

STUDIUL REDUCERII POLUĂRII ACVIFERELOR PRIN INTEGRAREA PROCESELOR DE ATENUARE NATURALĂ

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIE CIVILĂ
de către

ing. Daiana-Loredana BALIGA

Conducător științific:
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing Ioan DAVID
prof.univ.dr. Ioan BICA
prof.univ.dr.ing. Nicu Cornel SABĂU
prof.univ.dr.ing. Teodor Eugen MAN

Ziua susținerii tezei: 26.09.2012

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Hidrotehnică al Universității „Politehnica” din Timișoara.

Mulțumiri deosebite se cuvin conducătorului de doctorat prof.univ. dr. ing. dipl. mat. **Ioan DAVID**, care pe parcursul acestor trei ani de studiu m-a susținut și m-a îndrumat, având încredere că și un absolvent de inginerie genetică poate elabora o lucrare cu valoare științifică în domeniul Ingineriei civile.

Mulțumesc de asemenea domnilor prof. dr. ing. **Ioan BICA** de la Universitatea Tehnică de Construcții din București, prof. dr. ing. **Nicu Cornel SABĂU** de la Universitatea din Oradea și prof. dr. ing. **Teodor Eugen MAN** de la Universitatea „POLITEHNICA” din Timișoara, care au acceptat să fie referenți în comisia de doctorat analizând lucrarea și făcând efortul de a participa la susținerea publică a tezei. Iar domnului prof. dr. ing. **Gheorghe Lucaci** doresc să îi mulțumesc pentru prezidarea comisiei de doctorat.

Mulțumiri deosebite se cuvin și echipei de la Brandt-Gerdes-Sitzmann Umweltplanung GmbH, Darmstadt, Germania care pe întregul parcurs al stagiului de cercetare în UE m-au îndrumat și mi-au pus la dispoziție un vast material bibliografic. În mod special aș dori să mulțumesc de aici domnului dr. ing. **Heiko Gerdes**, care m-a primit și m-a îndrumat pe parcursul celor 3 luni, domnului **Horst Schenk**, doamnei **Anette Spinola** și domnului **Keshishzadeh Jourjik**, care m-au îndrumat și mi-au arătat care este scopul analizării proceselor de atenuare naturală.

Nu în ultimul rând doresc să mulțumesc cadrelor didactice și colegilor de la Departamentul de Hidrotehnică.

Mulțumesc familiei pentru sprijinul acordat pe parcursul stagiului de pregătire doctorală.

Timișoara, septembrie 2012

ing. Daiana Loredana BALIGA

Dedic această carte dragului meu soț, Seba!

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul parțial din grantul strategic POSDRU/88/1.5/S/50783, proiectul ID50783 (2009), cofinanțat de Fondul Social European “Investește în oameni”, în cadrul Programului Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

BALIGA Daiana Loredana

Studiul reducerii poluării acviferelor prin integrarea proceselor de atenuare naturală

Teze de doctorat ale UPT, Seria 5, Nr. 93, Editura Politehnica, 2012, 185 pagini, 154 figuri, 24 tabele.

ISSN: 1842-581X

ISBN: 978-606-554-519-9

Cuvinte cheie: atenuarea naturală, transportul poluanților, Modflow, PhreeqC, degradarea poluanților

Rezumat,

Prezenta lucrare a pornit de la o noțiunea de “atenuare naturală” având ca scop explicarea acestui termen și stabilirea aplicabilității acestei metodologii (concept). Pornind de la definirea termenului și explicarea proceselor ce stau la baza conceptului s-a ajuns la efectuarea unor simulări care să demonstreze eficacitatea atenuării naturale.

În introducerea tezei se precizează că într-un mediu echilibrat, poluanții sunt degradați producând materiale noi, utile. Prin aceasta lucrare am dorit să arătăm că mediul, chiar și acum când nu mai poate fi vorba despre echilibru, nu și-a pierdut capacitatea de “auto-remediere”. În unele cazuri procesele de degradare trebuiesc stimulate dar existența acestor procese nu poate fi negată.

Procesele din cadrul atenuării naturale au fost evidențiate cu ajutorul modelelor matematice obținute cu ajutorul unor software-uri cum ar fi: Modflow(modele de transport a poluanților) și PhreeqC (evidențierea reacțiilor termodinamice de echilibru)

CUPRINS

1. Introducere	7
1.1 Scopul lucrării.....	7
1.2 Stadiul actual al cercetării.....	8
1.2.1 Stadiul cercetării în SUA.....	8
1.2.1.1 Studii de caz efectuate în SUA.....	8
1.2.2 Stadiul actual al cercetării în Europa.....	11
1.2.2.1 Proiect internaționale.....	11
1.2.2.1.1 Studii de caz din cadrul proiectului CORONA.....	11
1.2.2.2 Proiect național.....	13
1.2.2.3 Stadiul actual în România.....	16
2. Descrierea și modelarea matematică a proceselor de mișcare și transport în acvifere.....	18
2.1 Descrierea și caracterizarea curgerii în acvifer.....	18
2.2 Descrierea și modelarea matematică a proceselor de transport.....	24
2.2.1 Advecția.....	25
2.2.2 Difuzia.....	25
2.2.3 Dispersia.....	28
2.3 Procese de transfer	29
2.3.1 Transferul de fază	29
2.3.2 Sorbția	30
2.4 Procese de transformare.....	33
2.4.1 Biodegradarea.....	33
2.4.1.1 Procese redox.....	41
2.4.2 Zonarea proceselor în cadrul penei de poluant.....	43
2.5 Atenuarea naturală.....	44
2.5.1 Aspecte generale privind noțiunea de atenuare naturală.....	45
2.5.2 Definierea termenului de atenuare naturală.....	46
2.5.3 Definierea Conceptului de atenuare naturală.....	48
2.5.3.1 Evaluarea daunelor și analiza pericolului pentru apa freatică.....	49
2.5.3.2 Screeningul atenuării naturale.....	49
2.5.4 Ramurile atenuării naturale.....	51
2.5.4.1 Monitorizarea atenuării naturale.....	52
2.5.4.1.1 Crearea unui concept de MNA.....	55
2.5.4.2 Sporirea atenuării naturale (ENA)	56
2.5.4.2.1 Conceptul de ENA.....	56
3. Procese de atenuarea naturală în acvifer aval de surse de poluare istorică... ..	58
3.1 Conceptul de sporire a atenuării naturale.....	59
3.2 Conceptul de monitorizare a atenuării naturale.....	66
3.2.1 Caracterizarea acviferului.....	75
3.2.2 Caracterizarea levigatului.....	79
3.2.3 Caracterizarea forajelor adânci.....	82
3.2.4 Compararea parametrilor din interiorul și exteriorul peretelui izolator.....	83
3.2.5 Procesele de atenuare naturală.....	87
3.3 Studiu de caz - halda de zgură și cenușă Utvin.....	87
3.3.1 Descrierea sitului.....	87
3.3.2 Descrierea activităților desfășurate.....	94
3.3.3 Monitorizarea sitului.....	98
4. Descrierea programelor de modelare a proceselor de atenuare naturală.....	110
4.1 Modelarea proceselor de transport.....	110

4.1.1 PMWIN (Processing Modflow for Windows)	110
4.1.2 Realizarea unui model.....	111
4.1.3 Exemplu de modelare cu PMWin.....	115
4.2 Modelarea reacțiilor termodinamice de echilibru cu ajutorul software-ului PhreeqC.....	117
4.2.1 Descrierea programului.....	117
4.2.2 Parametrii și date de intrare.....	118
4.2.3 Date de ieșire.....	120
4.2.4 Posibilități de simulare cu PhreeqC.....	123
4.2.5 Exemple de modelare a reacțiilor termodinamice.....	125
5. Rezultatele modelării proceselor de atenuare naturală, studiu de caz.....	138
5.1 Modelarea transportului (PMWin)	138
5.1.1 Alegerea domeniului.....	138
5.1.2 Introducerea datelor în software-ul PMWin.....	139
5.1.3 Modelul obținut.....	140
5.2 Modelarea reacțiilor termodinamice de echilibru (Programul PhreeqC)	141
5.2.1 Amestecuri formate din 2 sau mai multe soluții.....	142
5.3 Introducerea datelor din programul PhreeqC în modelul obținut cu PMWin.....	153
5.4 Scenarii de sporire a atenuării naturale.....	158
5.4.1 Fitoextracție.....	158
5.4.2 Fitostabilizare.....	159
5.4.3 Fitodegradare.....	159
5.4.4 Fitovolatilizare.....	160
5.4.5 Rizofiltrare.....	161
5.4.6 Rizodegradare.....	161
6. Contribuții, recomandări și concluzii.....	170
6.1 Contribuții personale.....	170
6.2 Recomandări.....	171
6.3 Concluzii.....	172
6.4 Conținutul tezei.....	173
Anexe	176
A1	177
A2	178
A3	180
Bibliografie.....	181

1. INTRODUCERE

Dezvoltarea industriei, a agriculturii și a tehnologiei a avut ca rezultat crearea unei cantități tot mai mari de deșeuri. Într-un mediu ecologic echilibrat, deșeurile sunt degradate producând materiale noi, utile. Mediul nostru însă nu se mai află în echilibru deoarece industria a dezvoltat tot mai multe materiale sintetice care nu se degradează în mod natural. Poluarea influențează aerul, apa, solul și implicit întreaga viață.

Studiind acviferele în această lucrare vom analiza doar poluarea apelor subterane.

Poluarea apelor subterane poate avea mai multe cauze, factorii care determină contaminarea acviferelor sunt:

- Infiltrarea apelor reziduale din conducte deteriorate
- Utilizarea unor cantități foarte mari de insecticide, pesticide și îngrășăminte în agricultură
- Depozitarea deșeurilor în depozite neconforme de unde prin solubilizare și infiltrare pătrund contaminați în acvifer
- Infiltrarea unor substanțe toxice provenite din diferite ramuri ale industriei
- Depozitarea unor substanțe toxice
- Fântâni neconforme

Utilizarea proceselor naturale pentru degradarea produselor provenite de la deșeuri stocate necorespunzător nu este un concept nou. Aceste procese au fost de fapt singurul mijloc de remediere a solului și a acviferelor înaintea dezvoltării rețelei de canalizare și a sistemelor de tratare a deșeurilor cunoscute astăzi. Capacitatea solului de a transforma grohotișul provenit de la animale și resturile de plante în produse care pot fi reutilizate în cicluri naturale este o atestare a eficacității proceselor pentru tratarea substanțelor organice.[43]

1.1 Scopul lucrării

Conceptul de atenuare naturală este o direcție relativ nouă în cercetare iar din această cauză mi-am propus să realizez descrierea conceptului și a proceselor care stau la baza lui. Pornind de la descrierea conceptului de atenuare naturală am ajuns să definim scopul acestei lucrări ca fiind: **elaborarea de modele matematice și prognoze termodinamice care să faciliteze în viitor aplicarea conceptului de atenuare naturală.**

Obiectivele propuse:

- Definierea și descrierea conceptului de atenuare naturală
- Descrierea proceselor din cadrul atenuării naturale: curgerea acviferelor, procesele de transport, transfer și degradare a poluanților,
- Elaborarea unor modele matematice care să ajute la elaborarea unui concept (metodologie) adecvat de atenuare naturală,
- Estimarea și prognozarea atenuării naturale maxime în cazul poluării acviferelor;

- Găsirea unor metode neinvazive și cât se poate de natural pentru sporirea atenuării naturale.
- Găsirea unor metode ingineresti de depoluare care să stimuleze procesele naturale de degradare sau fixare a poluanților

1.2. Stadiul actual al cercetării

Pe plan internațional în momentul de față există multe puncte de vedere cu privire la atenuarea naturală. SUA acceptă conceptual de atenuare naturală mult mai ușor decât unele state din Europa, chiar și din punct de vedere legislative există multe diferențe în acest domeniu.

1.2.1. Stadiul cercetării în SUA

Statele Unite ale Americii au fost în acest domeniu primii care au efectuat cercetări cu privire la atenuarea naturală, cercetările în această direcție au început în prima jumătate a anilor '90.

Deja în anul 1996 EPA a organizat o conferință intitulată "Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Groundwater", adică simpozionul cu privire la atenuarea naturală a compușilor organici clorurați din apa freatică.

Principalele scopuri ale simpozionului au fost:

- Extinderea cunoștințelor despre procesele de atenuare naturală
- O trecere în revistă a metodelor de screening ale siturilor
- Ajutarea organelor competente în luarea deciziilor cu privire la atenuarea naturală a siturilor contaminate cu solvent organici clorurați
- Solicitarea reacțiilor agenților de reglementare și a comunității industriale la aplicarea atenuării naturale.

Utilizarea atenuării naturale la remediere siturilor contaminate s-a efectuat în SUA chiar mai devreme de apariția primelor lucrări științifice cu privire la această temă.

1.2.1.1. Studii de caz efectuate în SUA

Pentru a se putea vizualiza amploarea utilizării atenuării naturale în SUA se vor prezenta în continuare exemple de situri contaminate pe care a fost aplicat conceptul de atenuare naturală. Cazurile prezentate arată atât reușitele cât și eșecurile atenuării naturale.

- *Studii de caz în care atenuarea naturală a fost utilizată pentru remedierea sitului:*
 - Atenuarea naturală extensivă a BTEX - ului la baza gării de coastă din Traverse City, Michigan. Contaminarea acestui sit s-a realizat în 1969 cu combustibil aviativ, astfel s-a estimat că o cantitate de 95 m³ a pătruns în solul nesaturat și acvifer. Pana de poluant s-a extins neobservată până când în 1980 s-a evidențiat BTEX în apa potabilă. Cercetările în acest caz au demonstrat eficiența atenuării naturale iar după ce sursa a fost adusă sub control atenuarea naturală a reabilitat cu succes situl din orașul Traverse.[14]

- Atenuarea naturală prin reacții de biodegradare secvențială, la baza aeriană din Dover, Delaware. Apa freatică la baza aeriană Dover din Delaware este contaminată cu TCE și 1,1,1-TCA, aceste două substanțe fiind utilizate pentru degresarea motoarelor avioanelor în cadrul lucrărilor de întreținere. Studiile efectuate au arătat eficiența degradării TCE însă nu s-a putut face o prognoză cu privire la efectele atenuarea naturală pe viitor. [14]
- Atenuarea naturală a PAH după îndepărtarea sursei la cascada South Glens, New York. În cadrul acestui studiu s-a urmărit atenuarea naturală a gudronului de cărbune. Situl a fost ales datorită simplității hidrologice și faptului că poluarea s-a realizat o singură dată prin evacuarea contaminantului de la o fabrică care producea gaz. Existenta unei singure surse de poluare a făcut simplă caracterizarea acesteia. Sursa de poluare a fost îndepărtată iar câțiva ani mai târziu s-a analizat situația. Degradarea acestor compuși a fost rezultatul activității microorganismelor. Studiile efectuate au arătat că atenuarea naturală realizată prin biodegradare a fost eficientă în controlarea poluării după îndepărtarea sursei de poluare. [14]
- Procesele multiple de atenuare naturală care afectează metalele în bazinul Pinal Creek, Arizona. Bazinul Pinal Creek din Arizona a fost o zonă minieră unde s-a extras cupru. Ca urmare a mineritului și a drenurilor acide care au pătruns în acvifer zona a devenit contaminată. Concentrația de metale din apa freatică a scăzut masiv ceea ce se datorează în mare parte sorbției la matricea solidă. Procesul însă este reversibil iar în momentul în care pH apei scade metalele devin din nou mobile și se răspândesc prin advecție. Scăderea cantității de metale însă nu s-a datorat doar sorbției. Studiile au arătat că au avut loc procese de oxidare iar oxidul produs s-a sedimentat. Procesele de imobilizare și reacțiile redox care au loc sunt posibile doar datorită mineralelor de carbon dizolvate în apa freatică. Studiile efectuate în bazinul Pinal Creek au arătat că atenuarea naturală are capacitatea de a diminua concentrația de metale grele din acvifer. Trebuie însă menționat că metalele grele sunt longevive și carbonul, care poate fi dizolvat în apă pentru a menține un pH ridicat, este limitat, astfel nu se poate asigura o menținere a nivelului scăzut de metale grele din apa freatică.[14]
- Imobilizarea radionuclizilor în Hanford, statul Washington. Hanford din centrul sudic al statului Washington a fost utilizat pentru fabricarea materialelor nucleare pentru armament. Deșeurile radioactive produse aici au fost împrăștiate pe suprafața solului sau injectate direct în subteran prin foraje de eliminare. Scăderea concentrației era un rezultat al dispersiei și a descompunerii radioactive. Studiile efectuate au arătat că scăderea concentrației se datora imobilizării substanțelor radioactive la sedimentele din imediata apropiere a sursei de poluare.[14]
- *Studii de caz în care atenuarea naturală nu a avut succes*
- Monitorizarea atenuării naturale a unui solvent clorurat la baza forțelor aeriene Edwards, deșertul Mojave. La această bază aeriană se utilizau 208,2 L de TCE lunar pentru curățarea motoarelor. TCE-ul utilizat era apoi evacuat în desert acest lucru cauzând o pană de poluant largă și contaminarea acviferului. Testele efectuate au arătat că atenuarea naturală nu are nici un efect deoarece până de poluante se extindea odată cu apa freatică fără a prezenta nici un fel de degradare. [14]

- Persistența MTBE pe un sit contaminat cu combustibil la baza aeriană din Vandenberg, California. La baza aeriană din Vandenberg, California s-a constatat că rezervorul de combustibil de la stația de alimentare este fisurat iar cantitatea de combustibil scursă din rezervor a fost estimată la 2,16 m³. [36] Examinările efectuate au evidențiat că pana de BTEX este staționară, ceea ce a dus la concluzia că BTEX - ul este biodegradat pe când despre MTBE nu se putea spune același lucru. La acest sit atenuarea naturală nu este suficientă pentru remedierea poluării. [18]
- Râul Hudson este contaminat cu PCB ca urmare a descărcărilor de la o unitate de producție de PCB. Cantitatea de PCB s-a modificat în decursul timpului atingând o concentrație mai mică decât cea inițială, ceea ce poate fi pus pe seama biodegradărilor naturale. Procesele aerobe și anaerobe de degradare sunt prezente în sedimentele râului însă ca atenuarea naturală să poată avea loc trebuie să se asigure o legătură între procesele aerobe și cele anaerobe. Biodegradarea trebuie să se realizeze în așa fel încât să nu permită organismelor, mai exact peștilor să acumuleze PCB. Studii recente însă au arătat că acest lucru nu este asigurat și din acest motiv atenuarea naturală nu poate fi considerată o strategie suficientă de management. [14]

Examinarea fiecărui sit în parte este foarte importantă deoarece condițiile de mediu au o importanță foarte mare în procesele de atenuare naturală. Eficiența unui anumit proces de degradare pe un sit nu ne dă siguranța că atenuarea naturală are aceeași eficiență și în alte condiții hidrogeologice.

- *Studii de caz în care atenuarea naturală mărește pericolul existent*

- Biodegradarea parțială a solvenților clorurați la baza forțelor aeriene din Borden, Ontario. La baza aeriană din Borden, Canada s-a efectuat un studiu cu privire la procesele de degradare care au loc în subteran la compoziții halogenate. Pentru acest experiment s-au injectat în sol aproximativ 12 m³ de soluție care conținea cinci substanțe organice: bromoform, tetraclorid de carbon, PCE, 1,2 – diclorbenzen și hexacloretan. Pana de poluant a fost monitorizată timp de trei ani în care s-a constatat că masa de bromoform, diclorbenzen și hexacloretan a scăzut însă la ceilalți doi compuși nu se putea discuta despre așa ceva. Scăderea masei a celor trei compuși amintiți evidențiază implicarea atenuării naturale. Testele microbiologice au arătat că bromoformul și diclorbenzenul au fost degradate însă pentru hexacloretan s-a ajuns la concluzia că acesta a fost transformat în PCE, cantitatea de PCE crescând. [14]
- Atenuarea naturală extensivă a solvenților clorurați la un sit din St. Joseph, Michigan. Pe situl St. Joseph din Michigan s-au înregistrat cantități foarte ridicate de TCE în acvifer, acestea fiind de până la 100 mg/L. Monitorizarea sitului a evidențiat o biodegradare a TCE, prin apariția cis-DCE, VC și a etenei. De-clorurarea TCE a fost favorizată de un adăug mare de material organic levigat de la un depozit. [45]
Etena produsă în urma degradării TCE este transformată în cadrul proceselor anaerobe în metan. În acvifer se pot identifica atât TCE, cis-DCE și VC. [14]

VC, vinilcloridul este cunoscut ca fiind o substanța anestezică ușor inflamabilă. După anul 1970 s-a demonstrat că această substanța este cancerigenă. Produsul rezultat în urma degradării este în acest caz mai periculos decât contaminatul inițial, aici atenuarea naturală fiind chiar o problemă

1.2.2. Stadiul actual al cercetării în Europa

Bazele atenuării naturale ca și concept de remediere a acviferelor contaminate au fost puse în SUA, dar Europa a preluat repede ideea și a pornit cercetarea în această direcție. Astfel au apărut multe proiecte naționale sau chiar internaționale care au avut ca temă atenuarea naturală și monitorizarea acesteia.

1.2.2.1. Proiect internațional

Un proiect internațional pe tema amintită a fost finanțat de Comisia Europeană în 2001. Proiectul CORONA - Confidence in fORecasting Of Natural Attenuation, care avea ca scop consolidarea încrederii în prognozarea atenuării naturale. La acest proiect au luat parte Universități și centre de cercetare din: Marea Britanie, Germania, Danemarca, Italia, Olanda, Cehia și Elveția.

Proiectul CORONA dorea o abordare clară, cantitativă a degradării penei de poluant care în același timp să fie ușor de înțeles.

Obiectivul proiectului CORONA a fost sporirea încrederii în evaluarea și prognozarea atenuării naturale ceea ce s-a realizat prin:

- consolidarea bazei științifice care sprijină folosirea atenuării naturale ca instrument de evaluare a riscurilor
- furnizarea instrumentelor simple, dar robuste de inginerie pentru evaluarea și cuantificarea atenuării naturale, ca o abordare de remediere pentru poluarea apelor subterane
- promovarea utilizării acestor instrumente de către utilizatorul final (proprietarul sitului afectat, organele de reglementare și consilierii)

Necesitatea acestui proiect s-a datorat faptului că în Europa există foarte multe situri contaminate iar reabilitarea inginerescă a acestora ar necesita mai multe fonduri decât costul terenului.

1.2.2.1.1. Studii de caz din cadrul proiectului CORONA

Proiectul a cuprins 6 studii de caz efectuate în țările membre la acest proiect. Toate cele 6 studii au avut ca scop comun evidențierea atenuării naturale și explicarea proceselor care stau la baza degradării poluantului.

- Situl din Brabant, Olanda unde s-a studiat poluare cu solvent clorurați. Situl studiat în Brabant este contaminat în principal cu cis-DCE, VC și DCA. Poluarea provine de la industria metalurgică iar îndepărtarea sursei de poluare este imposibilă deoarece sursa se află sub o instalație mare de producție. Obiectivul urmărit a fost de a investiga apariția și localizarea atenuării naturale. Studiile efectuate au confirmat atenuarea naturală doar cu ajutorul

izotopilor stabili și cu creșterea concentrației produșilor acestora, VC și etene. În cadrul acestui studiu nu s-au putu evidenția activități ale microorganismelor, atenuarea naturală putând fi evidențiată doar prin prezența produșilor de descompunere. [41]

- Studiu de caz din Four Ashes, Marea Britanie. În Four Ashes s-a studiat un sit contaminat cu poluanți fenolici aici studiul s-a bazat mai mult pe efectuarea de modele decât pe analiza proceselor de degradare. [60]
- Hnevice, Republica Cehă – situl studiat aici a fost unul contaminat cu hidrocarburi petroliere. În cadrul studiilor s-a efectuat un model de evidențiere a celor 4 zone geochimice. Fig. 1.1 arată zonarea care s-a realizat în cadrul studiului, cu precizarea că apa freatică curge de la stânga spre dreapta. Zona I, din exteriorul penei de poluant cuprinde acviferul nepoluat, aici condițiile fiind aerobe.

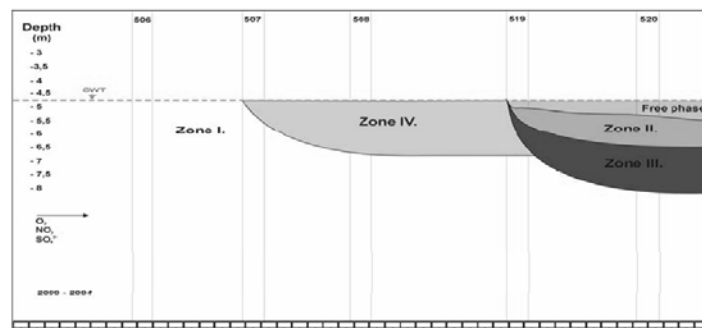


Fig. 1.1 Zonele geochimice prezentate în raportul final al proiectului CORONA [41]

Cea de-a doua zonă, este în imediata apropiere a sursei de poluare și cuprinde procese de reducere a fierului, sulfatului și metanogeneza. Zona III este o zonă mixtă, numită zona CRONA, în care rata de biodegradare este foarte mare. Această zonă este caracterizată prin procesele de reducere ale nitratului, manganului și fierului. Ultima zonă, zona IV, este cea de reoxidare a mineralelor.

Procesele de atenuare naturală au putut fi evidențiate la acest sit iar concluzia a fost că atenuarea naturală a hidrocarburilor va genera întotdeauna o zonă cu o cantitate redusă de minerale în acvifer. [41]

- Studiul atenuării naturale la situl NIT, Italia. Situl Nit este puternic contaminat cu hidrocarburi petroliere, inclusiv LNAPL-uri. Poluarea s-a realizat din cauza rafinării și instalației de prelucrare chimică. Situația întâlnită pe acest sit este mai deosebită deoarece condițiile hidraulice sunt complicate, direcția de curgere fiind controlată de interacțiunea cu un râu, un canal și o barieră hidrolică de unde se extrage apă freatică, prin pompare, pentru a se realiza controlul poluării. Studiile efectuate au arătat că contaminanții pot inhiba activitatea bacteriilor și pot încetini semnificativ procesele de biodegradare, iar de aici se poate trage concluzia că studiile trebuie efectuate pentru fiecare sit în parte ele neputând fi generalizat nici chiar atunci când este vorba despre hidrocarburi, a căror căi de degradare sunt bine cunoscute. [41]
- Contaminarea cu amoniac și fenol a sitului Rexco din Marea Britanie. Situl Rexco din apropiere de Manfield, Marea Britanie este contaminat cu o gamă largă de chimicale printre care amoniac și fenol. Poluarea s-a realizat ca urmare a activității unei uzine de gazeificare cu cărbune. Studiile efectuate au

arătat că fenolul este atenuat natural foarte rapid însă poluarea cu amoniac persistă. Biodegradarea amoniacului se realizează doar în condiții aerobe, iar sorbția amoniacului este un proces important în încetinirea migrației acestuia. În urma studiului s-a mai evidențiat și faptul că penele mixte de poluant au un comportament complex, ceea ce se datorează interacțiunilor dintre contaminanți, cum ar fi de exemplu competiția pentru acceptorii de electroni liberi. [41]

- Sjoelund, Danemarca – poluare cu pesticide (acizi fenoxilici). Sjoelunde este un depozit de deșeuri din Danemarca, unde levigatul a creat o contaminare a subteranului. Depozitul a fost utilizat pentru stocarea deșeurilor menajere, a deșeurilor din construcții și a unor deșeuri chimice. Studiile efectuate au arătat că degradarea primară a contaminanților se realizează la marginea penei de poluant unde coexistă oxigenul și acizii fenoxilici, aici înregistrându-se și activitatea de degradare bacteriană. Atenuarea naturală la depozitul de deșeuri din Sjoelunde, Danemarca a fost evidențiată prin degradarea acizilor fenoxilici în acvifer. [41]

În cadrul Proiectului CORONA s-a efectuat un program pentru prognozarea lungimii penei de poluant. Programul este disponibil pe pagina de internet: <http://corona.group.shef.ac.uk/download.htm>

1.2.2.2. Proiect național

Proiectul național, care am avut ocazia să îl cunosc mai bine odată cu efectuarea stagiului la BGS Umwelt, Darmstadt, este programul KORA.

Acest program s-a desfășurat în Germania și a cuprins monitorizarea atenuării naturale și explicarea proceselor care stau la baza degradării poluanților. KORA este prescurtarea pentru „**K**ontrollierter natürlicher **R**ückhalt und **A**bbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden”, adică reținerea și degradarea naturală controlată a contaminanților la reabilitarea apelor freactice și a solului contaminat.

Proiectul KORA a fost structurat pe mai multe domenii de activitate după forma de contaminare care urma să fie studiată.

Siturile studiate în cadrul acestui proiect sunt împrăștiate pe întreg teritoriul Germaniei ceea ce se poate vedea în fig. 1.2.



Fig. 1.2 Distribuția siturilor studiate și contaminantul studiat [31]

Numerele din dreptul semnelor din fig. 1.2 indică numărul proiectului care a studiat respectivul sit.

Proiectul KORA a cuprins mai multe sub-proiecte, fiecare din acestea urmărind un alt tip de poluare.

Sub-proiectul 1 a tratat poluarea produsă de rafinării, parcuri de rezervoare, combustibili, ulei mineral și MTBE. Scopul sub-proiectului 1 a fost de a crea un ghid de orientare pentru clasa de substanțe a carbohidraților din uleiului mineral. Ghidul cuprinde atât lucrări științifice de bază cât și rezultatele practice obținute în cadrul cercetărilor efectuate.

Studiile de caz din cadrul acestui sub-proiect au fost:

- Situl de referință Leuna unde s-a implementat un concept de ENA pentru poluarea cu MTBE (fig. 1.2 – 1.1)
- Situl Brand, Niedergörsdorf, unde s-a cercetat NA și ENA pe un sit care prezintă o poluare tipică cu ulei mineral (fig. 1.2 – 1.2)
- Degradarea naturală și retenția unui amestec complex de contaminanți în acvifer pe exemplul unei foste fabric de ulei mineral Epple (fig. 1.2 – 1.3)
- Dezvoltarea unei metode de remediere in situ a acviferelor contaminate cu carbohidrați prin degradarea microbiană bazată pe nitrat utilizând exemplul sitului Berlin-Spandau

În cadrul acestui sub-proiect s-au determinat condițiile de degradare ale carbohidraților uleiului mineral și ale MTBE-ului în acvifer și sol, de asemenea s-a dezvoltat o strategie eficientă de explorare. [34]

Sub-proiectul 2 a studiat poluările produse de fabric de gaze, cocsări, industria de prelucrare a gudronului și de impregnare a lemnului. Scopul acestui subproiect a fost de a determina contaminările cu hidrocarburi aromate policiclice cum ar fi monociclici (benzene, toluen, xilen și etilbenzen), fenoli și hidrocarburi ale uleiului mineral dar totodată și heterociclici.

Studiile de caz care au fost studiate în cadrul acestui subproiect au fost:

- Situl uzinei de gaze Düsseldorf-Flingen unde s-au efectuat comparații între procesele naturale de remediere și concepte de monitorizare și sporire a atenuării naturale.(fig. 1.2 – 2.2)
- Cocseria Castrop-Rauxel. În cadrul acestui studiu căutat metode adecvate de monitorizare și evaluare a penei de poluant și s-a elaborat un protocol de evaluare a proceselor naturale de remediere și imobilizare.(fig. 1.2 – 2.3)
- Uzina de gaze Gaisburg, lângă Stuttgart, în cadrul acestui proiect s-a observat un concept de sporire a atenuării naturale în acvifer care a avut ca scop biodegradarea hidrocarburilor heterociclice.(fig. 1.2. – 2.4)
- Uzina de impregnare Wülknitz unde s-au efectuat prognoze cu privire la potențialul de degradare și retenție cu ajutorul unor analize care se bazează pe procesele derulate.(fig. 1.2. – 2.5)

Ultimele două etape ale acestui sub-proiect nu au constatat în studii de caz ci au avut ca scop identificarea și cuantificarea toxicității metaboliților produși în urma degradării hidrocarburilor policiclice aromate la situri cu poluare istorică și evoluția acestor metaboliți în acvifer. Finalizarea sub-proiectului s-a efectuat prin elaborarea unei tehnici de microcosmos standardizabil pentru evaluarea retențiilor controlate și a degradării hidrocarburilor aromate policiclice în freatic. [34]

Sub-proiectul 3 a urmărit situri contaminate cu hidrocarburi alifatiche clorurate. Acest poluant poate proveni din industria chimică sau metalurgică iar aceasta a fost premiza alegerii siturilor care au fost utilizate mai apoi ca studii de caz. Scopul subproiectului a fost identificarea și evaluarea proceselor naturale de degradare și retenție a contaminanților amintiți. [34]

Studiile de caz cuprinse în acest subproiect au fost:

- Industria chimică Kertess-Chemie, Hanovra unde s-a aplicat un concept de monitorizare inovativ a contaminării freaticului cu hidrocarburi alifatiche clorurate.(fig. 1.2. – 3.1)
- Parcul de rezervoare WGT al aeroportului Perleberg unde s-au efectuat investigații pentru identificarea degradărilor microbiene a hidrocarburilor clorurate volatile(fig. 1.2 – 3.2)
- Uzinele metalurgice Karlsruhe-Killisdorf unde s-a investigat atenuarea naturală a hidrocarburilor clorurate volatile(fig. 1.2 – 3.3)
- Zona industrială Düsseldorf-Lierenfeld/Oberbilk unde s-a efectuat o caracterizare a sitului urmată de o prognoză și o monitorizare a atenuării naturale(fig. 1.2 – 3.4)
- Curățătorie chimică în Rosengarten-Ehestorf unde s-a cuantificat potențialul atenuării naturale în acvifere de mare adâncime care au fost contaminate cu hidrocarburi alifatiche clorurate.
- Zona industrială Frankenthal unde s-a studiat degradarea și retenția naturală a hidrocarburilor clorurate. [34]

Sub-proiectul 4 a urmărit contaminările produse de depozite de deșuri și poluarea istorică. Scopul acestui subproiect a fost evidențierea condițiilor în care procesele naturale de remediere respectiv stimularea acestora duc la diminuarea contaminării. [34]

Siturile studiate în cadrul acestui subproiect au fost:

- Depozitul de deșuri menajere al orașului Berlin Kladow/Gatow unde s-au determinat procesele naturale produse în cadrul mai multor emisii provenite de la depozite vechi.(fig. 1.2 – 4.1)
- Deponeul Weiden-West unde s-a stimulat procesele naturale de remediere în zona aerate și acvifer sub deponeul pentru a se îndepărta pericolul de extindere a contaminării.(fig. 1.2 – 4.2)

- Deponeul "Monte Scherbelino", Frankfurt am Main. Acest studiu de caz este descris amănunțit în capitolul 3 (subcap. 3.1.1.) și studiază efectele ENA la un iaz contaminat de emisiile deponeului dar cuprinde în același timp și un concept de MNA a deponeului și a iazului amintit.(fig. 1.2 – 4.3)
- Deponeul subacvatic Großkayna/Merseburg unde s-a investigat retenția și degradarea naturală a contaminanților proveniți de la deponeu.(fig. 1.2 – 4.4)
Studiile de caz au avut ca scop măsurarea, evaluarea, controlarea și evidențierea aplicabilității proceselor de atenuare naturală pentru contaminări produse de foste depozite de deșeuri. [33]

Sub-proiectul 5 a avut ca scop determinarea proceselor de atenuare naturală a unor contaminări produse de industria armamentelor. Prin acest subproiect s-a dorit elaborarea unui ghid pentru tratarea siturilor contaminate cu poluanți proveniți din procesele de producere a armamentelor. [34]

Siturile studiate în acest caz au fost locațiile unor fabric de explozibil:

- Fabrica de explozibil Clausthal-Zellerfeld unde s-a studiat potențialul de "auto-curățare" a solului la contaminarea cu TNT (fig. 1.2 – 5.1)
- Fabrica de explozibil Stadtallendorf unde s-au efectuat prognoze și s-a controlat degradarea și retenția naturală a derivaților aromatic nitrificați (fig. 1.2 – 5.2)
- Fabrica de explozibil Torgau/Elsnig unde s-a verificat potențialul de "auto-curățare" la contaminarea cu compuși tipici explozibililor a acviferului(fig. 1.2 – 5.3)

Toate sub-proiectele amintite până acum au dorit elaborarea unui ghid pentru contaminanții studiații, care să cuprindă metode de determinare și cuantificare a poluării dar și a proceselor de atenuare naturală care se desfășoară în fiecare caz în parte. [34]

Sub-proiectul 6 a urmărit contaminarea rezultată în urma lucrărilor de minerit și a avut ca scop elaborarea unor metode de detectare, evaluare și prognozarea a retenției poluanților în sedimentele contaminate. Acest sub-proiect a studiat și importanța proceselor de reducere a contaminării acviferelor. [34]

Sub-proiect 7 a cuprins modelarea și prognozarea transportului poluanților și efectele atenuării naturale. Scopul principal al acestui sub-proiect a fost elaborarea unei recomandări de tratare a siturilor contaminate studiate în cadrul celorlalte sub-proiecte. [34]

În cadrul **sub-proiectului 8** s-au prelucrat aspectele juridice și acceptarea autorităților și a populației. Acest sub-proiect a avut ca scop comunicarea riscurilor măsurilor de remediere prin integrarea atenuării naturale și a ENA. [34]

1.2.2.3. Stadiul actual în România

România se află în acest domeniu într-o fază incipientă. La noi se poate vorbi în momentul de față doar de proiecte teoretice care așteaptă să fie puse în aplicare.

