

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI  
FACULTATEA DE CHIMIE  
ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE**

***STUDIUL CHIMICO-ANALITIC AL MOBILITĂȚII UNOR IONI AI  
METALELOR GRELE ÎN CORELAȚIA  
APĂ DE SUPRAFAȚĂ - SEDIMENT***

***REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT***

**Conducător științific,  
*Prof. Dr. Luminița Vlădescu***

**Doctorand,  
*Georgiana Vasile***

**- 2009 -**

## CUPRINS

(numerotarea paginilor este cea din teza de doctorat)

### CAPITOLUL 1

#### **CONTAMINAREA COMPONENTELOR MEDIULUI ACVATIC CU METALE GRELE ȘI IMPLICAȚIILE ACESTEIA**

1.1.	Introducere	..1
1.2.	Implicații ecologice ale contaminării mediului acvatic cu metale grele	..2
1.2.1.	Chimia metalelor grele în mediu, sursele de metale grele, ecologia metalelor grele	..2
1.2.2.	Aspecte generale ale chimiei metalelor în mediu apos	..3
1.2.3.	Acumularea metalelor în sedimente	..5
1.2.4.	Interacții specii chimice ale unui metal - materii organice	..7
1.2.5.	Rolul oxizilor hidratați ai metalelor	..10
1.2.6.	Bioaccesibilitatea metalelor grele din sedimente	..13
1.3.	Stabilirea criteriilor de calitate în scopul evaluării chimico-analitice a sedimentelor	..15
1.4.	Metode de determinare cantitativă a elementelor zinc, cupru, cadmiu	..27
1.5.	Speciația metalelor grele, element important în evaluarea bioaccesibilității acestora	..31
1.5.1.	Tehnici de speciație – instrumente pentru evaluarea distribuției, acumulării și mobilității metalelor în apă și faza solidă (sol, sediment)	..31
1.5.2.	Speciația metalelor zinc, cupru, cadmiu în apele de suprafață și în sedimente	..38

### CAPITOLUL 2

#### **STABILIREA EFICIENȚEI EXTRAȚIEI FORMELOR MOBILE ALE METALELOR ZINC, CUPRU, CADMIU UTILIZÂND MATERIAL DE REFERINȚĂ CERTIFICAT**

2.1.	Partea experimentală	..51
2.2.	Caracterizarea principalilor parametri ai metodei analitice	..55
2.2.1.	Determinarea parametrilor metodei de analiză pentru cadmiu	..55
2.2.2.	Determinarea parametrilor metodei de analiză pentru cupru	..74
2.2.3.	Determinarea parametrilor metodei de analiză pentru zinc	..86
2.2.4.	Concluzii	..100

### CAPITOLUL 3

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

3.1.	Caracterizarea arealului studiat	..101
3.1.1.	Localizare și topografie	..101
3.1.2.	Istoricul amplasamentului, impactul activităților miniere asupra zonei	..104
3.1.3.	Vegetația secundară datorată lucrărilor miniere	..106
3.2.	Recoltarea și pregătirea probelor pentru analiză	..108
3.2.1.	Recoltarea probelor	..108
3.2.2.	Pregătirea probelor pentru analiză	..112
3.3.	Metode de analiză și de stabilire a calității probelor de apă și sediment din arealul studiat	..114
3.4.	Determinarea conținutului total de metale zinc, cupru, cadmiu din probele de apă de suprafață și de sediment recoltate din arealul studiat	..124
3.4.1.	Determinarea conținutului total al elementelor Zn, Cu, Cd din probele de apă recoltate din arealul studiat	..124
3.4.2.	Determinarea conținutului total de elemente: Zn, Cu, Cd în probe de sediment	..129

recoltate din arealul studiat	
3.4.3. Concluzii	..132
3.5. Distribuția metalelor grele zinc, cupru, cadmiu în apa interstițială și în sedimente din zona studiată	..136
3.6. Studiul abundenței metalelor din surse antropogenice	..148
3.6.1. Procedeele de normalizare	..148
3.6.2. Factorii de îmbogățire din surse antropogenice a sedimentelor din arealul studiat, în zinc, cupru și cadmiu	..157
3.6.3. Concluzii	..161
<b>CAPITOLUL 4</b>	
<b><i>STUDIUL SPECIAȚIEI METALELOR GRELE ZINC, CUPRU, CADMIU ÎN BAZINUL HIDROGRAFIC CERTEJ</i></b>	
4.1. Speciația metalelor în sedimentele aferente apei de suprafață	..162
4.1.1. Speciația zincului în probele de sediment din arealul studiat, folosind metoda BCR	..165
4.1.2. Speciația cuprului în probele de sediment din arealul studiat, folosind metoda BCR	..176
4.1.3. Speciația cadmiului în probele de sediment din arealul studiat, folosind metoda BCR	..182
4.2. Distribuția speciilor chimice ale zincului, cadmiului și cuprului în apele de suprafață	..189
4.2.1. Speciația zincului în probele de apă din arealul studiat	..189
4.2.2. Speciația cadmiului în probele de apă din arealul studiat	..194
4.2.3. Speciația cuprului	..196
4.3. Speciația elementelor zinc, cadmiu și cupru după natura mineralelor în care se găsesc în arealul studiat	..198
4.4. Concluzii	..199
<b>CAPITOLUL 5</b>	
<b><i>CONCLUZII</i></b>	..202
<b>BIBLIOGRAFIE</b>	..216

## Introducere

Teza de doctorat intitulată: **Studiul chimico-analitic al mobilității unor ioni ai metalelor grele în corelația apă de suprafață – sediment** abordează o tematică actuală 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 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.

În cadrul efectuării părții experimentale a tezei de doctorat a fost luată în studiu una dintre aceste zone, în care s-au desfășurat intense activități miniere, de exploatare și prelucrare primară a minereurilor de metale și anume, arealul bazin hidrografic *Certej*. Investigarea acestei regiuni este extinsă dincolo de o abordare generală, lucrarea propunându-și examinarea în detaliu a surselor importante de contaminare a mediului acvatic din zonă (sedimente) și a vectorilor de transmitere a contaminanților la distanță (apă de suprafață, apa interstițială).

Este acceptat unanim în literatura de specialitate faptul că sedimentele, ca sursă de poluare, prezintă un risc major pentru mediul acvatic, deoarece ele constituie etapa finală de depunere a multor contaminanți, inclusiv a compușilor metalelor grele. Impactul asupra mediului acvatic al sedimentelor contaminate cu diverse clase de poluanți, echilibrele eterogene solid-lichid la care acestea participă și în urma cărora se realizează eliberarea contaminanților la interfața sediment - apă sunt puțin studiate în literatura de specialitate.

Lucrarea a avut drept obiectiv caracterizarea chimico – analitică a apelor de suprafață și a sedimentelor aferente din arealul studiat, ca urmare a activităților miniere intense, precum și optimizarea controlului calității apei și sedimentelor prin introducerea, verificarea și aplicarea unor metode de prelucrare statistică a datelor. În cadrul tezei de doctorat au fost urmărite transferurile de specii chimice ale metalelor grele între sediment și apa de suprafață prin studierea distribuției pe specii chimice a metalelor Zn, Cu și Cd, pentru evidențierea prezenței unor fracțiuni cu mobilitate mare și implicit cu un potențial de biotoxicitate crescut\*.

---

\*Numerotarea tabelelor, figurilor și indicațiilor bibliografice din prezentul rezumat este cea din teza de doctorat

## **CAPITOLUL 1**

# **CONTAMINAREA COMPONENTELOR MEDIULUI ACVATIC CU METALE GRELE ȘI IMPLICAȚIILE ACESTEIA**

În primul capitol al tezei de doctorat este prezentat în mod succint și sistematizat, un studiu bibliografic privind contaminarea componentelor mediului acvatic cu metale grele și implicațiile acesteia.

Au fost prezentate lucrări publicate în ultimele decenii, inclusiv în ultimii ani, legate de implicațiile ecologice ale contaminării mediului acvatic cu metale grele (sursele de metale grele, acumularea metalelor în sedimente, interacțiile posibile între specii chimice ale unui metal și materii organice, rolul oxizilor hidratați ai metalelor asupra sedimentelor, bioaccesibilitatea metalelor grele din sedimente).

Dintre sursele care eliberează în mediu produse care conțin metale grele, importante sunt activitățile miniere și de prelucrare a metalelor, procedeele de acoperiri metalice, folosirea unor pesticide, deversările de reziduuri lichide, conductele de apă, ploile acide, coroziunea acoperișurilor metalice, emisiile de la centralele energetice pe cărbune, motoarele de automobile. Sursele naturale de contaminare includ activitatea vulcanică și eroziunea rocilor.

Cea mai mare parte a metalelor grele este transportată în mediu sub formă de particule, în special sub formă de precipitate asociate cu oxizi de metale sau cu minerale acoperite cu straturi de argilă.

Acumularea metalelor grele în sedimente are loc prin următoarele procese: precipitarea unor anumiți compuși, legarea de particule solide fine care au la suprafață puncte active (particule prezente în deversări sau resuspendate pe timpul turbulențelor), coprecipitarea împreună cu oxizii de fier sau de mangan sau sub formă de carbonați, asocierea cu molecule organice, încorporarea în minerale cristaline.

Din lucrările studiate a reieșit că acumularea metalelor grele în sedimente este dominată de asocierea cu oxizi metalici, în special în condiții aerobe. Deși există posibilitatea interacțiunii metalelor grele cu sulfurile, în special cu sulfurile solubile în acizi diluați, unele studii contestă existența unui proces extins de coprecipitare a metalelor grele cu sulfura de fier, relevând ca fiind predominantă încorporarea acestor metale în oxi-hidroxizii de fier. Întrucât reprezintă faza de acumulare majoră, acești oxizi joacă un rol dominant în controlul „rezervoarelor” metalelor și al căilor de transport în apele din mediu a speciilor chimice ale unor metale cum ar fi cuprul, cadmiul, plumbul, zincul, nichelul, mercurul, fierul și manganul [25].

În ceea ce privește, materiile organice naturale, acestea sunt prezente pretutindeni în sistemele acvatiche și constituie mediatori principali în circulația metalelor grele, în special între fazele minerale ale sedimentelor [48]. Cationii metalelor pot forma combinații complexe cu liganzi organici dizolvați, rămânând astfel în soluție, sau asociindu-se cu materia prezentă sub formă de particule, dacă complexul cation metalic - materie organică se poate adsorbi pe suprafața particulelor.

Pe de altă parte, metalele sub formă de ioni liberi se pot lega de particule, care au la suprafață materii organice. Gradul de mobilizare a speciilor organometalice solubile depinde de constantele de stabilitate ale complexelor și de rata de descompunere a materiilor organice [49].

Referitor la bioaccesibilitatea metalelor, s-a arătat că, în principal, există două căi prin care metalele devin bioaccesibile: prin expunerea la formele dizolvate din soluție, sau prin ingestia particulelor îmbogățite în metal pe căile anatomice [58]. În privința eliberării, sau mobilității metalelor grele din sedimente, bioaccesibilitatea depinde nu numai de geochimia sedimentelor, ci și de factorii care influențează distribuția și ratele de transfer dintre faza solidă și cea apoasă.

Sunt prezentate în această secțiune și cele mai importante metode necesare stabilirii criteriilor de calitate în scopul evaluării chimico-analitice a sedimentelor.

Un subcapitol este consacrat prezentării comparative a metodelor pentru determinarea cantitativă a elementelor zinc, cupru, cadmiu, a căror prezență în probele de sedimente și de apă a fost studiată în partea experimentală a tezei de doctorat.

Au fost discutate, de asemenea, aspecte legate de speciația metalelor grele (diferite metode de determinare a speciației unor metale grele și importanța acestora în studiul distribuției, acumulării și mobilității speciilor chimice ale metalelor în sedimente) [86, 149-152]. În această secțiune a lucrării, în cadrul trecerii în revistă a metodelor de analiză a metalelor grele s-a pus accentul pe procedeele analitice de extracție secvențială a metalelor din sedimente, evoluția istorică a acestor metode, până la consolidarea metodelor actuale, unanim acceptate în literatura de specialitate.

