J., *Analytical Communications*, **34**, p. 363-364, 1997. *Operational speciation of cadmium, copper, lead and zinc in the NIST Standard Reference Materials 2710 and 2711 (Montana Soil) by the BCR sequential extraction procedure and flame atomic absorption spectrometry.*

[196]. GALÁN, E., GÓMEZ-ARIZA, J.L., GONZÁLEZ, I., FERNÁNDEZ-CALIANI, J.C., MORALES, E. & GIRÁLDEZ, I., *Applied Geochemistry*, **18**, 2003, p.409-421. *Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt*

[197]. FIEDLER, H.D., LOPEZ-SANCHEZ, J.F., RUBIO, R., RAURET, G., QUEVAUVILLER, PH., URE, A.M. & MUNTAU, H. *Analyst*, **119(6)**, 1994, p. 1109-1114, *Study of the stability of extractable trace metal contents in a river sediment using sequential extraction.*

Lucrari publicate:

1. Distribution of dissolved and particulate heavy metals in a surface water from an area affected by mining activities, **BIRSAN E.**, CISNOVSCHI G., PETRESCU M., *Journal of Environmental Protection and Ecology*, ISSN 1311-5065, în curs de apariție

2. Setting the dynamics of quality status for aquatic ecosystem – Suceava river and its tributaries **BIRSAN E.**, CISNOVSCHI G., PETRESCU M., STOICA C., BATRINESCU G., STANESCU B., *Journal of Environmental Protection and Ecology*, ISSN 1311-5065, în curs de apariție

3. The identification of the aquatic ecosystems integrating variables in Suceava hydrographic basin and their correlations, BATRINESCU G., **BIRSAN E.**, VASILE G., STANESCU B., STANESCU E., PAUN I., PETRESCU M., FILOTE C., *Journal of Environmental Protection and Ecology*, ISSN 1311-5065, în curs de apariție

4. Dynamics of ecological condition for natural emissary - Suceava river sediments Elena Stanescu, VASILE G., **BIRSAN E.**, volum conferinta *International Symposium: Environment and Industry*, 2009

5. Speciation of heavy metals in surface waters polluted by anthropogenic activities, **BIRSAN E.**, LUCA C., *Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry* 2010, 11 (4), ISSN 1582-540X

6. Copper speciation assessment in aquatic ecosystem affected by historical mining activities **BIRSAN E.**, DIACU E., *Revista de Chimie*, București, 2012

Lucrari comunicate:

1. Spéciation des éléments métalliques dans des eaux de surface polluées anthropique - 6-eme Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquee, 7-10 July 2010, Orleans, France, **Elena Birsan**, Constantin Luca

2. Distribution of dissolved and particulate heavy metals in a surface water from an area affected by mining activities – *International Workshop – “Fishery and aquaculture – a view point upon the sustainable management of the wáter resources in the Balkan area”*, 26-28 may 2010, Galati, Romania, **Elena Birsan**, Constantin Luca, Georgiana Cisnovschi
3. Dynamics of ecological condition for natural emissary - Suceava river sediments , *International Symposium: Environment and Industry*, octobre 2009, Bucharest, Romania. Elena Stanescu, Georgiana Vasile, **Elena Birsan**
4. The identification of the aquatic ecosystems integrating variables in Suceava hydrographic basin and their correlations, *International Workshop B.EN.A.* 6-7 may 2009, Alba Iulia, Romania, Gheorghe Batrinescu, **Elena Birsan**, Georgiana Vasile, Bogdan Stanescu, Elena Stanescu, Iuliana Paun, Marinela Petrescu, Constatin Filote,
5. Analytical investigations on copper distribution evident in storage tanks - River Certej, *National Conference of Chemistry: XXX-th Romanian Chemistry Conference*, octobre 2008, Calimanesti-Caciulata, Romania, G. Vasile, **E. Birsan**, B. Stanescu
6. Study on the seasonal changes in compozition of the zinc fractions from the sediments of a mining region – drainage area of Certej river , *International Symposium: Management and Sustainable Marine Development*, may 2008, Mamaia, Romania, G. Vasile, **E. Birsan**, M. Petrescu, M. Nicolau