Odată cu aderarea la Uniunea Europeană România a fost nevoită să închidă depozitele de deșeuri neconforme iar acum se studiază care sunt posibilitățile de izolare și remediere a acestora. Un proiect în această direcție s-a desfășurat la Facultatea de Hidrotehnică din Timișoara. Proiectul a fost o colaborare a Facultății cu Grontmij, Olanda și a prezentat o analiză a evoluției poluării de la depozitul de deșeuri Parța-Șag. La finalul proiectului s-a propus izolarea depozitului, adică a sursei de poluare. Izolarea depozitului trăgea după sine costuri ridicate iar din acest motiv nu s-a finalizat până în prezent.

Proiectele prezentate, fie ele naționale sau internațional au arătat extinderea și acceptarea acestui domeniu în SUA și Europa, iar acum este de datoria noastră să pornim cercetările în acest domeniu, relative nou, pentru a diminua sau chiar a îndepărta contaminările la noi în țară.

2. DESCRIEREA ȘI MODELAREA MATEMATICĂ A PROCESELOR DE MIȘCARE ȘI TRANSPORT ÎN ACVIFERE

Modelarea matematică a proceselor de transport și de transformare a poluanților în acvifer nu poate fi realizată fără cunoștințe de bază cu privire la: mișcarea apei în subteran, transportul poluanților și procesele de transformare care au loc.

2.1. Descrierea și caracterizarea curgerii în acvifer

Pentru a putea descrie și caracteriza curgerea este necesar mai întâi să definim termenul de acvifer pentru a putea discuta mai apoi mișcarea care are loc în acest mediu. Definirea acviferului se poate face astfel:

Acviferul este o zonă subterană de roci permeabile care au capacitatea de a înmagazina cantități semnificative de apă, și care permit circulația apei spre puțuri. [15]

Acviferele pot fi clasificate în două grupe distincte:

- ◆ Acvifere libere (fig. 2.1), care sunt delimitate doar la partea inferioară de un strat impermeabil și

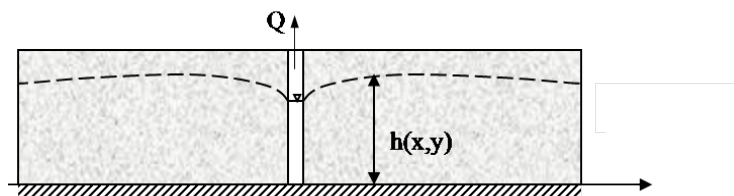


Fig. 2.1 Acvifer liber [15]

- ◆ Acvifere captiv sau sub presiune (fig. 2.2), care este cuprins între două straturi impermeabile.

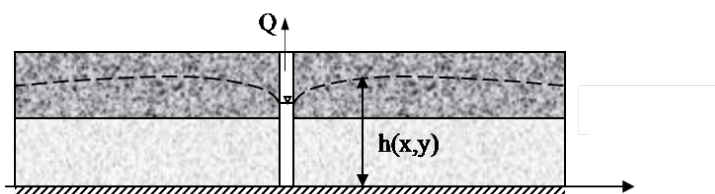


Fig. 2.2 Acvifer captiv [15]

Viteza de curgere a apei într-o zonă saturată, este determinată de trei factori: gradientul hidraulic, conductivitatea și porozitatea mediului poros.

- *Gradientul hidraulic (I)* este definit ca fiind raportul dintre diferența de nivel piezometric între două puncte (ΔH), situate pe curba de depresiune, și distanța dintre aceste puncte (L):

$$I = \frac{\Delta H}{L} \quad (2.1)$$

Gradientul hidraulic cuprinde efectele forțelor gravitațională. Direcția de curgere a apei este de la un potențial hidraulic ridicat la unul scăzut.

- *Conductivitatea hidraulică* este proprietatea rocilor, sedimentelor a mediului subteran in general de a permite curgerea lichidelor. altfel spus este viteza de curgere a apei sub un gradient hidraulic unitar. Acest parametru reprezintă permeabilitatea intrinsecă a unui acvifer și proprietățile fizice ale acestuia. Valorile conductivității hidraulice sunt foarte variate deoarece fiecare rocă sau sediment are o altă valoare.

Valoarea conductivității hidraulice pentru roci obișnuite și sediment variază de la roci cristaline impermeabile la pietrișuri înalt permeabile, valoarea conductivității hidraulice pentru fragmente de roci, nisip și lut se află între aceste extreme. Prin urmare se știe ca o pană de poluant este transportată de freatic mai repede prin straturi nisipoase, care au o conductivitate hidraulică ridicată, decât printr-un strat de lut cu o conductivitate mult mai scăzută.

Tabelul 2.1 prezintă valorile conductivității hidraulice pentru diferite material sau roci.

Tabelul 2.1 Conductivitatea hidraulică [63]

Materialul	Conductivitatea hidraulică (m/zi)
Lut	$10^{-8} - 10^{-2}$
Argilă	$10^{-7} - 10^{-3}$
Nămol	$10^{-2} - 1$
Nisip fin	1-5
Nisip mediu	5 – 20
Nisip grosier	20 – 100
Pietriș	100 – 1000
Șisturi	$5 \times 10^{-8} - 5 \times 10^{-6}$
Măluri aluvionare	$10^{-4} - 1$
Marne fracturate și erodate	$10^{-4} - 1$
Gresie bine cimentată	$10^{-5} - 10^{-2}$
Gresie friabilă	$10^{-3} - 1$
Sare	$10^{-10} - 10^{-8}$
Calcar	$10^{-5} - 1$
Bazalt	0,0003 – 3
Granit	0,0003 – 0,03
Adezie	$10^{-8} - 10^{-5}$
Roci metamorfice nefracturate	$10^{-9} - 10^{-5}$
Roci metamorfice fracturate	$10^{-5} - 10^{-1}$

Conductivitatea hidraulică poate fi determinate prin :

- Aproximare empirică
- Determinare experimentală în laborator sau in situ

Tabelul 2.2. Porozitatea rocilor [67]

Tipul rocii	Porozitatea (p)
Argilă	0,45-0,55
Nisip prăfos	0,42-0,38
Nisip cu granulație mică	0,40-0,36
Nisip cu granulație medie	0,38-0,34
Nisip cu granulație mare	0,36-0,32
Pietriș	0,32-0,28
Balast	0,34-0,20
Gresie	0,20-0,10
Calcar, șist	0,10-0,01

- *Porozitatea rocilor este raportul dintre volumul golurilor dintre particulele solide și volumul total al rocii. Porozitatea depinde de tipul de material geologic prezent și poate fi determinate prin teste pe teren sau analize de laborator. In tabelul 2.2 se prezintă porozitatea pentru diferite materiale naturale.*

Ecuția care descrie rata de curgere a acviferelor este cunoscută ca fiind ecuația lui Darcy.

Legea lui Darcy

Legea lui Darcy exprima relația dintre debitul care traversează un material poros, conductivitatea hidraulică a acestuia și gradientul hidraulic, mărimi definite mai sus. Experimentul lui Darcy se efectuează cu ajutorul unei instalații ca și cea prezentată în figura 2.4. În urma experimentului Darcy a constatat legătura dintre următoarele mărimi:

Q [L^3/T] - debitul de apă care traversează coloana

S – secțiunea coloanei

L – lungimea coloanei

ΔH – diferența de sarcină hidraulică între intrare și ieșire

k [LT^{-1}]- conductivitatea hidraulică

și a scris-o sub forma:

$$Q = Sk \left(\frac{\Delta H}{L} \right) \quad (2.2)$$

În care $\Delta H/L$ reprezintă panta hidraulică, respective pierderea de sarcină pe unitatea de lungime sau direcția de curgere și se notează cu I , care este forța motrice care provoacă mișcarea [44]

$$I = \frac{\Delta H}{\Delta L} \quad (2.3)$$

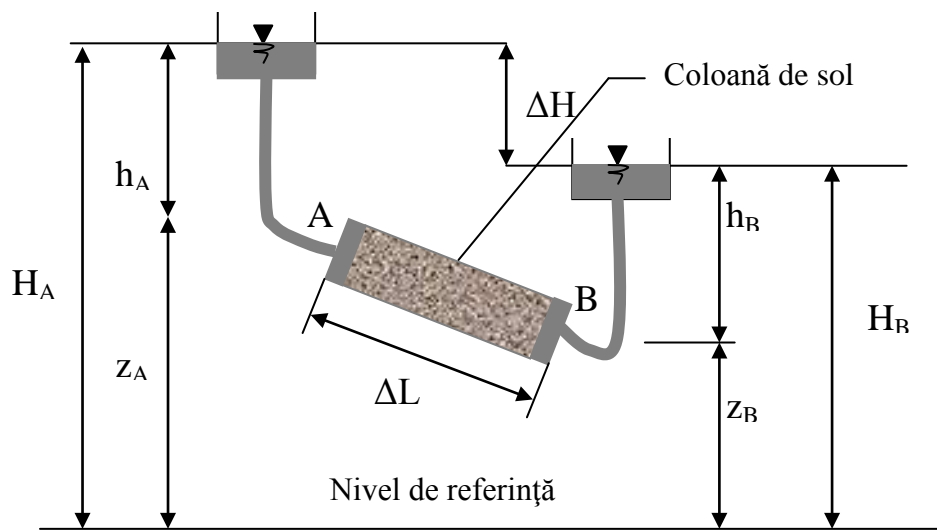


Fig. 2.3. Instalația experimentală a lui Darcy

Debitul specific este definit prin relația:

$$q = \frac{Q}{S} \quad (2.4)$$

unde: q – este debitul specific
 Q – debitul apei care traversează coloana
 S – secțiunea coloanei

Legea lui Darcy este valabilă pentru curgerea laminară care are loc în general în nisipuri fine, șilturi și argilă, nefiind valabilă pentru pietriș și alte material grosiere unde viteza de curgere crește și regimul devine turbulent. [44]

În cazul materialelor grosiere ecuația lui Darcy se modifică și devine:

$$gradH = \alpha U + \beta U^2 \quad (2.5)$$

unde: αU – sunt pierderile de sarcină datorate frecării vâscoase la pereții matricei solide

βU^2 – sunt pierderile datorate inerției fluidului

Pentru a se vedea dacă legea lui Darcy este valabilă trebuie să se calculeze numărul lui Reynolds. Acesta se calculează cu ajutorul formulei:

$$Re = \frac{U\sqrt{k\rho}}{\eta} \approx \frac{Udp}{\eta} = \frac{Ud}{\nu} \quad (2.6)$$

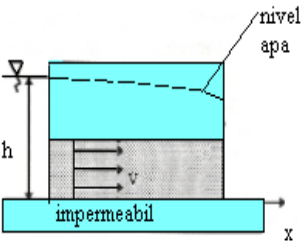
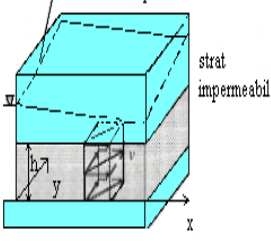
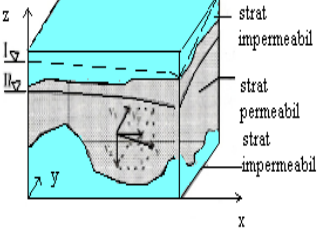
unde: U – viteza de filtrare (m/s)
 \sqrt{k} – rădăcină pătrată a permeabilității intrinseci (m)
 ρ - densitatea fluidului (kg/m³)
 η – vâscozitatea dinamică a fluidului (kg/ms)
 ν – vâscozitatea cinematică a fluidului (m²/s)
 d – diametrul mediu al particulelor (m)

Dacă numărul lui Reynolds are o valoare cuprinsă între 1 și 10 atunci avem o curgere laminară, iar pentru aceste cazuri este valabilă legea lui Darcy. La valori cuprinse între 10 și 100 începe un regim de tranziție și legea lui Darcy nu mai este aplicabilă. În cazul în care valoarea numărului lui Reynolds depășește chiar și valoarea 100 atunci este vorba despre o curgere turbulentă iar ecuația lui Darcy este înlocuită de o ecuație de forma $gradH = \alpha U + \beta U^2$. [44]

În modelarea proceselor de mișcare sunt necesare forme matematice generalizate ale legii lui Darcy.

Generalizări ale legii lui Darcy pentru mediu izotrop sunt prezentate mai jos în tabelul 2.3 [15]

Tabelul 2.3 Generalizări ale legii lui Darcy [15]

Pentru 1 D	Pentru 2D	Pentru 3D
		
$\vec{v} = -k_f \nabla h$	$\vec{v} = -k_f \nabla h$	$\vec{v} = -k_f \nabla h$
$h = h(x)$	$h = h(x, y)$	$h = h(x, y, z)$
$v_x = v = -k_f \frac{\partial h}{\partial x}$ $v_y = v_z = 0$	$v_x = -k_f \frac{\partial h}{\partial x}$ $v_y = -k_f \frac{\partial h}{\partial y}$ $v_z = 0$	$v_x = -k_f \frac{\partial h}{\partial x}$ $v_y = -k_f \frac{\partial h}{\partial y}$ $v_z = -k_f \frac{\partial h}{\partial z}$

$$\bar{v} = -K \text{grad}h$$

$$\text{grad}h = \nabla h = \bar{i} \frac{dh}{dx} + \bar{j} \frac{dh}{dy} + \bar{k} \frac{dh}{dz}$$

Operatorul ∇ este un simbol pentru funcția gradient.

Proprietățile gradientului

- Pentru o funcție scalară $h(x,y)$, gradientul este o funcție vectorială
 - Pentru h constant, direcția gradientului este perpendiculară pe hidroizohipse
- Valoarea gradientului este egală cu derivata funcției h , în direcția gradientului

În fig. 2.4 se prezintă spre exemplificare aspectul curgerii într-un acvifer în cazul concret al unui put de captare dispus în apropiere unui curs de apă. $\varphi = \text{const.}$ reprezintă curbele cu același potențial hidraulic $h(x,y) = \text{const.}$ Curbele $\psi = \text{const.}$ reprezintă liniile de curent, direcția curgerii și implicit vitezele fiind marcate cu săgeți.

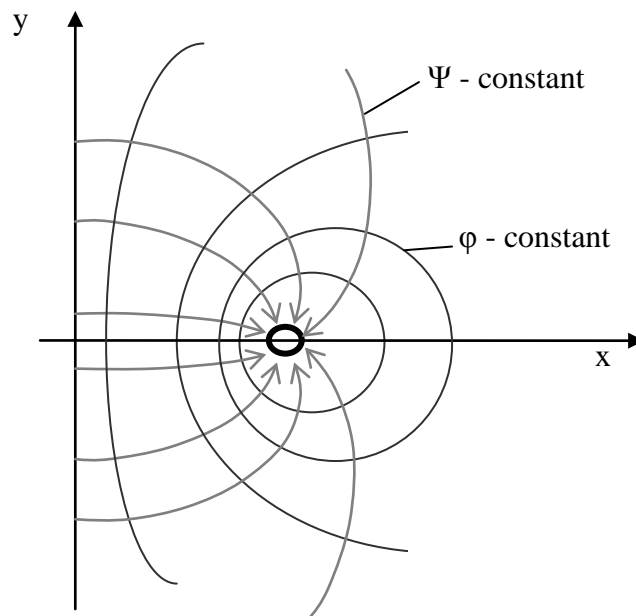


Fig. 2.4. Reprezentarea grafică a mișcării acviferului

2.2 Descrierea și modelarea matematică a proceselor de transport

Mișcarea contaminanților în subteran se realizează prin procese fizice, sau așa numitele procese de transport.

În completarea proceselor de curgere este necesară definirea concentrației poluanților prin care se pot descrie și modela matematic procesele de transport în acvifere. Astfel concentrația de substanță dizolvată în acvifer este:

$$c = \frac{\text{masa de substanță}}{\text{volumul fluidului}} \left[\frac{m g r_s}{m_f^3} \right] \quad (2.7)$$

Masa substanței dizolvate într-un volum de control V din acvifer este:

$$M_s(V) = \int c n_e dV \quad (2.8)$$

unde: n_e - porozitatea efectivă
 c - concentrația

Densitatea ρ_M a amestecului dintre acvifer și substanța dizolvată este de:

$$\rho_M = \rho + \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s} \right) c = \rho_M(c) \quad (2.9)$$

unde: ρ densitatea apei
 ρ_s densitatea substanței

Transportul contaminanților în sol și acvifer are loc chiar dacă poluantul a suferit în prealabil o transformare sau o reacție microbiană chiar dacă nu. Pe lângă curgerea propriu zisă, în care poluantul este transportat odată cu faza apoasă din subteran, adică este transportat în direcția de curgere a apei freactice, mai fac parte din cadrul proceselor de translație advecția și difuzia. Fig. 2.5 prezintă schematic diferite tipuri de transport ale poluanților în subteran, iar diferitele color sunt reprezentative pentru pașii de timp. Analizând figura 2.5 putem spune că extinderea poluanților este întârziată prin procesele de retenție, acest lucru însă nu se realizează printr-o scădere a concentrației ci se observă doar o scădere aparentă a contaminării. O reducere propriu zisă a contaminării se realizează doar în cazul substanțelor organice. [53]

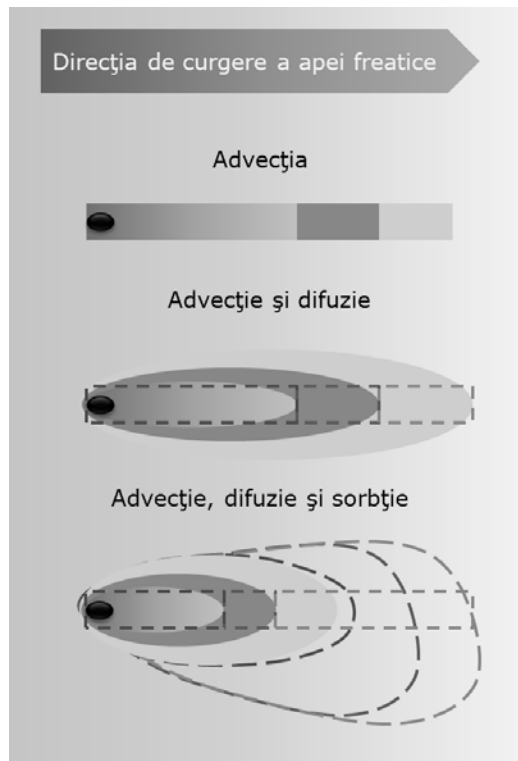


Fig. 2.5. Transportul poluanților în acvifer [53]

2.2.1. Advecția

Advecția este un termen utilizat în chimie, inginerie și științele solului. Pentru a defini însă acest termen în contextul nostru avem nevoie de definiția advecției ca termen hidrotehnic.

Advecția, din punct de vedere hidrotehnic, este transportul unei substanțe dizolvate în apă sau care se află sub formă de suspensie în aceasta, și care se deplasează odată cu apa în direcția de curgere a acesteia și cu o viteză egală cu viteza medie a apei. Advecția are loc în orice fluid aflat în mișcare, nu numai în apă ci și în NAPL-uri și poate avea loc chiar și în aer sau porii solului.

Rata cu care se mișcă un contaminant dizolvat printr-un plan vertical în subteran, este produsul concentrației contaminantului și a vitezei apei. Viteza de curgere a apei într-o zonă saturată, este reglementată de trei factori cheie: gradientul hidrolic, conductivitatea și porozitatea.

2.2.2. Difuzia (moleculară)

Procesul de amestecare spontană a particulelor a două substanțe se numește *difuzie*. Difuzia are loc treptat și duce la omogenizarea completă și ireversibilă a celor două substanțe. Starea de agregare a celor două substanțe poate fi lichidă,

solidă sau gazoasă. Difuzia a două substanțe este prezentată schematic în figura 2.6.

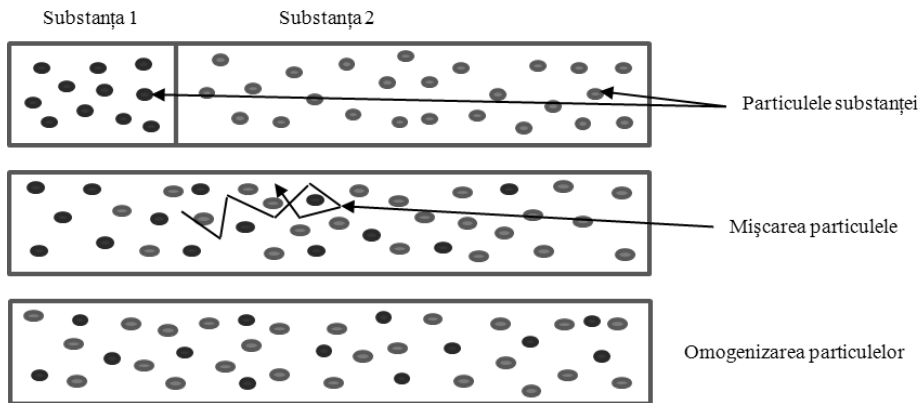


Fig. 2.6. Modelul miscibilității a două substanțe prin difuzie

Difuzia particulelor dizolvate

Difuzia particulelor dizolvate, cum ar fi de exemplu un poluant dizolvat în apă (acvifer) este data de ecuația:

$$J = -K \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (2.10)$$

unde: J – densitatea de curgere a particulelor

K – un coeficient ($\text{mol}^2 \text{s} / \text{kg m}^3$)

μ – potențialul chimic (J/mol)

x – lungimea

p – presiunea

T – temperatură (K)

Această formulă reprezintă deci curgerea particulelor care se calculează la o presiune p cunoscută, o temperatură T măsurată și este privită din punct de vedere al termodinamicii unde μ , potențialul chimic, este forța motorie a procesului.

În calcule în locul potențialului chimic se poate utiliza concentrația deoarece aceasta este mult mai accesibilă. În acest caz ecuația devine:

$$K = \frac{DC}{RT} \quad (2.11)$$

unde: D – coeficientul de difuzie (m^2/s)

C – concentrația substanței (mol/m^3)

T – temperatura (K)

R – constanta universal a gazelor (j/Kmol)

La concentrații foarte scăzute nu este aplicabilă această ecuație deoarece termodinamica clasică privește soluțiile ca fiind un continuum.

Coeficientul de difuzie, notat cu D , are valori pornind de la $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ la gaze și până la valori cu mult mai mici la substanțele solide. Coeficientul de difuzie este dat de legea lui Fick.

Legea lui Fick

Conform primei legi a lui Fick densitatea de curgere a particulelor J ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) este proporțional cu gradientul de concentrație contrar direcției de difuzie $\frac{\partial C}{\partial x}$ (mol m^{-4}). Constanta proporționalității este coeficientul de difuzie D ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$):

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.12)$$

Densitatea de curgere a particulelor arată cantitativ direcția de curgere a particulelor, asta însemnând câte particule a unei substanțe trec într-o unitate de timp printr-o secțiune aplicată perpendicular pe direcția de difuzie. Ecuația de mai sus este valabilă chiar și în cazul în care coeficientul de difuzie nu este constant, ci depinde de concentrație.

A doua lege a lui Fick este cunoscută și ca fiind ecuația de difuzie.

În cazul unidimensional se pornește de la ecuația continuității:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (2.13)$$

și se obține ecuația difuziei:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.14)$$

care poate fi scrisă, pentru coeficienți constant ai difuziei, sub forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.15)$$

Această ecuație prezintă relația dintre diferențele temporale și locale ale concentrației și este deci adecvată pentru reprezentarea difuziei non-staționare pe când prima lege a lui Fick descrie o difuzie constantă.

Legea a doua a lui Fick, sub o formă foarte generală, poate descrie și difuzia tridimensională. Aceasta este data de formula:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla C) \quad (2.16)$$

În cadrul acestei formule se utilizează operatorul Nabla, iar ecuația diferențială parțial este asemănătoare ecuației conductivității căldurii. [77]

2.2.3. Dispersia

Dispersia poluanților în acvifere este un proces hidrogeologic, care la fel ca și difuzia duce la echilibrarea gradientului de concentrație în apă.

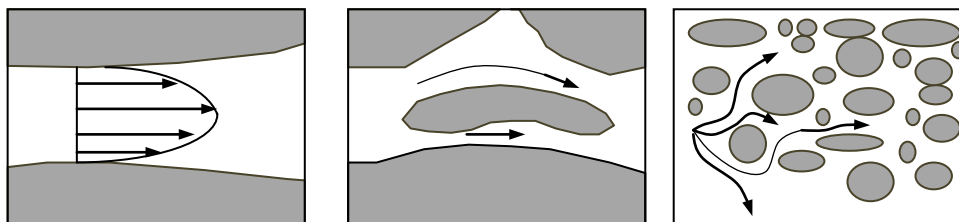


Fig. 2.7 Dispersia mecanică [15]

Dispersia se datorează neomogenităților din mediul poros.

Trei mecanisme pot fi considerate atunci când explicăm dispersia mecanică, dar toate țin cont de geometria porilor (Fig.2.7):

- mecanismul datorat vâscozității - viteza prezintă variații în secțiunea porilor; prin urmare, particulele se mișcă mai repede de-a lungul axei decât de-a lungul pereților porilor; (Fig.2.7 b)

- mecanisme datorate diferențelor din secțiunea transversală a porilor vor determina viteze medii diferite; astfel particulele se vor mișca mai repede în unii porii decât în alții. (Fig. 2.7.a)

- al treilea mecanism este datorat tortuozității, ceea ce face ca unele particule să se deplaseze pe o cale mai scurtă decât altele. (Fig. 2.7.c) [15]

Aceste neomogenități produc variații ale vitezei în direcții longitudinale și transversale, cu efect asupra răspândirii poluantului.

În subteran, în porii acviferului există o distribuție eterogenă a vitezelor de curgere. Astfel la marginile porilor viteza este mai mică decât în centrul porilor, ca urmare a vâscozității apei și a frecării de matrice; astfel este și în porii învecinați în care viteza de curgere este diferită datorită diferențelor geometriei.

Particulele transportate odată cu apă sunt astfel îndepărtate unele de altele din cauza diferențelor vitezei de curgere. Din cauza torsionării porilor se realizează apoi o distribuție a particulelor. [15]

Rezultatul distribuției este asemănător ca și în cazul difuziei o echilibrare a gradientului de concentrație, singura diferență este că în cazul dispersiei acest proces este mult mai puternic.

Procesul de dispersie se realizează în direcția de curgere a apei și într-o mică măsură perpendicular pe aceasta. Dispersia și difuzia nu pot fi separate iar din acest motiv s-a introdus termenul de dispersie hidrodinamică care le însumează pe

amândouă.

Descrierea dispersiei se face cu ajutorul ecuației:

$$J = -D_{Disp} \frac{dC}{dx} \quad (2.17)$$

unde: D_{Disp} - este coeficientul de dispersie (cm^2/s)
 J - este densitatea de curgere a particulelor
 C - este concentrația
 x - este lungimea (m)

Coeficientul de dispersie este însă spre deosebire de coeficientul de difuzie o funcție a mediului în care se realizează transportul, și are în funcție de direcția în spațiu diferite valori. [11]

Dispersia hidrodinamică este însumarea dispersiei și a difuziei moleculare și are ca rezultat numai diminuarea concentrației contaminantului prin diluție. Dispersia hidrodinamică se realizează prin distribuirea contaminantului într-un volum mai mare de apă freatică. Eterogenitatea acviferului influențează într-o mare măsură dispersia longitudinală și transversală iar prin aceasta determină diluția poluantului în subteran. Procesul de dispersie hidrodinamică nu poate fi limitat de celelalte procese care reduc masa de contaminant, și aici vorbim în special de biodegradare, sau rețin contaminantul, prin sorbție. În cazul unei prognoze cu privire la procesele de atenuare naturală nu se pot efectua măsurători doar cu privire la scăderea concentrației, deoarece aceasta nu ar face posibilă o concluzionare asupra cotei de diluție. Estimarea dispersiei hidrodinamice se face cu ajutorul unui experiment Tracer, în cadrul căruia se utilizează Tracer "conservative" și în nici un caz reactivi.

Pe lângă procesele de transport amintite substanțele dizolvate în apa freatică sunt supuse și altor transformări cum ar fi: procesele de translație și cele de degradare. Procesele de transport au ca rezultat diminuarea concentrației substanței dizolvate același efect îl au și procesele de transfer, însă procesele de degradare provoacă modificări structural.

2.3. Procese de transfer

Procesele de transfer au loc la interfața dintre două medii și în general sunt reprezentate de transferul de fază sau imobilizarea poluantului prin sorbție (adsorbție/absorbție).

2.3.1. Transferul de fază

Procesul cunoscut sub denumirea de transfer de fază constă în trecerea unei substanțe dintr-o fază în alta. În acest caz când vorbim despre substanța nu ne referim la întreagă cantitate de substanță, ci în general ne referim doar la ioni care migrează dintr-o fază într-alta. Prin procesul de transfer de fază contaminanții pot fi adăugați sau eliminați din apa freatică. Pentru a înțelege acest mecanism este necesară cunoașterea fazelor prezente în subteran, aceste faze sunt: acviferul,

solul, NAPL-uri și gazul din sol (aerul) în zona nesaturată. Transferul de fază poate mări sau micșora concentrația contaminanților din acvifer, acest lucru depinzând în primul rând de mecanismul prin care se realizează trecerea, de structura contaminantului și de compoziția chimică a apei freatice.

Pentru a putea înțelege mai bine mecanismul este nevoie de un exemplu. Astfel considerăm o fază apoasă și un solvent organic. Figura 2.8 arată schematic cea mai simplă formă de transfer de fază, cu cât substanțele sunt mai complexe cu atât mecanismul este complicat.

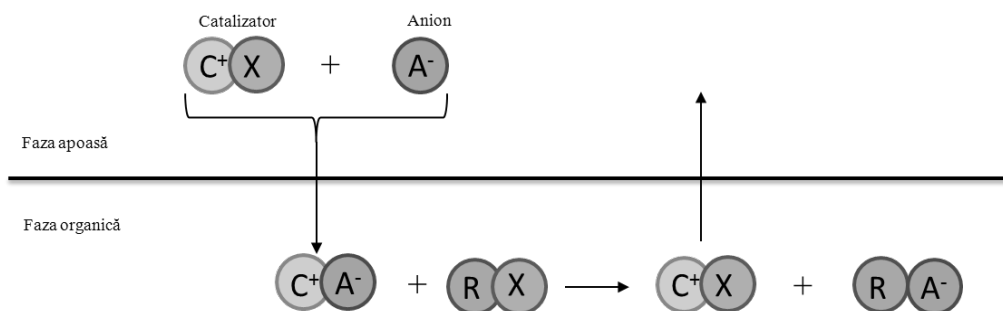


Fig. 2.8. Prezentarea schematic a transferului de fază

Reactivul transferat este în general un ion, care nu este solubil în faza apoasă și care trece din aceasta în faza organică. Transferul din faza apoasă în cea organică o realizează în general anionii, dar și cationii pot fi transferați. Transferul de fază se realizează întotdeauna cu ajutorul unui catalizator. Catalizatorul reacționează cu ionul care urmează a fi transferat, trece cu acesta în faza organică, unde se realizează din nou o transformare iar catalizatorul, în forma inițială trece din nou în faza apoasă. Procesul este ciclic are loc atâta timp cât în faza apoasă sunt anioni care pot fi transportați.

2.3.2. Sorbția

Termenul de sorbție cuprinde atât adsorbția cât și absorbția. Absorbția se referă la intrările și descărcările în sau din matricea solidă a substanțelor din apa pe când adsorbția reprezintă procesul de atașare a atomilor sau moleculelor unei substanțe sau a unui gaz la limita dintre faze. Procesele care au loc în cadrul sorbției naturale sunt puțin cunoscute.

Procesul de adsorbție se realizează prin legături fizice sau chimice. Atașarea cu ajutorul forțelor fizice se face prin legături van-der-Waals iar în acest caz vorbim despre o sorbție fizică. Sorbția chimică se realizează prin legături chimice cu ajutorul forței Coulomb sau a punților de hidrogen. [46]

Imobilizarea prin sorbție fizică este reversibilă pe când sorbția chimică este în cele mai multe cazuri ireversibilă, deoarece ea se bazează pe schimbul de ioni dintre particule încărcate electrostatic diferit. [46]

Metodele matematice utilizate pentru descrierea acestor procese cuprind o gamă largă de metode pornind de la ecuații empirice și mergând până la cele mai complexe și complicate modele mecanice. În continuare prezentăm câteva din metodele de calcul ale sorbției, dar înainte de asta trebuie să mai amintim termenul de izotermă care apare în continuare. Prin izotermă se înțelege reprezentarea interacțiunilor de sorbție cu ajutorul unor ecuații empirice simple, motivul pentru care s-a utilizat acest termen a fost acela că măsurătorile s-au efectuat la o temperatură constant. [46]

- Izoterma lui Henry (izoterma de regresie liniară)

$$C^* = K_d \cdot C \quad (2.18)$$

unde: C^* - este masa de substanța adsorbită de mineral [mg/kg]

K_d - coeficientul de distribuție [L/kg]

C - concentrație substanței în apă [mg/L]

Simplitatea acestei ecuații face posibilă calcularea factorului de retardare și poate fi inclusă chiar și în ecuația generală de transport.

Factorul de retardare este în acest caz:

$$R_f = 1 + \frac{Bd}{q} \cdot \frac{C^*}{C} = 1 + \frac{Bd}{q} \cdot K_d \quad (2.19)$$

unde: R_f - factorul de retardare

Bd - densitatea materialului solid

q - conținutul de apă

C^* - este masa de substanța adsorbită de mineral [mg/kg]

K_d - coeficientul de distribuție [L/kg]

C - concentrație substanței în apă [mg/L]

- Izoterma lui Freundlich descrie legătura dintre moleculele sorbite și cele dizolvate.

$$C^* = K_d \cdot C^n \quad (2.20)$$

unde: C^* - este masa de substanța adsorbită de mineral [mg/kg]

K_d - coeficientul de distribuție [L/kg]

C - concentrație substanței în apă [mg/L]

n - este o constantă empirică care în general are valori mai mici decât 1

În acest caz factorul de retardare este:

$$R_f = 1 + \frac{Bd}{q} \cdot n \cdot K_d \cdot C^{n-1} \quad (2.21)$$

unde: R_f – factorul de retardare
 B_d – densitatea materialului solid
 q – conținutul de apă
 n – este o constantă empirică care în general are valori mai mici decât 1
 K_d – coeficientul de distribuție [L/kg]
 C – concentrație substanței în apă [mg/L]

- Izoterma Langmuir descrie sorbția pe o suprafață limitată

$$C^* = \frac{a \cdot b \cdot C}{1 + a \cdot C} \quad (2.22)$$

unde: C^* - este masa de substanța adsorbită de mineral [mg/kg]
 a – constanta sorbției ca funcție a energiei de legare [L/mg]
 b - masa maxima de substanța sorbabilă [mg/kg]
 C – concentrație substanței în apă [mg/L]

Factorul de retardare este dat în acest caz de ecuația:

$$R_f = 1 + \frac{B_d}{q} \left[\frac{a \cdot b}{(1 + a \cdot C)^2} \right] \quad (2.23)$$

unde: R_f – factorul de retardare
 B_d – densitatea materialului solid
 q – conținutul de apă
 a – constanta sorbției ca funcție a energiei de legare [L/mg]
 b - masa maxima de substanța sorbabilă [mg/kg]
 C – concentrație substanței în apă [mg/L]

Aceste ecuații sunt însă nesatisfăcătoare deoarece în cazul primei ecuații, izoterma lui Henry, sorbția nu are o limită superioară, ea este liniară și se poate realiza continuu. Izoterma lui Freundlich rezolvă această problemă însă la fel ca și izoterma lui Langmuir nu cuprinde toate procesele complexe care au loc la suprafața metricei solide. [46]

Pentru a descrie cu exactitate procesele de sorbție sunt necesare modele mult mai complicate care iau în calcul toate aspectele mediului: valoarea pH-ului, potențialul redox, rezistența ionilor, locurile de legătură și reacțiile de concurență. Pentru efectuarea unui astfel de model trebuie să se cunoască în prealabil toate posibilele interacțiuni și condițiile limită ale mediului. [46]

În concluzie putem spune că sorbția este procesul prin care moleculele substanței poluante dizolvate în apă sunt atașate reversibil sau ireversibil de matricea solidă, ceea ce are ca rezultat imobilizarea poluantului.

2.4. Procese de transformare

Procesele de transformare ale contaminanților în subteran (sol și acvifer) pot avea loc ca urmare a reacției chimice dintre două sau mai multe substanțe care intră în contact una cu cealaltă. Dar cel mai adesea se realizează transformarea cu ajutorul microorganismelor, care descompun poluanții sau doar inițiază acest proces. Microorganismele au capacitatea de a degrada substanțele contaminate și de a produce, în cazul fericit, substanțe inofensive.