Metoda de extracție secvențială finalizată de Biroul de Materiale de Referință al Comunității Europene (metoda BCR), care are la origine metoda Tessier este prezentată pe larg, întrucât această metodă a fost aleasă pentru efectuarea cercetărilor privind speciația formelor chimice ale metalelor în probele de sedimente ridicate din zona studiată [189].

## **CAPITOLUL 2**

### **STABILIREA EFICIENȚEI EXTRAȚIEI FORMELOR MOBILE ALE METALELOR ZINC, CUPRU, CADMIU UTILIZÂND MATERIAL DE REFERINȚĂ CERTIFICAT**

Sunt prezentate și discutate rezultatele obținute în cadrul unui studiu privind stabilirea eficienței de extracție a formelor mobile ale metalelor zinc, cupru, cadmiu, utilizând materialul de referință certificat - BCR 701 sediment de lac, disponibil comercial, furnizat de Standard Measurement and Testing Program (EU Comission) [204].

Într-o primă etapă a studiului a fost verificată în laborator metoda de determinare a elementelor Zn, Cu, Cd prin FAAS precum și metoda BCR, folosită pentru speciația metalelor grele în probele de sedimente, care implică separarea următoarelor fracțiuni prin extracții succesive ale probelor: 1) fracțiunea ușor solubilă (schimbabilă) care conține specii chimice ale metalelor care sunt slab fixate în sediment, eliberate prin procese de schimb ionic și cele care există sub formă de carbonați; 2) fracțiunea legată de oxizii hidratați de fier și mangan, numită și "fracțiunea reductibilă", deoarece speciile chimice ale metalelor sunt eliberate atunci când compușii din această fracțiune sunt reduși; 3) fracțiunea legată de materia organică, numită și "fracțiunea oxidabilă", deoarece speciile chimice ale metalelor din această fracțiune sunt eliberate în urma unor reacții de oxidare.

Verificarea metodei de determinare prin FAAS precum și a metodei BCR, pentru metalele Zn, Cu și Cd a implicat evaluarea în laborator a următorilor parametri: domeniul de concentrații de lucru, precizia intermediară, repetabilitatea, exactitatea, limita de detecție, limita de cuantificare. S-a constatat că, în domeniile de concentrație 0,1 – 0,5 mg/L în cazul cadmiului și 1,00 – 5,00 mg/L în cazul cuprului, funcția de etalonare este liniară, aspect demonstrat prin testul de verificare a omogenității dispersiilor, testul de liniaritate cât și prin reprezentarea grafică a curbelor de etalonare. În cazul zincului, funcția de etalonare, este o funcție polinomială de gradul doi, constatare demonstrată statistic atât prin testul de verificare a omogenității dispersiilor cât și prin testul de liniaritate.

Din studiile de repetabilitate și de precizie intermediară, s-a confirmat faptul că metoda este precisă, evaluarea preciziei fiind realizată prin calcularea abaterii standard, abaterii standard relative procentuale (RSD%), a repetabilității și a intervalului de încredere a mediei rezultatelor obținute.

Rezultatele obținute din studiul exactității metodei, pentru toate cele trei etape de extracție, concordă cu valorile certificate, gradul de recuperare fiind mai mare de 90% pentru toate fracțiile. Aceste rezultate au permis folosirea metodei de extracție secvențială în analiza fracțiunilor care conțin specii chimice ale metalelor, din probele de sediment analizate în cadrul tezei de doctorat.

### CAPITOLUL 3

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

Sunt prezentate și discutate rezultatele experimentale obținute în urma determinării concentrațiilor speciilor chimice ale metalelor zinc, cupru, cadmiu în probe de sedimente, apă interstițială și apă de suprafață din arealul studiat.

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.

Arealul studiat în cadrul tezei este amplasat pe teritoriul comunei *Certej*, județul *Hunedoara*, în zonă fiind amplasate obiective aparținând unor exploatări miniere cu domeniul de activitate în extracția metalelor prețioase.

Sectorul de râu de pe *Valea Certejului* luat în studiu, denumit *Valea Băiaga*, se întinde pe o distanță de cca. 1 km între confluența cu pârâul *Bocșa Mare (Coranda)* și confluența cu pârâul *Bocșa Mică (Ciongani)*. În cadrul sectorului de râu *Băiaga* dar și pe văile pârâielor afluate ale acestuia sunt amplasate obiective aparținând unor exploatări miniere reprezentate de exploatări la zi, exploatări în subteran și depozite de deșeuri aferente acestora – haldele de steril.

Pentru investigarea zonei au fost organizate patru campanii de recoltare: în lunile martie, iunie și octombrie 2007 și în luna martie a anului 2008. 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.

Inițial, pe parcursul primei campanii de recoltare, au fost ridicate probe de sedimente din 5 locații, la celelalte campanii numărul fiind extins la 10-12 locații, punctele de recoltare fiind situate în principal în apropierea unor surse potențiale de contaminare (halde de steril, cariere, puncte de vărsare a apelor de mină). Pentru stabilirea fondului natural al concentrațiilor metalelor studiate, au fost recoltate suplimentar probe de sedimente de la încă 8 locații apropiate unele de altele, situate în afara surselor de poluare.

Totodată, cu ocazia campaniilor de recoltare au fost ridicate și probe de apă de suprafață corespunzătoare punctelor din care au fost recoltate probele de sediment situate în zona contaminată.

Punctele de recoltare au fost fixate fotografic și în coordonate geografice - localizare GPS (figura 3.2).

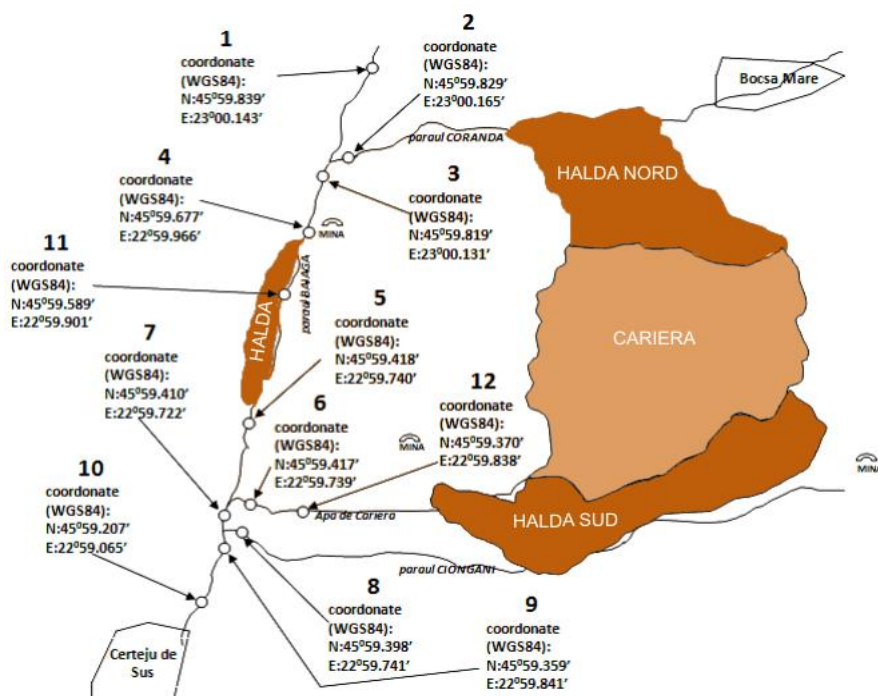
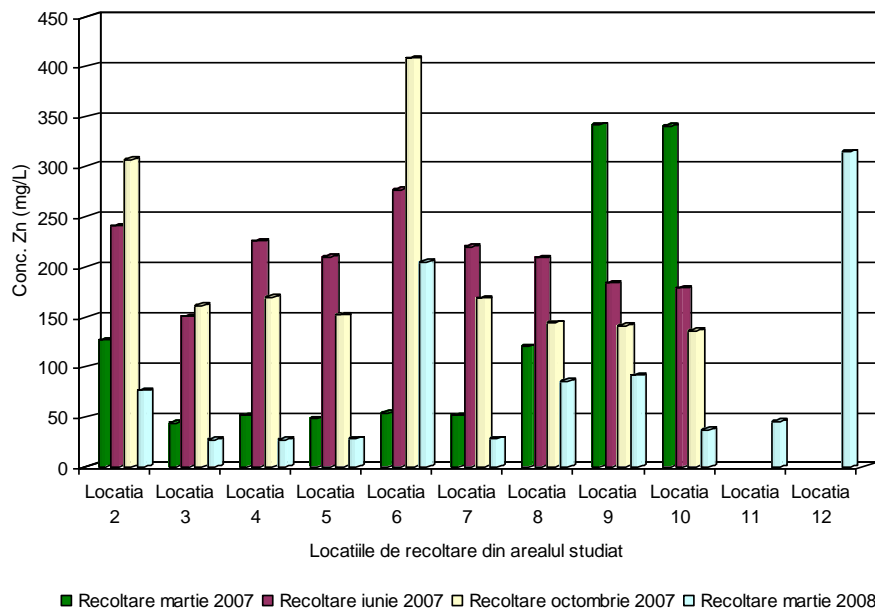


Fig. 3.2 - Localizarea punctelor de prelevare a probelor de apă și sediment

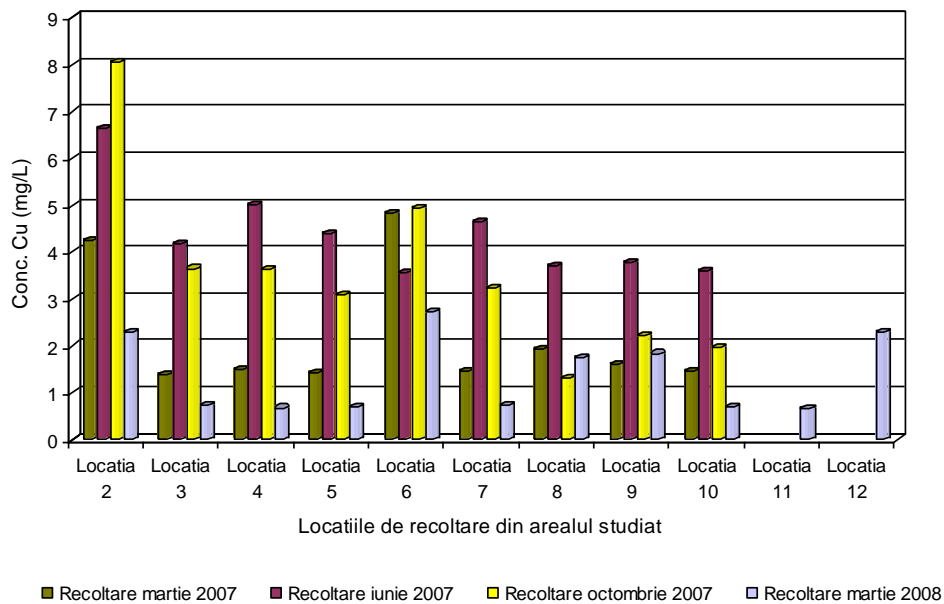
Având în vedere istoricul zonei, afectată de desfășurarea pe perioade lungi a unor activități miniere, pentru o evaluare generală a implicațiilor acestor activități asupra factorilor de mediu, au fost determinați și alți parametri de calitate pentru probele de apă recoltate în decursul celor patru campanii de recoltare; au fost evidențiate ca aspecte caracteristice:  $pH$ -ul scăzut (între 2 - 3) și concentrațiile ridicate de sulfatați și metale grele (provenite din degradarea chimică și biologică a depozitelor de sulfuri).

Concentrațiile speciilor chimice ale metalelor studiate (Zn, Cu, Cd) în probele de apă de suprafață și sediment au fost discutate în corelație cu modificările factorilor climatici pe parcursul celor patru expediții, fiind corelate totodată și cu localizarea punctelor de recoltare și posibilele surse de poluare a apei de suprafață.

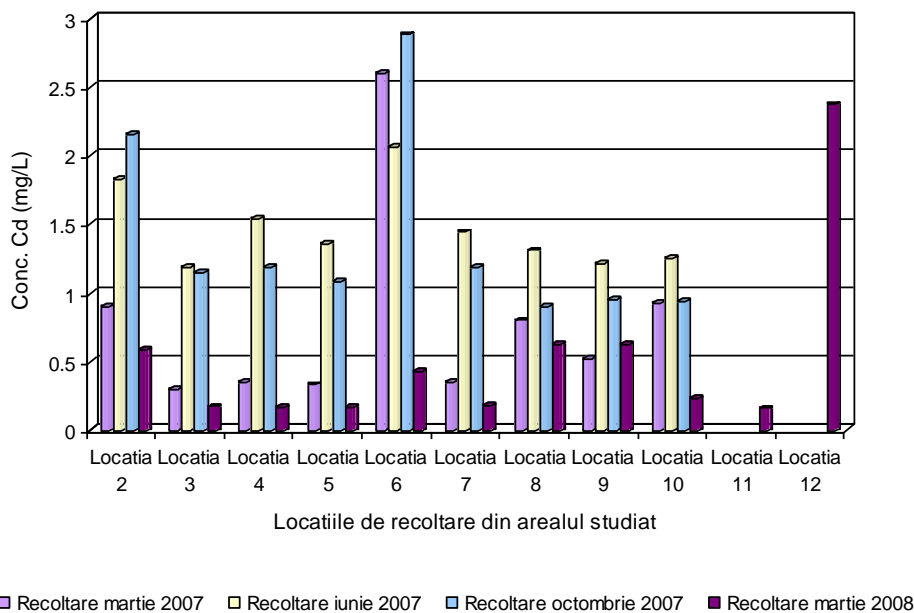
În figurile 3.3 – 3.5 sunt reprezentate grafic concentrațiile totale ale zincului, cuprului și cadmiului în apa de suprafață analizată, perioada de recoltare și punctul de recoltare a probei.



**Fig. 3.3 – Concentrațiile totale de zinc în probele de apă, în funcție de perioada de recoltare și locația din care a fost prelevată proba**



**Fig. 3.4 - Concentrațiile totale de cupru în probele de apă, în funcție de perioada de recoltare și locația din care a fost prelevată proba**



**Fig. 3.5 - Concentrațiile totale de cadmiu în probele de apă, în funcție de perioada de recoltare și locația din care a fost prelevată proba**

Rezultatele obținute în urma determinării concentrațiilor de cadmiu, cupru și zinc în probele de apă și sediment 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 martie; s-a constatat o creștere a concentrațiilor acestor metale în probele de apă de suprafață recoltate în martie 2007 comparativ cu cele recoltate în martie 2008, concentrații care pot fi corelate cu valorile cantităților de precipitații care au fost mult mai mari în perioada de recoltare din 2008. 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. Când debitul râului scade are loc fenomenul invers, concentrațiile contaminanților cresc atât în urma concentrării prin evaporare, cât și datorită creșterii odată cu temperatura a activității bacteriene de oxidare a sulfurilor.

S-a constatat că nu există o ordine unică de clasificare a locațiilor după valorile concentrațiilor de zinc, cupru, cadmiu determinate în probele de apă de suprafață și de sediment pe parcursul campaniilor de recoltare datorită variației unor factori geoclimatici.

Analiza calității apei pârâului *Băiaga* a evidențiat faptul că, în sectorul analizat, în care acesta colectează ape uzate și de suprafață puternic impurificate cu specii chimice ale metalelor are loc o degradare evidentă a apei pârâului comparativ cu zonele situate în amonte de sursele generatoare de poluare.

Pe baza analizei datelor experimentale obținute se poate trage concluzia că, există o concordanță între concentrațiile totale de specii chimice ale metalelor studiate existente în probele de apă de suprafață și în sedimentele recoltate din aceleași locații, fiind posibile transferuri de compuși metalici în ambele direcții, atât dinspre sediment înspre apa de suprafață, cât și invers.

În scopul studierii echilibrelor eterogene care au loc la interfața apă-sediment au fost determinate concentrațiile de Zn, Cu, Cd, în apa interstițială din probele de sediment prelevate pe parcursul a trei campanii (iunie 2007, octombrie 2007, martie 2008), pe baza cărora a fost calculată repartiția urmelor de metale la interfața sediment-apă interstițială, folosindu-se formulele [217]:

$$P_{\text{sed.}} = (M_s/M_t) \times 100$$

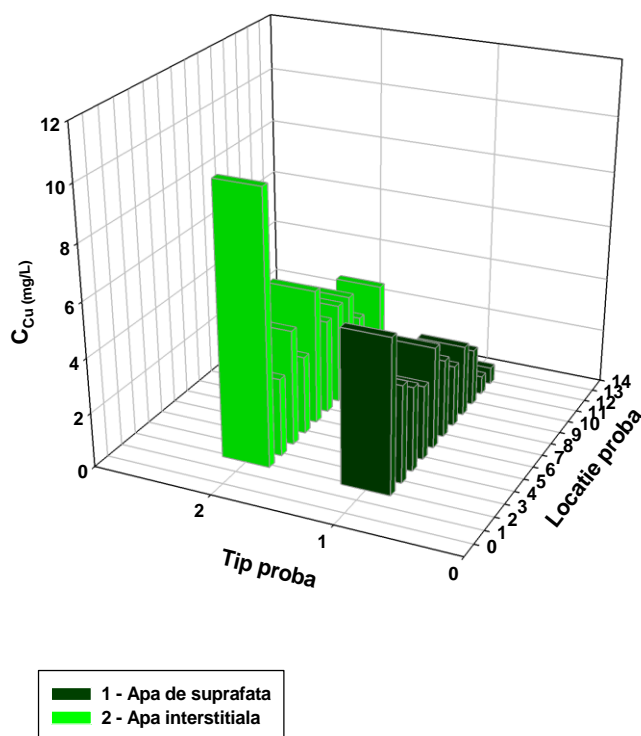
$$P_{\text{apa int.}} = 100 - P_{\text{sed}}$$

în care:

$P_{\text{sed.}}$  (%) = proporția de metal din sediment,  $P_{\text{apa int.}}$  (%) = proporția de metal din apa interstițială,  $M_s$  (mg) = cantitatea de metal din sediment,  $M_t$  (mg) = cantitatea totală a metalului (sediment + apă interstițială) din probă.

Datele experimentale relevă că, pentru toate metalele studiate, concentrațiile în apa interstițială depășesc concentrațiile din apa de suprafață (în majoritatea probelor analizate), fapt ce sugerează că sedimentele, prin intermediul apei interstițiale, pot deveni o sursă potențială de mobilizare a speciilor chimice ale metalelor în apă.

În figura 3.7 sunt prezentate comparativ concentrațiile de cupru din apa de suprafață și din apa interstițială care au fost obținute pentru probele recoltate din fiecare punct de prelevare din arealul studiat.



**Fig. 3.7- Distribuția cuprului în apa de suprafață și în apa interstițială din probele prelevate din fiecare punct de recoltare din arealul studiat (media valorilor pentru apa interstițială și respectiv pentru apa de suprafață, pe cele trei campanii de recoltare)**

Rezultatele obținute în urma analizelor efectuate în scopul determinării conținutului de zinc, cupru și cadmiu din apa de suprafață și apa interstițială corespunzătoare probelor de sediment din aceeași locație, indică o bună corespondență între cele două componente, în sensul că, în locațiile în care s-au înregistrat creșteri ale concentrațiilor de zinc, cupru și cadmiu în apa interstițială, au fost înregistrate creșteri ale concentrațiilor acestor metale și în apa de suprafață.

De asemenea, s-a constatat existența unei corelații între rezultatele obținute pentru concentrațiile speciilor chimice ale celor trei metale și elementele climatice înregistrate în perioadele supuse analizelor. Astfel, în majoritatea locațiilor, cele mai ridicate concentrații de zinc, cupru, cadmiu existente în probele de apă de suprafață și în cele de apă interstițială au fost înregistrate în iunie 2007, cu câteva excepții, unde concentrațiile maxime au fost detectate în octombrie 2007.

Existența celor mai mari concentrații de metale (zinc, cupru, cadmiu) în probele recoltate în iunie este explicată în teză prin temperaturile ridicate înregistrate în această lună care au dus la oxidarea și solubilizarea parțială a sulfurilor, inclusiv prin procese de biotransformare, iar evaporarea intensă a dus la cristalizarea în haldele miniere a mineralelor cu conținut mare de compuși ai elementelor Zn, Cu, Cd. Aceste minerale conțin săruri solubile, care se dizolvă în momentul creșterii volumului de precipitații.

Creșterile concentrațiilor de zinc, cupru, cadmiu în probele recoltate în octombrie 2007 au fost puse pe seama antrenării de către precipitațiile din perioada corespunzătoare a compușilor de degradare a minereurilor din haldele percolate de cursurile de apă, compuși acumulați pe parcursul sezonului cald în aceste halde.

În toate locațiile, cele mai mici concentrații ale elementelor Zn, Cu, Cd, au fost determinate în apele de suprafață recoltate în expediția din martie 2008 și în apele interstițiale corespunzătoare sedimentelor recoltate în aceeași campanie, această comportare fiind explicată prin efectul de diluție produs pe timpul căderilor de precipitații masive care au avut loc în perioada de recoltare din martie 2008.

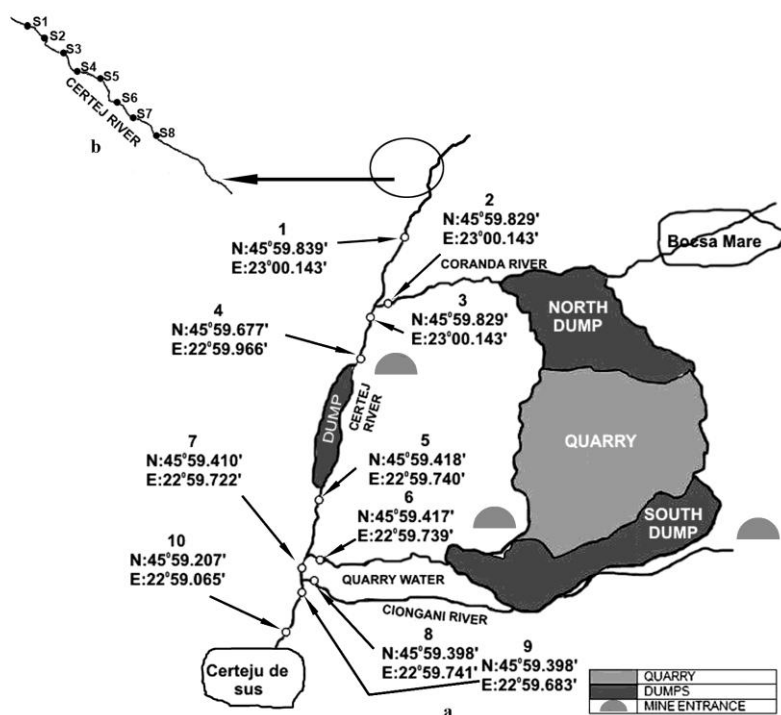
Pentru diferențierea fondului natural de metale grele din sedimente de acumulările din surse antropogenice, în partea experimentală a tezei de doctorat a fost aplicată o metodă de normalizare bazată pe corelațiile dintre concentrația fiecărui element studiat și concentrația unui element care este prezent în mod natural în suportul solid din arealul investigat, în probe de sediment din fiecare locație [218, 219].

În aplicarea metodei de normalizare geochimică s-au folosit datele privind concentrațiile metalelor în sedimentele necontaminate recoltate din zone ale arealului studiat pentru a se calcula dreapta de regresie a variației concentrației metalului studiat în funcție de concentrația metalului de normalizare în alte puncte de recoltare a probelor. Pentru a se obține o asemenea reprezentare au fost excluse valorile extreme (aflate la distanță mare de valorile mediane) și delimitat intervalul de încredere de 95%, față de dreapta de regresie a variației concentrației metalului în funcție de concentrația elementului de normalizare. Au fost plasate pe același grafic valorile de concentrație din punctele de prelevare a probelor din zona posibil a fi contaminată. Punctele situate în interiorul intervalului de încredere de 95% sunt considerate ca reprezentând sedimente cu compoziție naturală, necontaminate. Punctele care se află în afara acestei zone, deasupra dreptei de regresie, sunt considerate sedimente contaminate.