Procesele de transformare au ca finalitate eliminarea contaminantului de pe situl studiat. Transformarea însă nu se realizează întotdeauna într-un mod benefic pentru sănătatea umană și pentru mediu. Astfel în urma degradării se pot produce și substanțe cu mult mai nocive decât contaminatul inițial, în acest caz este vorba de o transformare negativă sau o producere. Transformarea pozitivă este cazul fericit în care eliminarea contaminatului se face în favoarea mediului și a populației, iar în urma ei se produc substanțe inofensive.

Pentru a evita cazul nefericit de transformare negativă este foarte importantă să se cunoască cu mare exactitate condițiile geologie și hidrologice ale sitului și de asemenea și structura contaminatului sau compoziția amestecului contaminant. Dacă se observă în subteran producerea de substanțe nocive în urma transformării este necesară intervenția prin metode ingineresti pentru evitarea producerii și extinderii substanțelor nedorite.

2.4.1. Biodegradarea

Biodegradarea ca termen a fost introdus deja în jurul anului 1961, atunci însă se rezuma la descompunerea materialelor în componentele lor de bază: carbon, hidrogen și oxigen, degradarea fiind urmarea activității microorganismelor. Mai târziu însă s-a demonstrat că procesele de biodegradare sunt mult mai complexe și ca nu trebuie în mod obligatoriu să se ajungă până la elementele componente ale materiei.

Astfel s-a ajuns la definiția care spune că biodegradarea este procesul chimic de dezintegrare a materialelor cu ajutorul bacteriilor sau a altor entități biologice. Procesele de degradare ale materialelor biologice se pot realiza pe două căi, și anume:

- Biodegradarea aerobă, care se desfășoară în prezența oxigenului și
- Biodegradarea anaerobă care se desfășoară în condiții lipsite de oxigen.

Microorganismele catalizează o gamă largă de reacții și din acest motiv sunt adesea baza atenuării naturale. [4]

Pentru creștere, reproducere și transport microorganismele au nevoie de substanțe nutritive și oxigen. Substanțele nutritive le extrag din mediu, ceea ce în cazul unui sit contaminat ar însemna că extrag contaminantul utilizându-l ca substrat nutritiv. În principal microorganismele descompun contaminanți organici dar se cunosc și căi metabolice în care sunt descompuși sau transformați contaminanți anorganici. Cele mai cunoscute căi de transformare a contaminanților sunt cele ale compușilor petrolieri.

La unele microorganisme apare în mod natural o diversitate microbiană catabolică de degradare, transformare sau acumulare a unei game foarte mare de compuși, inclusiv hidrocarburi (de exemplu, petrol), bifenilipoliclorurați (PCB), hidrocarburi aromatice policiclice (PAH), substanțe farmaceutice, radionuclizi și

metale. Progrese metodologice majore în biodegradarea microbiană au permis analize genomice, metagenomice, proteomice și bioinformatică detaliate ale microorganismelor relevante din punct de vedere al mediului, care furnizează intuirea unor căi cheie în biodegradare și abilitatea microorganismelor de adaptare la condițiile de mediu schimbătoare. [16]

Activitatea microorganismelor este influențată de condițiile de mediu cum ar fi: temperatura, lumina, prezența apei sau a oxigenului. Temperaturi mai ridicate au ca efect o reproducere mai rapidă, deci creșterea coloniei de bacterii și sporirea activității de degradare. De asemenea procesele de degradare se desfășoară mai intens în prezența luminii, a apei și a oxigenului.

În condiții optime microorganismele necesită 5 zile până la o lună pentru a degrada legume, 2-5 luni pentru hârtie, aproximativ 6 luni pentru țesături din bumbac, un an pentru frunzele copacilor ajungând să necesite până la mai mult de 500 de ani pentru pungii de plastic. De aici se poate observa că materialele naturale sunt degradate mai repede iar materialele sintetice cum este plasticul sunt degradate foarte lent sau poate chiar deloc.

Biodegradarea aerobă

În condiții aerobe microorganismele au capacitatea de a degrada poluanți și de a produce prin acest proces dioxid de carbon și biomasă celulară, utilizată pentru creștere și reproducere. Principalii poluanți organici în mediu sunt produșii petrolieri și formele halogenate ale acestora. cea mai rapidă și completă degradare a majorității poluanților este efectuată în condiții aerobe. [50]

Principalele căi de degradare ale microorganismelor aerobe sunt prezentate schematic în fig. 2.8.

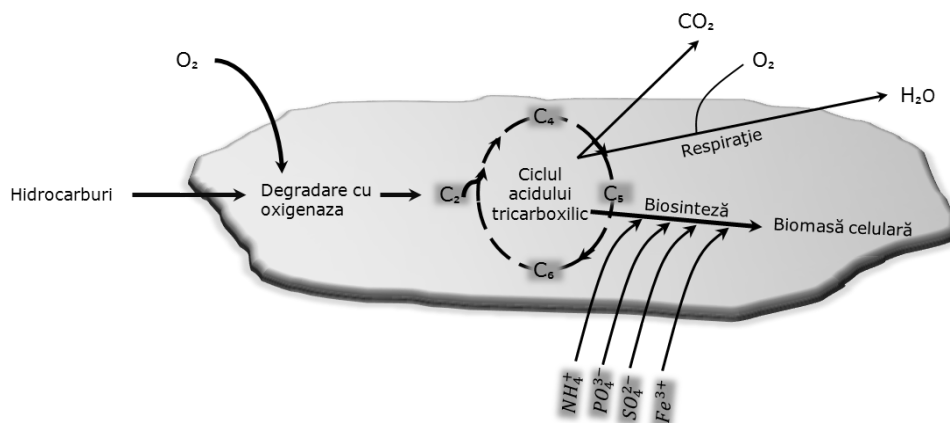


Fig. 2.9. Principiul de degradare aerobă a hidrocarburilor [50]

Biodegradarea aerobă se desfășoară în mai multe etape, care sunt prezentate în fig. 2.8:

1. Prima etapă este cea de optimizare a contactului dintre celula microbiană și poluantul organic, optimizarea se realizează cu ajutorul proceselor metabolice. Pentru a se putea desfășura biodegradarea este necesară accesibilitatea contaminantului pentru microorganism.

2. A doua etapă se desfășoară intracelular și constă într-un proces oxidativ. Procesul este catalizat de oxigenază și peroxidază iar elementul cel mai important al acestei reacții este oxigenul.
3. Etapa de oxidare este urmată de o degradare periferică, care constă în convertirea poluantului organic în cadrul ciclului acidului tricarboxilic.
4. Ultima etapă a biodegradării o constituie formarea de biomasă. În cadrul acestei etape se formează din poluanții degradați prin biosinteză compuși celulari utilizați pentru creșterea și dezvoltarea celulei microbiene.

Biodegradarea este definită ca fiind o reducere biologică catalizată în complexitate cu compuși chimici. [1]

Procesele de biodegradare oxidativă, sau degradarea aerobă, se bazează în principal pe două procese și anume: creșterea și cometabolismul.

- Pentru creștere microorganismele utilizează contaminanții ca sursă de carbon și energie iar rezultatul procesului este descompunerea totală a poluanților organici, proces cunoscut sub denumirea de mineralizare.
- Cometabolismul este procesul prin care compușii organici sunt metabolizați în prezență unei alte substanțe utilizate ca sursă de carbon și de energie. [21]

Principiile biodegradării aerobe

Organismele care degradează compușii organici în prezență oxigenului sunt în general specii chemo-organotrope, care sunt capabile să utilizeze foarte mulți compuși organici ca sursă de carbon și de energie. Microorganismele posedă în general căi de degradare a unor substanțe organice însă cele mai bune rezultate se obțin acolo unde avem colonii mixte de microorganisme, pentru că în acest caz se degradează multe specii de compuși organici.

Bacteriile care își desfășoară activitatea de biodegradare în condiții aerobe pot fi:

- Bacterii gram negative și din acestea cel mai mare potențial degradabil îl au *Pseudomonas* ssp (*Pseudomonas putina*, *Pseudomonas fluorescens*), care nu prezintă niciodată procese de fermentare, dar aici se încadrează de asemenea *Acinetobacter* ssp, *Alcaligenes* sp., *Flavobacterium*, *Cytophaga*, *Xanthomonas* spp.
- A doua categorie sunt bacteriile gram pozitive cunoscute și sub denumiri cum ar fi rodocii sau bacterii corineforme. În această categorie se integrează *Nocardia* spp., *Mycobacterium* spp., *Corinebacterium* spp., *Arthrobacter* spp. și *Bacillus* spp.

În fig. 2.9 am prezentat schematic etapele de degradare ale unui contaminant iar acum cu ajutorul unui exemplu aș dori să se poate vizualiza mai concret degradarea compușilor organici. Astfel fig. 2.10 arată prima etapă a degradării intracelulare, și anume reacțiile catalizate de oxigenaze. Cele mai studiate căi metabolice de degradare ale compușilor organici au fost studiate pentru producția petrolieră iar din acest motiv voi exemplifica reacțiile de biodegradare utilizând exemplul benzenului.

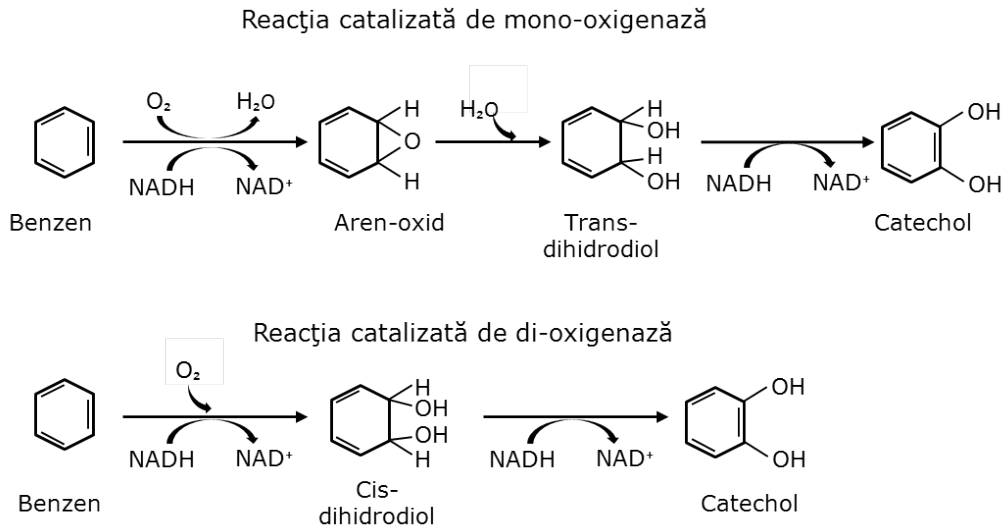


Fig. 2.10 Procesul de degradare catalizat de oxidază [2]

Contaminanții organici sunt în general aromatici iar degradarea acestora se realizează cu ajutorul enzimei oxigenaza, care activează O_2 și îl introduce în molecula aromatică. Oxigenul este utilizat de această enzimă ca un co-substrat.

În prima fază inelul aromatic este dehidroxilat fie cu mono-oxigenază, care introduce câte un atom de oxigen, sau cu di-oxigenază care introduce în același timp doi atomi de oxigen. Acest lucru a fost prezentat în figura 2.10.

O a doua fază este cea de clivare a inelului aromatic, a catecholului format în etapa precedentă. Clivarea inelului se poate realiza în două locuri distincte, și anume în poziția orto sau meta. În general clivarea se realizează în poziția meta deoarece în cadrul acestor reacții se utilizează enzime cu specificitate largă, care pot interveni în degradarea multor contaminanți. Calea orto în schimb se întâlnește când coloniile bacteriene cunosc o creștere rapidă, deoarece produșii căii orto sunt ușor metabolizați în cadrul ciclului Krebs, ambele căi de clivare a inelului aromatic sunt prezentate în fig. 2.11 [2]

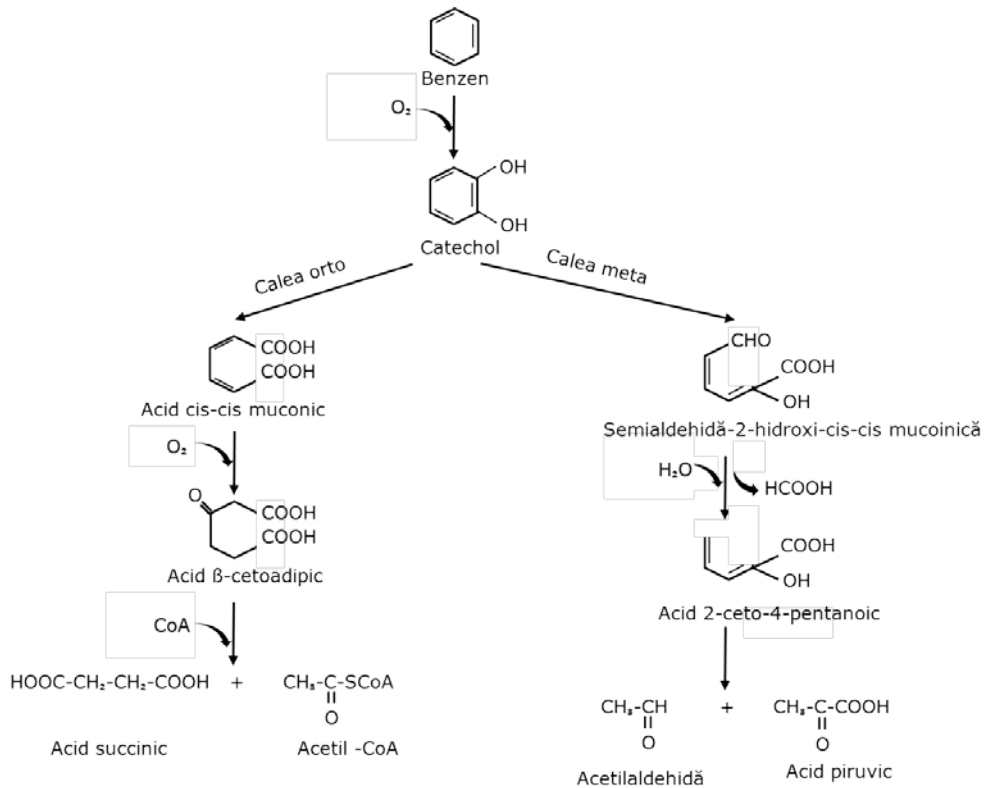


Fig. 2.11. Biodegradarea compușilor aromatici, exemplul benzenului, prin clivare orto și meta [2]

Acetil-CoA (acetil coenzima A) produsă în cadrul degradării benzenului sau a altor compuși aromatici, pe cale orto, este descompusă în cadrul ciclului Krebs, formându-se CO_2 , procesul este cunoscut și sub denumirea de mineralizare. Alte substanțele produse care intră în ciclul Krebs sunt utilizate în continuare pentru producere constituenților celulari.

Degradarea anaerobă

Biodegradarea anaerobă este procesul prin care microorganismele descompun contaminanții în absența oxigenului. Această calitate a microorganismelor este utilizată în principal pentru producerea de energie, deoarece produsul final al lanțului de reacții este metanul.

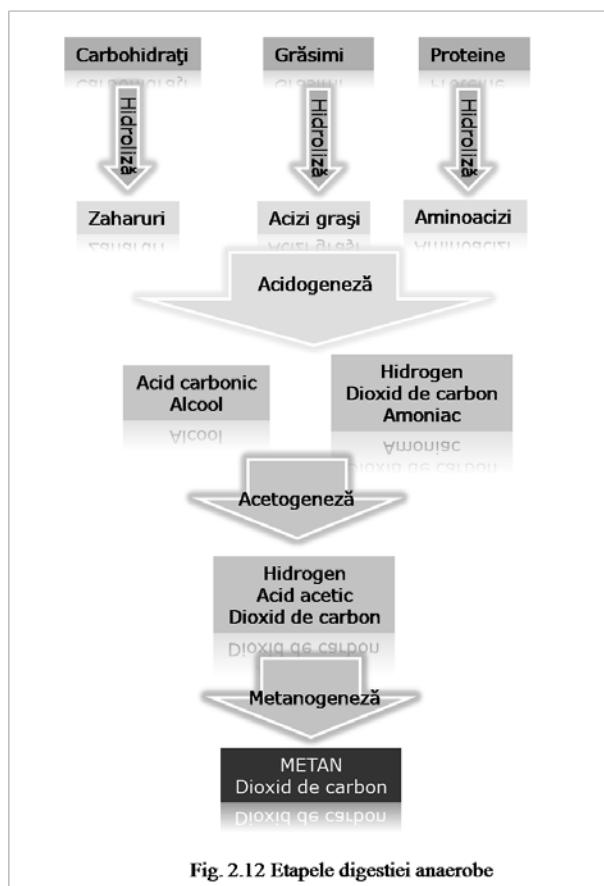
Degradarea anaerobă se realizează pe două căi și anume: digestia anaerobă și respirația anaerobă.

Digestia anaerobă

Procesul de digestie anaerobă începe cu hidroliza bacteriană a materialului pentru a descompune polimerii organici și pentru a-i face accesibili bacteriilor. Bacteriile acidogene convertesc apoi zaharurile și aminoacizii în dioxid de carbon, hidrogen, amoniac și acizi organici. Acizii organici produși sunt convertiți apoi de bacteriile acetogene în acid acetic cu formare de amoniac, hidrogen și dioxid de carbon.

În final bacteriile metanogene convertesc acești produși în Metan și dioxid de carbon. [59]

Etapetele digestiei bacteriene sunt prezentate schematic în fig. 2.12 unde se arată calea de la materia organică, carbohidrați, grăsimi și proteine, la metan și dioxid de carbon.



◆ *Hidroliza* este procesul chimic prin care moleculele de apă sunt descompuse în cationi de hidrogen (H^+) și anioni de hidroxid (OH^-). Anionii și cationii produși sunt utilizați apoi la clivarea moleculelor organice, ceea ce înseamnă că un fragment al moleculei leagă anionul de hidrogen iar celălalt fragment leagă cationul de hidroxil. Hidroliza este utilizată pentru a descompune polimeri, în special cei produși prin polimerizare treptată. În condiții normale nu se realizează hidroliza multor compuși organici, microorganismele având o capacitate deosebită de a cliva polimerii prin hidroliză.

Sistemele vii au capacitatea de a stoca energia necesară vieții în molecule de ATP. Moleculele de ATP sunt hidrolizate apoi pentru eliberarea energiei iar în urma acestei reacții se produce ADP și fosfați anorganici, sau hidroliza se poate realiza până la AMP și pirofosfați.

Aceasta este cea mai simplă reacție de hidrolizare care are loc în toate organismele vii. Reacțiile de hidroliză sunt catalizate în cadrul celulei de enzime. Hidroliza catalizată de enzime permite celulelor descompunerea carbohidraților, grăsimilor și proteinelor. Proteinele spre exemplu sunt hidrolizate în prezența proteazelor, acestea cauzând hidroliza legăturilor peptidice din cadrul proteinelor.

Hidroliza este un proces ireversibil din punct de vedere termodinamic, acest lucru este însă valabil doar în condiții fiziologice, adică numai atunci când concentrația de precursor al hidrolizei este scăzută. [23]

Bacterii hidrolitice sunt:

- ◆ Fibrobacter succinogenes
- ◆ Termoanaerobium brokii, care este o bacterie termofilă
- ◆ Clostridium sp.

◆ *Acidogeneza* este a doua etapă a digestiei anaerobe și constă în transformarea compușilor hidrolizați în acid carbonic, dioxid de carbon, amoniac,

hidrogen și alcool. Această etapă este foarte importantă în procesul de producere a metanului.

Procesul de acidogeneză este de fapt o reacție chimică prin intermediul căreia se convertesc monomeri simpli în acizi grași volatili. Procesul are loc, la fel ca și în cazul hidrolizei, numai în prezența enzimelor.

◆*Acetogeneza* este procesul prin care bacteriile anaerobe produc acetat. În cadrul acestui proces bacteriile utilizează diferite surse de carbon, cum ar fi spre exemplu compuşii rezultați în cadrul procesului de acidogeneză, și diferite surse de energie.

Bacteriile care au capacitate acetogenă sunt:

- Clostridium aceticum
- Acetobacter wodii
- Clostridium termoautotrophicum

◆*Metanogeneza* este ultima etapă a procesului de digestie anaerobă a materiei organice, care are ca finalitate producerea de metan și dioxid de carbon, însă poate fi văzută și ca proces de respirație anaerobă în care acceptorul de electroni este dioxidul de carbon. Fără acest ultim pas al degradării în condiții anaerobe s-ar acumula o cantitate mare de produși de fermentație.

În cadrul proceselor de digestie anaerobă se epuizează majoritatea acceptorilor de electroni și se formează hidrogen și dioxid de carbon. În aceste condiții nu se pot desfășura decât două tipuri de reacții și anume: fermentația și metanogeneza. Microorganismele metanogene au capacitatea de a utiliza hidrogenul, substanțele organice cu moleculă mică și dioxidul de carbon pentru a produce metan. [23]

Microorganismele metanogene fac parte din sfera Archeae, care este o grupă distinctă față de eucariote sau bacterii însă majoritatea dintre ele trăiesc în medii anaerobe alături de bacterii. Archeae cuprinde cinci ordine de microorganisme metanogene și anume: Methanopyrales, Methanobacteriales, Methanococcales, Methanomicrobiales și Methanosarcinales. [42]

Respirația anaerobă

Procesul de respirație anaerobă utilizează lanțul de transport al electronilor asemenea respirației aerobe numai că receptorul final de electroni nu este oxigenul. Astfel putem spune că acesta este procesul de respirație în lipsa oxigenului.

În tabelul 2.3 sunt enumerați acceptorii de electroni utilizați în cadrul respirației anaerobe tipurile de respirație și microorganismele anaerobe.

Tabelul 2.4 Tipuri de respirație anaerobă [78]

Tipul de respirație	Acceptorul de electroni	Microorganisme
Reducerea fierului	Fe(III)	Geobacter, Geotermobacter, Geopsychrobacter, Pelobacter carbinolicus, Pelobacter acetylenicus, Pelobacter venetianus, Desulfuromonadales, Desulfovibrio
Reducerea manganului	Mn(IV)	Desulfuromonadales, Desulfovibrio
Reducerea cobaltului	Co(III)	Geobacter sulfurreducens
Reducerea uraniului	U(VI)	Geobacter metallireducens, Shewanella putrefaciens

Denitrificarea (reducerea nitratului)	NO_3^-	Paracoccus denitrificans, Escherichia coli
Respirația sulfatului	SO_4^-	Desulfobacter lactus, Desulfo vibrio
Metanogeneza (reducerea carbonatului)	CO_2	Methanotherix thermophila
Respirația sulfului (reducerea sulfului)	S^0	Desulfuromonadales
Acetigeneza (reducerea carbonatului)	CO_2	Acetobacterium wodii
Reducerea TCA	TCA	Trichlorobacter

Degradarea aerobă a fost prezentată utilizându-se ca exemplu benzenul iar pentru a se putea face comparații se prezintă și degradarea anaerobă cu același exemplu. Posibilele căi de degradare anaerobă ale benzenului sunt redată în fig. 2.13.

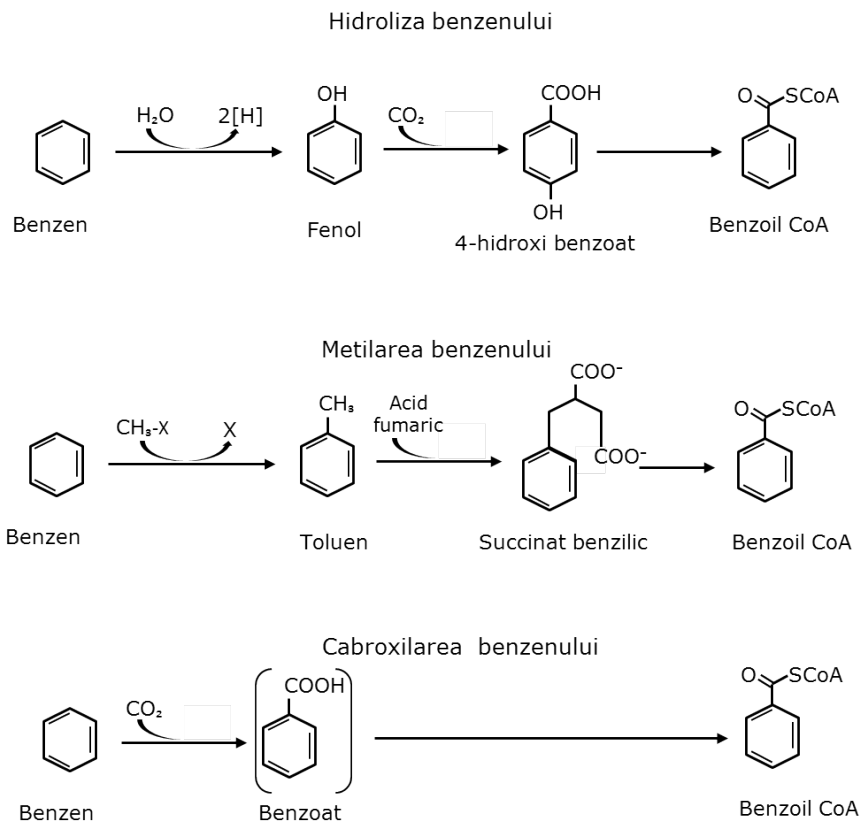


Fig. 2.13 Degradarea anaerobă a benzenului prin hidroliză, metilare și carboxilare

2.4.1.1. Procese redox

Reacțiile redox au un rol foarte important în procesele de corelare în sistemele acvatice. Acest proces constă în însumarea reacțiilor de oxidare și reducere care sunt caracterizate de transferul de oxigen și electroni după cum se poate vedea în fig. 2.14. Reacțiile redox din sistemele acvatice naturale nu pot fi interpretate termodinamic deoarece ele se îndreaptă doar foarte încet spre un echilibru.

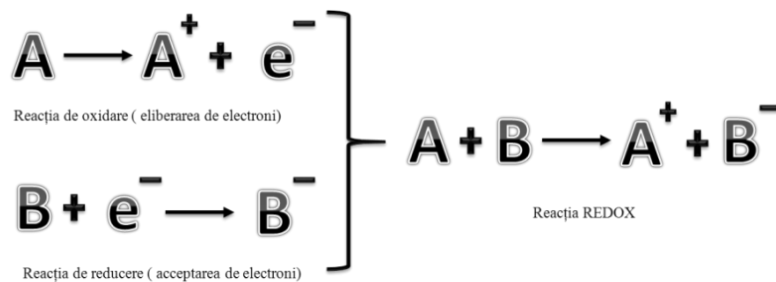
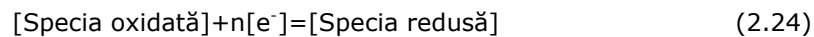


Fig. 2.14 Schema unei reacții redox

Reacția redox poate fi explicată prin ecuația:



În această ecuație n reprezintă numărul de electroni. [46]

Potențialul redox

Potențialul redox al unui sistem în electrochimie se referă la potențialul de oxido-reducere a unei soluții care este măsurată în condiții standard. Condițiile în care se efectuează măsurătorile sunt: pH să fie 0; temperatura 20°C iar măsurătorile se fac în comparative cu electrod normal de hidrogen cu p_{H_2} de 100 kPa. Tensiunea redox este diferența de potențial dintr-o soluție și se măsoară cu ajutorul unei electrod, de regulă electrod de referință este cea de hidrogen dar în practică se folosește des electrod de Ag/AgCl deoarece aceasta are o viteză mare de reacție, iar rar se utilizează electrod $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{platină}$.

Programele care necesită introducerea datelor cu privire la potențialul redox în general utilizează ca electrod de referință electrod de hidrogen iar în practică este utilizată electrod de Ag/AgCl. Transformarea datelor măsurate se face cu ajutorul ecuației:

$$U_H = U_m + U_{ref} \quad (2.25)$$

unde: U_H – tensiunea redox (a electrodului normale de hidrogen)

U_m – tensiunea redox măsurată

U_{ref} – tensiunea redox de referință

Mai exact dacă este vorba de măsurători efectuate cu ajutorul electrodului Ag/AgCl atunci la valoarea măsurată se însumează 217 mV și se obține tensiunea redox pentru electrod normală de hidrogen.

Măsurarea potențialului redox ne oferă date cu privire la potențialul total al soluției, pentru a obține potențialul redox al unui singur compus se utilizează ecuația de calcul:

$$E_H = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (2.26)$$

În care: E_H – potențialul redox

E^0 – tensiunea normală redox a unui sistem la activitate egală de oxidare și reducere (V)

R – constanta generală a gazului (8,315 J/K mol)

T – temperatura absolută (K)

n – numărul de electroni liberi (e)

F – constanta Faraday (96484 C/mol=1 J/V mol)

[ox] – activitatea de oxidare

[red] – activitatea de reducere

Această ecuație este valabilă doar în cazul condițiilor standard, ceea ce înseamnă că temperatura este de 25°C. Dacă este însă vorba despre o altă temperatură atunci transformarea potențialului redox se face cu ajutorul formulei:

$$E_H = E_M - 0,198 \cdot (t - 25^\circ C) \quad (2.27)$$

în care E_M este valoarea măsurată.

Potențialul redox total rezultă din suma concentrațiilor de electroni înmulțită cu suma activității a partenerilor redox, împărțită la suma activității tuturor speciilor redox senzitive. Ceea ce poate fi explicat mai bine prin ecuația:

$$pe = -\log \left(\frac{1}{\sum_1^n a_1 = a_2} \cdot \sum_1^n [e^-] \cdot (a_1 + a_2) \right) \quad (2.28)$$

în care: n este numărul de perechi redox

a_1, a_2 – activitatea fiecărui partener redox

$[e^-]$ este concentrația de electroni a fiecărei reacții redox [46]

Tabelul 2.4 redă potențialul de reducere a câtorva cupluri de reactanți ținând seama de cele mai importante reacții care se desfășoară în timpul biodegradării.

Tabelul 2.5 Potențialul redox al cuplurilor reactante

Cupluri reactante	Potențialul REDOX(mV)
CO ₂ /CO	-540
CO ₂ /HCOOH	-535
HCOOH/HCHO	-435
2H ⁺ /H ₂	-420
NADP ⁺ /NADPH	-324
NAD ⁺ /NADH	-320
SO ₃ ²⁻ /S ²⁻	-116
NO ₂ ⁻ /NH ₂ OH	+66
CH ₃ OH/CH ₄	+169
NO ₂ ⁻ /NO	+374
NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻	+420
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+760
½ O ₂ /H ₂ O	+820
NH ₂ OH/NH ₃	+899
NO/NO ₂	+1175
N ₂ O/N ₂	+1355

2.4.2. Zonarea proceselor în cadrul penei de poluant

Pornind de la sursa de poluare biodegradarea se desfășoară în diferite arii. Astfel în fig. 2.15 sunt prezentate ariile de degradare ale poluantului în cadrul penei de poluant.

Din fig. 2.15 putem vedea care sunt ariile de desfășurare ale proceselor de degradare din cadrul penei de poluant, astfel:

- Metanogeneza
- Reducerea sulfatului
- Reducerea fierului
- Denitrificarea
- Respirația aerobă [10]

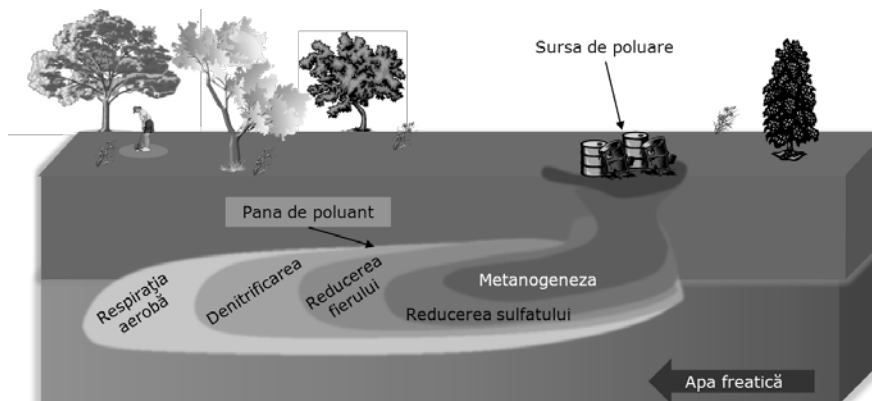


Fig. 2.15 Ariile de degradare din cadrul penei de poluant

Metanogeneza este descompunerea substanțelor organice cu producere de metan. Toate celelalte procese de degradare au ca rezultat final dioxidul de carbon și apa. Exemplificarea acestor reacții se va face tot cu ajutorul benzenului pentru a se vedea diferențele sau similitudinile care apar în cadrul diferitelor procese de degradare.

Din fig. 2.15 se poate vedea că în apropierea sursei de poluare se produce metanogeneza deci se poate trage concluzia că în imediata apropiere a sursei avem condiții anaerobe de degradare. Ultima zonă cuprinde respirația aerobă ceea ce evidențiază că la o distanță mai mare de sursa de poluare avem condiții aerobe.

În continuare în fig. 2.16 se exemplifică, pe modelul benzenului, care reacții se desfășoară în diferitele zone de degradare.

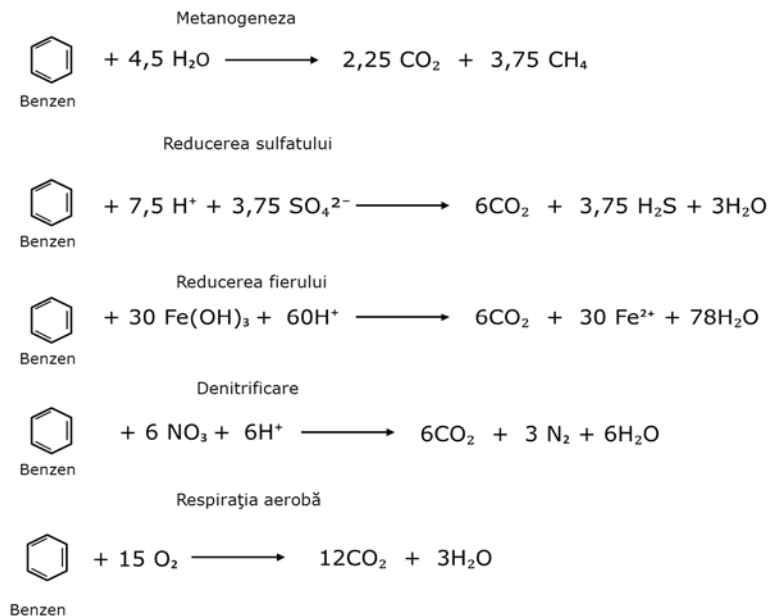


Fig. 2.16 Degradarea benzenului în diferitele arii

2.5. Atenuarea naturală

Atenuarea naturală este un termen relativ nou în care sunt cuprinse toate procesele amintite și descrise în cadrul acestui capitol. Pentru a putea descrie conceptual de atenuare naturală însă este necesară cunoașterea adoptării termenului și definirea acestuia.

La început trebuie menționat faptul că acest concept de atenuare naturală, după cum spune deja și numele, se bazează pe procesele descrise care au loc în mod natural fără intervenții ingineresti. Toate aceste lucruri însă sunt descrise amănunțit în cadrul acestui subcapitol.

Utilizarea proceselor naturale pentru degradarea produșilor provenite de la deșeuri stocate necorespunzător nu este un concept nou. Aceste procese au fost de fapt singurul mijloc de remediere a solului și a acviferelor înainte dezvoltării rețelei de canalizare și a sistemelor de tratare a deșeurilor cunoscute astăzi. Capacitatea solului de a transforma grohotișul provenit de la animale și resturile de plante în produse care pot fi reutilizate în circuitul natural este o atestare a eficacității proceselor pentru tratarea substanțelor organice. [43]

2.5.1. Aspecte generale privind noțiunea de atenuare naturală

La începutul anilor '90 s-a observat că mediul are capacitatea de a se autocurăța, de a se conserva. Acest fenomen s-a pus pe seama microorganismelor care au capacitatea de a descompune substanțele poluante și de a le transforma în energia necesară creșterii celulare. Capacitatea microorganismelor de a distruge contaminanții din apă și sol a fost denumită bioremediere in situ. [57]

În cadrul bioremedierii este foarte important să se facă diferența dintre bioremediere inginerescă și cea intrinsecă.

- ◆ Bioremedierea inginerescă utilizează tehnologii ingineresti pentru a stimula activitatea microorganismelor și pentru a mări rata de biodegradare. Un exemplu de bioremediere inginerescă ar fi barbotarea.

- ◆ Bioremedierea intrinsecă se bazează doar pe rata naturală de aprovizionare a microorganismelor cu nutrienți și oxigen, acestea având ca efect grăbirea biodegradării. În cazul unei aprovizionări suficient de mari cu substanțe nutritive și oxigen, capacitatea microorganismelor de biodegradare intrinsecă in situ poate preveni migrația și astfel extinderea contaminanților.