În cadrul tezei de doctorat s-a studiat varianta optimă pentru alegerea unui element de normalizare fiind în acest sens examinate concentrațiile de fier, element prezent frecvent în argile și aluminiu, constituent major al aluminosilicaților, în probele de sediment prelevate din arealul studiat.

Rezultatele obținute în urma acestor determinări au indicat faptul că, în probele de sediment analizate conținutul de fier este foarte mare (5 -10% s.u), explicația fiind legată de fondul geochimic al zonei și de activitățile miniere care au favorizat expunerea și degradarea prin oxidare a sulfurilor de fier din zăcăminte. Conținutul de aluminiu (0,3 - 2% s.u), este sensibil mai mic decât conținutul în fier, optându-se pentru aluminiu, ca element de normalizare deoarece s-a considerat că acest element provine numai din fondul natural.

Pentru a se stabili dependența de referință dintre concentrația fiecărui element analizat (Zn, Cu, Cd) și concentrația de aluminiu în cadrul fondului natural, necontaminat din arealul studiat, au fost recoltate probe de sedimente din 8 locații (punctele de recoltare S<sub>1</sub> – S<sub>8</sub> din figura 3.9), situate în afara zonelor de poluare.



**Fig. 3.9 – Locațiile de recoltare a probelor din arealul studiat: a. zona afectată de poluarea minieră; b. locații probe pentru concentrația de fond**

Concentrația speciilor chimice ale metalelor din sedimentele pârâului *Băiaga* recoltate din locuri situate în amonte de sursele de poluare (S<sub>1</sub>-S<sub>8</sub>) reprezintă fondul geochimic al zonei față de care s-a apreciat îmbogățirea în elementele: zinc, cupru, cadmiu a sedimentelor din celelalte locații din arealul studiat (1-12).

După trasarea dreptei de regresie au fost plasate pe reprezentarea grafică valorile concentrațiilor totale de metal (zinc, cupru, cadmiu) din sedimentele colectate din locațiile aflate în arealul studiat posibil a fi contaminate din surse antropogene.

Diagramele obținute sunt prezentate în figurile 3.10 – 3.18, în care linia continuă A reprezintă dreapta de regresie corespunzătoare zonelor necontaminate, iar liniile punctate delimitează intervalul de încredere de 95 %.

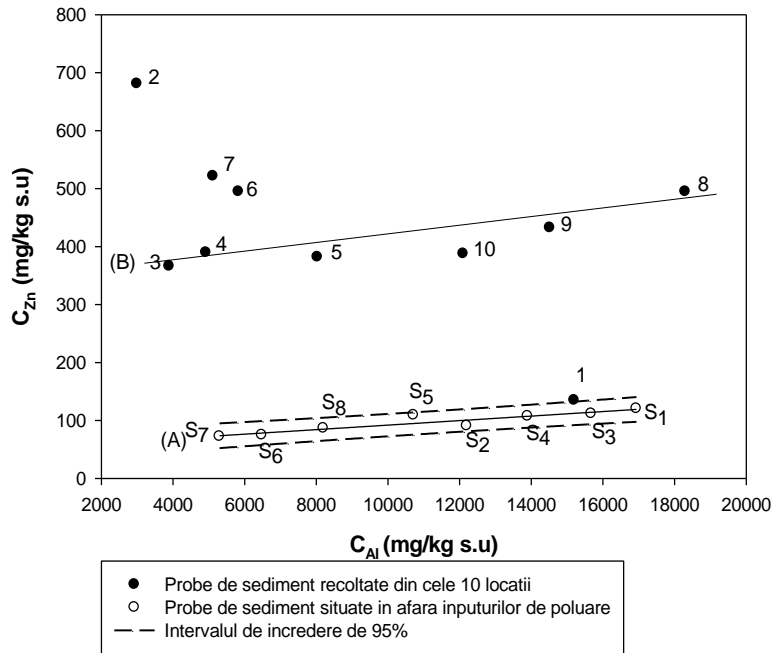


Fig. 3.10 - Reprezentarea grafică  $C_{Zn} = f(C_{Al})$  pentru probe de sedimente din zona râului Băiaga recoltate în iunie 2007

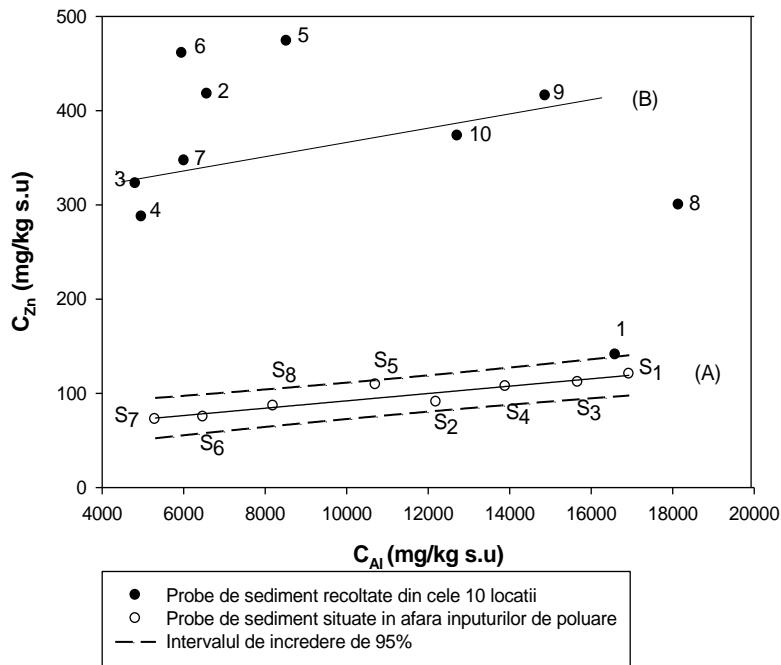
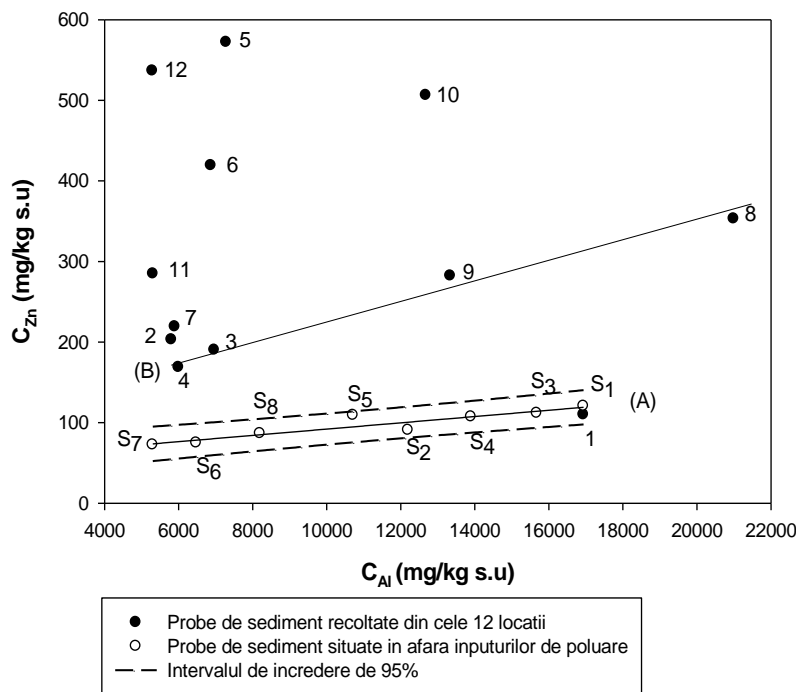


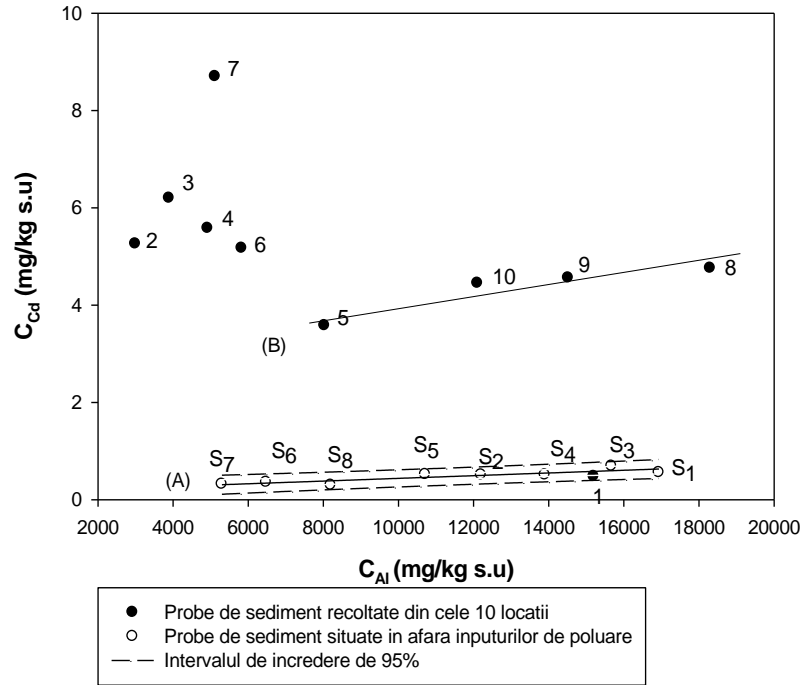
Fig. 3.11 - Reprezentarea grafică  $C_{Zn} = f(C_{Al})$  pentru probe de sedimente din zona râului Băiaga recoltate în octombrie 2007



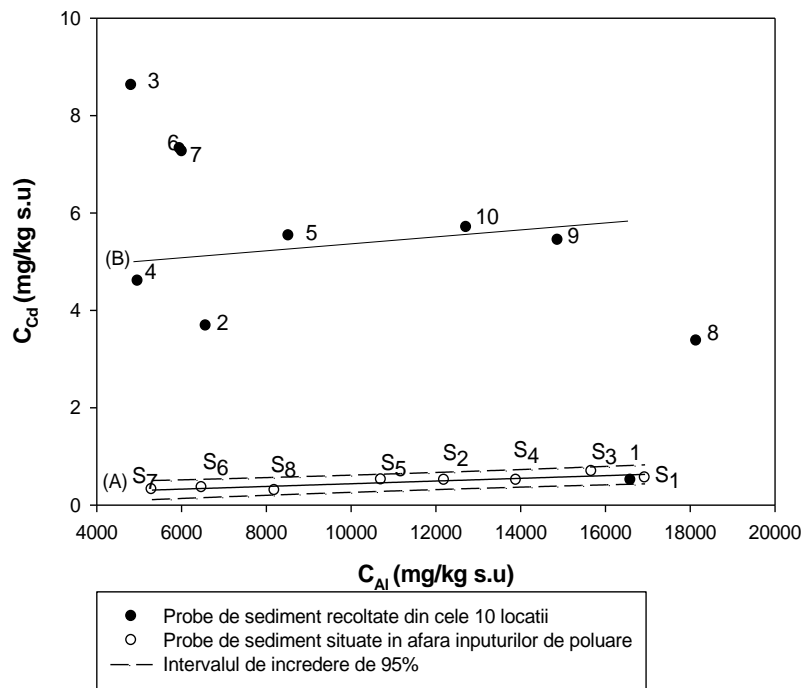
**Fig. 3.12 – Reprezentarea grafică  $C_{Zn} = f(C_{Al})$  pentru probe de sedimente din zona râului Băiaga recoltate în martie 2008**

După cum se vede din figurile 3.10 - 3.12, în cazul zincului, pentru probele de sediment recoltate din arealul studiat, în interiorul intervalului de încredere de 95 % al dreptei de regresie corespunzătoare zonei nepoluată aflate în amonte de arealul studiat, se află numai punctul care reprezintă locația 1, această locație fiind situată ea însăși în amonte de sursele generatoare de poluare (halde steril, carieră, gura de mină). Se confirmă astfel faptul că, în punctul de recoltare 1, sedimentele au o compoziție naturală, nefiind contaminate din surse antropogenice. Celelalte puncte de recoltare a probelor, aflate în afara intervalului de încredere de 95%, deasupra dreptei de regresie, reprezintă probe de sedimente contaminate datorită activităților miniere desfășurate în zonă.

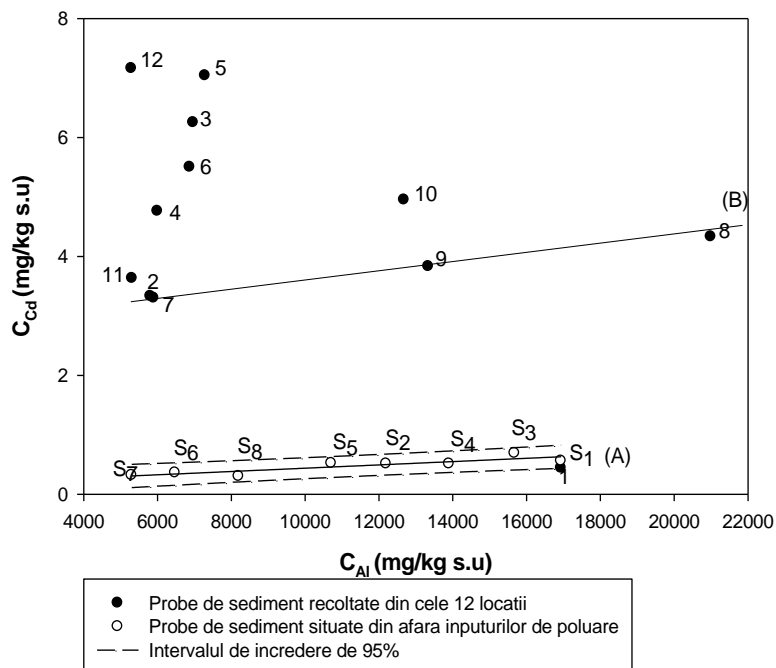
Într-o abordare mai detaliată, a fost examinată posibilitatea existenței unei corelații între concentrațiile zinc și cele de aluminiu, așa cum acestea sunt reprezentate în figurile 3.10 - 3.12. Datele relevă că nu există dependență aparentă între concentrațiile aluminiului și cele ale zincului la probele recoltate din locațiile aflate în proximitatea surselor de poluare. Pentru unele puncte de recoltare, situate la distanțe mai mari de sursele de contaminare se observă existența unei dependențe lineare  $y = A + Bx$  (dreapta B din fig. 3.10. - 3.12) între concentrațiile de zinc și cele de aluminiu, coeficienții de determinare, R, variind între 0,8812 - 0,9833.



**Fig. 3.13 - Reprezentarea grafică  $C_{Cd} = f(C_{Al})$  pentru probe de sedimente din zona râului Băiaga recoltate în iunie 2007**



**Fig. 3.14 - Reprezentarea grafică  $C_{Cd} = f(C_{Al})$  pentru probe de sedimente din zona râului Băiaga recoltate în octombrie 2007**



**Fig. 3.15 - Reprezentarea grafică  $C_{Cd} = f(C_{Al})$  pentru probe de sedimente din zona râului Băiaga recoltate în în martie 2008**

După cum se poate observa din fig. 3.13 - 3.15, în cazul cadmiului, similar zincului, pentru probele de sediment recoltate din arealul studiat, în interiorul intervalului de încredere de 95 % al dreptei de regresie corespunzătoare zonei nepoluate, se află numai punctul care reprezintă locația 1 situată în amonte de sursele generatoare de poluare, confirmându-se și de această dată faptul că, în punctul de recoltare 1, sedimentele au o compoziție naturală.

Celelalte puncte de recoltare a probelor sunt situate în afara intervalului de încredere de 95% și reprezintă probe de sedimente contaminate datorită activităților miniere desfășurate în zonă.

În mod similar zincului, pentru unele puncte de recoltare situate la distanțe mai mari de sursele de contaminare, s-a constatat existența unei dependențe lineare (dreapta B din fig. 3.13. - 3.15) între concentrațiile de cadmiu și cele de aluminiu, coeficienții de determinare fiind situați în intervalul 0,8288 - 0,9989.

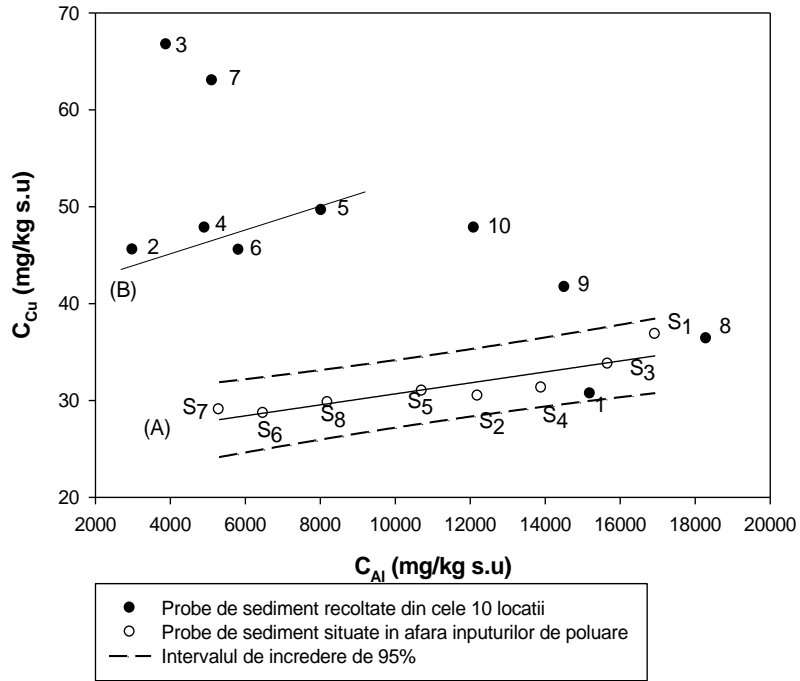


Fig. 3.16 - Reprezentarea grafică  $C_{Cu} = f(C_{Al})$  pentru probe de sedimente din zona râului *Băiaga* recoltate în iunie 2007

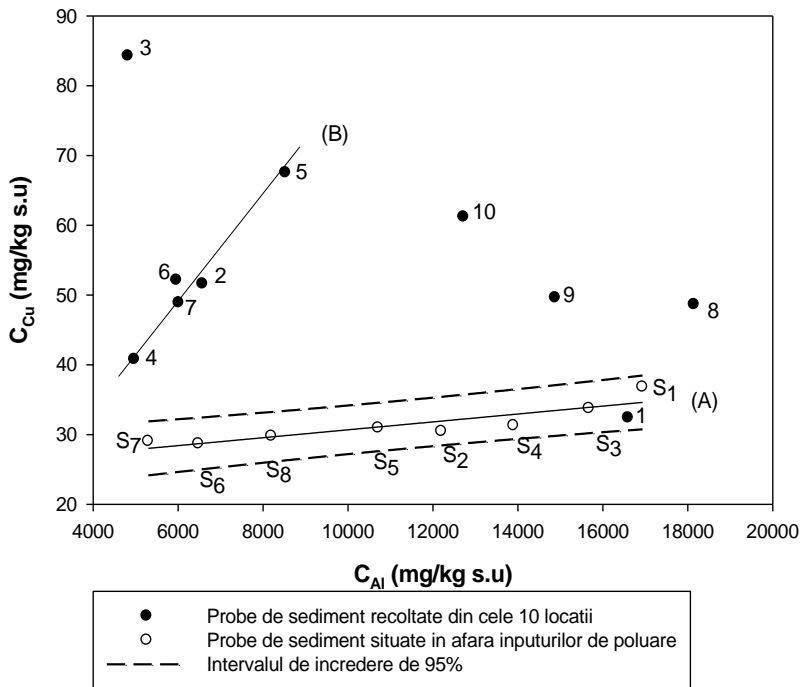
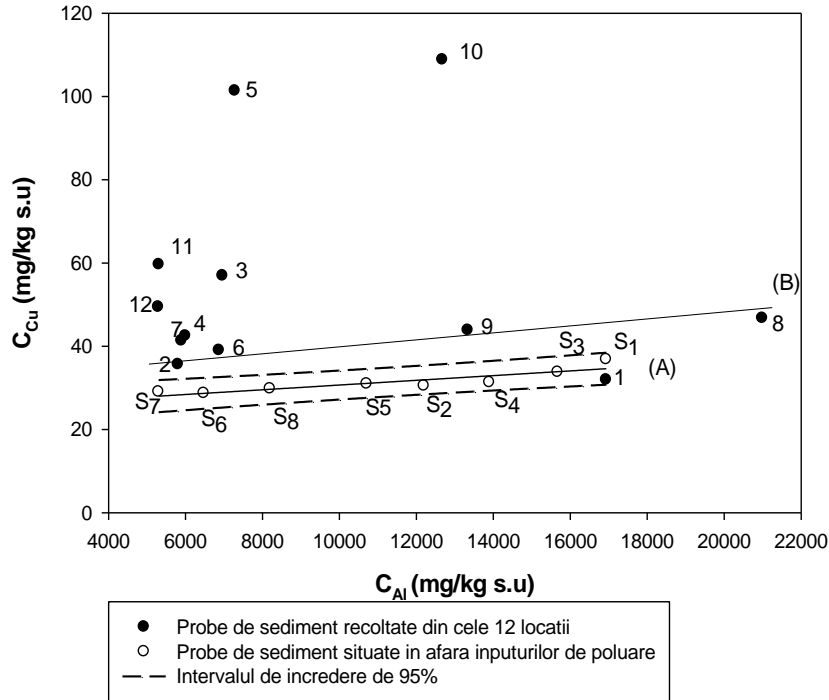


Fig. 3.17 - Reprezentarea grafică  $C_{Cu} = f(C_{Al})$  pentru probe de sedimente din zona râului *Băiaga* recoltate în octombrie 2007



**Fig. 3.18 - Reprezentarea grafică  $C_{Cu} = f(C_{Al})$  pentru probe de sedimente din zona râului Băiaga recoltate în martie 2008**

În cazul cuprului, în interiorul intervalului de încredere de 95 % al dreptei de regresie corespunzătoare zonei nepoluare, se află numai punctele care reprezintă probele de sedimente din locațiile 1 și 8 recoltate în iunie 2007 și numai punctul 1 pentru celelalte expediții de recoltare a probelor. Celelalte puncte se află la distanțe mai mari sau mai mici de intervalul de încredere, diferite de la o expediție la alta.

Din figurile 3.16 - 3.18, se observă că și în cazul cuprului, pentru unele puncte de recoltare situate la distanțe mai mari de sursele de contaminare, există o dependență lineară (dreapta B din figurile 3.16 - 3.18) între concentrațiile aluminiului și cele ale cuprului ( $R = 0,9091 - 0,9616$ ).

Pentru stabilirea nivelului de contaminare este importantă de asemenea, alegerea indicatorilor de evaluare. În acest sens, factorii de îmbogățire ( $EF$ ) pot reflecta cu fidelitate impactul activităților umane asupra mediului. În principiu, se compară concentrația unui element în probă cu valoarea concentrației de fond a aceluiași element; raportul acestor valori reflectă gradul de poluare cu metalul greu respectiv. Factorii de îmbogățire ( $EF$ ) au fost calculați conform relației:

$$EF = \left| \frac{(C_M / C_N)_{proba}}{(C_M / C_N)_{fond}} \right|$$

unde  $C_M$  este concentrația elementului M, iar  $C_N$  este concentrația elementului de normalizare, în proba analizată și respectiv în proba de sediment din zona nepoluată (concentrația de fond).