Cunoașterea biodegradării intrinseci a dus la acceptarea acestui proces ca fiind un remediu la siturile contaminate. Cu timpul biodegradarea intrinsecă nu a mai fost o noțiune satisfăcătoare și a fost înlocuită cu termenul de atenuare naturală. Atenuarea naturală are o definiție aproape identică cu cea a biodegradării intrinseci, singura diferență este ca atenuarea naturală include și procese fizice, care pot imobiliza contaminanții, și procese chimice naturale care pot distruge substanțele contaminante. [57]

În anul 1998 atenuarea naturală a fost acceptată ca fiind o metodă de remediere. Motivul pentru care a fost acceptată această metodă cu atâta ușurință este aceea că se necesită mult mai puține fonduri și nu dă bătăi de cap. Inițial siturile pe care s-a decurs la această metodă au fost cele contaminate cu hidrocarburi petroliere, mai târziu aria s-a lărgit cuprinzând atât situri contaminate cu solvenți clorurați, metale grele, radionuclizi, iar în momentul de față aria de aplicabilitate crește continuu. [57]

Atenuarea naturală a găsit acceptare în rândul celor care dețineau siturile contaminate și care acum puteau să își salveze sume mari de bani. Acesta nu a fost însă cazul celor care erau afectați de poluare și anume populația care locuia pe situri contaminate sau în apropierea acestora. Populația afectată vedea acest proces ca fiind o scuză pentru a nu face nimica și a privii doar cum natura se autoremediază. Această controversă este alimentată de dificultatea unei perspective științifice, pentru a determina dacă pierderile aparente de contaminanți se datorează transformărilor naturale care duc la forme mai puțin periculoase.

Atenuarea naturală este un remediu stabilit doar pentru câteva tipuri de contaminanți, aceste protocoale riguroase sunt necesare pentru a asigura că

potențialul atenuării naturale este analizat corespunzător, și că atenuarea naturală ar trebui să fie acceptată ca fiind un remediu clar pentru contaminanți doar când procesele sunt documentate a fi funcționale și durabile.

În cazul adoptării acestei modalități de remediere este necesară efectuarea unor studii care să ateste fezabilitatea și durabilitatea proceselor, de asemenea se efectuează o documentare științifică care este pusă la dispoziția populației afectate de poluare. La luarea deciziei de a accepta sau nu acest proces de remediere este foarte important să participe și reprezentanți ai populației afectate. [57]

Există la ora actuală două accepțiuni ale atenuării naturale:

- Ca și termen, noțiune cu precizarea proceselor pe care le include
- Ca și concept în sensul de metodologie în analiza evoluției poluării (Conceptul de Atenuare Naturală)

2.5.2. Definirea termenului de atenuării naturale

Fiind un domeniu nou și puțin cunoscut este necesară definirea termenilor utilizați pentru a evita în continuare confuzii. Astfel cel mai important termen care urmează a fi definit este atenuarea naturală, care constituie tema acestei lucrări științifice.

Atenuarea naturală nu este de fapt un concept nou însă a fost evocat ca și mecanism pentru remedierea siturilor contaminate de abia la începutul anilor '90. Termenul de atenuare naturală a luat naștere pornindu-se de la bioremedierea intrinsecă care se referă la reacțiile microbiene care distrug sau controlează contaminanții înainte ca aceștia să se îndepărteze de sursă.

Spre deosebire de bioremedierea intrinsecă, atenuarea naturală cuprinde o arie mai largă de procese fizice, chimice sau biologice care au capacitatea de a reduce concentrația poluanților din faza apoasă. Pornind de la această definiție atenuarea naturală a fost văzută din diferite puncte de vedere, astfel avem definiții cum ar fi:

- EPA (Environmental Protection Agency) din SUA definește atenuarea naturală ca fiind un ansamblu de procese care include: biodegradarea, dispersia, diluția, adsorbția, volatilizarea, degradarea radioactive și stabilizarea chimică sau biologică, transformarea sau distrugerea contaminanților. [66]
- ASTM (American Society for Testing and Materials)– Atenuarea naturală este un remediu potențial pentru contaminanți, care reduce cantitativ concentrația poluanților din mediu pentru a proteja sănătatea umană și mediul. Remedierea prin atenuare naturală depinde de procese naturale cum ar fi: biodegradarea, dispersia, diluția, volatilizarea, hidroliza și sorbția. [62]
- Air Force (SUA) a publicat două ghiduri cu privire la monitorizarea atenuării naturale în care Wiedemeier definește procesul de atenuare naturală ca fiind rezultatul integrării mai multor mecanisme din subteran care sunt clasificate în procese distructive și non-distructive. Biodegradarea este cel mai important mecanism distructiv de atenuare. Mecanismele non-distructive de atenuare include procese cum ar fi: adsorbția, dispersia, diluția și volatilizarea. [57]
- Armata americană (US Army) definește atenuarea naturală ca fiind o reducere a concentrației contaminanților din mediu prin procese biologice (degradarea aerobă și anaerobă, adsorbția de către plante și animale),

fenomene fizice (advecția, dispersia, diluția, difuzia, volatilizarea, sorbția/desorbția) și reacții chimice (schimbul de ioni, complexarea, transformarea abiotică). Termenii cum ar fi remedierea intrinsecă sau biotransformarea sunt incluse în definirea termenului mult mai general de atenuare naturală. [64]

SUA au fost cei care au pornit cercetările în domeniul atenuării naturale însă nici Europa nu a respins idea de a folosi atenuarea naturală ca remediu pentru siturile contaminate.

O definiție foarte complexă a fost data în cadrul unui studiu efectuat în Germania la simpozionul din noiembrie 2003 din Augsburg, organizat de Organizația pentru mediu a landului Bavaria:

Atenuarea naturală a fost definită aici ca fiind un ansamblu de procese fizice, chimice și biologice, care au loc în sol și acvifere fără intervenția umană. În funcție de condițiile de mediu de pe situl respective aceste procese acționează în diferite măsuri pentru reducerea masei, toxicității, mobilității, volumului și concentrației contaminanților din sol și acvifer. Procesele cuprind descompunere biologică (mineralizare, humificare, descompunere cometabolică), precipitare, descompunere fizico-chimică (descompunere radioactive, oxidarea fierului), sorbția (adsorbția, absorbția, complexarea), diluarea (dispersia, difuzia) și volatilizarea (evaporarea, sublimarea). Procesele amintite duc la imobilizarea, distrugerea sau transformarea contaminanților [54]

La noi în țară situația este mai puțin studiată și astfel avem o definiție mai superficială data prin hotărâre nr.1403 din 19/11/2007 privind refacerea zonelor în care solul, subsolul și ecosistemele terestre au fost afectate. În această hotărâre *atenuarea naturală este definită ca fiind un concept care include un ansamblu de condiții și fenomene geologice, fizice și chimice ce produc în timp neutralizare sau scăderi ale concentrațiilor de poluanți în mediul geologic.* [61]

Prezenta lucrare are ca scop definirea acestui termen, și descrierea cât mai amănunțită a proceselor care fac parte din mecanismul de atenuare naturală. Astfel definiția care cred eu că este cea mai potrivită, pornind de la definițiile prezentate anterior, ar fi:

Atenuarea naturală este un mecanism complex care cuprinde procese fizice, chimice și biologice ce au loc fără intervenția umană și care duc la diminuarea masei, concentrației, toxicității, mobilității, volumului sau încărcăturii unei substanțe din sol sau acvifer.

Procesele fizice incluse sunt: advecția, dispersia, diluția, difuzia, volatilizare și sorbția/desorbția; cele chimice sunt: schimbul de ion și transformarea abiotică ; iar procesele biologice sunt: degradarea aerobă și anaerobă, mineralizarea, humificare și adsorbția de către plante și animale.

Procesele incluse în atenuarea naturală duc toate la reducerea poluării acviferelor sau a solului fără aplicarea unor metode ingineresti de remediere.

Atenuarea naturală este reprezentată schematic în fig. 2.17. care evidențiază procesele din subteran care cauzează împrăștierea și degradarea contaminanților în acvifer.

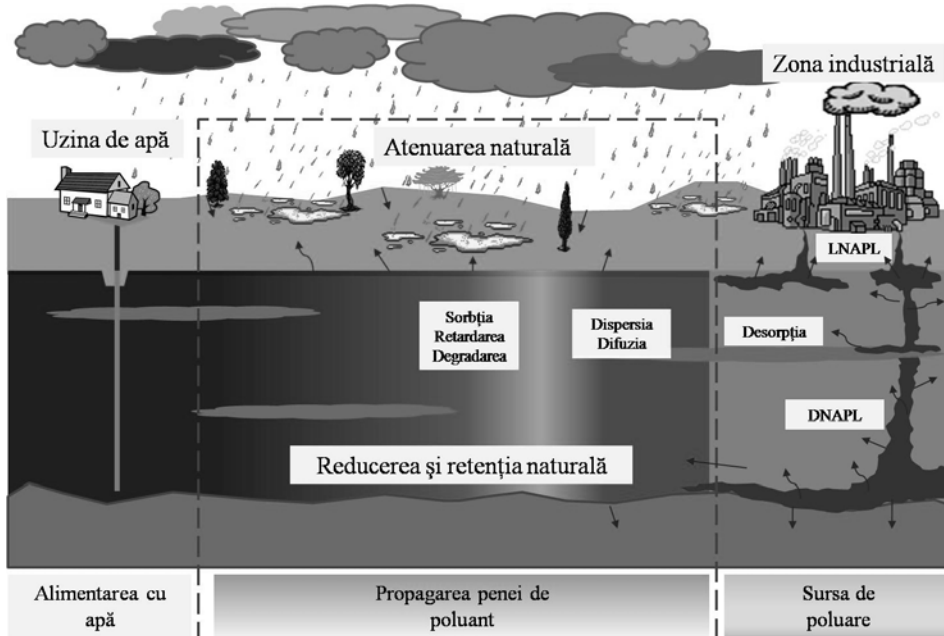
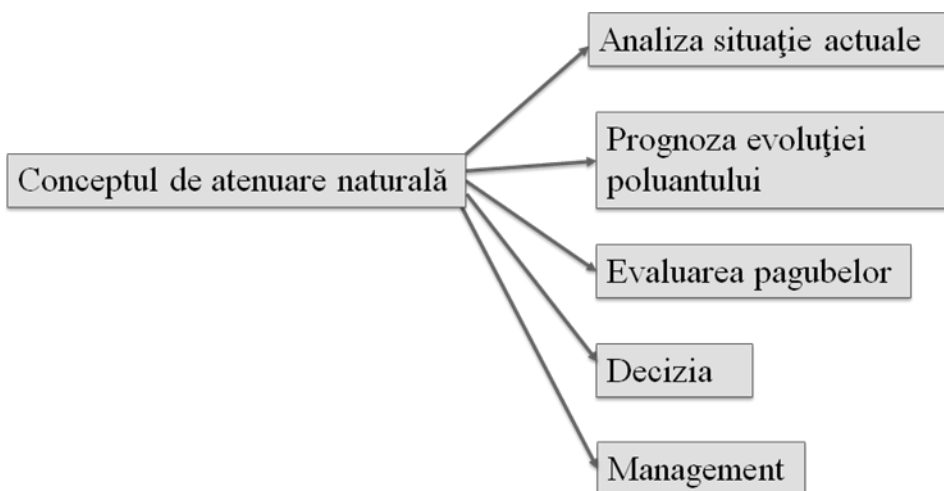


Fig. 2.17. Prezentarea schematic a atenuării naturale [10]

2.5.3. Definirea conceptului de atenuare naturală

Reprezintă o metodologie decizională și de management a siturilor privind conformarea gradului de poluare la normele europene. Conceptul de atenuare naturală cuprinde Analiza, evaluarea și prognoza evoluției spațio-temporale a gradului de poluare a apei freatică, a daunelor și pericolelor cauzate de aceasta.



Elaborarea unui concept de atenuare naturală se realizează după următorul plan:

- Evaluarea daunelor și analiza pericolului pentru apa freatică
- Screeningul atenuării naturale
- Elaborarea unui concept de monitorizare a atenuării naturale

2.5.3.1. Evaluarea daunelor și analiza pericolului pentru apa freatică

În prima etapă a conceptului de atenuare naturală se determină dimensiunea daunelor care au avut loc în apa freatică. Aici pe lângă daunele propriu zise se evaluează și impactul care îl are poluarea asupra utilizării apei freatice. Pragul utilizat pentru daunele aduse apei freatice este depășirea valorii procentuale de 95%. [32]

În continuare se efectuează o analiză a pericolului care există pentru bunurile protejate din imediata apropiere a apei freatice contaminate. După evaluarea situației se efectuează o prognoză a evoluției poluării din apa freatică iar apoi se ia decizia dacă, atenuarea naturală reprezintă o opțiune de diminuare a poluării în cadrul condițiilor locale. Atenuarea naturală este acceptată doar acolo unde în urma analizelor s-a evidențiat că nu există nici un pericol pentru alte bunuri protejate.

Dacă în urma evaluării se estimează că atenuarea naturală este o opțiune atunci se trece la etapa următoare.

2.5.3.2. Screeningul atenuării naturale

Screeningul cuprinde o identificare locală specifică și cuantificarea atenuării naturale în acvifer. Această etapă are ca scop analizarea diminuării poluării, acest lucru se realizează prin cuantificarea efectelor de diluției, de retenției și de degradare.

O primă fază a acestei etape este evidențierea diminuării globale a contaminațiilor, acest lucru se efectuează prin evaluarea datelor și parametrilor geochimici. În această etapă se efectuează analize chimice ale apei freatice iar rezultatele sunt introduce într-o bază de date. Baza de date cuprinde locația forajului de unde s-a extras apa și concentrația diferitelor substanțe organice sau anorganice. Analizele au ca scop evidențierea concentrației următoarelor substanțe sau elemente: HCO_3 , SO_4 , NH_4 , NO_3 , Fe, Mn, Na, K, Mg, Ca, Cl, Sr, C (carbon organic total), As, Al, B, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn și Ni.

Dacă în urma evaluării datelor s-a evidențiat o diminuare globală a contaminatului atunci se trece la următoarea fază în care se stabilește printr-un procedeu matematic-statistic dacă diminuarea este doar un rezultat al diluției sau dacă au loc și procese de retenție și degradare. Separarea proceselor de diluție de cele de degradare se fac cu ajutorul unei substanțe Tracer. Această substanță trebuie identificată în așa fel încât să nu poată fi degradată și nici retardată. Substanțele retardabile și degradabile suferă în timpul transportului o diminuare puternică a concentrației ca urmare a proceselor de degradare și de retentive, ceea ce nu este cazul la Tracer. Relația $\frac{C_1}{C_0}$ face posibilă evidențierea calitativă a scăderii

concentrației emisiilor de la depozitele de deșeuri în apa freatică. În funcție de rezultatul obținut se poate spune dacă diminuarea concentrației este doar un efect al diluției sau dacă se realizează ca urmare a mai multor procese de degradare și retentive.

Dacă în ce-a de-a doua fază s-au evidențiat procese de degradare chimică sau biologică se trece mai departe la următoarea fază în care se stabilește, prin metode microbiologice și de biologie moleculară, cota degradării biologice la diminuarea poluantului.

Evidențierea degradării biologice se face cu ajutorul unor metode complicate care le amintim în continuare, dar nu vom intra în detalii:

- *Cuantificarea bacteriilor cu ajutorul DAPI.* Pentru a evidenția numărul de bacterii care se datorează emisiilor de poluanți sunt necesare măsurători de la cel puțin două puncte de măsurare în aval de sursa de poluare și un punct de măsurare neafectat pentru comparare. Cuantificarea bacteriilor se face prin colorare cu un colorant fluorescent, și anume DAPI (4',6 -diamino-2-fenil-indol-dihidroclorid). Bacteriile astfel pregătite sunt apoi numărate sub microscop. [28]
- *Caracterizarea microbiocenozei apei freatice.* Caracterizarea se poate efectua numai dacă forajele există de cel puțin un an și dacă este posibilă luarea de probe microbiologice. În urma caracterizării microbiocenozei apei freatice trebuie să se evidențieze o modificare în component de specii în comparație cu cele din apa freatică neafectată. Modificarea compoziției evidențiază adaptarea coloniilor de bacterii la sursa de nutrienți care este reprezentată de poluant.
Apa freatică colectată este filtrată pentru a se obține celulele bacteriene. Celulele bacteriene sunt apoi distruse cu ajutorul unor metode mecanice, fizice sau chimice pentru a se extrage ADN-ul acestora. ADN-ul obținut astfel este apoi amplificat, prin metoda PCR și fragmentat prin migrare în gel de agaroză sau poliacrilamidă, sau poate fi supus unei analize. [37]
Caracterizarea propriu zisă a microbiocenozei se efectuează apoi prin amprente-ADN sau ADN microarray.

Quantificarea atenuării naturale

Analizele chimice efectuate inițial la apa freatică din domeniul afectat prezintă doar o caracterizare calitativă a situației și nu pot evalua cu adevărat atenuarea naturală. Un prim pas pentru o caracterizare calitativă a atenuării naturale s-a făcut atunci când s-a început evaluarea potențialului de degradare pe baza reacțiilor redox stochiometrice care a fost apoi urmată de analize ale coloniilor de bacterii, amintite mai sus.

În cazul în care se efectuează calculele având în vedere potențialul redox al reacțiilor stochiometrice atunci formula de calcul este data de:

$$EBC = \frac{|C_H - C_K|}{F} \quad (2.29)$$

unde EBC-(Expressed Biodegradation Capacity) – este capacitatea biologică de degradare bazată pe anumiți receptori de electroni și este măsurată în (mg/L)

C_H - este concentrația acceptorului de electroni corespunzător din aflux (mg/L)

C_K - este concentrația acceptorului de electroni în domeniul contaminat (mg/L)

F – este factorul stoichiometric

F – factorul stoichiometric se obține din cantitatea de acceptor de electroni necesară mineralizării totală a unui mg de contaminant. Factorul stoichiometric este cunoscut pentru diferite elemente sau substanțe cum ar fi de exemplu: oxigen unde F este 3,14; nitrat pentru care F are o valoare de 4,9; sulfat pentru care F este de 4,7; fier(II) cu $F= 21,8$ și metan la care F are o valoare de numai 0,78. [57]

Tot pentru cuantificarea atenuării naturale a folosit Brady et al. ca unealtă a screenung-ului o altă formula, și anume:

$$NAF = DF + SF + R_{inv} + BF \quad (2.30)$$

în care: NAF (Natural Attenuation Factor) – este factorul de atenuare naturală

HDF (Hidrologic Dilution Factor) – este factorul hidrologic de diluție

SF (Sorption Factor) – este factorul de sorbție

R_{inv} (Irreversible Uptake) – absorbția ireversibilă

BF (Biodegradation/Chemical transformation Factor) – este factorul de transformare chimică sau de biodegradare

Această formulă cuprinde toate mărimile care intervin în cadrul atenuării naturale. [12]

Cuantificarea proceselor biologice de degradare este necesară deoarece atenuarea naturală nu poate fi luată în considerare acolo unde diminuarea contaminanților se face doar prin diluție.

Trecerea la următoarea etapă se poate face doar dacă:

- ◆ Se evidențiază efecte semnificative ale atenuării naturale
- ◆ Dacă procesele de degradare au rol mai important decât cele de diluție
- ◆ Dacă se evidențiază degradarea microbiană
- ◆ Dacă se efectuează o prognoză a eficacității atenuării naturale.

2.5.4. Ramurile atenuării naturale

Atenuarea naturală este împărțite în două ramuri distincte de activitate, și anume: monitorizarea atenuării naturale (MNA – Monitored Natural Attenuation) și sporirea atenuării naturale (ENA – Enhanced Natural Attenuation).

◆ Monitorizarea atenuării naturale (MNA) se referă la supravegherea pe termen lung a proceselor de atenuare naturală, cu scopul de a evidenția procesele de diminuare a contaminanților atât cantitativ cât și calitativ și de a descrie eficiența acestora în cadrul unui concept de monitorizare. În cadrul monitorizării procesele au loc de la sine fără intervenția umană, astfel procesele de degradare sau transport au loc spontan, iar ele sunt doar supravegheate și observate. [57]

◆ Sporirea atenuării naturale (ENA) descrie inițierea sau stimularea proceselor care se desfășoară natural și au ca finalitate diminuarea cantitativă sau calitativă a contaminanților. Stimularea sau sporirea acestor procese se face prin introducerea unor substanțe în subteran prin utilizarea spațiilor naturale de reacție. Procesele de sporire a activității naturale sprijină atenuarea naturală din subteran și fac parte din

procesele de reabilitare in situ. Cele mai folosite mecanisme de sporire a atenuării naturale sunt cele de aerare, sau adăugarea oxigenului în acvifer pentru a stimula degradarea aerobă, de asemenea se poate recurge și la adăugarea unor cantități de substanțe nutritive care să stimuleze creșterea microorganismelor și totodată să sporească activitatea acestora de descompunere a poluanților. [57]

2.5.4.1. Monitorizarea atenuării naturale

După cum a fost definită și în capitolele anterioare monitorizarea atenuării naturale (MNA – Monitored Natural Attenuation) este de fapt supravegherea proceselor naturale care are ca scop controlul eficacității acestora.

Pentru a putea vedea, dacă MNA este o “metodă” de reabilitare sau nu, este necesară cunoașterea aprofundată a condițiilor de mediu de pe situl care urmează a fi studiat. Monitorizarea atenuării naturale se aplică în general ca o continuare a metodelor ingineresti de reabilitare dar în unele cazuri poate fi luată în considerare chiar și ca unică formă de reabilitare.

Condițiile de mediu sunt foarte variate, iar din acest motiv trebuie să se efectueze o caracterizare individuală a fiecărui sit. Descrierea sitului trebuie să cuprindă:

- ◆ Descrierea sursei de poluare,
- ◆ Descrierea penei de poluant,
- ◆ Inteligibilitatea proceselor,
- ◆ Prognoza cu privire la atenuarea naturală și
- ◆ Să respecte interesul de conservare a bunurilor protejate

Sursa de poluare

Monitorizarea atenuării naturale se utilizează cel mai bine în cazul în care în prealabil s-a efectuat o remediere a sitului respective. Metodele aplicate în prealabil sunt în general izolarea sursei de poluare. Izolarea sursei de poluare are ca scop limitarea emisiilor ceea ce are ca efect reducerea descărcării în acvifer chiar și până la o limită unde poate fi considerate irelevantă. În cazul în care sursa de poluare nu a fost îndepărtată sau securizată atunci se necesită o caracterizare riguroasă a acesteia. Caracterizarea trebuie să conțină date cu privire la:

- ◆ Inventarierea contaminațiilor – adică tipul de poluanți, distribuția acestora și cantitatea care se găsește în subteran
- ◆ Descărcarea contaminațiilor sau împrăștierea acestora, care se redau în unități de masă per timp

Caracterizarea sitului se face în concordanță cu măsurile de reabilitare luate în calcul pentru respectivul sit, astfel în cazul MNA se necesită o caracterizare foarte riguroasă, deoarece sursa de poluare influențează în mod direct dezvoltarea temporală și spațială a penei de poluant. Ca urmare putem spune că o caracterizare corespunzătoare duce la o prognozare cât mai exactă a proceselor de atenuare naturală și astfel la o bună desfășurare a monitorizării (MNA). Dacă în urma prognozei se evidențiază că poluantul ar rămâne în acvifer neschimbat, fără a trece sub limita minima admisă atunci trebuie să se recurgă neapărat la metode ingineresti de remediere. [20]

Pe siturile unde MNA este singura “metodă” de remediere, acolo trebuie să se examineze exact emisia sursei, pentru aceasta trebuie să se cunoască:

- ◆ Localizarea sursei de poluare și extinderea acesteia
- ◆ Cantitatea de poluant existent

- ◆ Starea în care se află contaminanții (dizolvați, fixate, reziduali, mobile)
- ◆ Rata de descărcare (unități de masă per timp)

Eficacitatea monitorizării atenuării naturale este dată în principal de metodele aplicate în prealabil pentru securizarea sau îndepărtarea sursei de poluare; pentru că odată cu limitarea sau chiar stoparea emisiilor de contaminant din sursă se reduce sau chiar se îndepărtează pericolul pentru apa freatică încă neafectată și totodată se diminuează perioada de timp în care contaminantul se află în acvifer. [20]

Pana de poluant

Descrierea penei de poluant se face numai după o caracterizare amănunțită a sursei de poluare pentru că aceasta are un rol decisiv în formarea penei. După emiterea din sursă, un rol semnificativ în răspândirea penei de poluant, îl au și procesele de transport din subteran la care se adaugă și condițiile hidrogeologice locale. Figura 2.18 redă posibilitatea de răspândire a penei de poluant în mediul omogen cât și în cel eterogen, o dată în cazul unei pante mici iar în cel de-al doilea caz pe un teren cu o pantă mai mare.

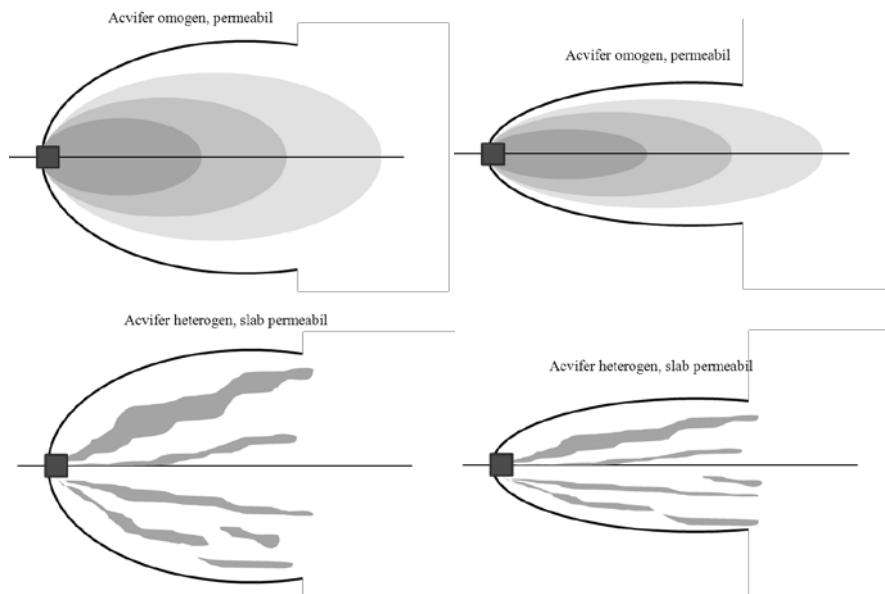


Fig.2.18 Formarea penelor de poluant în diferite cazuri (în stânga pe terenuri cu o pantă mica iar în dreapta pe terenuri cu pantă mare) [20]

Caracterizarea penei de poluante se face după evaluarea poluanților (tipul acestora, răspândirea spațială și masa poluantului din acvifer), evidențierea, dacă este cazul, a metaboliților care apar n pana de poluant, delimitarea penei de poluante, descrierea încărcăturii de noxe atât în cadrul penei de poluant cât și în sursă și nu în ultimul rând evidențierea extinderii temporale și spațiale a penei de poluant studiate.

Delimitarea penei de poluant se face cu ajutorul valorilor maxime admise pentru fiecare substanță în parte sau se poate face pe grupe de substanțe. [20]

După delimitarea penei de poluant este necesară evaluarea și prognozarea comportamentală a acesteia. Pentru evaluarea penei de poluant sunt necesare cunoștințe cu privire la răspândirea orizontală și verticală a acesteia. Evaluarea penei de poluant se face pe baza a două caracteristici principale, și anume:

Tabelul 2.6 Limitele admise în apa subterană (conform legii 311/2004)

Parametru	Valoarea admisă	Unitatea de măsură
pH	6,5- 9,5	
CCOMn	5	mg/dmc
Sulfați	250	mg/dmc
Azotați	50	mg/dmc
Azotiți	0,5	mg/dmc
Azot amoniacal	0,5	mg/dmc
Cupru	0,1	mg/dmc
Zinc	5	mg/dmc
Fier	0,2	mg/dmc

- ◆ În primul rând trebuie să se cunoască dacă pana de poluant este regresivă, "aproape staționară" sau dacă ea este în continuă extindere. Primele două variante reprezintă un caz ideal în care nu se realizează o extindere a poluării, pericol pentru efluent fiind deci minimă. Extinderea se poate realiza doar în cazul în care se realizează o modificare a condițiilor la limită. Cel de-al treilea caz prezintă însă situația contrară când în acviferul este supus continuu unui pericol de contaminare a efluentului. O primă evaluare a acestor situații se face cu ajutorul unor ecuații analitice simple.
- ◆ În al doilea rând se verifică dacă rata de emisie a contaminanților dintr-o sursă încă existentă, care nu a fost izolată sau îndepărtată, este mare sau mică în comparație cu rata de diminuare a contaminanților prin procesele naturale de degradare. Dacă se constată că rata de diminuare a poluării este mai mare sau egală cu rata de emisie din sursă atunci se consideră că pana de poluant este staționară sau chiar se află în regresie.

Evidențierea atenuării naturale se face în general cu ajutorul răspândirii concentrațiilor de poluanți, a acceptorilor de electroni și a metaboliților. La efectuarea analizelor s-a evidențiat că există diferențe semnificative dacă este comparată marginea penei de poluant cu mijlocul acesteia. Evoluția concentrațiilor este prezentată schematic în fig. 2.19.

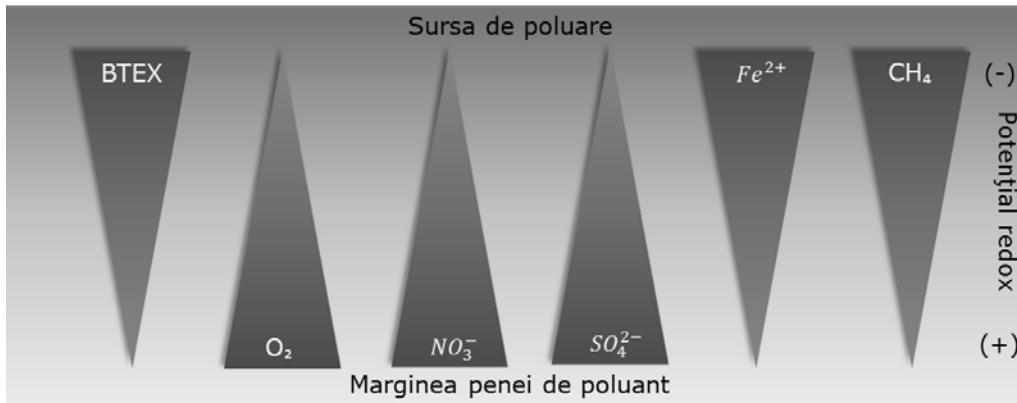


Fig. 2.19. Evoluția concentrațiilor de poluant și modificarea potențialului redox în cadrul penei de poluant [58]

Evaluarea penei de poluant se face în momentul de față doar prin formularea unor premise, neavând încă la dispoziție formule matematice sau programe cu ajutorul cărora să fie posibilă o analiză exactă.

2.5.4.1.1. Crearea unui concept de MNA

Monitorizarea atenuării naturale se poate face doar acolo unde s-a demonstrat că au loc procese de diminuare a contaminantului și că aceasta nu se realizează doar ca urmare a diluției. În momentul în care se ia decizia de monitorizare a atenuării naturale pe un sit trebuie să se urmărească pașii:

- Verificarea premizelor pentru crearea unui concept de MNA, pentru aceasta se vor avea în vedere cerințele autorităților și se vor verifica condițiile locale. După cum am mai amintit verificarea se face pentru fiecare caz în parte deoarece condițiile locale diferă de la caz la caz. Monitorizarea atenuării naturale se aplică pe situri unde au fost luate toate măsurile ingineresti de reabilitare sau pe siturile unde acestea nu reprezintă o opțiune; adică acolo unde atenuarea naturală ar avea aceleași rezultate ca și metodele ingineresti. În cadrul verificării condițiilor locale se va observa potențialul sitului, substanțele care pătrund în acvifer sau sol, spațiile de reacție și se vor efectua modele hidrogeologice. [20]

- Dovedirea eficacității proceselor de diminuare a contaminanților și elaborarea unui concept de monitorizare a atenuării naturale. În cadrul acestei etape se vor efectua cercetări care să ateste eficacitatea proceselor de diminuare a poluării, pentru aceasta se verifică bilanțul contaminanților, se identifică și se cuantifică fiecare proces în parte și se efectuează o primă prognoză. Prognoza trebuie să cuprindă o descriere a penei de poluant și evoluția acesteia în timp și spațiu. Descrierea penei de poluant se va face cu ajutorul unor modele matematice care verifică procesele de curgere, transport și reacțiile care s-ar putea desfășura. Tot în cadrul acestei etape se va face și o prezentare a incertitudinilor care apar în urma efectuării modelelor matematice. Rezultatele obținute se evaluează și se elaborează conceptual de MNA. Această etapă se încheie prin justificarea adecvării monitorizării atenuării naturale.

- Decizia autorităților cu privire la adecvarea și punerea în aplicare a MNA. Autoritatea responsabilă verifică documentația prezentată și stabilește limitele

și posibilitățile monitorizării urmând apoi să elibereze o aprobare pentru desfășurarea activităților. Decizia însă nu este luată înainte de a se verifica dacă în cadrul proiectului s-au luat măsuri de securitate și acestea sunt aplicabile în cazul unor schimbări nefavorabile.

Aplicarea monitorizării atenuării naturale (MNA). Monitorizarea atenuării naturale se face pe baza unui plan de supraveghere. Acest plan are ca scop supravegherea proceselor și urmărirea desfășurării acestora în bune condiții și conform prognozei. După încheierea monitorizării, adică la realizarea obiectivului, se face o ultimă estimare a situației. Verificarea finală se face conform preluării unei lucrări de reabilitare. Dacă la verificarea finală nu se pot evidenția pericole atunci lucrările de monitorizare sunt încheiate. [20]

2.5.4.2. Sporirea atenuării naturale (ENA)

Procesele de atenuare naturală pot fi stimulate, grăbite sau sprijinite. Dacă acest lucru este posibil fără să fie necesare eforturi prea mari atunci procesul se numește Enhanced Natural Attenuation (ENA), altfel spus sporirea atenuării naturale.

ENA se bazează la fel ca și MNA pe procesele naturale care se desfășoară în acvifer singura diferență constă în faptul că în cazul ENA se intervine pentru a spori efectele remedierii.

Sporirea atenuării naturale se face, în general, prin introducerea de oxigen, pentru a stimula degradarea aerobă. În subcapitolul 2.4.1.2. au fost prezentate zonele de degradare și s-a putut observa că în apropierea sursei de poluare se desfășoară procese anaerobe; ENA are ca scop înlăturarea condițiilor anaerobe prin introducerea oxigenului și stimularea degradării aerobe.

2.5.4.2.1. Conceptul de ENA

Sporirea atenuării naturale se face prin adăugarea de oxigen, substanțe nutritive sau microorganism. Adăugarea se face ținând în vedere procesul de degradare dorit.

Pentru aplicarea unui concept de ENA este necesară o cunoaștere a factorilor limitatori și de asemenea a potențialului redox din soluția existentă. Aplicarea acestui concept presupune analize de laborator și o monitorizare exactă a situației.

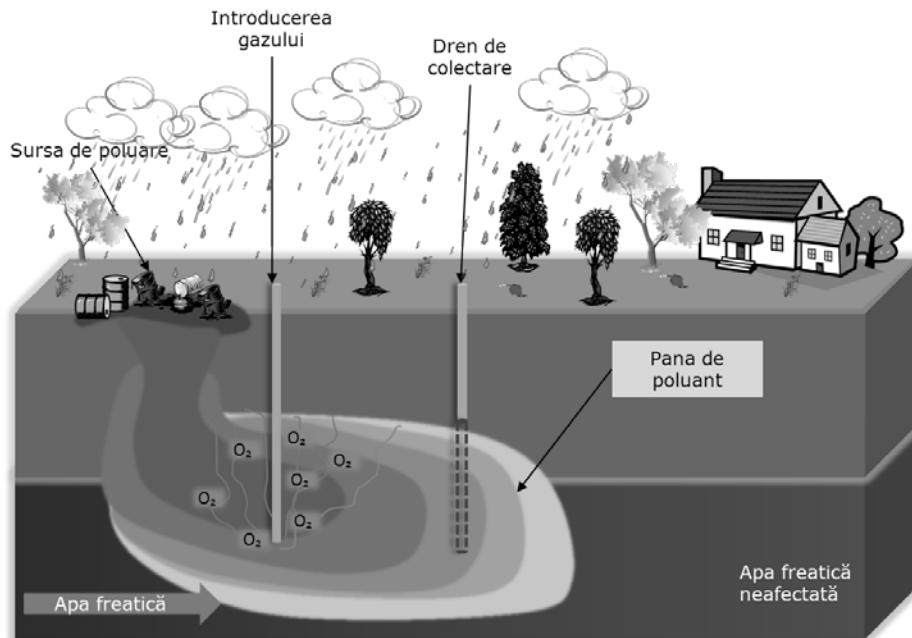


Fig. 2.20 Schema unei ENA (sporirea atenuării naturale cu introducere de oxigen)

Avantajul principal al acestui concept este că substanțele (oxigenul, substanțele nutritive sau microorganismele) sunt introduse direct în acvifer, acesta fiind utilizat ca spațiu de reacție. Introducerea în apa freatică face inutilă aplicarea unor metode ingineresti foarte costisitoare de remediere a acviferelor. Fig. 2.20 este o schema a unui concept ENA în care se introduce printr-un foraj oxigen în apa freatică. O astfel de încercare a avut loc în orașul Weiden, Germania, la un depozit, Weiden-West, unde printr-un astfel de foraj s-a introdus aer în acvifer iar rezultatele monitorizării au arătat eficiența conceptului.

3. PROCESE DE ATENUAREA NATURALĂ ÎN ACVIFER AVAL DE SURSE DE POLUARE ISTORICĂ

În capitolul 2 am prezentat mai multe surse de poluare pentru care s-a aplicat conceptual procesul de atenuare naturală. Trebuie precizat aici că atenuarea naturală se produce la toate sursele de poluare. În acest capitol însă mă voi axa pe poluarea istorică.

Prima parte a acestui capitol va prezenta doua concepte: primul ENA, iar al doilea MNA. Cele două concepte sunt prezentate pe baza unor studii de caz la care am avut ocazia particip la Firma BGS UMWELT, din Darmstadt, Germania, unde mi-am desfășurat stagiul de pregătire.

Siturile despre care vom discuta în continuare sunt situate în apropierea orașului Frankfurt am Main, Germania. Localizarea pe harta Germaniei poate fi vizualizată în fig. 3.1. punctul roșu reprezentând zona amintită.



Fig. 3.1.Harta Germaniei cu localizarea orașului Frankfurt am Main [73]

Siturile despre care vom vorbi sunt două foste depozite de deșuri ale orașului Frankfurt am Main, care după închidere au fost izolate de mediul înconjurător, iar în momentul de față la una dintre ele se aplică un concept de monitorizare, iar la cealaltă un concept de sporire a atenuării naturale.

Cele două situri sunt localizate în climatul temperat cu veri calde și ierni ușoare. Condițiile climatice locale sunt:

- Temperatura medie anuală a aerului este de aproximativ 10°C
- Media precipitațiilor este de 600 mm/an

Cea de-a doua parte a acestui capitol va fi studiul de caz. Situl studiat la noi în țară este depozitul de zgură și cenușă Utvin, localizat în apropierea orașului Timișoara. Lângă Utvin se găsește această haldă, unde se depozitează zgura și cenușa, produsă prin arderea cărbunelui la CETSUD.

3.1. Conceptul de sporire a atenuării naturale

Situl studiat este situat la sud de orașul Frankfurt am Main. În partea de vest a deponeului se află un teren forestier pe care accesul public este limitat. După cum se poate vedea în fig. 3.2 pe lângă deponeu trec mai multe autostrăzi care se întâlnesc la sud-est de deponeu în intersecția Offenbach.



Fig. 3.2 Monte Scherbelino, fostul deponeu, iar în stânga iazul Scherbelino (imagine satelit, Google maps)

Terenul pe care se află deponeul este în general format din nisip grosier și pietriș având în constituție însă și lentile lutoase și argiloase. [19]

Deponeul s-a utilizat din 1925 și până în 1968 de orașul Frankfurt am Main pentru depozitarea deșeurilor menajere, industriale și moloz. De la închiderea deponeului s-a efectuat o monitorizare continuă a situației.

Din 1968 și până în 1971 deponeul a fost acoperit cu un strat de aproximativ 5 m de pământ (un amestec de pietriș, lut, marne și nisip lutos) care a fost revegetat. [27]

Terenul a fost apoi, în 1972, dat în folosință pentru agrement. Acviferul a fost monitorizat în continuare, iar începând cu anul 1984 s-au adăugat pe buletinele de analiză și alți parametri. Ca urmare a analizelor efectuate s-a constatat o necesitate de remediere a poluării [24]

În anul 1994 s-a construit în jurul deponeului un zid izolator care pătrunde până la 30 m adâncime în sol, ajungând până la primul strat de lut. Deponeul a fost complet izolat de mediul înconjurător pentru a evita extinderea poluării. În momentul de față se efectuează lucrări de izolare a suprafeței. Pentru aceasta se suprapun mai multe straturi de pământ, pietriș și zgură între care se pune o folie izolatoare (fig. 3.3). Pentru a evita pătrunderea rădăcinilor prin folie aceasta se acoperă cu un strat de aproximativ 1,8m pământ.



Fig. 3.3 Izolarea suprafeței deponeului (straturile care alcătuiesc izolația)

Monitorizarea sitului se efectuează cu ajutorul a 81 de puncte de măsură plane și 12 de adâncime care au fost amplasate în exteriorul peretelui izolator.

Planul acestor foraje și direcția de curgere a acviferului sunt redată în fig. 3.4 unde cu "+" sunt reprezentate forajele, iar hidroizohipsele ne arată că acviferul se deplasează din est spre vest. Această curgere a avut ca efect contaminarea iazului din apropierea deponeului înainte de construirea peretelui izolator.

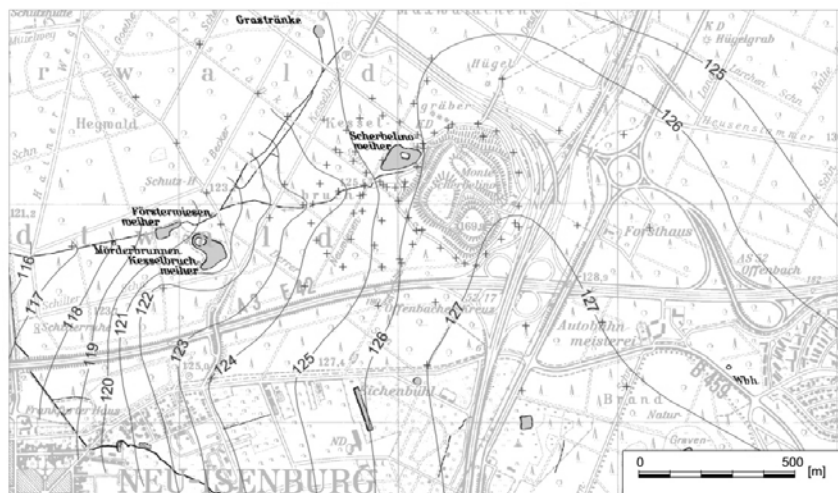


Fig. 3.4 Deponeul Monte Scherbelino (+ reprezintă forajele iar liniile roșii sunt hidroizohipsele) [24]

Contaminanții caracteristici care pătrund în acvifer de la depozitele de deșeuri sunt sărurile formate în principal din ionii de Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- și NH_4^+ . Concentrația mare de sulfat evidențiată la acest sit este cauzată de solubilizarea sulfului din molozul și cenușa depozitată, dar și de descompunerea materialelor organice.

Concentrațiile cele mai mari de poluanți s-au evidențiat la forajele din vestul deponului. Fig. 3.5 prezintă valorile pentru amoniac, TOC, BTEX și a hidrocarburilor halogenate ușor volatile (LHKW).

Contaminarea cea mai puternică cu amoniac este evidențiată la forajele 406 și KB 624 (încercuite cu verde în imaginea 3.5). Valoarea măsurată pentru amoniac este în cazul forajului 406 de 520 mg/l iar valoarea maximă admisă este de 0,5 mg/l. TOC are valori ridicate la forajele SB 1 și 417 unde s-au măsurat 134, respectiv 138 mg/l.

Pentru substanțele organice cum sunt BTEX și carbohidrații halogenați ușor volatili s-au evidențiat valori ridicate la forajele 406 și KB 624. Valoarea măsurată pentru BTEX a fost 2008 de 52 $\mu\text{g/l}$. Carbohidrații halogenați ușor volatili prezintă valori ridicate tot la aceleași două foraje cu 93,3 $\mu\text{g/l}$. Valoarea la care se dorește să se ajungă în urma remedierii, atât pentru BTEX cât și pentru hidrocarburile halogenate ușor volatile, este de 10 $\mu\text{g/l}$.

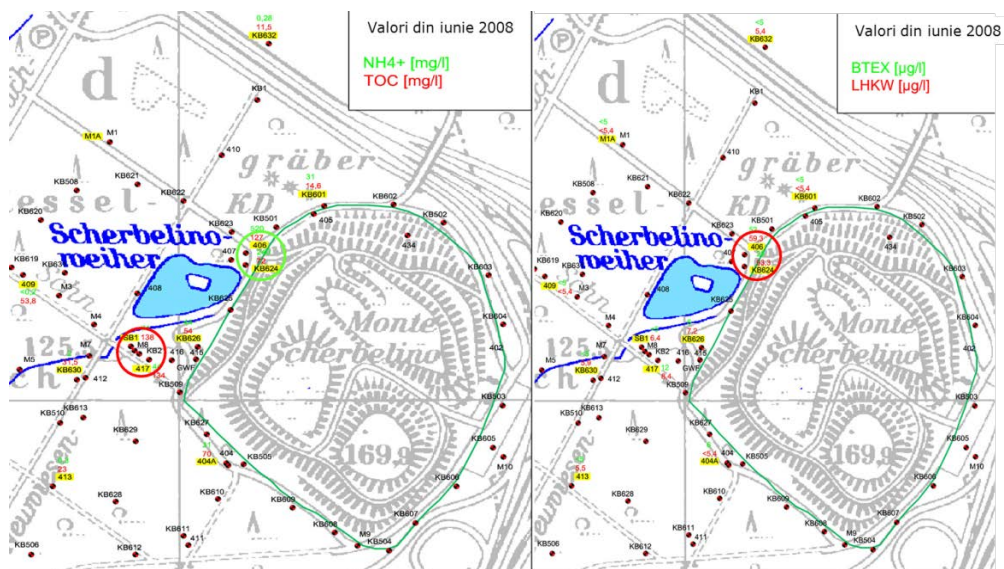


Fig. 3.5 Valorile măsurate în iunie 2008 și amplasarea forajelor [24]

Monitorizarea sitului se efectuează prin măsurători regulate ale nivelului apei în diferitele foraje și prin măsurarea parametrilor de interes (fig. 3.6). Odată cu efectuarea măsurătorilor se extrag și probe care se analizează în laborator pentru a se stabili cantitățile de contaminanți.

Buletinul de analize cuprinde date cu privire la compoziția chimică a apei, mai exact cu privire la cantitatea de: acetonaften, acetonaften, amoniac, antracen, AOX (halogene legate organic absorbabile), arsen, benzoantracen, benzopiren, benzen, plumb, bor, BTEX (benzen, toluen, etilbenzen, xilen), cadmiu, calciu, clor, crom,



Fig. 3.6 Efectuarea măsurătorilor și luarea de probe

dibenzoantracen, diclormetan, DOC (carbon, în legături organice, dizolvat), fier, etilbenzen, fluor, florid, kaliu, hidrocarburi (ulei mineral), cupru, LHKW (carbohidrați halogenați ușor volatili), magneziu, mangan, naftalină, sodiu, nichel, nitrat, nitrit, o-xilen, p/m – xilen, PAK (carbohidrați policiclici aromați), index fenolic, alcalino-pământoase, pirenă, mercur, conținut de oxigen, sulfat, silfide, TOC (carbon total legat organic), toluen, trans - ,2- diclormetan, triclormetan, zinc, 1,1,1 – triclorometan, 1,1,2–tricloroetan, cis-1,2-dicloroetan, 1,2–dicloroetan. Pe lângă aceste date chimice mai sunt precizate și: cantitatea de masă uscată, cantitatea de cenușă, culoarea, mirosul, pH-ul, potențialul de oxido-reducere, capacitatea acidă, turbiditatea, temperatura apei.

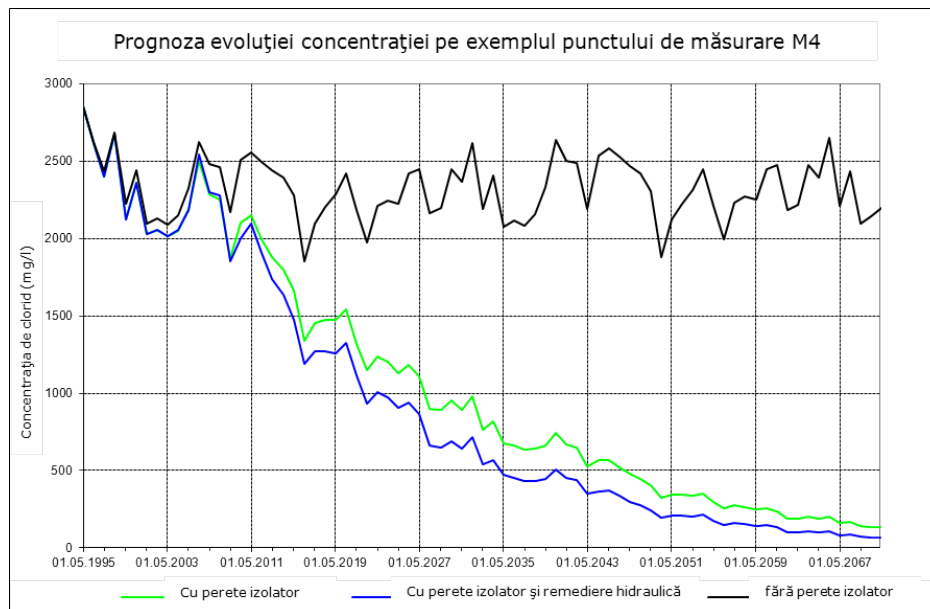


Fig. 3.7 Proгноza evoluției concentrației utilizând ca parametru de referință cloritul [24]

Proiectul care a avut ca temă situl Monte Scherbelino a făcut parte din programul KORA. Scopul proiectului a fost analiza bazată pe modele a evoluției contaminării acviferului prin observarea și cuantificarea proceselor naturale de retenție și degradare.

Conceptul de NA a fost comparat cu alte procese de remediere pentru a se vedea dacă procesele naturale de degradare și retenție sunt suficiente pentru reabilitarea sitului. Rezultatul acestei comparații sunt prezentate în fig. 3.7, utilizând ca exemplu punctual de măsurare M4 care se află în mijlocul penei de poluant. Pentru a se vedea evoluția concentrației s-a ales ca parametru de referință

cloritul deoarece acesta se comportă ca și un Tracer, adică nu este degradat și nici adsorbit.

În fig. 3.7 se poate vedea că fără construirea peretelui izolator concentrația cloritului nu ar fi prezentat variații mari. Variațiile fiind în acest caz numai un efect al cantităților diferite de precipitații. După construirea peretelui izolator se poate vedea o scădere considerabilă a concentrației. În anul 2003 s-au efectuat lucrări de remediere ale sitului, iar din grafic se poate vedea că diferențele nu sunt foarte mari în cazul efectuării lucrărilor de remediere comparative cu cazul în care s-a construit numai peretele izolator.

Fig.3.4 ne indică deja prin direcția de curgere a acviferului că iazul din apropierea deponeului a fost afectat de contaminații extinse înaintea construirii peretelui izolator. Pentru a evidenția acest lucru s-a efectuat fig. 3.8 care arată evoluția concentrației cloritului după construirea peretelui izolator.

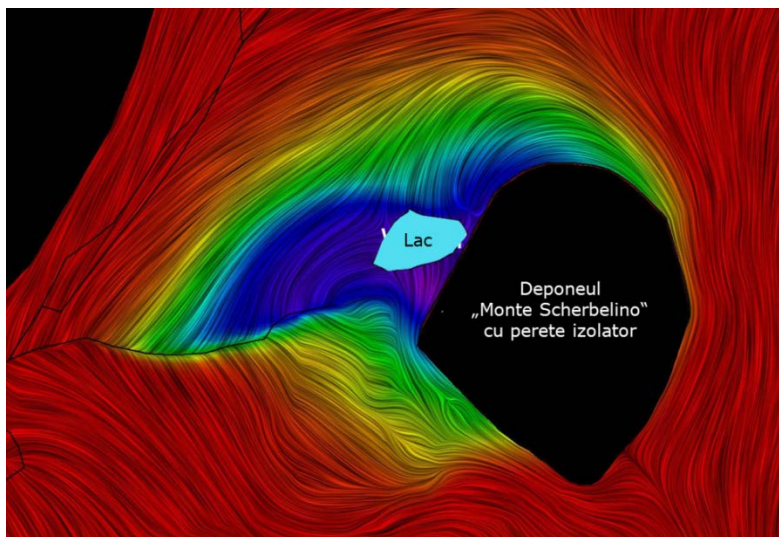


Fig. 3.8 Evoluția concentrației cloritului după construirea peretelui izolator [24]

Contaminarea iazului a fost evidentă și datorită stratului gros de mâl care s-a depus la baza acestuia. Analizele efectuate au arătat că mâlul este constituit în principal din TOC. Pentru a se putea lua măsuri de remediere s-au efectuat analize mai amănunțite ale mâlului care au avut ca scop evidențierea componentelor TOC. În urma analizelor s-a constatat că mâlul este constituit din substanțe humice rezistente la degradare.

După izolarea deponeului principal o problemă o constituie iazul deoarece acesta influențează apa freatică. Pentru a remedia iazul și a minimaliza efectele acestuia asupra acviferului s-a elaborat un concept de ENA.

Conceptul de ENA a prevăzut aerarea iazului și stimularea proceselor aerobe de degradare. În noiembrie 2006 s-a amplasat instalația de aerare în iazul Scherbelino. Instalația de aerare constă din pompa care asigură fluxul de aer, panoul de control și farfuriile de aerare care sunt amplasate pe fundul iazului.



Fig. 3.9 Instalația de aerare cu: a - Panoul de control; b - Distribuția; c - Sistemul de pompare

Instalația prezentată în fig. 3.9 este montată într-un container la marginea iazului, iar de aici se poate controla întreg sistemul. Panoul de control este simplu, de aici putându-se fixa intervalul orar în care funcționează instalația. Partea subacvatică a sistemului este reprezentată de 6 farfurii de aerare (fig. 3.10) care funcționează alternativ. Alternanța aerării este asigurată de sistemul de distribuție, un sistem foarte complex care poate fi controlat doar prin intermediul calculatorului.



Fig. 3.10 Farfuria de aerare și funcționarea acesteia (ștanga), planul de amplasare a farfuriilor de aerare în iaz (dreapta) [24]

În fig. 3.10, în dreapta se poate vedea cum sunt amplasate farfuriile de aerare pe fundul iazului: T1, T2, T3, T4, T5 și T6. MP1, MP2 și MP3 sunt locurile unde se efectuează măsurătorile de monitorizare a iazului. În aceste puncte se măsoară pH-ul, potențialul redox, temperatura și conductibilitatea.

După pornirea sistemului de aerare s-a constatat o scădere a cantității de oxigen în apă. Aerarea a avut ca efect omogenizarea concentrației în interiorul

iazului, iar barbotarea a ridicat mълul depus în iaz. Ridicarea mълului a fost cauza reducerii oxigenului, deoarece acesta a fost utilizat în procesul de mineralizare a substanțelor humice.

Monitorizarea iazului a arătat o reducere a stratului de mъл și a evidențiat o scădere a concentrației parametrilor urmăriți ceea ce poate fi evidențiat cu ajutorul graficului redat în fig. 3.11. Probele pentru monitorizare sunt luate la diferite adâncimi (1 m, 2 m, 3 m) față de suprafața iazului.

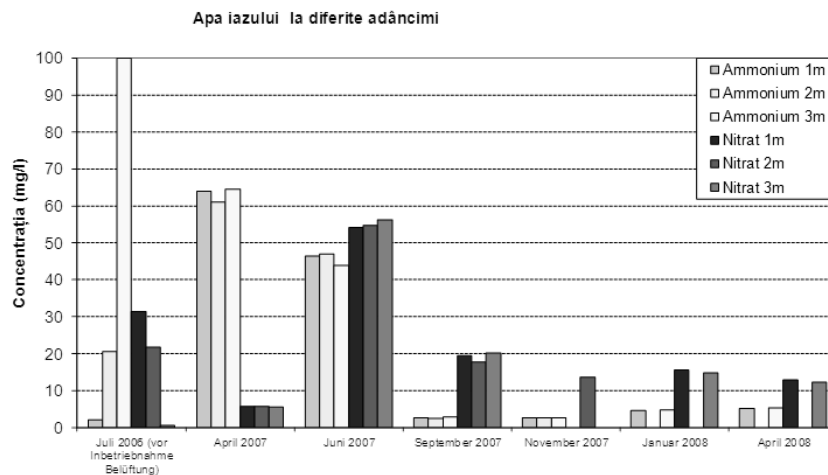


Fig. 3.11 Prezentarea grafică a analizelor efectuate pentru iazul Scherbelino[24]

Primul set de coloane arată concentrațiile de nitrat și amoniu la diferitele adâncimi înainte de punerea în funcțiune a instalației de aerare. De remarcat este faptul că la adâncime mare avem o concentrație foarte mare de amoniu de până la 100 mg/l. Instalația de aerare a fost pusă în funcțiune în noiembrie 2006, iar în primăvara anului 2007 se poate remarca omogenizarea, concentrația de amoniu și nitrat egalizându-se la diferitele adâncimi. Începând cu vara anului 2007 a scăzut concentrația de amoniu și a crescut cea de nitrat ceea ce evidențiază mineralizarea substanțelor humice.

Modificările din interiorul iazului au avut efect și asupra afluentului. Probele analizate la forajele din jurul iazului au prezentat de asemenea modificări (fig. 3.12). Variația concentrațiilor poate fi văzută în graficul alăturat, fig. 3.12.

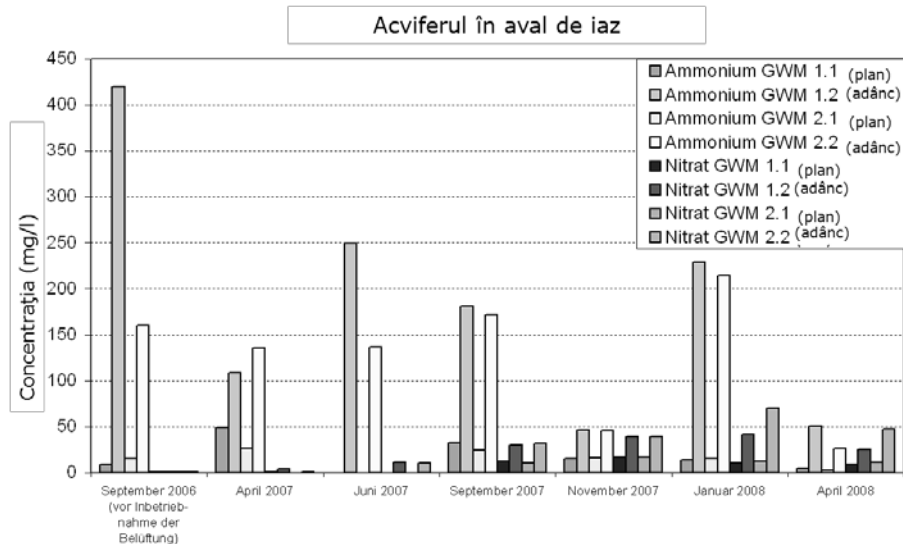


Fig. 3.12 Prezentarea grafică a concentrației de amoniu și nitrat în acvifer [24]

Toate datele prezentate în acest subcapitol au făcut parte din proiectul KORA și au fost publicate în rapoarte și în diferitele publicații din cadrul programului KORA. [33]

3.2. Conceptul de monitorizare a atenuării naturale

Deponeul Buchschlag este situat la 10 km sud de orașul Frankfurt am Main și 20 km nord de Darmstadt.

În anul 1968 deponeul Buchschlag a fost preluat de către orașul Frankfurt am Main și utilizat ca și depozit de deșuri menajere. Perioada de funcționare a deponeului sub jurisdicția orașului Frankfurt am Main a fost din 1968, de la preluare și până în 1991, la închiderea acestuia, înregistrând o pauză între anii 1977/1978 în care deșeurile menajere au fost depozitate la deponeul Neugrube Kramer.

Cu o suprafață de aproximativ 40 ha, deponeul Buchschlag este mai mare ca extindere decât, deja amintitul, deponeul Monte Scherbelino. Pe această suprafață s-au depozitat în anul 1991 circa 15 milioane de metri cubi de deșuri menajere, industriale și moloz. Datorită acestor dimensiuni în anii '70-'80 deponeul a fost cel mai mare din Europa.

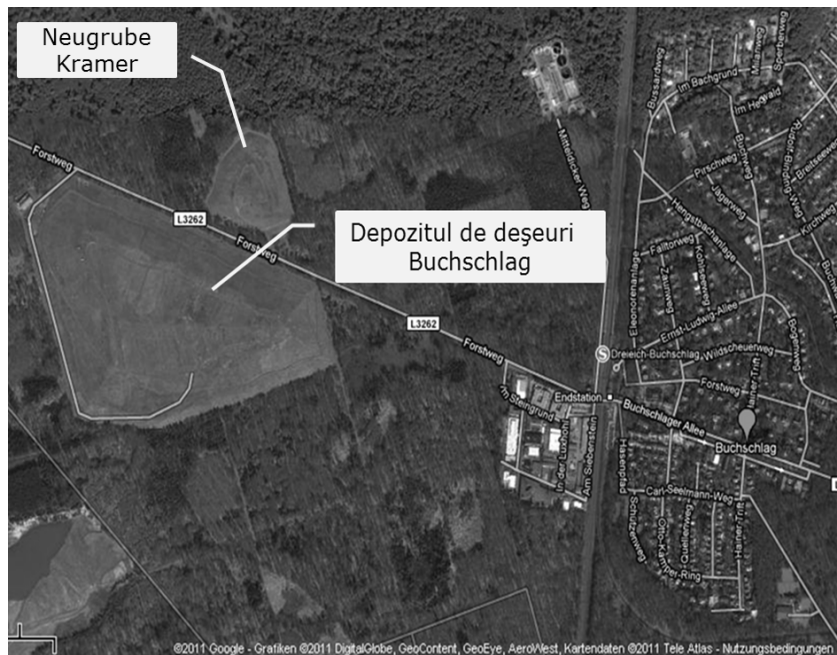


Fig. 3.13 Depozitul de deșeuri menajere Buchschlag- harta satelit [69]

Deja în anii 1981/1982 au existat discuții cu privire la protecția apei freactice. Pentru aceasta s-a efectuat un plan care prevedea aplicarea unui zid protector în jurul deponeului (în subteran), acoperirea deșeurilor cu un strat protector și extragerea gazului produs. Acest plan a fost aprobat în 1982 urmând ca în anul 1986 să se efectueze o prognoză cu privire la cantitatea de gaz care poate fi produsă la deponeu. În urma analizelor efectuate s-a constatat că extragerea gazului produs în cadrul deponeului este benefic din punct de vedere economic. [29]

În timpul funcționării deponeului s-au efectuat studii cu privire la producerea de gaz. Fig. 3.14 prezintă domeniile în care se produc cantități semnificative de CH_4 . Iar în anul 1992 s-a început extragerea gazelor produse în interiorul deponeului Buchschlag.

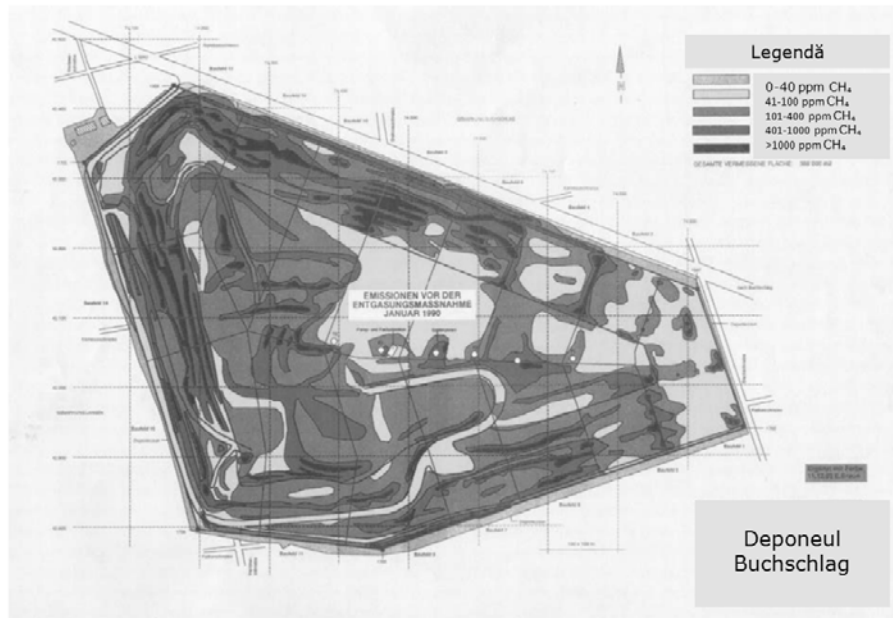


Fig. 3.14 Zonele de producere a gazului metan [29]

La fel ca și la deponeul Monte Scherbelino și aici s-au efectuat lucrări de izolare a sursei de poluare. Aceste lucrări au constat în construirea unui perete izolator în sol până la primul start impermeabil. Peretele izolator a pătruns în sol la adâncimi foarte mari, iar în momentul efectuării lucrărilor de izolare instalațiile de introducere a peretelui în sol nu au fost așa de avansate încât să permit pătrunderea la adâncimea necesară. Pentru a se obține o izolare adecvată au fost necesare lucrări de pregătire care au constat în efectuarea unei creștături în jurul deponeului care să permit pătrunderea mai adâncă. (fig. 3.15, stânga)



Fig. 3.15 Lucrările de izolare ale deponeului Buchschlag – construirea peretelui izolator și a izolației de suprafață (Agenția de mediu a orașului Frankfurt)

În cadrul lucrărilor de izolare a suprafeței s-a împărțit terenul în mai multe loturi care au fost delimitate prin rigole. Fig. 3.16 explică lucrările efectuate odată cu izolarea suprafeței deponeului. Astfel drenurile care permit scurgerea apei pluviale sunt amplasate sub stratul superficial de sol dar deasupra stratului izolator, pe când colectarea gazului se face sub stratul izolator. Sistemul de transport al gazului a fost introdus sub stratul izolator pentru a evita emisia acestuia în atmosferă în cazul unor fisuri ale tubulaturii. Drenurile amplasate pentru asigurarea scurgerii apei pluviale se continuă la baza deponeului prin rigole și bazine de colectare.

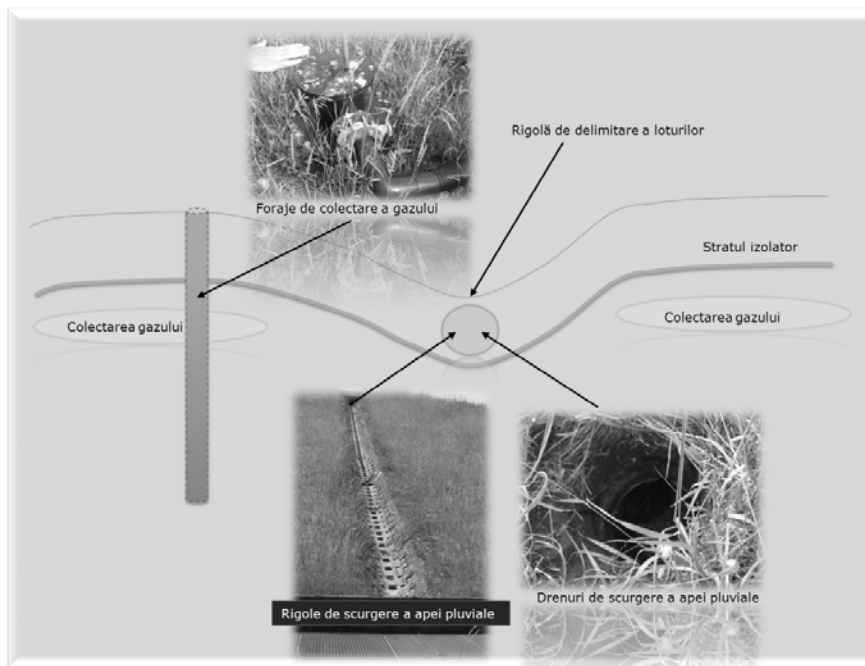


Fig. 3.16 Lucrări efectuate odată cu izolarea suprafeței

Construirea zidului izolator a avut ca scop limitarea poluării și împiedicarea poluantului de a pătrunde în continuare în apa freatică. Suprafața deponeului a fost de asemenea izolată cu folie, pietriș, zgură și pământ. Materialele au fost stratificate la fel ca și în cazul precedent cu o singură excepție, la Buchschlag pe suprafața deponeului a fost aplicat și un strat de bentonită. Schema deponeului Buchschlag după efectuarea lucrărilor de izolare este redată în fig. 3.17. Pentru a se lua măsuri de precauție, ca din interiorul deponeului să nu pătrundă în mediu substanțe toxice, se extrage continuu apă pentru a se menține un nivel mai scăzut în interiorul peretelui decât nivelul apei freactice (fig. 3.18). În fig. 3.17 se poate vedea că nivelul apei în interiorul peretelui izolator este menținut cu Δh sub nivelul acviferului din exterior, de asemenea debitul extras este dat în această schiță de Q .

Forajul utilizat pentru extragerea de apă este cel situat la nord-vest deponeului, și anume forajul 174. În acel loc se întâlnește cea mai mică diferență dintre nivelul apei freactice și nivelul levigatului. Diferența dintre ele trebuie să fie de cel puțin 30 cm. Extragerea este monitorizată continuu pentru a se menține diferența necesară.

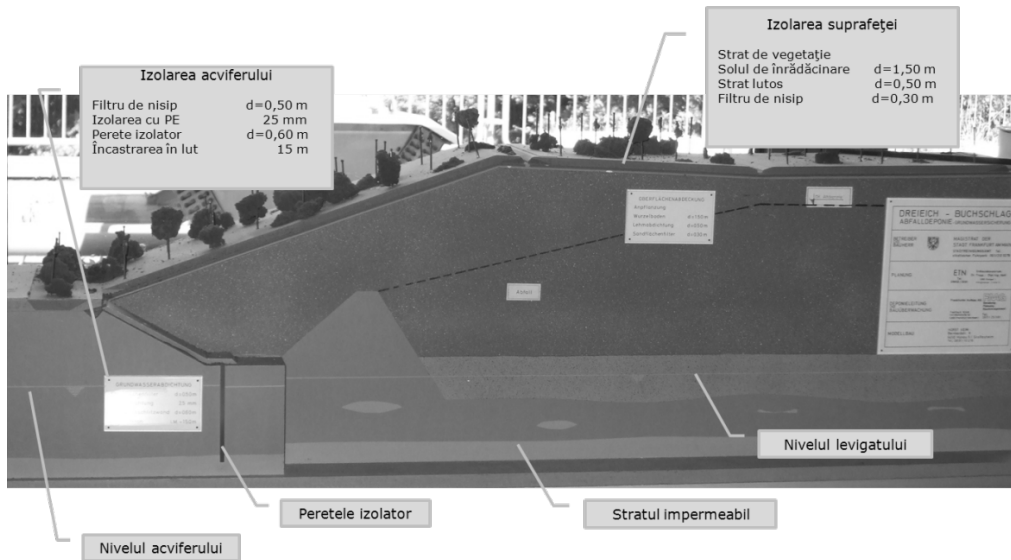


Fig. 3.17 Schema izolării deponeului (Agenția de mediu a orașului Frankfurt)

Deponeul Buchschlag

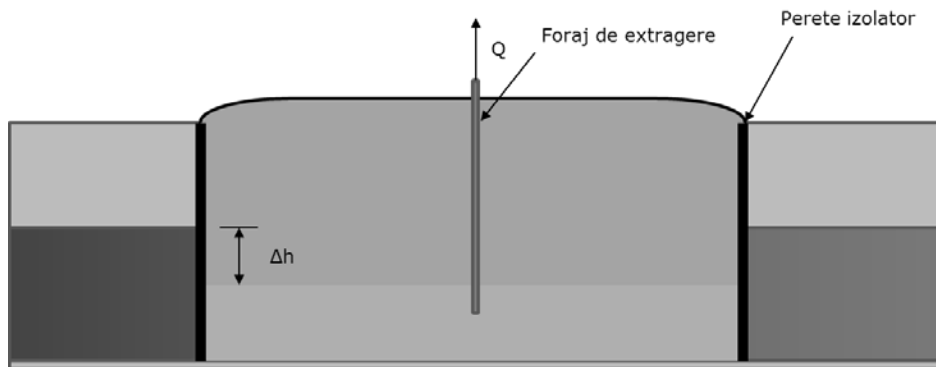


Fig. 3.18 Schema extragerii de apă din interiorul deponeului

Monitorizarea nivelului apei și a levigatului se efectuează computerizat la forajul 174 (fig. 3.19), unde se măsoară nivelul levigatului, respective la 172, unde se măsoară nivelul apei freactice (fig. 3.20).



Fig. 3.19 Forajul 174 utilizat ca și fântână pentru extragerea levigatului

Zona aceasta a fost aleasă datorită faptului că aici s-au înregistrat mereu cele mai mici diferențe dintre cele două nivele. Dacă în acest loc diferența este mai mare de 30 cm atunci nici unde nu se găsește o diferență mai mica.

Rata de extragere este de 1,5 l/s ceea ce poate fi observat din fig. 3.19. Apa extrasă este transportată în apropierea orașului Frankfurt am Main și este evacuată în sistemul de canalizare.

Ca urmare putem spune că Δh din fig. 3.17 trebuie să fie de minim 30 cm iar Q , debitul de extragere este 1,5 l/s.

Ca urmare a acestor lucruri firma BGS Umwelt efectuează o estimare a situației actuale și verifică dacă și din interiorul peretelui izolator pătrunde poluant în exterior.