În studiile care abordează probleme de chimia mediului s-a convenit asupra unei clasificări a nivelului de poluare, pe baza valorii factorului de îmbogățire, astfel [214,223-225]:

- dacă factorul de îmbogățire este mai mic de 1, nu există contaminare;
- valorile factorilor de îmbogățire cuprinse în intervalul 1 – 2 indică un nivel de poluare minor;
- valorile cuprinse între 2 – 5 arată un nivel scăzut;
- valori EF între 5 – 20 indică un nivel intermediar;
- valori EF între 20 – 40 indică un nivel ridicat;
- valori mai mari de 40 indică un nivel de poluare deosebit de ridicat.

În tabelele 3.19 – 3.21 sunt prezentate valorile factorilor de îmbogățire pentru zinc, cupru, cadmiu, în probele de sediment recoltate pe parcursul a trei campanii de recoltare (iunie 2007, octombrie 2007 și martie 2008).

**Tabelul 3.19 - Factorii de îmbogățire ai zincului în probe de sedimente**

Locație probă	Factori de îmbogățire (EF)		
	Iunie 2007	Octombrie 2007	Martie 2008
1	1,20	1,19	0,92
2	10,52	5,31	2,68
3	5,37	4,49	2,37
4	5,39	3,96	2,21
5	4,52	5,48	7,02
6	6,53	6,04	5,25
7	7,14	4,53	2,88
8	3,97	2,42	2,61
9	3,94	3,74	2,68
10	3,86	3,63	4,94
11	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	3,86
12	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	7,28

-<sup>b</sup> nu au fost recoltate probe din aceste locații

În cazul zincului, pentru sedimentele recoltate din locația 1, valorile factorilor de îmbogățire care sunt aproximativ egale cu 1, indică faptul că, în această locație, zincul aparține fondului natural. Pentru sedimentele recoltate din celelalte locații valorile factorilor de îmbogățire indică un nivel scăzut de poluare cu acest element (locațiile 8, 9, 10, 11) și intermediar (locațiile 2, 3, 4, 5, 6, 7, 12).

S-a remarcat faptul că probele recoltate din locațiile aflate la distanțe mai mari de sursele de poluare, la care au fost observate corelații între concentrațiile de aluminiu și cele de zinc prezintă

cele mai mici valori ale factorilor de îmbogățire (valori cuprinse între 2,21 – 5,39), fiind evidentă și o variabilitate sezonieră.

Aceste observații se constituie în argumente puternice în favoarea originii antropogenice a zincului, sursa acestuia fiind activitățile miniere din zonă.

**Tabelul 3.20 - Factorii de îmbogățire ai cadmiului în probe de sedimente**

Locație probă	Factori de îmbogățire (EF)		
	Iunie 2007	Octombrie 2007	Martie 2008
1	0,6	0,51	0,37
2	21,04	10,28	9,92
3	22,3	28,73	16,88
4	18,6	14,84	13,95
5	8,95	13,26	18,53
6	15,38	21,53	14,97
7	27,62	21,35	9,75
8	6,7	4,81	5,48
9	9,33	9,06	6,82
10	8,5	10,55	9,14
11	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	11,32
12	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	22,37

-<sup>b</sup> nu au fost recoltate probe din aceste locații

Valorile factorilor de îmbogățire ai cadmiului în probele de sediment recoltate din locația 1, indică faptul că, în această locație nu există contaminare din surse antropogenice. Pentru majoritatea locațiilor, valorile factorilor de îmbogățire pentru cadmiu indică un nivel intermediar de poluare, înregistrându-se totuși unele locații (2, 3, 6, 7, 12) în care nivelul de poluare este ridicat conform clasificării de mai sus.

Similar zincului, probele la care au fost observate dependențe lineare între concentrațiile de aluminiu și cele de cadmiu, au cele mai mici valori ale factorilor de îmbogățire, domeniul de valori fiind în intervalul 5,48 – 14,84.

**Tabelul 3.21 - Factorii de îmbogățire ai cuprului în probe de sedimente**

Locație probă	Factori de îmbogățire (EF)		
	Iunie 2007	Octombrie 2007	Martie 2008
1	0,89	0,92	0,91
2	1,69	1,78	1,25
3	2,44	3,02	1,95
4	1,71	1,45	1,48
5	1,66	2,24	3,45
6	1,59	1,82	1,34
7	2,24	1,71	1,44
8	1,01	1,35	1,24
9	1,23	1,46	1,33
10	1,48	1,87	3,33
11	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	2,11
12	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	1,75

-<sup>b</sup> nu au fost recoltate probe din aceste locații

În cazul cuprului, pentru sedimentele recoltate din locația 1 și locația 8 în iunie 2007 și pentru sedimentele recoltate din locația 1 în celelalte expediții de recoltare, valorile factorilor de îmbogățire indică lipsa unei îmbogățiri din surse antropogenice.

În sedimentele corespunzătoare celorlalte locații, îmbogățirea este minoră și scăzută.

Și în cazul cuprului, cele mai mici valori ale factorilor de îmbogățire (1,24 – 2,24) au fost observate la probele recoltate din locațiile aflate la distanțe mai mari de sursele de poluare, unde există o corelație semnificativă între concentrațiile de aluminiu și cele de cupru.

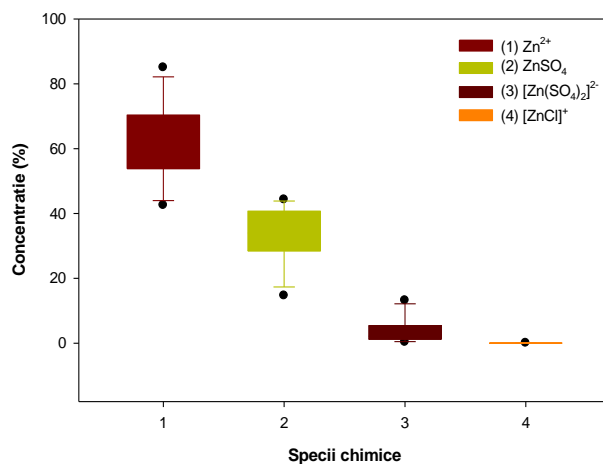
## CAPITOLUL 4

### STUDIUL SPECIAȚIEI METALELOR GRELE ZINC, CUPRU, CADMIU ÎN BAZINUL HIDROGRAFIC CERTEJ

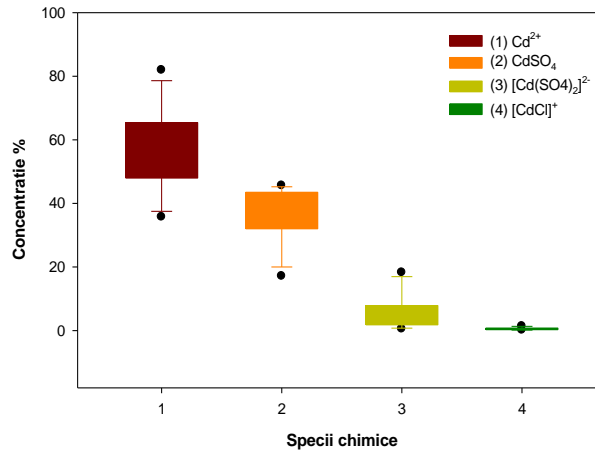
Speciația metalelor grele Zn, Cu, Cd în zona studiată a fost realizată pentru apele de suprafață prin aplicarea unui model bazat pe calcul computerizat ce permite determinarea distribuției și activității speciilor dizolvate și prin aplicarea procedurii de extracție secvențială BCR pentru obținerea unor date utile pentru estimarea bioaccesibilității și implicit a toxicității acestor metale prezente în sedimente.

Rezultatele analizelor cantitative ale probelor de apă de suprafață recoltate în campania din martie 2008 au fost prelucrate în vederea stabilirii speciației Zn, Cu, Cd, cu ajutorul programului PHREEQC (versiunea 12.4.1.) elaborat de U.S. Geological Survey, care se bazează pe echilibrele existente în soluțiile apoase [227].

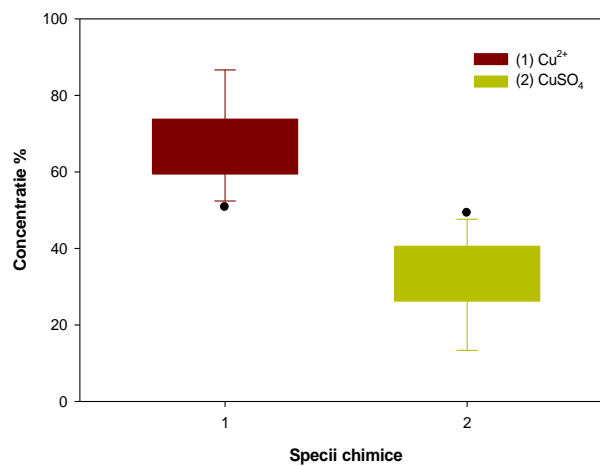
În figurile 4.19 – 4.21 sunt reprezentate grafic distribuțiile procentuale (% din conținutul total) ale speciilor chimice corespunzătoare acestor elemente existente în apele de suprafață, stabilite prin introducerea în softul PHREEQC a concentrațiilor diverselor componente determinate anterior.



**Fig. 4.19 - Distribuția procentuală a principalelor specii chimice ale zincului în probe de apă de suprafață recoltate din cele 11 locații**



**Fig. 4.20 - Distribuția procentuală a principalelor specii chimice ale cadmiului în probe de apă de suprafață recoltate din cele 11 locații**



**Fig. 4.21 - Distribuția procentuală a principalelor specii chimice ale cuprului în probe de apă de suprafață recoltate din cele 11 locații**

S-a constatat că, pentru toate cele trei metale speciile chimice având activitatea cea mai mare în apele de suprafață o constituie ionii liberi  $M^{2+}$ , valorile medii ale proporțiilor acestor specii fiind de 62,82 % pentru  $Zn^{2+}$ , 57,59% pentru  $Cd^{2+}$  și 67,23% pentru  $Cu^{2+}$ . Următoarea specie care deține o pondere importantă din totalul speciilor chimice în soluție este reprezentată de asocierea ionului de metal cu ionul sulfat, valorile corespunzătoare fiind de 33,3% pentru  $ZnSO_4$ , 36,31% pentru  $CdSO_4$  și 31,15% pentru  $CuSO_4$ .

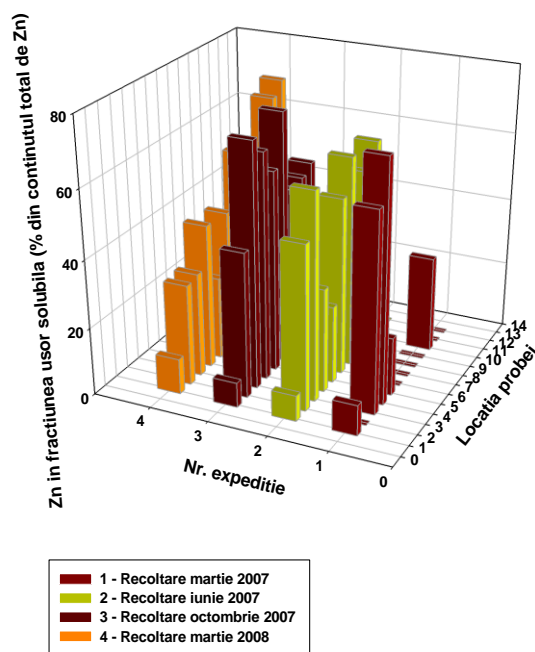
Pentru probele prelevate din diferitele locații din arealul studiat, s-a observat o variabilitate a concentrațiilor speciilor de sulfat în legătură directă cu variația concentrațiilor de sulfat în probe, concentrațiile ionului sulfat fiind maxime în apropierea punctelor de impact ale apelor contaminate cu metale grele, provenind din degradarea chimică și biologică a sulfurilor din zăcăminte. Pentru

zinc și cadmiu apar în mod suplimentar în concentrații mici și speciile combinații complexe  $[(MSO_4)_2]^{2-}$  și  $[MCl]^{+}$ .

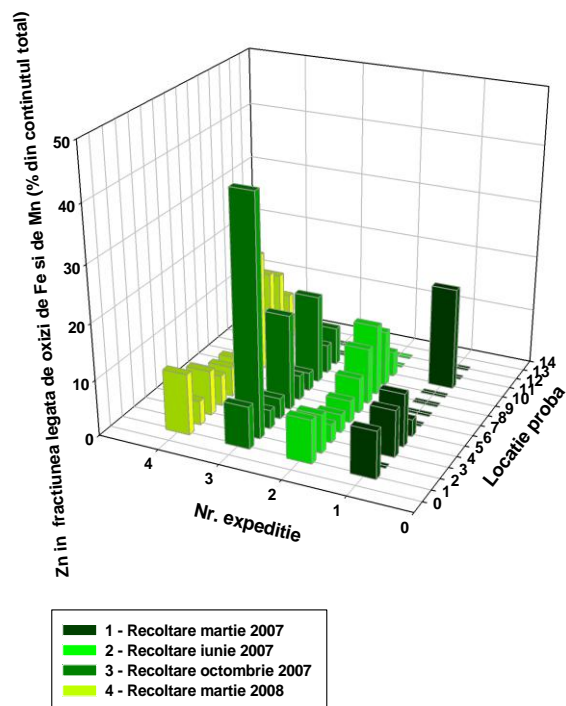
Prezența preponderentă a metalelor sub formă ionică liberă și sub formă de compuși solubili în apă în mediu acid, favorizează atât procesele de schimb la interfața apă - sediment cât și procesele de bioadsorbție cu consecință directă asupra toxicității acestor metale.

De aici, apare evidentă necesitatea studierii repartiției metalelor conținute în sedimente în cadrul fracțiunilor în care metalele sunt fixate în combinații cu capacități diferite de a participa la echilibrele eterogene sediment – fază apoasă.

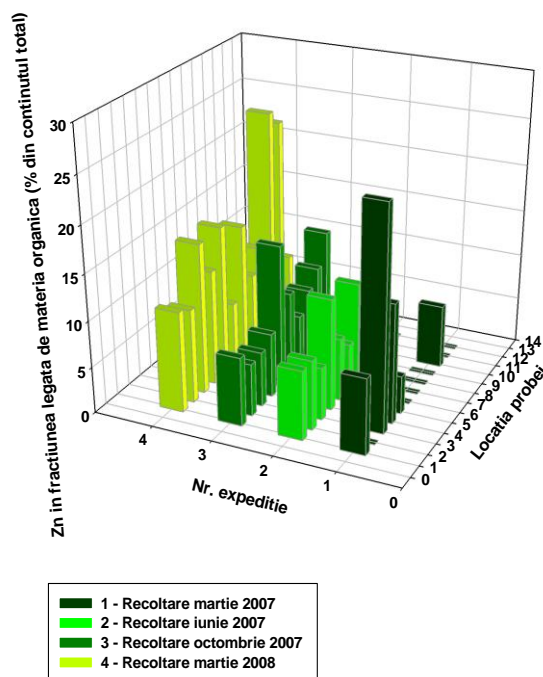
În figurile 4.1 – 4.3 este prezentată repartiția zincului în cele trei fracțiuni (fracțiunea ușor solubilă, fracțiunea legată de oxizii hidratați de fier și de mangan și fracțiunea legată de materia organică) în probele de sedimente recoltate pe parcursul celor patru campanii de recoltare.



**Fig. 4.1 - Conținutul de zinc în fracțiunea ușor solubilă (% din conținutul total) pentru probele de sediment recoltate pe parcursul celor patru campanii de recoltare**



**Fig. 4.2 - Conținutul de zinc în fracțiunea legată de oxizi de Fe și de Mn (% din conținutul total) pentru probele de sediment recoltate pe parcursul celor patru campanii de recoltare**



**Fig. 4.3 - Conținutul de zinc în fracțiunea legată de materia organică (% din conținutul total) pentru probele de sediment recoltate pe parcursul celor patru campanii de recoltare**

Din datele prezentate mai sus, se observă că, pentru probele ridicate din locațiile situate în zonele afectate de poluare, în fracțiunea ușor solubilă conținutul de zinc este cuprins între 23 – 73%

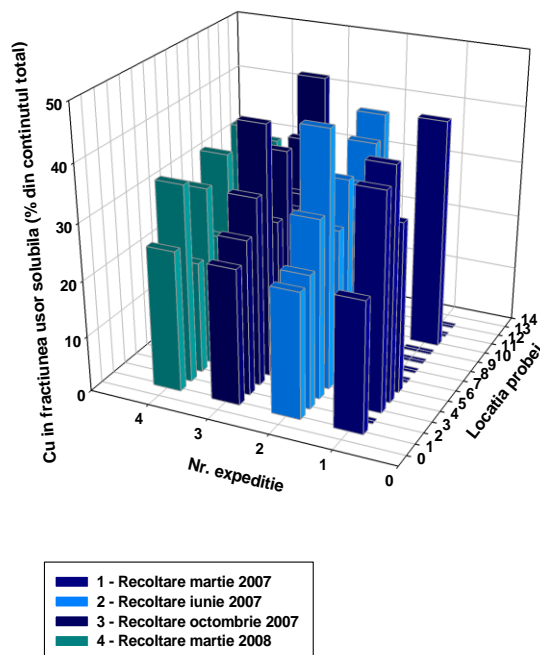
cu o medie de 55,032%, proporția zincului din fracțiunea legată de oxizi de fier și de mangan este între 3 – 21% cu o medie de 9,24%, iar pentru fracțiunea legată de materia organică conținutul procentual este cuprins între 4 – 15% media fiind de 9,99%.

Pentru sedimentele din locația 1, neafectată de poluare, cele trei fracțiuni BCR reprezintă o proporție relativ mică din zincul total, cea mai mare parte a acestui metal fiind încorporată în faza minerală a sedimentelor, inaccesibilă extracțiilor cu reactivii folosiți în cadrul aplicării metodei BCR.

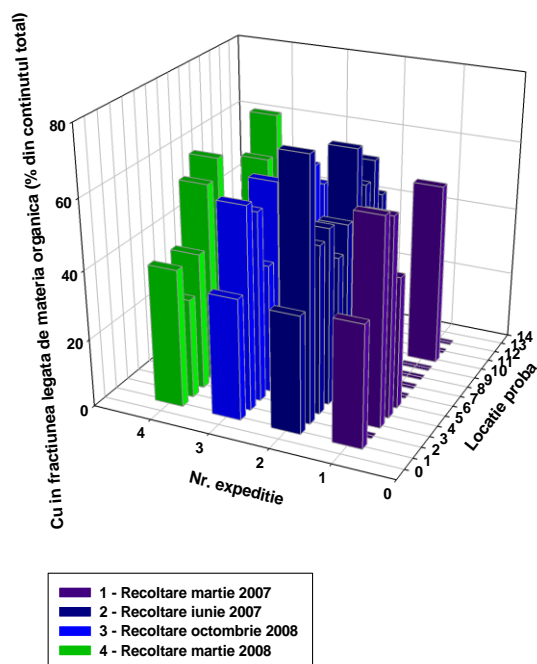
Din datele experimentale obținute rezultă că cel mai mare colector de zinc pentru probele prelevate în cele trei campanii de recoltare este faza de schimb cationic (fracțiunea ușor solubilă) urmată în ordine de faza amorfă (fracțiunea de zinc legată de oxizii hidratați de fier și de mangan) și de faza organică.

Existența zincului în cele mai mari proporții în faza de schimb cationic, sugerează posibilitatea ca acest element să fie ușor transferat în biotă, transfer asociat cu o biotoxicitate ridicată având ca sursă sedimentele din zona afectată de poluare.

În figurile 4.4 – 4.5 este prezentată repartiția cuprului în fracțiunea ușor solubilă și în fracțiunea legată de materia organică în probele de sedimente recoltate pe parcursul celor patru campanii de recoltare.



**Fig. 4.4 - Conținutul de cupru în fracțiunea ușor solubilă (% din conținutul total) pentru probele de sediment recoltate pe parcursul celor patru campanii de recoltare**



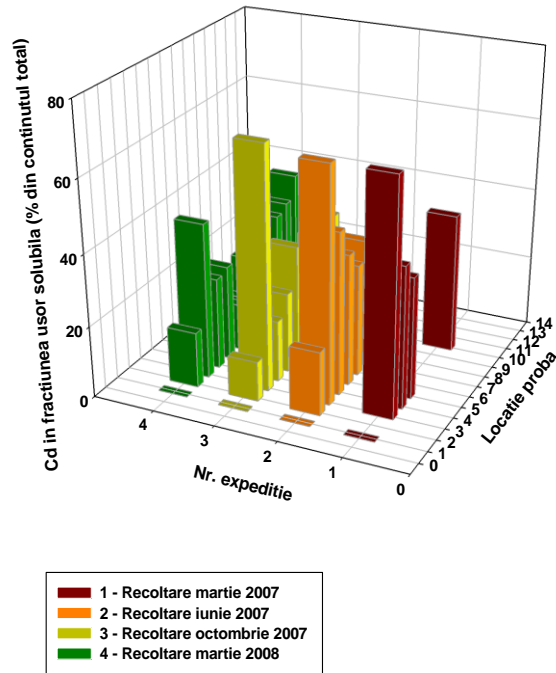
**Fig. 4.5 - Conținutul de cupru în fracțiunea legată de materia organică (% din conținutul total) pentru probele de sediment recoltate pe parcursul celor patru campanii de recoltare**

Repartiția speciilor chimice ale *cuprului* în probele de sediment studiate este relativ uniformă, în sensul că acest element se extrage numai în fracțiunile ușor solubilă în procent de 18 - 45% cu o medie de 31,23% și respectiv cea legată de materia organică și sulfuri în procent de 29 - 71 % media fiind de 50,07%.

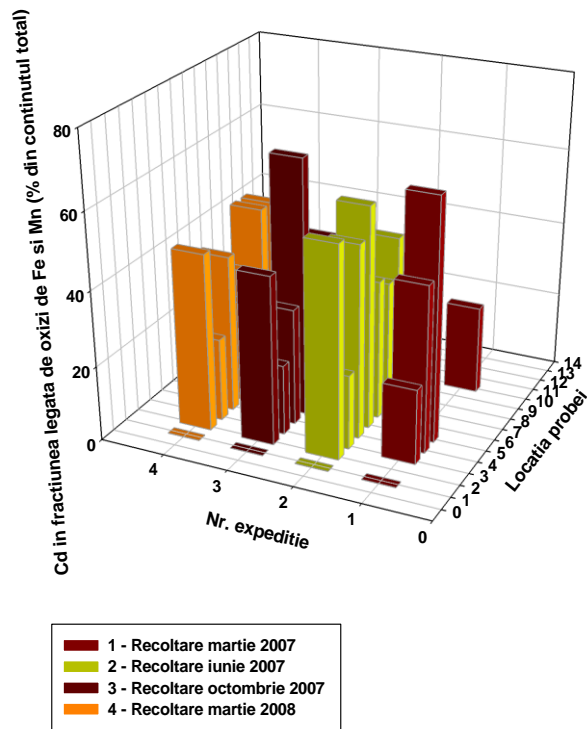
Totodată, datele relevă că, o cantitate importantă, variind de la 1% și până la 45% (în funcție de locația probei) aparține fazei minerale care conține materialul rezidual (aluminosilicați, argile), în condiții naturale fiind puțin probabilă eliminarea semnificativă a acestor specii chimice ale metalului în mediul acvatic.

S-a evidențiat, de asemenea, tendința cuprului de a se acumula în fracțiunea oxidabilă a sedimentelor, ceea ce indică probabil o legare de sulfurile dezagregate parțial în fracțiunea 3 a metodei de extracție secvențială BCR. În condiții anoxice, când procesul de oxidare a sulfurilor decurge lent, eliberarea cuprului din sedimente în mediul acvatic este redusă, ceea ce diminuează semnificativ biotoxicitatea acestui element.