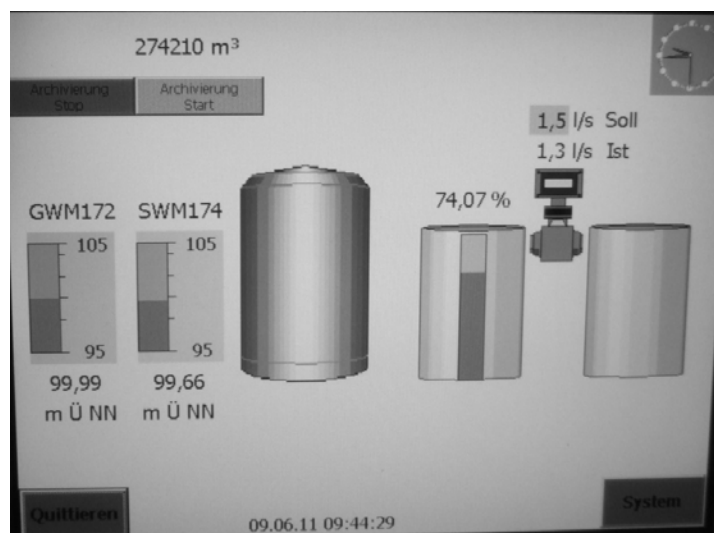


Fig. 3.20 Panoul de control al extragerii levigatului

Monitorizarea sitului Buchschlag se efectuează cu ajutorul punctelor de măsurare, care sunt de fapt foraje din care se extrage apă supusă apoi analizării. Localizarea forajelor analizate poate fi văzută în anexa 1. Notarea este efectuată astfel: F – pentru Frankfurt am Main; BU – pentru Buchschlag; Gw – pentru apa freatică, respectiv Sw - pentru levigat; TB – foraje adânci; iar combinațiile de numere și litere de la sfârșitul fiecărei notări este numărul forajului.

În momentul de față deponul Buchschlag este monitorizat cu atenție deoarece din interiorul peretelui izolator se extrage o cantitate tot mai mare de apă pentru a se putea menține nivelul scăzut al acviferului (fig. 3.18). Cantitatea mare de apă care se extrage nu poate fi cauzată de precipitații deoarece cantitatea acestora nu a depășit cantitatea din alți ani. Concluzia care s-a tras în urma acestor constatări a fost ca trebuie să existe o fisură în peretele izolator și din exterior pătrunde apă.

Evaluarea situației s-a efectuat pe perioada stagiului meu de pregătire la firma amintită iar cu acest prilej am fost implicată activ în analiza situației actuale. Datele analitice cu privire la calitatea apei freactice și a apei din interiorul peretelui izolator au fost puse la dispoziție de către agenția de mediu a orașului Frankfurt am Main, care sunt responsabili de monitorizarea deponelor.

Pe lângă datele cu privire la calitatea apei s-au furnizat și date climatice. Luarea probelor pentru analiză s-a început în anul 2000 și se efectuează anual.

Datele furnizate sunt introduse într-o bază de date, GWManager, care permite prelucrarea statistică a acestora. Cu ajutorul GWManager se pot obține grafice comparative pentru oricare din parametrii analizați.

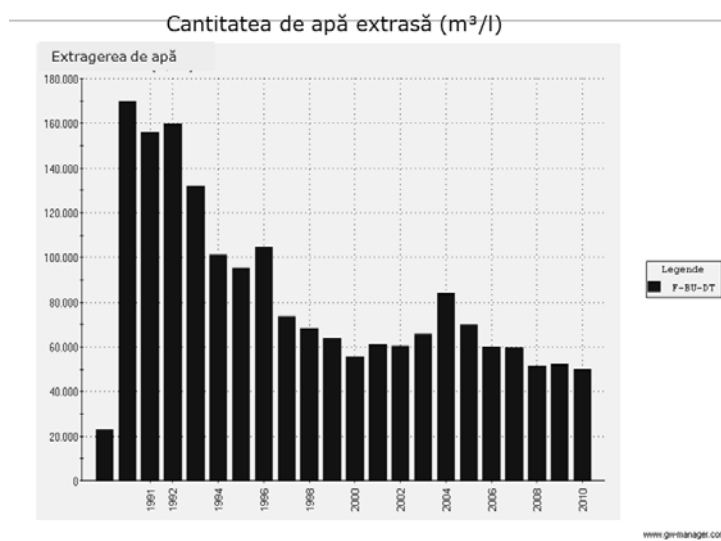


Fig. 3.21 Extragerea de apă pentru menținerea nivelului scăzut în interiorul deponului (m³/an) (GWManager)

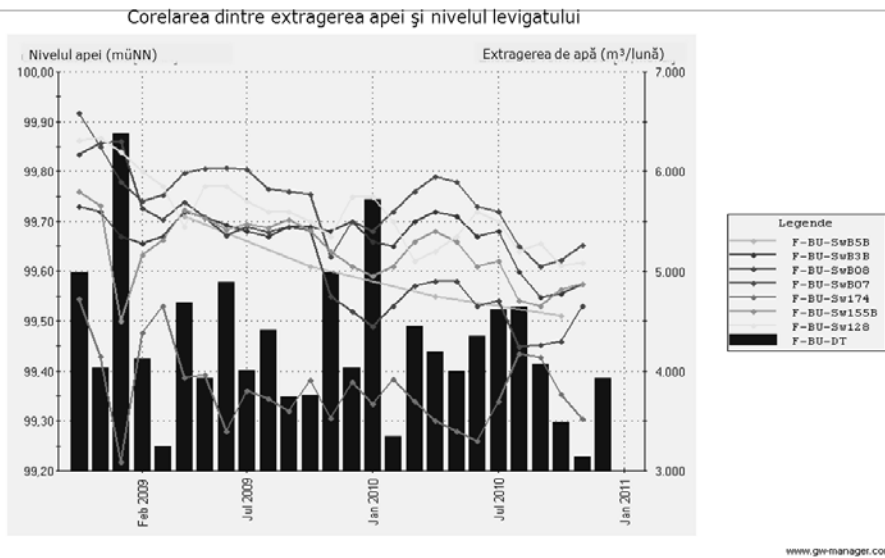


Fig. 3.22 Nivelul apei în interiorul peretelui izolator suprapus cu cantitatea de apă extrasă (GWManager)

Pentru analizarea datelor se efectuează în primul rând o inventariere a datelor existente, pentru a se cunoaște volumul de date existent. După inventarierea datelor se trece la reprezentarea și interpretarea acestora.

Reprezentarea grafică este foarte simplă deoarece baza de date GWManager permite efectuarea unor diagrame doar prin selectarea parametrului urmărit și a forajelor dorite.

Pentru a se evidenția o corelație între cantitatea de apă extrasă și nivelul apei în foraje s-a efectuat un grafic în care s-au suprapus cei doi parametri urmăriți (fig. 3.22)

Din fig. 3.22 se poate vedea că în momentul în care se extrage o cantitate mai mică de apă din interiorul peretelui izolator crește nivelul la locurile de observare. Punctul de observare 174 însă prezintă un nivel mult mai scăzut decât celelalte foraje pe întreaga perioadă de monitorizare.

Pentru a evidenția faptul că precipitațiile nu sunt cauza ratei mari de extragere pentru menținerea nivelului scăzut în interiorul peretelui izolator s-a reprezentat grafic rata de extragere în comparație cu nivelul precipitațiilor (fig. 3.23). Din graficul alăturat se poate vedea că precipitațiile nu pot fi cauza creșterii debitului de extragere, deoarece media anuală a precipitațiilor nu a cunoscut modificări semnificative în ultimii ani.

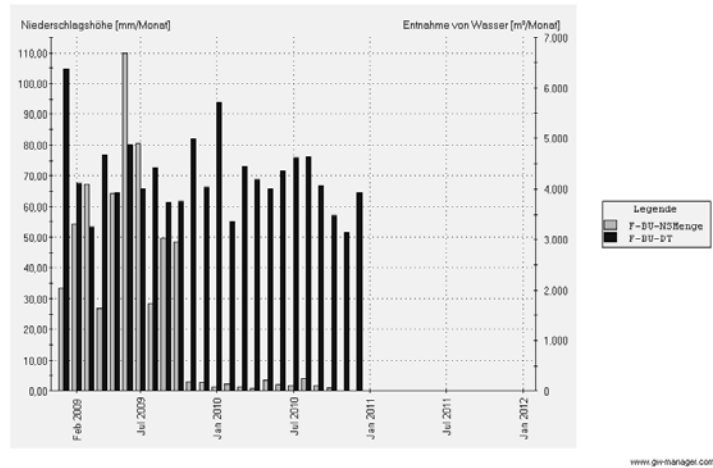


Fig. 3.23 Comparație între rata de extragere și nivelul precipitațiilor (GWManager)

Posibila fisură în peretele izolator a ridicat problema unei poluări a acviferului din zonă. Pentru a putea îndepărta aceste suspiciuni s-a efectuat o descriere a situației. Datele utilizate în acest caz sunt furnizate de Agenția de mediu a orașului Frankfurt am Main, iar prelucrarea s-a efectuat la firma BGS Umwelt, Darmstadt cu care am colaborat pe perioada efectuării acestor studii.

Prima etapă a studiului a fost caracterizarea acviferului, a levigatului și a acviferului de la adâncime mai mare. Localizarea fiecărui foraj este redată în anexa 1.

Caracterizarea acviferului, a levigatului și a forajelor adânci este posibilă doar cunoscând direcția de curgere a acviferului pentru a cunoaște în același timp și direcția de deplasare a poluanților. Fig. 3.24 prezintă curgerea care se realizează de la sud-est spre nord-vest. Interpretarea datelor analitice se poate face doar dacă se cunosc valorile maxime admise în acvifer a diferiților contaminanți. Tabelul 3.1 și tabelul 3.2 prezintă valorile maxime admise pentru diferiții parametri în landul Hessen, Germania, unde este localizat situl studiat.

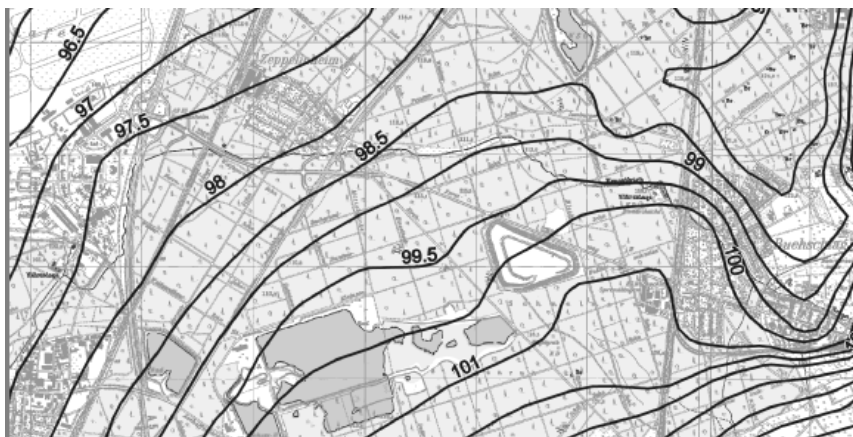


Fig. 3.24 Hidroizohipsele pentru situl Buchschlag

3.2.1. Caracterizarea acviferului

Caracterizarea acviferului am efectuat-o urmărind parametrii, din baza de date GWManager, și comparându-i. S-au efectuat comparații pentru toți parametrii analizați, cei mai remarcabili fiind însă:

- ☛ conductibilitatea (fig. 3.25),
- ☛ cantitatea de amoniu și nitrat (fig. 3.26),
- ☛ metale grele: arsen, crom, nichel, zinc (fig. 3.28),
- ☛ cantitatea de oxigen (fig. 3.27).
- ☛ concentrația de fier (fig. 3.29)

Tabelul 3.1 Valori maxime admise pentru parametric anorganici

Parametri anorganici	Valoarea maximă admisă (μg/l)	Parametri anorganici	Valoarea maxima admisă (μg/l)
Antimoniu (Sb)	5	Molibden (Mo)	35
Arsen (As)	10	Nichel (Ni)	14
Bariu (Ba)	340	Mercur (Hg)	0,2
Plumb (Pb)	7	Seleniu (Se)	7
Bor (B)	740	Taliu (Tl)	0,8
Cadmiu (Cd)	0,5	Vanadiu (V)	4
Crom (Cr)	7	Zinc (Zn)	58
Cobalt (Co)	8	Cianid (CN ⁻³)	5
Cupru (Cu)	14	Flourid (F ⁻)	750

Tabel 3.2 Valori maxime admise pentru parametrii organici

Parametri organici	Valoarea maximă admisă (μg/l)	Parametri organici	Valoarea maximă admisă(μg/l)
Hidrocarburi policiclice aromate	0,2	Suma benzolului alchilat	20
Antracen, benzopiren, dibenzoantracen	0,01 (fiecare)	Benzene	1
Hidrocarburi	100	Metil-terț-butil-eter	8
Suma pentru naftalină și metilnaftalina	1	Fenol	0,3
Suma hidrocarburilor halogenate ușor volatile	20	Nonyfenol	0,3
Suma tricloreten și tetracloretan	10	Suma clorofenolilor	1
1,2 dicloreten	2	Hexaclorură de benzen	0,01
Clorură de vinil	0,5	Suma clorobenzenurilor	1
Bifenil policlorid	0,01	Epiclorhidrină	0,1

Conductibilitatea acviferului [$\mu\text{S}/\text{cm}$]

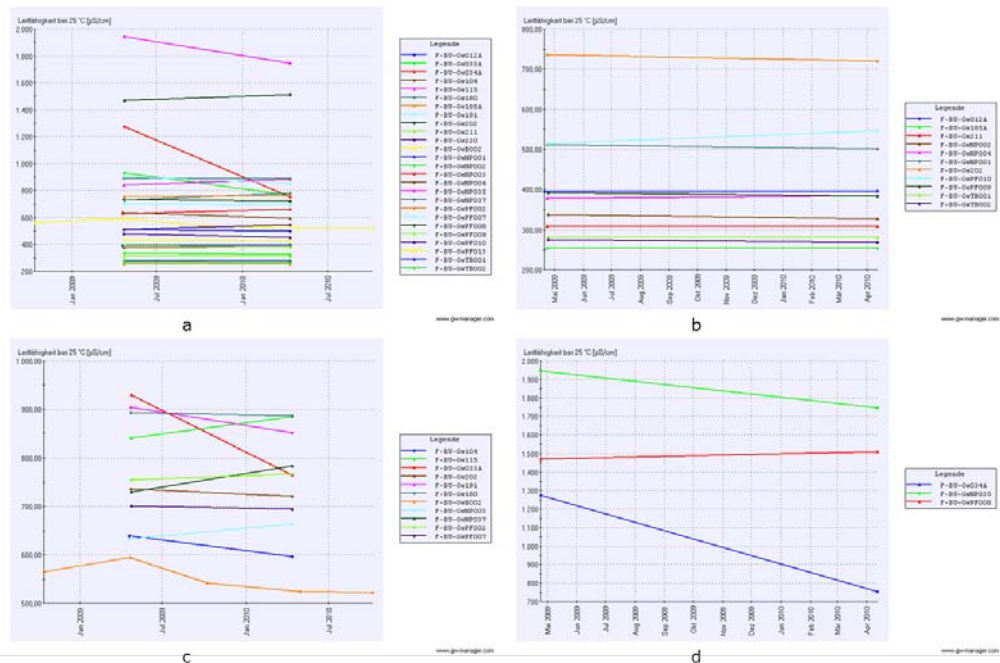


Fig. 3.25 Conductibilitatea acviferului: a – pentru toate forajele, b – forajele cu conductibilitate cuprinsă între 200 și 800, c - forajele cu conductibilitate cuprinsă între 500 și 1000, d - forajele cu conductibilitate cuprinsă între 700 și 2000 (GWManager)

Conductibilitatea cuprinde o gamă largă de la 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ și până la valori de 1946 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Majoritatea forajelor având valori cuprinse între 200 și 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Cantitatea de amoniu[mg/l]

Cantitatea de nitrat[mg/l]

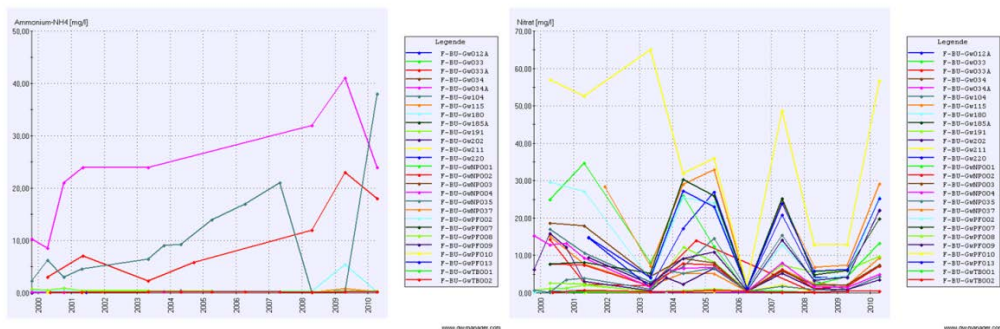


Fig. 3.26 Cantitatea de azot din acvifer sub formă de amoniu sau nitrat (GWManager)

Azotul este evidențiat în probe sub două forme, și anume amoniu și nitrat în unele cazuri chiar și nitrit. Din graficele alăturate (fig. 3.26) se poate vedea că în

majoritatea probelor cantitatea de amoniu este scăzută având valori de până la 2 mg/l. În cazul nitratului se observă cantități mai mari iar concentrația variază.

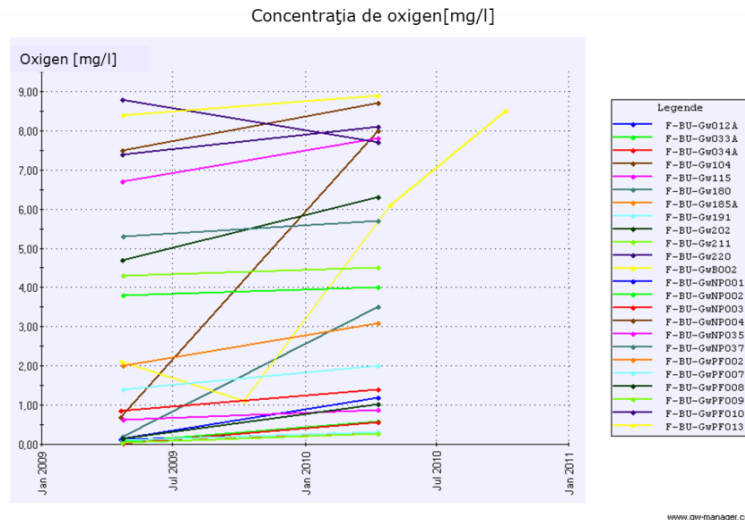


Fig. 3.27 Concentrația de oxigen a probelor luate de la diferitele puncte de măsurare ale apei freactice (GWManager)

Oxigenul are valori foarte ridicate la probele PF013 și PF010 ceea ce indică faptul că aici avem condiții oxidative. Aceste două foraje sunt însă la mare distanță de deponeu, ceea ce mă lasă să presupun că ele caracterizează acviferul neafectat. La celelalte probe putem vedea o varietate de concentrații începând de la 0,05 mg/l și urcând până la 8,9 mg/l.

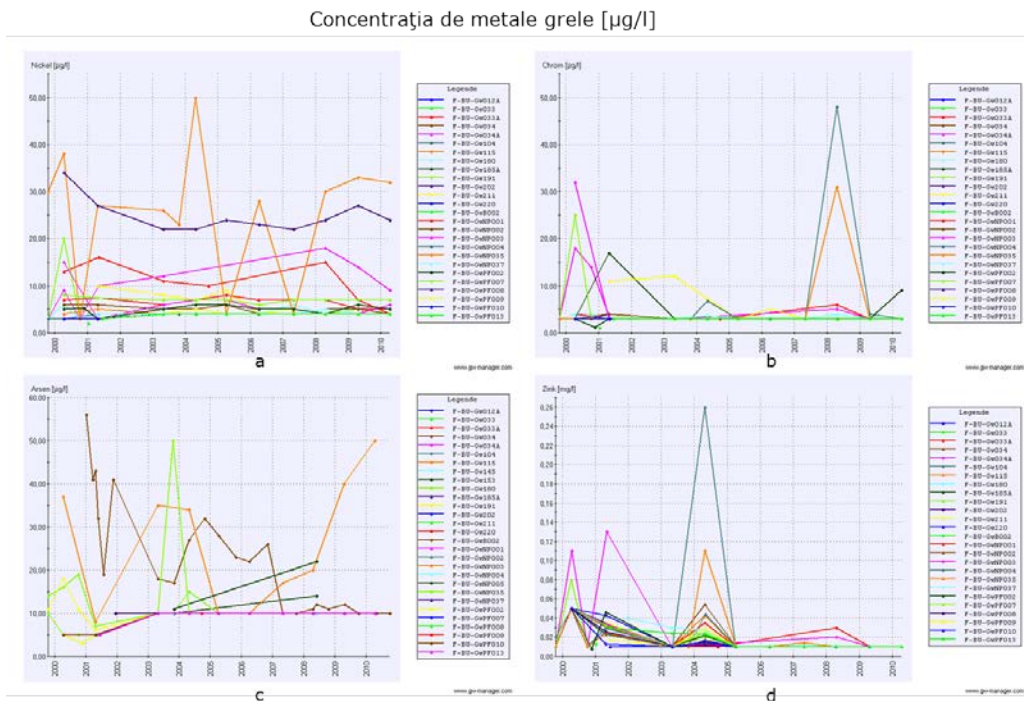


Fig. 3.28 Concentrația de metale grele ($\mu\text{g/l}$): a – nichel; b – crom; c – arsen; d – zinc (GWManager)

Metale grele au fost determinate la toate probele, concentrațiile mai mari fiind determinate la forajele din nordul deponeului. Din graficele alăturate (fig. 3.28) se poate vedea că concentrație metalelor grele evidențiază variații foarte ridicate.

Concentrația cea mai mare de arsen s-a determinat la proba B002 cu o valoare de 49 mg/l ; zincul a fost determinat în concentrații foarte scăzute fiind cuprinse între 0,01 și 0,05 mg/l ; Nichelul ajunge până la concentrația de 50 $\mu\text{g/l}$ pentru proba NP035; iar cromul are cea mai mare concentrație în proba 104 unde are o valoare de 48 $\mu\text{g/l}$.

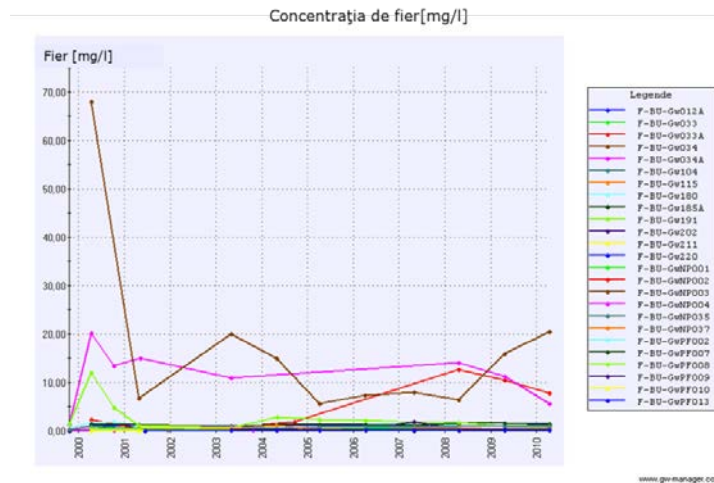


Fig. 3.29 Concentrația de fier din acvifer (mg/l) (GWManager)

În fig. 3.13 se poate vedea că în nordul deponeului Buchschlag mai este un deponeu mai mic, Neugrube Kramer, unde s-a depozitat moloz. Din planul forajelor (anexa 1) se poate vedea că pe acest deponeu sunt amplasate 4 foraje și anume: 033, 033A, 034 și 034A. Probele luate de la aceste patru foraje sunt diferite de celelalte pentru majoritatea parametrilor. În cazul concentrației de fier aici se întâlnesc valori foarte ridicate în comparație cu restul domeniului.

Substanțe organice nu au fost evidențiate, cu excepția hidrocarburilor (H18 – ulei mineral), care au valori de până la 7300 $\mu\text{g/l}$ la proba extrasă de la forajul PF002.

3.2.2. Caracterizarea levigatului

Caracterizarea levigatului s-a efectuat cu ajutorul aceluiași parametri ca și în cazul acviferului pentru a se putea determina similitudini.

Măsurătorile efectuate cu privire la conductibilitatea levigatului au avut valori mari, cuprinse între 1000 și 7500 $\mu\text{S/cm}$ (fig. 3.30), cea mai mare valoare a fost măsurată la forajul B3B. Forajul B3B a fost remarcat și în legătură cu concentrația de azot deoarece aici s-a găsit o concentrație mare de amoniu și nitrat. Forajul amintit nu a ajuns în faza de echilibru, de aceea se găsește aici o concentrație mare de amoniu și nitrat în același timp. Acest dezechilibru ne arată o contaminare puternică în zona forajului.

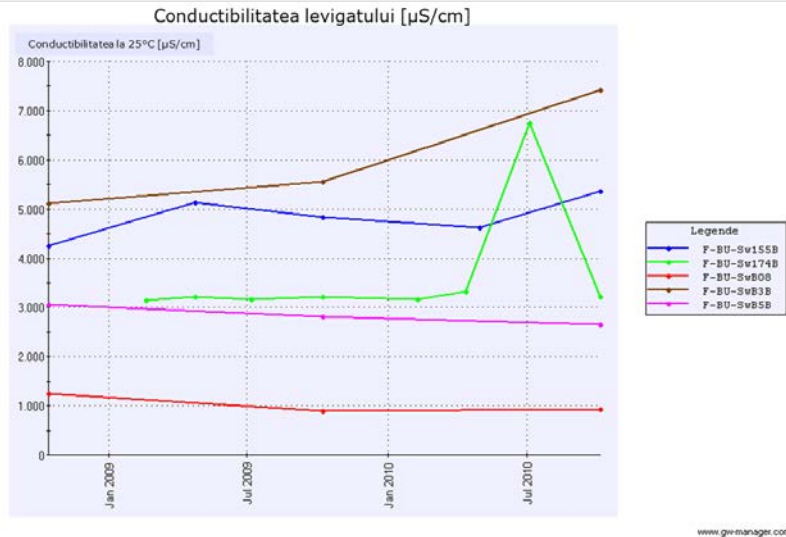


Fig. 3.30 Conductibilitatea levigatului măsurată la 25°C [µS/cm] (GWmanager)

Pentru cantitatea de amoniu și nitrat sunt evidențiate oscilații foarte mari în cazul probei B3B (fig. 3.31). Cantitatea de amoniu evidențiată în probe este relativ ridicată deoarece valoarea maxima admisă în apa freatică este de 50 mg/l, noi având valori care ajung până la 100 mg/l. Cantitatea de nitrat nu depășește valoarea maxima admisă de 50 mg/l pentru nici una din probe.

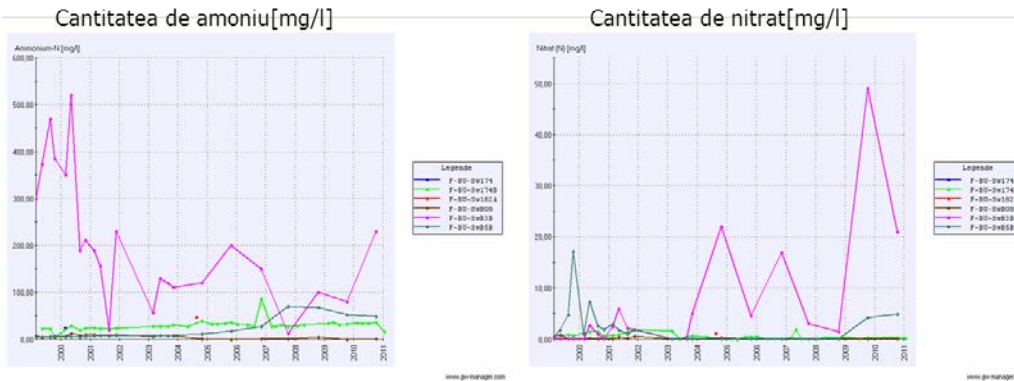


Fig. 3.31 Concentrația de azot determinată în levigat (GWManager)

Cantitatea de oxigen măsurată în probele levigatului este cuprinsă între 1,3 și 3,2 mg/l. Concentrația de oxigen la forajul 174B a fost cea mai ridicată cunoscând în 2010 o scădere pronunțată. Acest lucru evidențiază faptul că în aceea perioadă au avut loc reacții de oxidare care au determinat scăderea.

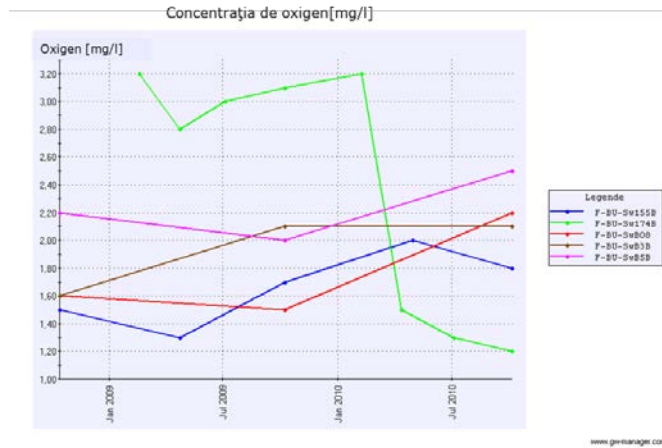


Fig. 3.32 Concentrația de oxigen din levigat (GWManager)

Cantitatea minimă de metale grele detectabilă în cadrul analizelor a fost de 100 µg/l. Majoritatea probelor au avut cantități mai scăzute de crom, nichel și zinc decât pragul minim detectabil, de aceea nu s-a evidențiat contaminarea cu elementele amintite. După cum se poate vedea în fig. 3.33 c), în cazul arsenului, concentrațiile variază, cea mai mare cantitate de arsen fiind evidențiată la proba 174B, extrasă dintr-un foraj aflat în nord-vestul deponeului.

Proba analizată de la forajul 174B care prezintă o concentrație mare de arsen are și cea mai mare concentrație de fier (fig. 3.34).

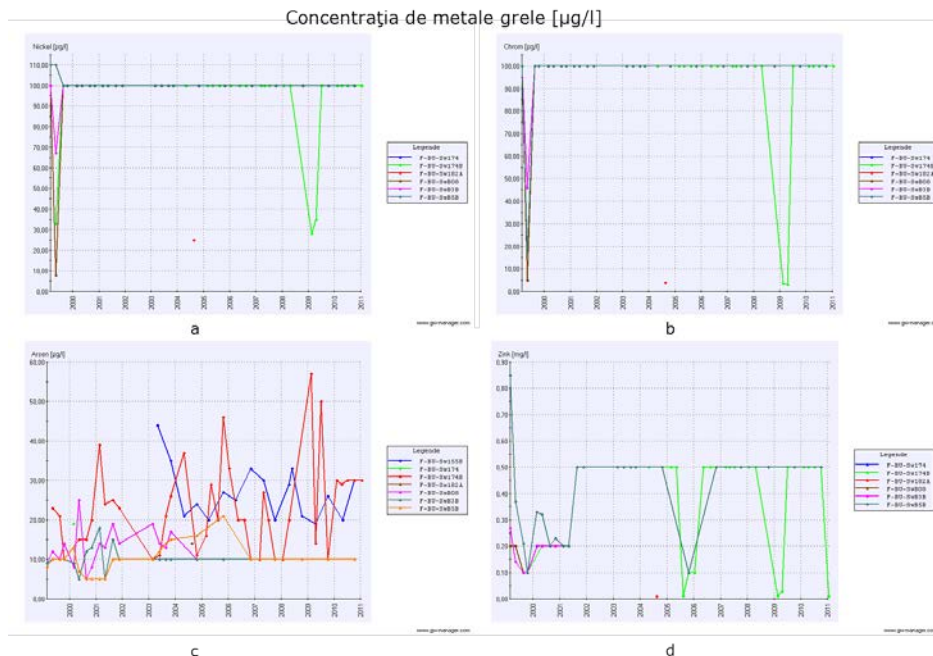


Fig. 3.33 Concentrațiile de metale grele determinate în levigat: a – nichel, b – crom, c – arsen, d – zinc (GWManager)

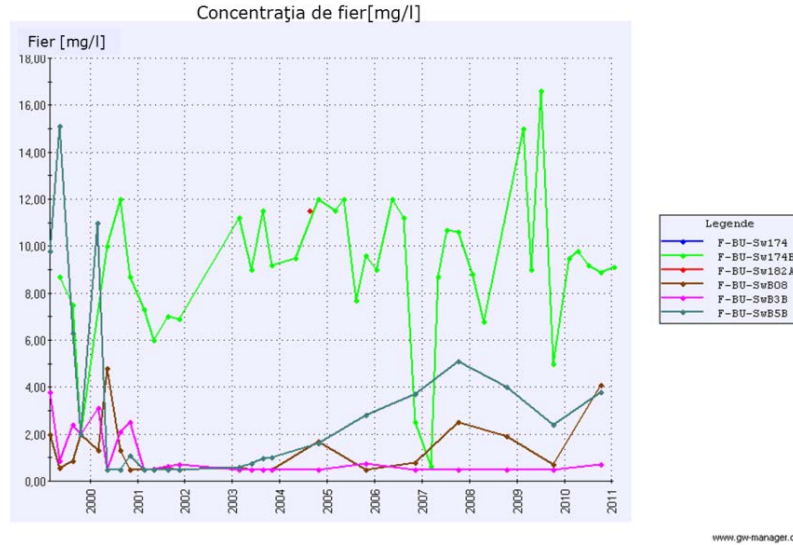


Fig. 3.34 Concentrația de fier a levigatului la diferitele probe (GWManager)

3.2.3. Caracterizarea forajelor adânci

Caracterizarea forajelor adânci s-a efectuat urmărind parametri amintiți și pentru acvifer și levigat.

Concentrația de oxigen este cuprinsă între 0,2 și 0,65 mg/l, ceea ce ne indică condițiile de reducere din acviferul adânc. Conductibilitatea este cuprinsă între 269 și 281 $\mu\text{S/cm}$ fiind la TB001 mai ridicată decât la TB002, unde prezintă o scădere.

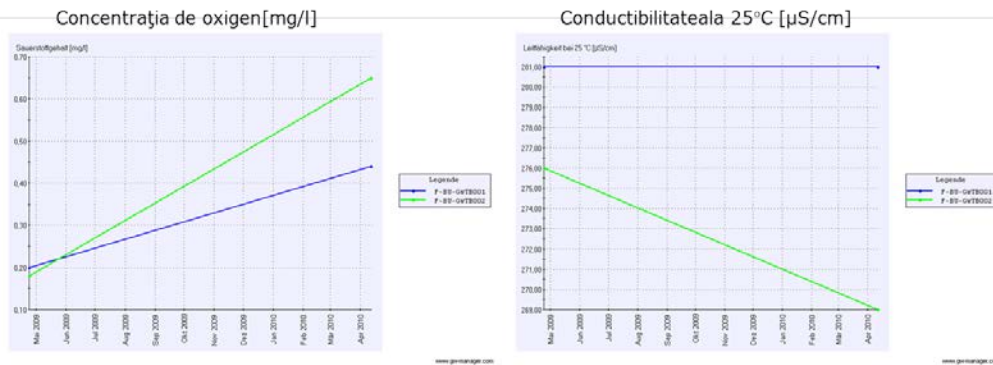


Fig. 3.35. Concentrația de oxigen și conductibilitatea forajelor adânci (GWManager)

În probele analizate nu s-a evidențiat azot sub nici o formă, de asemenea nu au fost prezente metale grele (Ni, Cr, As, Zn), hidrocarburi, benzene sau alți contaminanți evidențiați în acviferul superior.

3.2.4. Compararea parametrilor din interiorul și exteriorul peretelui izolator

După caracterizarea acviferului superior, a celui inferior și a levigatului s-a trecut la compararea acestora pentru a identifica influențele pe care le exercită unul asupra celuilalt.

În urma comparării straturilor acvifere, superior și inferior s-a constatat că cele două nu se influențează deoarece în stratul inferior nu s-a identificat nici un contaminat prezent în stratul superior.

Cercetările s-au efectuat, pentru că s-a presupus ca există o fisură în peretele izolator. Din această cauză cele mai importante comparații au fost cele efectuate între acvifer și levigat. În cazul unei fisuri care permite levigatului să pătrundă în acvifer s-ar evidenția concentrații asemănătoare între forajele care se află pe o parte și de alta a peretelui izolator.

Pentru a se realiza o comparație cât mai elocventă s-au reprezentat alături de foraje și datele analitice obținute. Fig. 3.36 arată concentrațiile de amoniu obținute la analizele efectuate în anul 2008. Valorile mai ridicate sunt evidențiate la forajele de la deponeul Neugrube Kramer, care după părerea mea nu sunt influențate de deponeul Buchschlag. Fig. 3.37 prezintă același parametru analizat în anul 2010, diferențele în exteriorul peretelui izolator nu sunt mari, deosebite fiind tot forajele de la deponeul Neugrube Kramer. În interiorul peretelui izolator se poate vedea o creștere a concentrației la forajul B3B de la 100 la 230 mg/l, pe când la celelalte foraje se evidențiază o scădere a concentrațiilor pentru acest parametru.

Forajul F-BU-Gw211, care este reprezentat în interiorul deponeului, nu se află acolo, coordonatele pentru acest punct au fost greșite și din această cauză apare în interiorul peretelui izolator cu toate că este un foraj care pătrunde în acvifer.