În figurile 4.6 și 4.7 este prezentată repartiția cadmiului în fracțiunea ușor solubilă și în fracțiunea legată oxizii hidratați de fier și de mangan în probele de sedimente recoltate pe parcursul celor patru campanii de recoltare.



**Fig. 4.6 - Conținutul de cadmiu în fracțiunea ușor solubilă (% din conținutul total) pentru probele de sediment recoltate pe parcursul celor patru campanii de recoltare**



**Fig. 4.7 - Conținutul de cadmiu în fracțiunea legată de oxizi de Fe și de Mn (% din conținutul total) pentru probele de sediment recoltate pe parcursul celor patru campanii de recoltare**

Cadmiul se acumulează în proporția cea mai mare în faza geochimică de oxizi de fier și de mangan probabil datorită compoziției acestor sedimente contaminate cu ape acide de mină. Oxi-hidroxizii de fier și mangan sunt depozite de acumulare importante și pot constitui surse secundare de metale în urme, prin dezagregare în condiții reducătoare. Totuși o proporție semnificativă de cadmiu este prezentă sub formă de combinații ionice participante la procese de schimb ionic și ușor solubile, ceea ce poate duce la eliberarea în mediu a acestui poluant mobil.

În majoritatea locațiilor procentul de cadmiu din fracțiunea ușor solubilă se menține relativ constant în probele de sediment recoltate pe parcursul anului 2007, în condițiile unor nivele de precipitații relativ constante. Totuși, în condițiile unor precipitații abundente (campania din martie 2008) este evidentă o scădere semnificativă (10 - 30%) a conținutului procentual de cadmiu din fracțiunea ușor solubilă, fenomen care poate fi explicat prin preluarea unei părți din metalul aflat în fracțiunea ușor solubilă de către apa de suprafață.

În ceea ce privește fracțiunea legată de oxizii hidratați de fier și de mangan, procentele de cadmiu nu au variat semnificativ de la o campanie la alta, ceea ce indică faptul că factorii climatici influențează nesemnificativ conținutul de cadmiu din această fracțiune.

Modificările sezoniere și diferențele dintre locațiile de recoltare observate în repartitia speciilor chimice ale metalelor între diferitele fracțiuni ale schemei de extracție secvențială BCR, sunt explicate în teză prin existența unor factori climatici și geografici și anume: apropierea locațiilor de sursele de poluare antropică (majoritatea locațiilor suferă impactul direct al haldelor de steril, carierei, galeriei Nicodim) și respectiv variația condițiilor climatice care pot afecta debitul apelor, spălarea/antrenarea sedimentelor, spălarea versanților, toate acestea având un impact direct asupra apelor și implicit a sedimentelor și a proceselor de echilibru dinamic care au loc în aceste ecosisteme.

## **CAPITOLUL 5**

### **CONCLUZII**

Lucrarea de doctorat și-a propus studierea într-un areal puternic afectat de activități miniere a transferurilor unor metale grele (zinc, cupru, cadmiu) între sedimente și apa de suprafață prin investigarea distribuției pe specii chimice a acestor metale, pentru relevarea prezenței unor fracțiuni cu mobilitate mare, având un potențial de biotoxicitate crescut.

O primă direcție de cercetare abordată în cadrul părții experimentale a tezei de doctorat a constat în verificarea în laborator a parametrilor analitici ai metodei de determinare a elementelor Zn, Cu, Cd prin FAAS. Totodată, folosindu-se un material de referință certificat au fost studiate caracteristicile metodei BCR în scopul realizării speciației acestor metale în probe de sedimente, prin extracții succesive ale probelor, cu separarea unor fracțiuni care diferă în privința mobilității speciilor chimice ale metalelor.

Pentru studiu a fost ales un areal care este situat pe teritoriul comunei *Certej*, județul *Hunedoara*, în zonă fiind amplasate obiective reprezentate de exploatări la zi, exploatări în subteran și depozite de deșeuri aferente acestora – haldele de steril, aceste obiective aparținând unor exploatări miniere cu domeniul de activitate în extracția metalelor prețioase.

Calitatea apelor de suprafață și a sedimentelor, din punct de vedere al concentrațiilor de specii chimice ale metalelor Zn, Cu, Cd, a fost discutată pe baza rezultatelor analizelor probelor de apă de suprafață și a probelor de sediment prelevate din 10-12 locații diferite în cadrul a patru expediții de recoltare. S-a încercat să se facă unele corelații cu factori climatici și cu localizarea punctelor de recoltare în raport cu sursele de poluare. Factorul cel mai important în determinarea valorilor concentrațiilor de specii chimice ale metalelor poluante s-a dovedit a fi poziția locului de prelevare a probei în raport cu sursele de poluare antropică.

O altă direcție de cercetare a constituit-o stabilirea pentru fiecare locație de recoltare a distribuției concentrațiilor totale ale metalelor Zn, Cu, Cd în sedimente (având ca origine surse antropogenice), prin aplicarea unei metode de normalizare folosindu-se ca element de referință Al, precum și prin calcularea factorilor de îmbogățire.

Pentru a obține date care să permită studierea echilibrelor eterogene care au loc la interfața apă/ sediment, au fost determinate concentrațiile totale ale fiecăruia dintre elementele Zn, Cu, Cd în apa interstițială din probele de sediment. S-a constatat că valorile concentrațiilor din apa interstițială a sedimentelor sunt mai mari decât cele determinate în probele de apă de suprafață recoltate din

aceleași puncte. Aceasta demonstrează în mod clar că, sedimentele pot fi o sursă potențială de mobilizare a speciilor chimice ale metalelor, spre apa de suprafață, prin intermediul apei interstițiale.

De asemenea, în cadrul părții experimentale a tezei, a fost studiată speciația metalelor Zn, Cu, Cd în apa de suprafață prin folosirea unui model bazat pe evaluarea echilibrelor în soluție precum și repartiția acestor metale în sedimente pe diferite faze definite operațional, utilizându-se metoda de extracție secvențială BCR, pentru aprecierea bioaccesibilității (toxicității). S-a constatat că, pentru toate cele trei metale speciile chimice având activitatea cea mai mare în apele de suprafață o constituie ionii liberi  $M^{2+}$ , următoarea specie care deține o pondere importantă din totalul speciilor chimice în soluție fiind sulfatul  $MSO_4$ .

Prin aplicarea metodei de extracție secvențială s-a demonstrat că, pentru probele prelevate în cele patru campanii de recoltare, cele mai mari cantități de zinc și cadmiu se găsesc în fracțiunea ușor solubilă. Cuprul se acumulează cel mai mult în fracțiunea oxidabilă a sedimentelor, ceea ce indică sulfuri greu solubile, care sunt trecute parțial în soluție, în fracțiunea 3 a metodei de extracție secvențială BCR, sub acțiunea reactivilor cu caracter oxidant.

Existența zincului și cadmiului majoritar în faza ușor solubilă (mobilă, sau de schimb cationic), arată că speciile chimice ale acestor elemente sunt ușor transferate în biota. Concentrațiile lor ridicate în fracțiunea mobilă pot induce o biotoxicitate ridicată având ca sursă sedimentele.

În concluzie, un rezultat important al lucrării de doctorat a fost elaborarea unui model pentru studierea și evaluarea unei zone puternic afectate de activități miniere, în care contaminarea elementelor de mediu cu specii chimice ale unor metale grele a afectat în mod grav sistemele biologice.

Pentru completarea criteriilor acceptate în prezent, legate de valorile concentrațiilor de specii chimice ale metalelor în probe de sedimente și de apă de suprafață, se propun noi variabile cum ar fi concentrațiile speciilor chimice ale metalelor în apa interstițială, evidențierea aporturilor antropogenice de poluanți pe baza trasării curbei de regresie prin normalizare în raport cu valoarea concentrației unui metal din fondul natural, calcularea factorului de îmbogățire în metale grele.

De asemenea este propusă pentru o evaluare mai exactă a impactului de mediu analiza de speciație, după o metodă larg acceptată în literatura de specialitate – metoda de separare pe fracțiuni BCR folosită pentru probele de sediment, la probele de apă de suprafață, determinarea distribuției și activității speciilor dizolvate realizându-se prin aplicarea unui model bazat pe calcul computerizat.

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**

- [25] Ansari, T.M., Marr, I.L. & Tariq, N. (2004). Heavy metals in marine pollution perspective - a mini review. *Journal of Applied Sciences*, 4(1), 1 - 20.
- [48] Day, G.McD., Beckett, R., Hart, B.T. & McKelvie, I.D. (1991). Characterization of natural organic matter from four Victorian freshwater systems. *Australian Journal of Marine and Freshwater Research*, 42, 675-687.
- [49] Lützwow, M.V., Kögel-Knabner, I., Ekschmitt, K., Matzner, E., Guggenberger, G., Marschner, B. & Flessa, H. (2006). Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions – a review. *European Journal of Soil Science*, 57(4), 426 – 445.
- [58] Byeong-Gweon, L., Sarah, B.G., Jung-Suk, L., Heesun, J.C., Chul-Hwan K., Samuel, N.L. & Nicholas, S.F. (2000). Influences of Dietary Uptake and Reactive Sulfides on Metal Bioavailability from Aquatic Sediments. *Science*, 287(5451), 282 – 284.
- [86] Concas, A., Ardau, C., Cristini, A., Zuddas, P. & Cao, G. (2006). Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site. *Chemosphere*, 63(2), 244-253.
- [149] Agata, K. & Jacek, N. (2000). The role of speciation in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, 19, 69 – 79.
- [150] Devez, A., Gomez, E, Gilbin, R., Elbaz-Poulichet, F., Persin, F., Andrieux, P. & Casellas, C. (2005). Assessment of copper bioavailability and toxicity in vineyard runoff waters by DPASV and algal bioassay. *Science of the Total Environment*, 348, 82-92.
- [151] Pesavento, M., Alberti, G. & Biesuz, R. (2009). Analytical methods for determination of free metal ion concentration, labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters: A review. *Analytica Chimica Acta*, 631, 129 – 141.
- [152] Caruso, J.A., Klaue, B., Michalke, B. & Rocke, D.M. (2003). Group assessment: elemental speciation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56(1), 32 – 44.
- [189] Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. & Quevauviller, Ph. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 57-61.

- [204] **Vasile, D.G.**, Mihaila, E. & Nicolau, M. (2006). Studies on the Efficiency of Extraction of Mobile Species of Heavy Metals from Sediments Using BCR-701 as Certified Reference Material. *Revista de Chimie (Bucuresti)*, 57 (9), 967-972.
- [217] Tabata, M., Ghaffar, A., Eto, Y., Nishimoto, J. & Yamamoto, K. (2007). Distribution of heavy metals in interstitial waters and sediments at different sites in Ariake Bay, Japan. *E-Water*, 5, 1-24 .
- [218] **Vasile, D.G.**, Nicolau, M. & Vlădescu, L. (2008). Zinc speciation in sediments from a polluted river, as an estimate of its bioaccessibility. *Environmental Monitoring and Assessment*, DOI: 10.1007/s 10661-008-0658-y
- [219] **Vasile, D.G.** & Vlădescu, L. (2009). Cadmium partition in river sediments from an area affected by mining activities. *Environmental Monitoring and Assessment*, DOI: 10.1007/s10661-009-1054-y
- [214] Wedepohl, K.H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217–1232.
- [223] Liao, G., Chao, W. & Feng, J. (2004a). Assessment of heavy metallic ions pollution for a river near a metal mine. *Mining and Metallurgy*, 13(1), 86-90.
- [224] Liao, G., Chao, W. & Xie, Z. (2004b). The study about heavy metals pollution in lead-zinc mining activities. *Journal of Hunan University of Science & Technology*, 19, 78-82.
- [225] Abraham, G.M.S. & Parker, R.J. (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136, 227–238.
- [227] Plyasunov, A.V. & Shock, E.L. (2001). Correlation strategy for determining of the revised Helgeson-Kirkham-Flowers model for aqueous nonelectrolytes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21), 3879-3900.