Fig. 3.36 Conținutul de amoniu în 2008 în acvifer și levigat



Concentrațiile de clorit care au fost analizate la diferitele foraje din exteriorul peretelui izolator sunt redată în fig. 3.38. Valorile mari care apar atât în 2008 cât și în 2010 se găsesc în nordul deponeului, la o distanță relativ mare de acesta, ceea ce a dus la concluzia că nu se datorează emisiilor provenite de la deponeu.

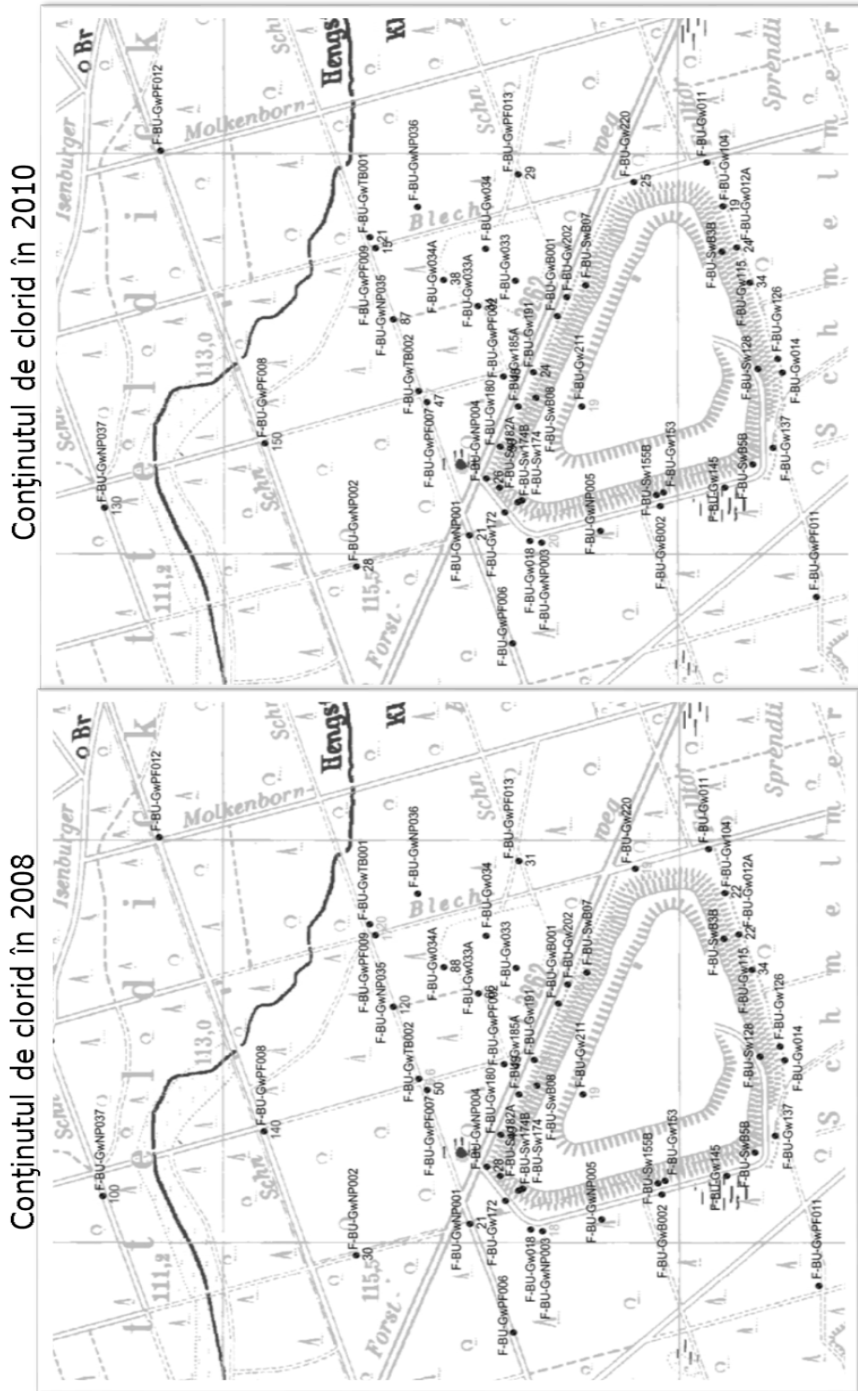


Fig. 3.38 Prezentarea conținutului de clorură în acvifer, comparativ pentru anul 2008 și 2010

În fig. 3.39 se poate observa foarte bine diferența dintre interiorul și exteriorul peretelui izolator. Acviferul are valori mai mici pentru parametrul analizat comparativ cu levigatul. Valoarea cea mai mare o avem la forajul SwB3B. Zona din preajma forajului amintit este cea mai poluată, deoarece aici avem cele mai mari valori pentru diferiți parametri.

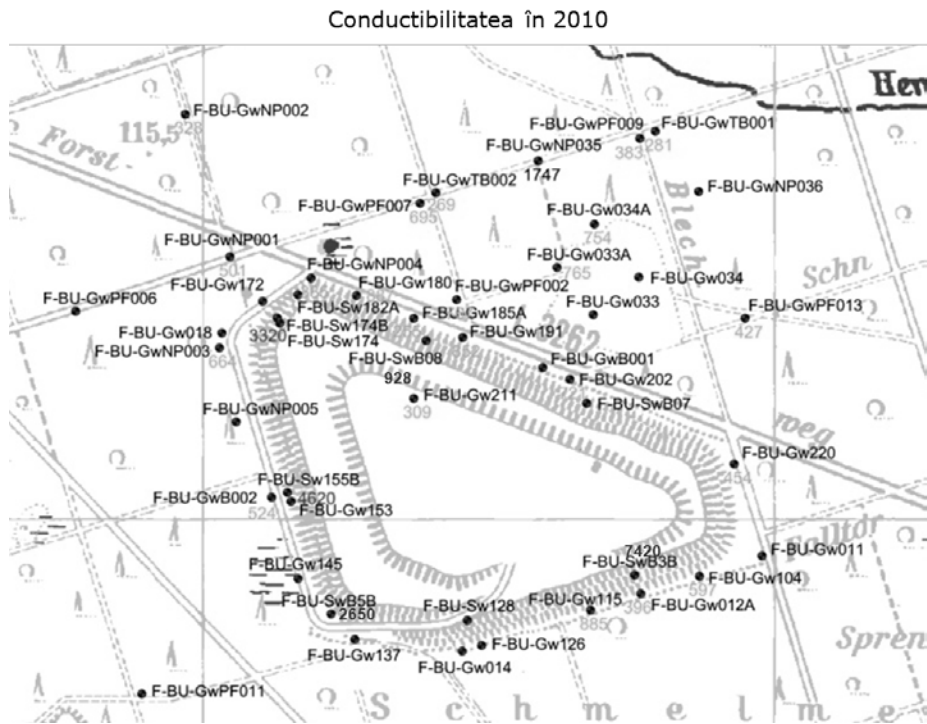


Fig. 3.39 Conductibilitatea în interiorul și exteriorul peretelui izolator

Comparațiile efectuate ne permit să tragem următoarele concluzii:

- ◆ Din interiorul peretelui izolator nu pătrund contaminanți în exterior
- ◆ Cea mai poluată zonă în interiorul peretelui izolator este în preajma forajului F-BU-SwB3B
- ◆ Acviferul inferior nu este afectat în nici o măsură
- ◆ În cazul unei fisuri a peretelui izolator pătrunde numai din exterior spre interior apă din acvifer, ceea ce face necesară extragerea unei cantități mai mari de apă pentru menținerea nivelului scăzut în interiorul peretelui izolator.

3.2.5. Procesele de atenuare naturală

Procesele de atenuare naturală care au loc pentru diferitele grupe de contaminanți sunt:

- Pentru Cl diminuarea concentrației se face doar prin diluție, deoarece clorul are un comportament conservativ;
- În cazul B, Na, K, Mg și Ca principalul proces de atenuare naturală este sorbția;
- SO_4^{2-} , Fe și Mn sunt reduse în principal prin procese redox;
- TOC este redus în general prin degradarea microbiană
- Nitratul și amoniul sunt supuse unei degradări microbiene sau suferă transformări în funcție de potențialul lor redox;
- Arsenul este imobilizat prin precipitare sau sorbție
- Metale grele cum ar fi Cr, Ni și Zn sunt fixate prin sorbție;
- Halogenul din legături organice absorbabile este degradat în funcție de compusul pe care îl constituie;
- Cianurile sunt imobilizate prin formarea de complexe;
- BTEX este degradat;
- Hidrocarburile policiclice aromate suferă o degradare moderată;
- Hidrocarburile halogenate ușor volatile suferă degradări moderate până la degradări bune în funcție de componența lor.

În cazul sitului "Monte Scherbelino" studiat, TOC nu este redus prin degradare microbiană deoarece apar substanțele humice care sunt greu degradabile.

3.3. Studiu de caz - halda de zgură și cenușa Utvin

Spre deosebire de siturile descrise până acum, la Utvin găsim o haldă pe care se depozitează produșii arderii de la centrala de termoficare CET SUD Timișoara. Astfel pe acest sit se depozitează permanent zgura și cenușa rezultată din arderea cărbunelui. Depozitul amintit se încadrează în clasa b, ceea ce înseamnă că este clasificat ca fiind un depozit de deșeuri nepericuloase.

3.3.1. Descrierea sitului

Proiectarea depozitului de zgură și cenușă Utvin a început în 1980, execuția acestuia începând în anul 1981. Depozitul a fost proiectat cu o capacitate de depozitare de aproximativ 100 000 t/an zgură și cenușă rezultată prin arderea cărbunelui. Sistemul de depozitare s-a modificat în decursul anilor, tehnologia utilizată în acest moment fiind cea a șlamului dens auto-întăritor. Perioada de funcționare estimată pentru acest depozit este de aproximativ 80-90 de ani. Capacitatea totală de depozitare estimată la proiectare a fost de 4821 mii m³ pentru întreaga perioadă de funcționare. [3]

Depozitarea pe această suprafață s-a efectuat începând cu anul 1988 și funcționează chiar și în prezent. [9]

Depozitul de zgură și cenușă este situat la 1,5 km SV de Utvin și 4 km vest de municipiul Timișoara.

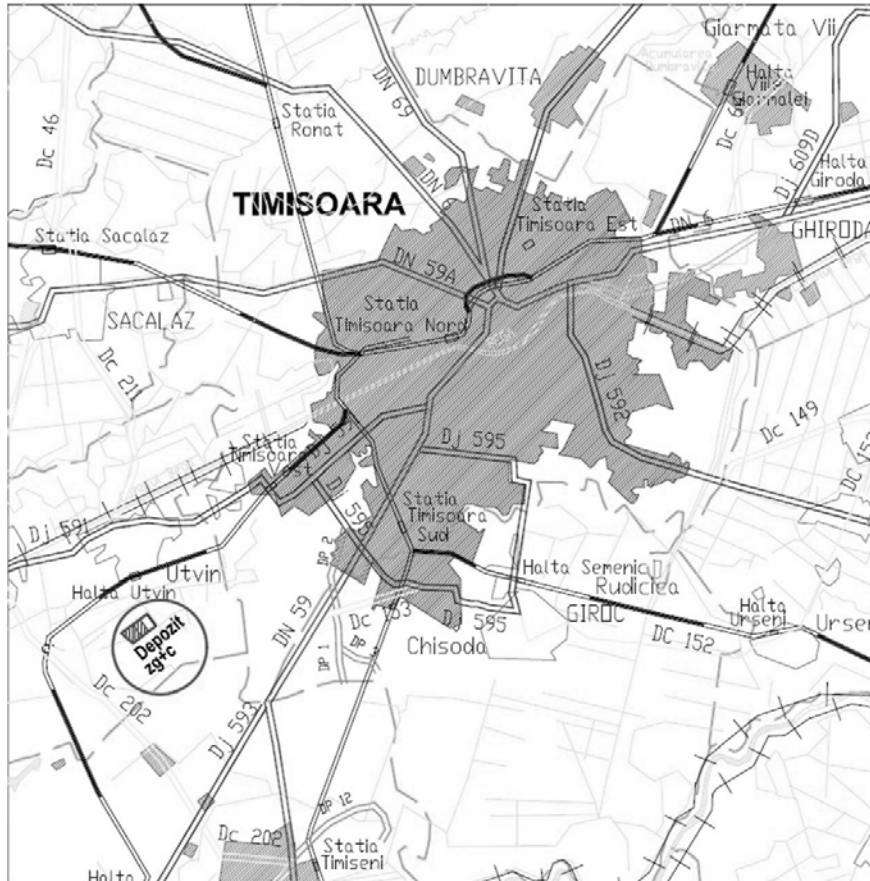


Fig. 3.40 Planul de încădrare în zonă (ISPE)

Depozitul de zgură și cenușa Utvin este un depozit de șes, care ocupa o suprafață totală de 150 hectare. Forma depozitului este trapezoidală având baza mare de 1100 m, baza mică de 900 m iar înălțimea trapezoidală fiind de 500 m. [9]

Depozitul se află între două râuri importante ale zonei, având la nord, la aproximativ 2 km râul Bega iar la sud, la o distanță mai mare râul Timiș. În imediata apropiere a depozitului se află pârâul Niveldea, care trece la aproximativ 500 m sud de depozitul amintit și are rolul unui canal de desecare.

Sistemul de impermeabilizare

În conformitate cu studiul hidrogeologic, depozitul de zgură și cenușă Utvin este amplasat pe un strat argilos de 3,5 – 6,5, m grosime, ce are permeabilitatea medie de $k = 5 \times 10^{-5}$ cm/s.

Permeabilitatea solului și a digurilor este de $k = 5 - 5,7 \times 10^{-5}$ cm/s, gradul de seismicitate fiind 7. Soluția de etanșare a fundului depozitului s-a făcut prin compactarea întregii suprafețe cu cilindru compresor picior oaie, prin minim 8 treceri succesive. [3]

Depozitul este prevăzut cu un sistem de drenare a apei din interior format din: drenaj de baza realizat din tuburi de beton perforat, înconjurate cu filtru

invers format din balast; drenaj general sub formă de saltea, realizată din balast; drenaje ale digurilor de contur și de compartimentare.

Drenajul general, din interiorul depozitului, s-a executat sub formă de saltea drenantă având 30 m lățime, din balast 0-70 mm, având în interior casete fără balast de 12x12 m. De la această saltea drenantă, evacuarea apelor drenate se face prin bretele drenante ce sunt legate la drenajul de la baza digului. Lățimea totală a acestor bretele drenante este de 3,5 m. Pentru urmărirea funcționării drenajului pe zone s-au prevăzut cămine de vizitare. [3]



Fig. 3.41 Cămin de vizitare

Evacuarea apelor drenate se face printr-o conductă de beton Dn 300 mm ce înconjoară depozitul.

Depozitul a fost realizat prin îndiguirea unei suprafețe orizontale de teren cu diguri de contur și diguri de compartimentare, în interiorul cărora se deversează amestecul hidraulic de zgură și cenușă formându-se un iaz de decantare. [3]



Fig. 3.42 Dig de bază

Suprafața depozitului este împărțită prin diguri interioare în trei compartimente de decantare și depozitare a zgurii și cenușii:

- un compartiment în exploatare;
- un compartiment în rezervă;
- un compartiment în lucru pentru supraînălțare [3]



Fig.3.43 Compartimentul I



Fig. 3.44 Compartimentul II



Fig. 3.45 Compartimentul III

Elementele principale ale depozitului sunt :

- ◆ estacade de conducte pentru transportul hidroamestecului;



Fig. 3.46 Conducte pentru transportul hidroamestecului

- ◆ dig de bază (fig. 3.42) și diguri de supraînălțare ; digurile de baza au fost realizate din pământ local extras din incinta depozitului, pe o înălțime de aproximativ 4,0 m. Supraînălțarea fiind executată înspre amonte în trepte de 3 m înspre interior cu diguri de supraînălțare formate din miez de zgura și cenușă, placat cu pământ local pe taluz interioare, exterioare și coronament.

- ◆ puțuri și conducte colectoare pentru captarea și evacuarea apei limpezite (decantate) ;

- ◆ stația de pompare și conducta pentru recircularea apei limpezite și reintroducerea acesteia în procesul tehnologic; apa decantata de la depozit este recirculată spre centrală, printr-o conductă Dn 800 ce asigură un debit de 3000 mc/h.;



Fig. 3.47 Stația de pompare și pompele

- ◆ rigole pe conturul digurilor pentru captarea apelor din precipitații.



Fig. 3.48 Canal colector

Depozitul a fost executat în trepte de supraînălțare de 4 m la digul de bază și câte 3 m pentru fiecare supraînălțare.

Etapele de supraînălțare au fost următoarele :

- ◆ primul nivel ocupat - 4 compartimente, 2550 m³, 50 ha, diguri de baza de contur si compartimentare H = 4 m din material local din ampriza depozit;
- ◆ supraînălțarea I - 3 compartimente, 2000 m³, 35,3 ha, diguri de contur și compartimentare H = 3,5 mdM; supraînălțarea a fost făcută cu diguri din miez de zgură și cenușă placată cu material local;
- ◆ supra-înălțarea II se va realiza cu șlam dens auto-întăritor (s-a realizat la compartimentul I). [3]

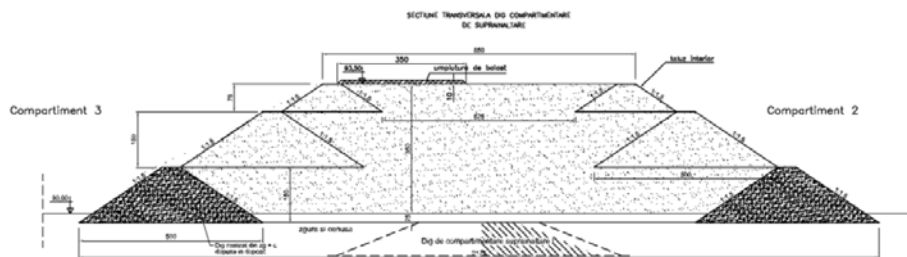


Fig. 3.49 Secțiune transversală dig compartimentare de supraînălțarea (ISPE)

Protecția taluzului s-a efectuat prin placare cu pământ și înierbare.

Depuneri anuale sunt estimate la 30 000 - 100 000 t zgură și cenușă: 30 000 t de zgură fiind calculate pentru 6 luni de funcționare pe an, ceea ce corespunde cu 4 350 de ore de funcționare pe an; iar 100 000 t sunt calculate pentru capacitatea maximă de funcționare pe durata întregului an.

Activitatea de depozitare și înierbarea depozitului pot fi evidențiate în decursul timpului. Astfel în fig. 3.50 se poate vedea cum se schimbă aspectul depozitului în decursul anilor



Fig. 3.50 Depozitul de zgură și cenușă Utvin – Evoluția în timp

În anul 2011 la depozit a avut loc un incendiu de mari proporții care a modificat din nou aspectul acestuia, distrugând vegetația de pe compartimentele II și III. Cel mai afectat compartiment fiind II unde a izbucnit focul cuprinzând mai apoi și compartimentul III.

Pe compartimentul I (2010) este evident că înierbarea nu a avut loc deoarece aici sistemul de depozitare este diferit de celelalte două compartimente, și anume aici zgura și cenușa sunt depozitate ca șlam dens (sistem prezentat în continuare).

3.3.2. Descrierea activităților desfășurate

Există două sisteme de evacuare a zgurii și cenușii:

1. **sistemul cu șlam dens auto-întărit** (permanent, pe toată perioada de funcționare a CET Sud, în sezonul rece)

2. **sistemul clasic** (numai pentru funcționarea în caz de avarie, exemple : avarie pe conducta de transport , defectarea unei pompe Bagger, defecțiune la conducta de recirculare etc.)

Sistemul clasic - Zgura și cenușa rezultată în urma procesului de ardere de la cele 2 CAF-uri și cele 3 CA sunt preluate hidraulic într-un canal unic, unde sunt amestecate și transportate hidraulic la stația de pompe de șlam (stația pompe Bagger).



Fig. 3.51 Stația Bagger

Șlamul rezultat, în diluție teoretică 1/8 – 1/10, este pompat spre depozitul de zgură și cenușă UTVIN, prin 2 conducte Dn 400 mm, montate suprateran.



Fig. 3.52 Sistemul clasic

Tehnologia prevede:

- amestecul zgurii și cenușii cu apă în proporție de 1/10 (o parte zgura și cenușă :10 părți apă) ;
- transportul prin pompare a hidroamestecului într-un depozit din afara centralei ;

- ▣ decantarea și depunerea gravitațională a zgurii și cenușii;
- ▣ colectarea apei limpezite de la suprafața depozitului și pomparea acesteia (cu ajutorul pompelor de recirculare) către centrală pentru a fi reutilizată în sistemul de hidro-transport.

Stația de pompe cuprinde : 2 pompe Bagger , având $Q = 1000 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 210 \text{ mcA}$; 2 pompe Habermann , având $Q = 630 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 8 \text{ mcA}$.

Deversările, în depozit, se realizează prin rotirea treptată a conductelor de deșurare D_n 400 mm, situate la 80 m una de alta, racordate la conducta de contur.

Apa pentru realizarea amestecului de zgură și cenușă, în vederea transportării în depozitul Utvin, este apa uzată tehnologică din CET - Sud ; apa în exces se recirculă.

Sistemul cu șlam dens auto-întăritor - este un sistem nou implementat (GEA -EGI - Budapesta 1999) .

Metoda de evacuare și depozitare în fluid dens a zgurii și cenușii rezultate din arderea combustibililor solizi în centralele termoelectrice este recomandată și de Directiva 1999/31/EC (la cap. 3.2. Perioade de tranziție, subcap. 3.2.3. Depozite de deșeuri industriale nepericuloase).



Fig. 3.53 Stația de fluid dens

Etapele tehnologice:

- ◆ amestecul zgurii și cenușii cu apă în proporție de 1:1;
- ◆ transportul prin pompare a șlamului dens într-un depozit din afara centralei

Evacuarea șlamului dens în depozit se face, prin pompare, pe o conductă metalică având D_n 80 mm și lungimea de 7,5 km, pe traseul conductei pentru transportul clasic.



Fig. 3.54 Conductele clasice și cea de șlam dens

Principala caracteristică, a acestui sistem de evacuare în fluid dens auto-întăritor, constă în formarea unui hidroamestec în care cantitatea de apă să fie egală sau mai mică decât cantitatea de zgură și cenușă transportată, cu posibilitatea de a ajunge la un raport maxim de 1,4/1, rezultând un șlam cu densitatea de 1,36 t/mc.

Tehnologia prevede: colectarea și transportul zgurii; colectarea și transportul permanent al cenușii; preparare șlam auto-întăritor în instalația CIRCUMIX; transport șlamului în depozit prin conducta metalică Dn 80 mm, pe traseul conductei, pentru transportul clasic și în final distribuția în depozit (prin pompare printr-o conductă având Dn 80 mm).



Fig. 3.55 Distribuția șlamului pe depozit

Sistemul cu șlam dens auto-întăritor este un sistem nou. Acest sistem de evacuare a zgurii și cenușii în fluid dens, cu șlam auto-întăritor, s-a pus în funcție în :

- anul 2002 la CAF 2
- anul 2006 la CAF 1.

Extinderea acestei tehnologii la CA1, CA2 și CA3 s-a realizat la sfârșitul anului 2007 și astfel depozitul Utvin devine un depozit de deșeuri solide. [3]

3.3.2. Monitorizarea sitului

Datele utilizate pentru monitorizarea sitului au fost furnizate de compania de termoficare CET. Monitorizarea depozitului se face prin prelevarea probelor de apă de la diferitele foraje, de asemenea se efectuează o monitorizare a nivelului piezometric. Pentru aceasta sunt amplasate puncte de măsurare.



Fig. 3.56 Puțuri piezometrice

Analizele de monitorizare a apei freatice se fac semestrial. Probele de apă au fost prelevate din mai multe puncte, acestea fiind prezentate în figura alăturată (fig. 3.54).

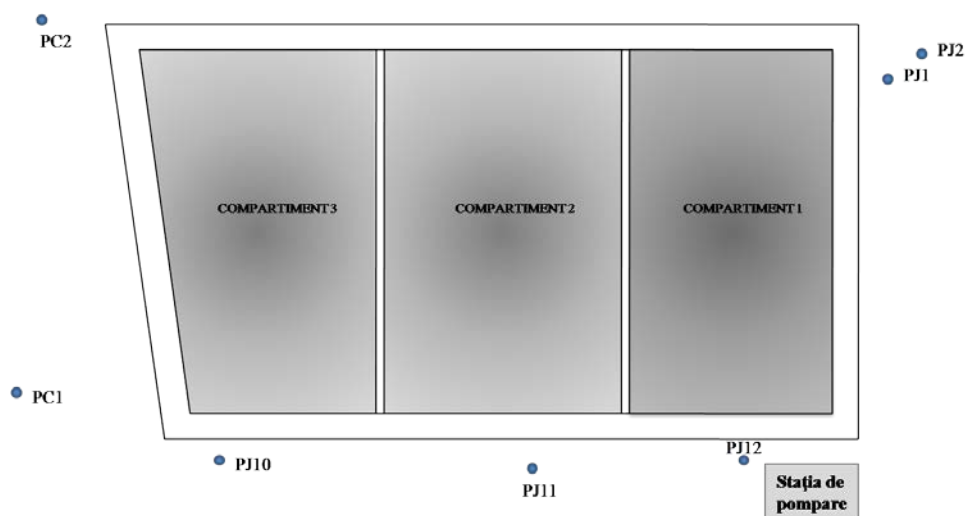


Fig. 3.57 Schița puțurilor – depozitul de zgură și cenușă Utvin

Înainte de a prezenta rezultatele obținute în urma analizelor probelor prelevate de la diferitele foraje trebuie prezentate limitele admise. Valorile limită admise de poluanți pentru apele subterane sunt date de CMA conform legii 458/2002 care au fost completate și modificate conform legii 311/2004. Valorile amintite mai sus sunt prezentate în tabelul 3.3, după cum urmează:

Tabelul 3.3 Valorile limită admise pentru poluanții din apele subterane

Indicator	Valoare CMA
Duritate totală	Min. 5 grade germane
Consum chimic de oxigen CCO-Cr	5 mg O ₂ /l
Cloruri	250 mg/l
Azot amoniacal	0,50 mg/l
Oxidabilitate	5,0 mg/l
Sulfați	250 mg/l
Magneziu	100 mg/l
Calciu	300 mg/l
pH	6,5 – 8,5 unit.
Azotați	25 mg/l
Hidrocarburi din petrol	Lipsă
Sodiu	200 mg/l
Cupru	0,1 μg/l
Nichel	20 μg/l
Cadmium	5 μg/l
Plumb	10 μg/l
Seleniu	10 μg/l
Arsen	10 μg/l
Mercur	1 μg/l
Zinc	5000 μg/l
Crom	50 μg/l

Datele obținute în urma analizelor efectuate după prelevarea probelor sunt prezentate în următoarele tabele. Analizele pentru: Consumul chimic de oxigen, cloruri, azotul amoniacal, duritatea totală, sulfatați, calciu, magneziu, azotați, produse petroliere și sodiu se efectuează semestrial, iar din această cauză voi prezenta în tabelele ce urmează media celor două analize. Pentru ceilalți indicatori se efectuează analize anuale.

Valorile evidențiate cu roșu sunt cele care depășesc valoarea maximă admisă prin CMA conform Legii 478/2002

Tabelul 3.4 Rezultatele analizelor probelor prelevate de la PC1

Indicatorul analizat	Unitatea de măsură	Anul			
		2007	2008	2009	2010
pH	u pH	7,45		7,25	7,57
Consum chimic de oxigen CCO-Cr	mg O ₂ /dm ³	14,2		42,15	4,36
Cloruri	mg/dm ³	70,68		66,25	98,21
Azot amoniacal	mg/dm ³	1,63		2,5	0,21
Duritate totală	°G	36,4		43,72	29,00
Sulfatați	mg/dm ³	358,65		168,45	237,93
Calciu	mg/dm ³	128	Lipsă apă	177	225,35
Magneziu	mg/dm ³	79,2		81,6	61,5
Azotați	mg/dm ³	9,025		4,45	4,85
Produse petroliere	mg/dm ³	-		<0,1	<0,1
Sodiu	mg/dm ³	92,85		127,5	15,55
Cupru	μg/l	0,06		0,08	0,0629
Nichel	μg/l	0,01		0,015	17,8
Cadmium	μg/l	<0,005		<0,005	4,1
Plumb	μg/l	0,006		<0,005	9,3
Zinc	μg/l	0,42		0,23	167,4
Crom total	μg/l	0,02	0,015	48,1	
Seleniu	μg/l	<0,1	<1,0	1,2644	
Arsen	μg/l	<0,1	<1,0	0,6551	
Mercur	μg/l	<0,1	<1,0	<0,1	

Tabel 3.6 Rezultatul analizelor prelevate de la PC2

Indicatorul analizat	Unitatea de măsură	Anul			
		2007	2008	2009	2010
pH	u pH	7,25	7	6,95	7,68
Consum chimic de oxigen CCO-Cr	mg O ₂ /dm ³	231	-	68,65	3,84
Cloruri	mg/dm ³	46,15	70,8	64,45	69,97
Azot amoniacal	mg/dm ³	3,0	-	2,3	2,36
Duritate totală	°G	17,25	8,6	22,96	23,27
Sulfatați	mg/dm ³	225	240	171	209,45
Calciu	mg/dm ³	82		127	227,15
Magneziu	mg/dm ³	24,6	16	22,2	34,16
Azotați	mg/dm ³	1,85		4,35	4,9
Produse petroliere	mg/dm ³	8,1		<0,1	<0,1

3.3 – Studiu de caz - halda de zgură și cenușă Utvin 101

Sodiu	mg/dm ³	195,2	132,5	39,15
Cupru	μg/l	0,08	0,013	0,0867
Nichel	μg/l	0,015	<1,0	17,5
Cadmium	μg/l	<0,005	<0,5	4,2
Plumb	μg/l	<0,005	<5,0	4,4
Zinc	μg/l	0,23	320	145,0
Crom total	μg/l	0,015	19	36,4
Seleniu	μg/l	<1,0	<5,0	1,2644
Arsen	μg/l	<1,0	<2,0	0,787
Mercur	μg/l	<1,0	<1,0	<1,0

Tabel 3.7 Rezultatul analizelor prelevate de la PJ1

Indicatorul analizat	Unitatea de măsură	Anul			
		2007	2008	2009	2010
pH	u pH	7,02	7,5	7,95	7,62
Consum chimic de oxigen CCO-Cr	mg O ₂ /dm ³	41,65	-	99,1	4,04
Cloruri	mg/dm ³	126,91	269	16,15	90,42
Azot amoniacal	mg/dm ³	1,5	-	2,5	7,74
Duritate totală	°G	31,9	19,8	23,66	17,66
Sulfăți	mg/dm ³	255	300	201	222,92
Calciu	mg/dm ³	80	-	132	147,91
Magneziu	mg/dm ³	88,8	86,8	22,2	52,74
Azotați	mg/dm ³	3,25	-	4,85	13,5
Prođuși petrolieri	mg/dm ³	2,3	-	<0,1	<0,1
Sodiu	mg/dm ³	178,7	-	206,55	39,5
Cupru	μg/l	<0,05	-	0,004	0,0936
Nichel	μg/l	<0,005	-	<1,0	18,8
Cadmium	μg/l	<0,005	-	<0,5	4,7
Plumb	μg/l	<0,005	-	<5,0	9,8
Zinc	μg/l	0,04	-	310	156,5
Crom total	μg/l	0,326	-	58	49,4
Seleniu	μg/l	<1,0	-	<5,0	1,2644
Arsen	μg/l	<1,0	-	3	0,5715
Mercur	μg/l	<1,0	-	<1,0	<1,0

Tabel 3.8 Rezultatul analizelor prelevate de la PJ2

Indicatorul analizat	Unitatea de măsură	Anul			
		2007	2008	2009	2010
pH	u pH	7,08	6,75	7,4	7,52
Consum chimic de oxigen CCO-Cr	mg O ₂ /dm ³	47,3	-	342	4,94
Cloruri	mg/dm ³	123,36	133,1	27,35	151,21
Azot amoniacal	mg/dm ³	0,1	26,5	2,4	0,067
Duritate totală	°G	14,15	330	32,04	40,23
Sulfăți1	mg/dm ³	225	-	188	237,21
Calciu	mg/dm ³	52	98,4	138	263,56
Magneziu	mg/dm ³	29,4	-	54,6	91,36
Azotați	mg/dm ³	2,75	-	3,95	6,2

Produși petrolieri	mg/dm ³	3,0	<0,1	<0,1
Sodiu	mg/dm ³	178,45	155,4	16
Cupru	μg/l	<0,05	0,004	0,0492
Nichel	μg/l	0,012	<1,0	12,9
Cadmium	μg/l	<0,005	<0,5	4,2
Plumb	μg/l	<0,005	<5,0	6,1
Zinc	μg/l	0,28	150	123,4
Crom total	μg/l	0,018	20	47,9
Seleniu	μg/l	<1,0	<5,0	1,2644
Arsen	μg/l	<1,0	4,9	9,9835
Mercur	μg/l	<1,0	<1,0	<1,0

Tabel 3.9 Rezultatul analizelor prelevate de la PJ10

Indicatorul analizat	Unitatea de măsură	Anul			
		2007	2008	2009	2010
pH	u pH	6,45		7,5	7,32
Consum chimic de oxigen CCO-Cr	mg O ₂ /dm ³	46,05		<30	3,82
Cloruri	mg/dm ³	220,4		15,75	88,49
Azot amoniacal	mg/dm ³	0,57		1,6	3,49
Duritate totală	°G	54,75		29,82	32,86
Sulfați	mg/dm ³	370,95		176,6	222,5
Calciu	mg/dm ³	222,6	Inundat	134,2	250,45
Magneziu	mg/dm ³	103,05		47,4	58,05
Azotați	mg/dm ³	8,225		4,15	6,05
Produși petrolieri	mg/dm ³	<0,1		<0,1	<0,1
Sodiu	mg/dm ³	123,71		181	31,1
Cupru	μg/l	<0,05		0,007	0,0751
Nichel	μg/l	<0,005		<1,0	13,7
Cadmium	μg/l	<0,005		<0,5	4,8
Plumb	μg/l	<0,005		<5,0	9,8
Zinc	μg/l	0,058		11	187,3
Crom total	μg/l	0,272		21	46,9
Seleniu	μg/l	<1,0		<5,0	1,2644
Arsen	μg/l	<1,0		<2,0	0,9665
Mercur	μg/l	<1,0	<1,0	<1,0	

Tabel 3.10 Rezultatul analizelor prelevate de la PJ11

Indicatorul analizat	Unitatea de măsură	Anul			
		2007	2008	2009	2010
pH	u pH	8,34	7	7,45	7,41
Consum chimic de oxigen CCO-Cr	mg O ₂ /dm ³	27,5	-	56,05	4,5
Cloruri	mg/dm ³	104,72	142	65,2	85,05
Azot amoniacal	mg/dm ³	0,15	-	1,95	0,45
Duritate totală	°G	14,7	18,5	47,04	25,38
Sulfați	mg/dm ³	360	225	197,7	223,4

3.3 – Studiu de caz - halda de zgură și cenușă Utvin 103

Calciu	mg/dm ³	89	-	240	226,65
Magneziu	mg/dm ³	9,6	89,4	57,6	74,66
Azotați	mg/dm ³	1,5		4,1	5,6
Produși petrolieri	mg/dm ³	2,75		<0,1	<0,1
Sodiu	mg/dm ³	251,5		126,4	24,4
Cupru	μg/l	<0,05		0,005	0,0563
Nichel	μg/l	<0,005		<1,0	0,0145
Cadmium	μg/l	<0,005		<0,5	0,0047
Plumb	μg/l	<0,005		<5,0	0,0074
Zinc	μg/l	0,058		23	0,1673
Crom total	μg/l	0,272		57	0,0411
Seleniu	μg/l	<1,0		<5,0	1,2644
Arsen	μg/l	<1,0		<2,0	0,8532
Mercur	μg/l	<1,0		<1,0	<1,0

Tabel 3.11 Rezultatul analizelor prelevate de la PJ12

Indicatorul analizat	Unitatea de măsură	Anul			
		2007	2008	2009	2010
pH	u pH	8,02	7,5	7,25	7,20
Consum chimic de oxigen CCO-Cr	mg O ₂ /dm ³	128	-	<30	4,02
Cloruri	mg/dm ³	54,4	104,75	15,75	121,52
Azot amoniacal	mg/dm ³	1,05	-	1,95	0,21
Duritate totală	°G	21,55	17,32	29,26	40,3
Sulfați	mg/dm ³	151	175	188,85	235,49
Calciu	mg/dm ³	103	-	128	255,45
Magneziu	mg/dm ³	30,6	39,43	48,6	88,16
Azotați	mg/dm ³	1,5		4,75	4,25
Produși petrolieri	mg/dm ³	5,25		<0,1	<0,1
Sodiu	mg/dm ³	128,5		116,4	12,6
Cupru	μg/l	<0,05		0,01	0,0616
Nichel	μg/l	0,01		<1,0	16,7
Cadmium	μg/l	<0,005		<0,5	0,047
Plumb	μg/l	<0,005		<5,0	9,5
Zinc	μg/l	0,24		14	145,0
Crom total	μg/l	0,031		56	46,3
Seleniu	μg/l	<1,0		<5,0	1,2644
Arsen	μg/l	<1,0		47,6	8,1192
Mercur	μg/l	<1,0		<1,0	<1,0

Pentru o monitorizare exactă a sitului trebuie să se cunoască în primul rând direcția de curgere a apei freactice , care este prezentată în fig. 3.58.

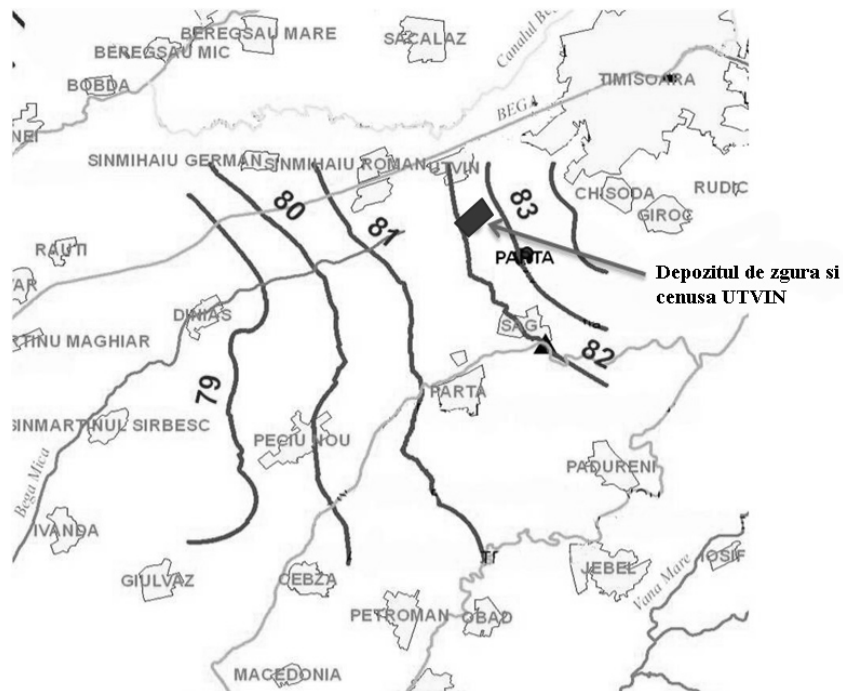


Fig. 3.58 Direcția de curgere a acviferului în zona depozitului de zgură și cenușă

Cunoașterea acestor detalii este necesară pentru efectuarea unei monitorizări adecvate. În cadrul monitorizării trebuie să se acorde o atenție deosebită forajelor care se află aval de sursa de poluare. În cazul nostru aceste foraje sunt: PJ10, PC1 și PC2. Aceste foraje se află pe partea sud-vestică a depozitului, localizarea exactă a acestora poate fi văzută în fig. 3. 57

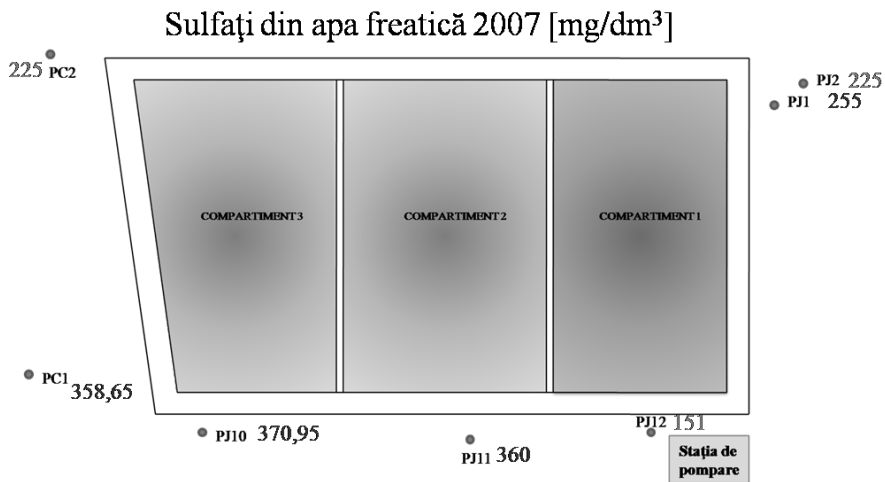


Fig. 3.59 Cantitatea de sulfai determinată în anul 2007

În anul 2007 s-a evidențiat o cantitate peste limita admisă la forajele: PJ1, PJ11, PJ10 și PC1. Aceste valori însă au scăzut în timp ajungând în anul 2010 să fie toate sub limita admisă (250 mg/dm^3).

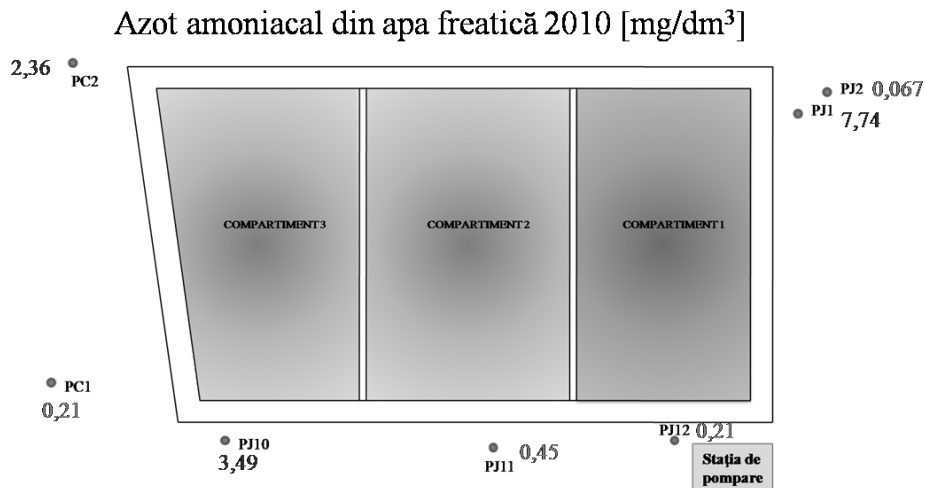


Fig. 3.60 Cantitatea de azot amoniacal determinată în acvifer în anul 2010

Cantități de azot amoniacal care depășesc limita admisă de $0,50 \text{ mg/dm}^3$ au fost evidențiate la forajele PJ2, PJ10 și PC2. Între aceste foraje însă nu există nici o legătură ele fiind amplasate la distanțe mari unele de altele, ceea ce poate fi văzut în fig. 3.60.

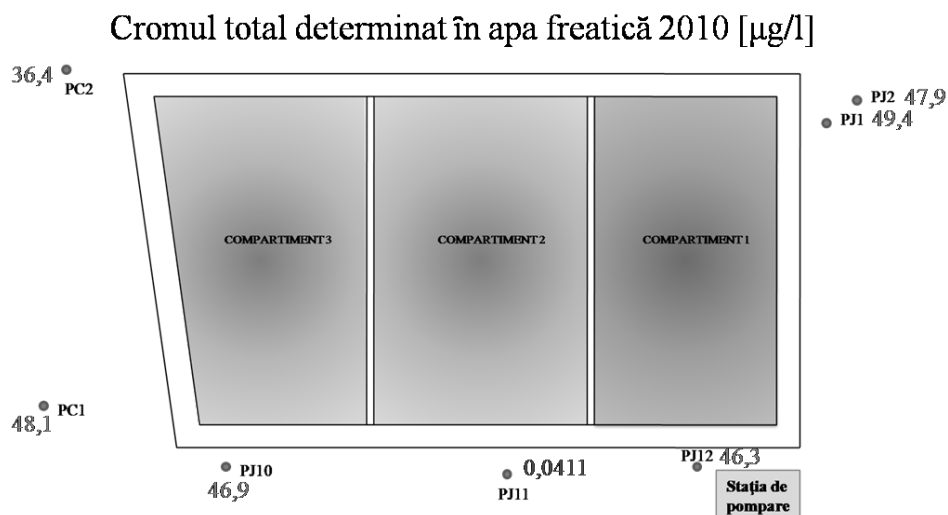


Fig. 3.61 Cantitatea de crom total determinată în anul 2010 la probele prelevate.

Cantitatea totală de crom determinată în anul 2010 nu depășește limita maximă admisă, aceasta fiind de 50 $\mu\text{g/l}$. În probele prelevate de la diferitele foraje însă s-a determinat o cantitate foarte mare, cu excepția probei prelevate din punctul PJ11 unde cantitatea de crom determinată este extrem de mică (0,0411 $\mu\text{g/l}$) în comparație cu celelalte.

Monitorizarea sitului este foarte importantă chiar dacă acest depozit face parte din categoria depozitelor nepericuloase. Cel mai important la acest sit ar fi monitorizarea elementelor radioactive, deoarece cărbunii aduși la CET SUD din diferite locuri pot conține elemente radioactive care ajung pe depozit și de aici în acvifer, atmosferă și vegetația din zonă.

Monitorizarea acestui sit cuprinde și verificarea nivelului acviferului, care este realizat prin punctele piezometrice. În jurul depozitului se găsesc 32 de puțuri de determinare a nivelului piezometric. Pentru evidențierea modificărilor piezometrice vom prezenta măsurătorile efectuate între anii 2006 și 2008 la patru dintre puțurile amintite, și anume: PP1 (fig. 3.62), PP4 (fig. 3.63), PP8 (fig. 3.64) și PP10 (fig. 3.65).

Pentru a putea compara datele prezentate se arată mai întâi în tabelul 3.12 cotele topografice ale puțurilor piezometrice.

Tabel 3.12 Măsurători topografice la construcțiile de la depozitul de zgură și cenușă Utvin (S.C. GEODOM S.R.L.)

Nr. Punct	Cota (m)	Nr. Punct	Cota (m)	Nr. Punct	Cota (m)	Nr. Punct	Cota (m)
PP1	90,80	PP9	90,95	PP17	90,59	PS11	87,79
PP2	90,90	PP10	91,07	PP18	90,80	PS12	87,51
PP3	91,20	PP11	91,55	PS3	87,758	PS13	87,44
PP4	91,15	PP12	91,30	PS4	87,657	PS14	87,15
PP5	0,00	PP13	90,37	PS5	87,84	PS15	87,12
PP6	90,99	PP14	90,81	PS8	88,00	PS16	87,75
PP7	91,30	PP15	90,93	PS9	87,40	PS17	87,45
PP8	90,99	PP16	91,33	PS10	87,49	PS18	87,52
						PS19	87,39

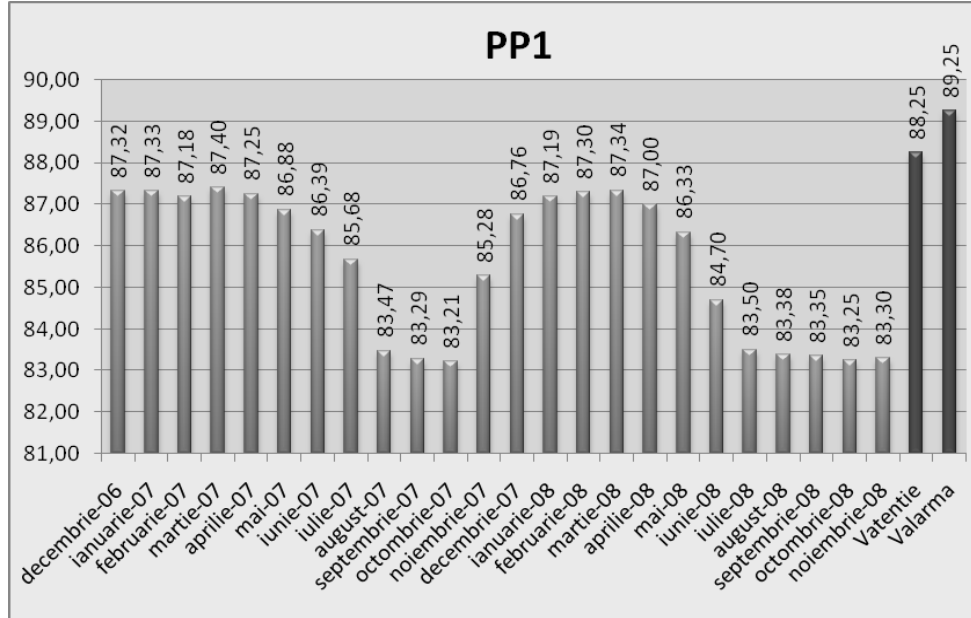


Fig. 3.62 Nivelul puțului PP1 între anii 2006 și 2008

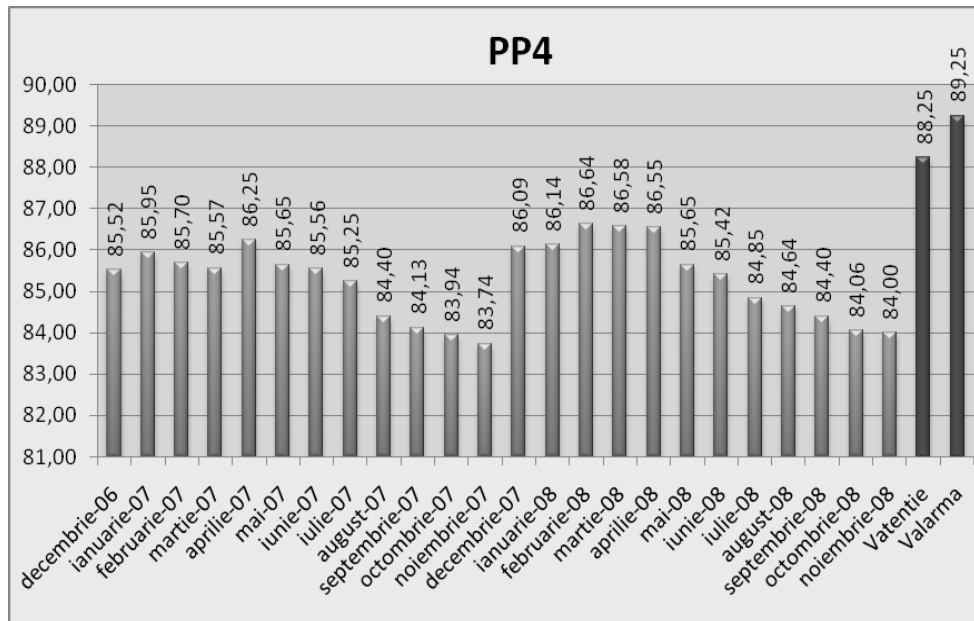


Fig. 3.63 Nivelul puțului PP4 între anii 2006 și 2008

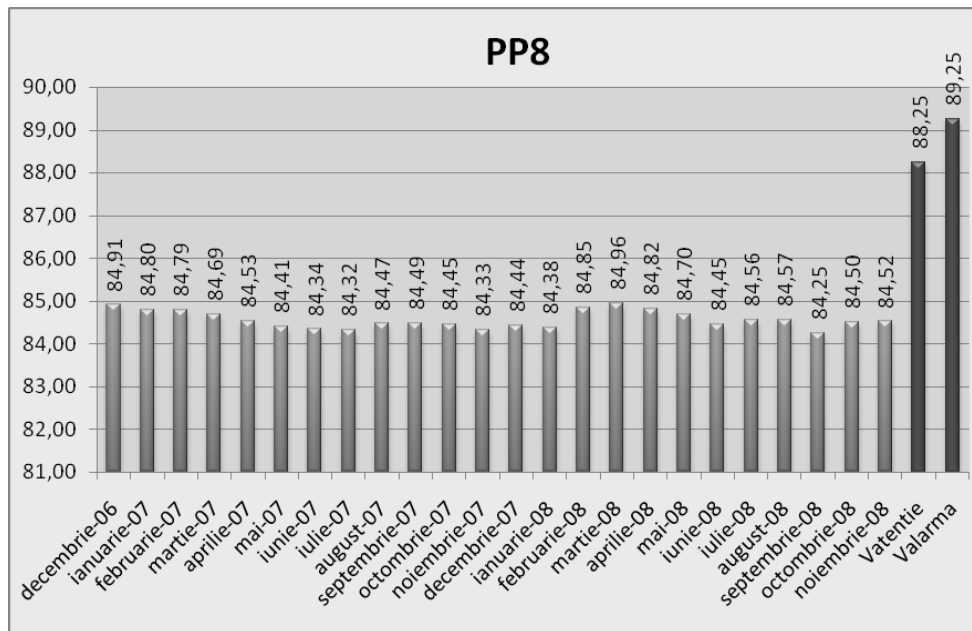


Fig. 3.64 Nivelul puțului PP8 între anii 2006 și 2008

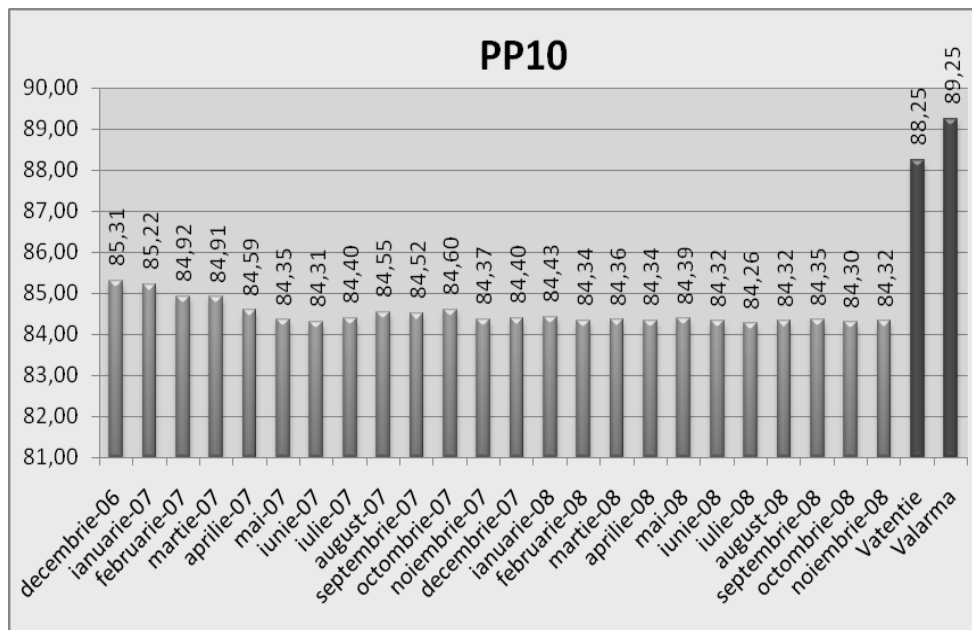


Fig. 3.65 Nivelul puțului PP10 între anii 2006 și 2008

La finalul fiecărui grafic prezentat apar V atenție și V alarmă, care reprezintă valori de atenție, respectiv de alarmă. Toate măsurătorile au fost comparate cu aceste limite, dar se poate vedea că nivelul puțurilor nu se apropie de valorile de atenție, cu atât mai puțin de cele de alarmă.

Pornind de la această monitorizare am continuat studiul prin efectuarea unor prognoze cu privire la evoluția în timp a penei de poluant. De asemenea se vor prezenta diferite scenarii care pot avea loc. Toate prognozele și scenariile vor fi prezentate în capitolul 5.

4. DESCRIEREA PROGRAMELOR DE MODELARE A PROCESELOR DE ATENUARE NATURALĂ

Modele matematice sunt necesare pentru a se putea prognoza decursul poluării: a penei de poluant și procesele de degradare și retenție care intervin. În cadrul acestei lucrări s-au utilizat două software-uri, și anume: PMWIN și PhreeqC.

Software-ul PMWIN este utilizat pentru modelarea proceselor de transport iar PhreeqC modelează reacții termodinamice de echilibru. Detalii despre aceste software-uri și modul de lucru sunt prezentate în continuare

4.1. Modelarea proceselor de transport

Modelarea proceselor de transport se realizează cu PMWIN pornind de la simulări ale curgerii realizate în acvifer și ajungând până la transportul poluanților. Software-ul poate fi descărcat gratuit de pe pagina oficială: <http://www.pmwin.net/pmwin5.htm>

4.1.1. PMWIN (Processing Modflow for Windows)

Software-ul PMWIN a fost elaborat de U. S. Geological Survey, cunoscând mai multe etape de dezvoltare:

- versiunea original MODFLOW-88 elaborată de McDonald și Harbaugh în 1988
- a urmat versiunea MODFLOW-96 la care au colaborat tot Harbaugh și McDonald în 1996.

Aceste două versiuni aveau capacitatea de a simula efectele unui foraj, a unor râuri, a drenajelor, efectele condițiilor limită dependente de nivelul apei, reîncărcarea și Evapotranspirația.

Modflow este un modul pentru Windows care permite modelarea tridimensională a diferențelor finite în acvifer. PMWIN are o interfață grafică profesională care permite obținerea unor modele de simulare foarte atractive. [13]

Cu software-ul PMWIN se pot efectua mai multe modele:

- Modelul PMPATH – modelul prezintă transportul particulelor utilizând o schemă semianalitică pentru calcularea direcției de deplasare a particulelor și a timpului în care acestea se deplasează
- Modelul MT3D - este un model de transport care se bazează pe o abordare Euler-Lagrange a ecuația trei-dimensională de advecție -dispersie - reactivitate a transportului. MT3D poate fi utilizat pentru simularea unor modificări ale concentrației a unui contaminant din acvifer ținând cont de advecție, dispersie și reacții chimice simple (sorbție lineară sau non-lineară, degradare de ordinal întâi sau biodegradare)

- Modelul MT3DMS – acest model este o dezvoltare a modelului MT3D. Acest model integrează reacții suplimentare celor din modelul MT3D.
- Modelul MOC3D – este un model de transport care calculează modificările concentrației în timp a unui constituent chimic solubilizat; modificări cauzate de transportul advectiv, dispersia hidrodinamică, amestecul sau diluția într-un fluid, și reacții chimice simple cum ar fi degradarea și sorbția lineară reprezentată de un factor de retardare. [13]

4.1.2. Realizarea unui model

Realizarea unui nou model se realizează în șase etape:

- I. Crearea unui nou model
- II. Introducerea datelor în model
- III. Realizarea simulării curgerii
- IV. Verificarea rezultatelor simulării
- V. Calcularea bugetului de apă
- VI. Obținerea rezultatelor [13]

I. Crearea unui nou model

Crearea unui nou model se face prin realizarea unui fișier în care urmează să se salveze toate documentele create în cadrul ruralii programului.

II. Introducerea datelor în model

Primul pas în efectuarea unui nou model este stabilirea domeniului spațial, ceea ce se realizează prin definirea numărului de celule de orizontală și vertical și a lățimii și lungimii acestor celule. În fig. 4.1 se poate vedea un domeniu format din 50 de coloane și 30 de rânduri. Dimensiunea modelului este stabilită în funcție de aria studiată.

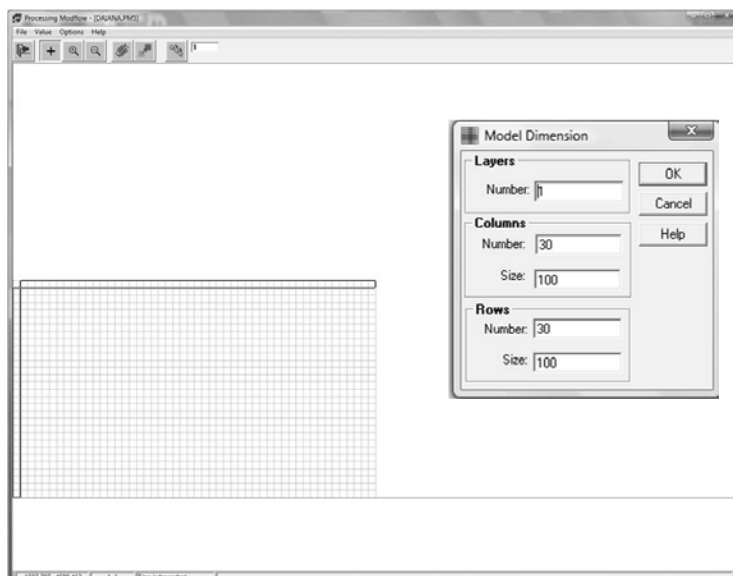


Fig. 4.1. Dimensionarea modelului și grila obținută

Următorii pași în realizarea unui model sunt precizarea tipului de acvifer (acvifer sub presiune sau acvifer cu nivel liber), precizarea condițiilor la limită și introducerea grosimii stratului acvifer (cote superioare și cote inferioare) (fig. 4.2).

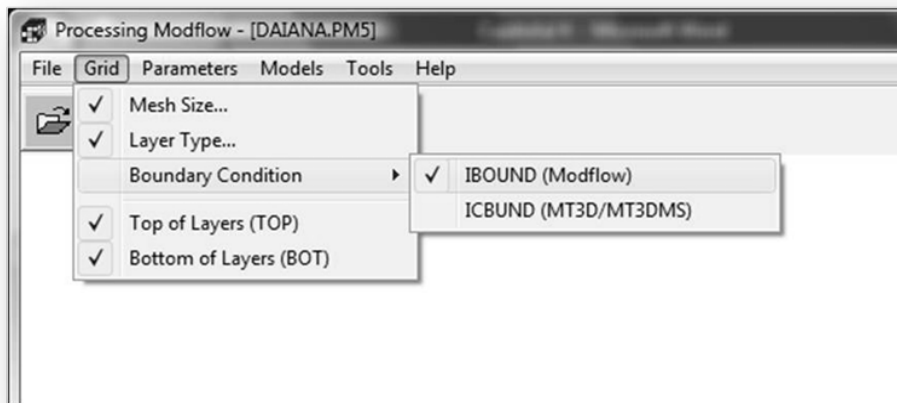


Fig. 4.2 Introducerea în model a caracteristicilor domeniului studiat

După dimensionarea modelului trebuie să introduși mai mulți parametri, care sunt necesari pentru simularea curgerii. Acești parametri sunt: timpul, conductivitatea hidraulică (orizontală și verticală), porozitatea efectivă, nivelul apei freatice, etc.

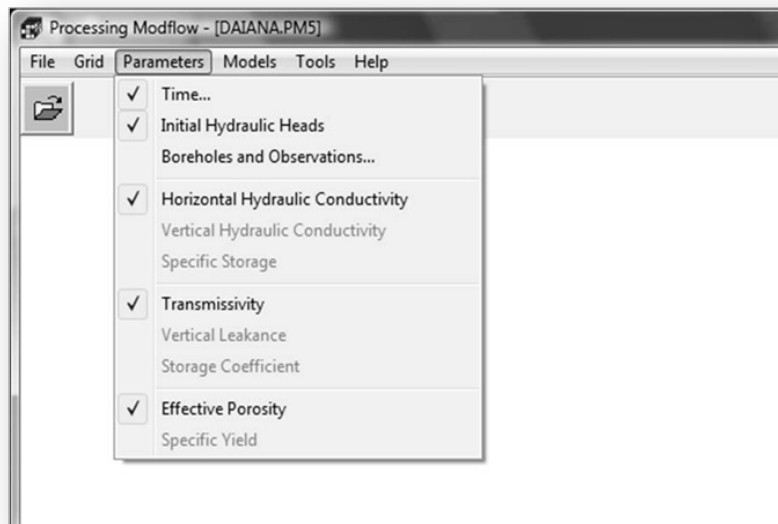


Fig. 4.3. Parametrii indicați

III. Realizarea simulării curgerii

Înainte de a porni simularea trebuie aleasă verificată datele și efectuat un fișier de intrare specific utilizatorului pe baza căruia se efectuează mai apoi modelul de curgere.

Simulări de transportului de poluanți poate fi realizată doar dacă în prealabil s-a efectuat simularea curgerii, această etapă fiind foarte important pentru rularea corectă a programului.

IV. Verificarea rezultatelor simulării

Obținerea modelului depinde de calitatea datelor și introducerea corectă a acestora. Astfel înainte de rularea simulării este necesară verificarea datelor. Astfel în fig. 4.4 este prezentată fereaștră de dialog în care trebuie bifate toate căsuțele pentru a se genera mai apoi modelul.

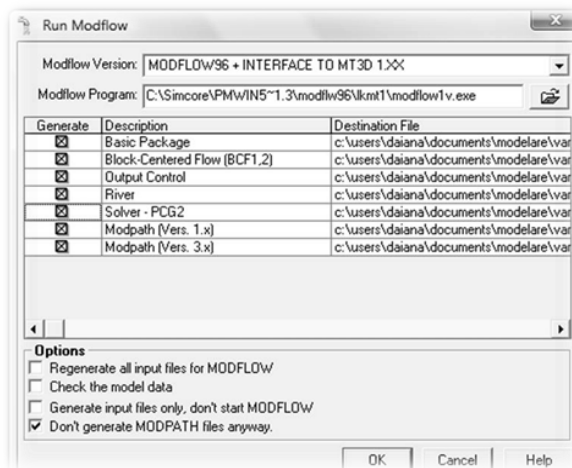


Fig. 4.4 Run Modflow – fereaștră de dialog

V. Calcularea bugetului de apă

Bugetul de apă se calculează în cazul în care modelul cuprinde și foraje de alimentare cu apă, sau foraje prin care se extrage apă. În acest caz soft-ul calculează bugetul de apă pentru fiecare strat și fiecare pas de timp în parte.

VI. Obținerea rezultatelor

Pentru a obține o reprezentare grafică a ceea ce dorim să simulăm trebuie să extragem rezultatele generate de program. Fig. 4.5 prezintă fereaștră în care sunt prezentate rezultatele și în dreapta se pot vedea opțiunile grafice pentru reprezentarea mediului înconjurător.

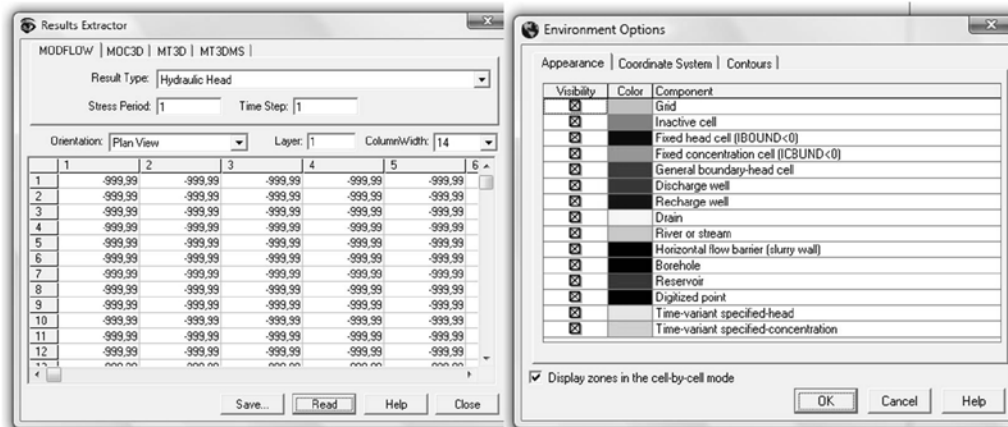


Fig. 4.5 Extragerea rezultatelor și opțiunile de mediu

După parcurgerea acestor etape se obține o reprezentare grafică a hidroizohipselor (fig. 4.6) urmând ca în continuare pe acest model realizat să se studieze transportul poluanților de la o sursă de poluare. [13]

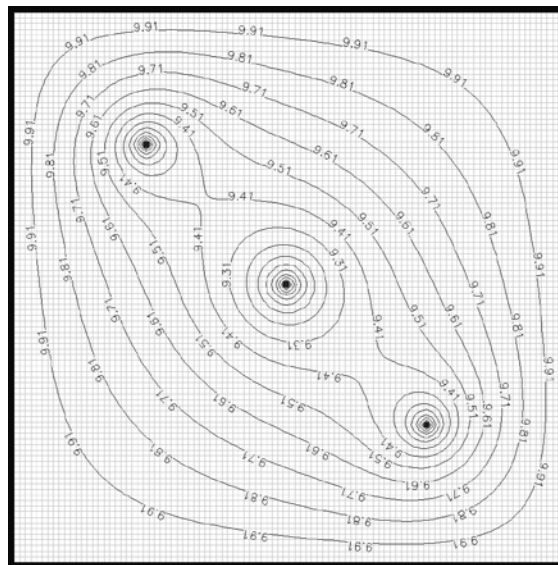


Fig. 4.6 Hidroizohipsele obținute cu MODFLOW

Pașii prezentați sunt doar o scurtă introducere în ceea ce se poate realiza cu soft-ul utilizat de mine în continuare la studierea sitului Utvin – Depozitul de zgură și cenușă. Informațiile prezentate au fost sintetizate din manualul soft-ului PMWin (3D – Groundwater Modeling with PMWIN) unde pot fi găsite și detalii suplimentare cu privire la obținerea unor modele matematice complexe.

4.1.3. Exemplu de modelare cu PMWin

Exemplul 1 - In cadrul acestui exemplu s-au studiat infiltrațiile între două cursuri de apă.

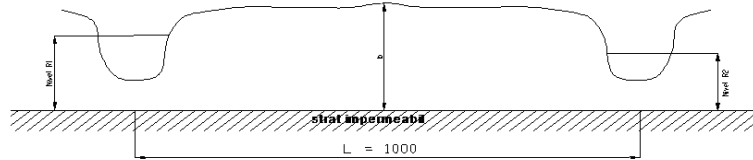


Fig. 4.7 Schema de calcul

După introducerea datelor cunoscute în program amintit și rularea acestuia s-au obținut următoarele:

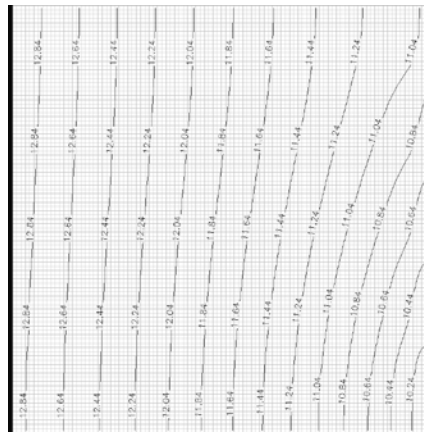


Fig. 4.8 Prezentarea hidroizohipse (izopiezelor) între două cursuri de apă

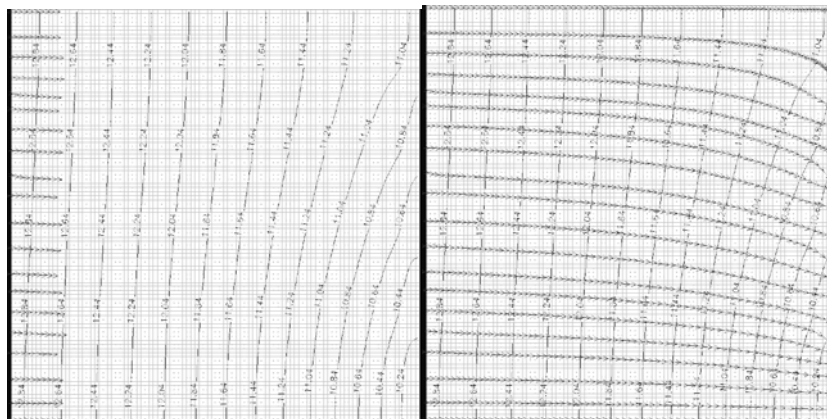


Fig. 4.9 Mișcarea particulelor între cele două cursuri de apă, iar $\Delta t=100$ zile

Exemplul 2 – Se studiază un domeniu pe care sunt amplasate trei foraje și se realizează un model matematic în cazul unui acvifer sub presiune și în cazul unui acvifer cu nivel liber. După efectuarea modelului matematic amintit se introduce o sursa de poluare și se modelează propagarea poluantului.

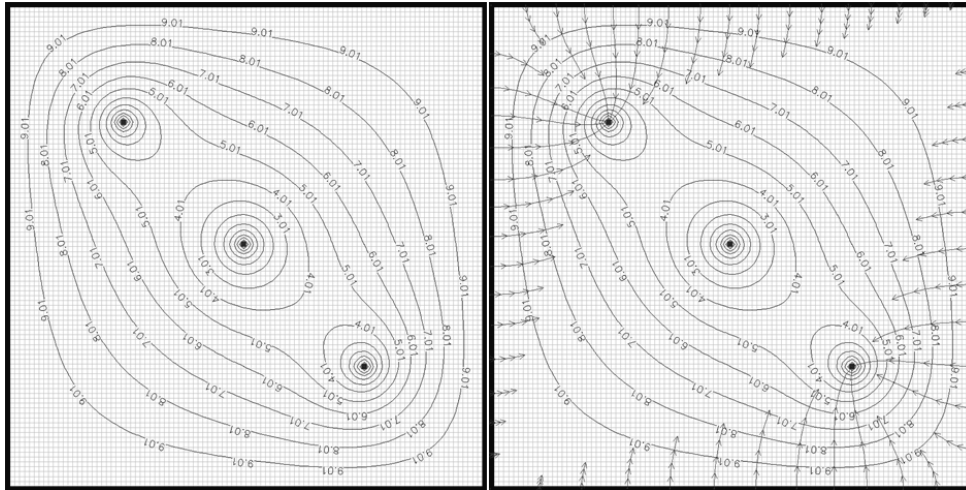


Fig. 4.10 Reprezentarea hidroizohipselor (izopiezelor) în cazul unui start acvifer sub presiune și mișcarea particulelor după 3 pași de timp

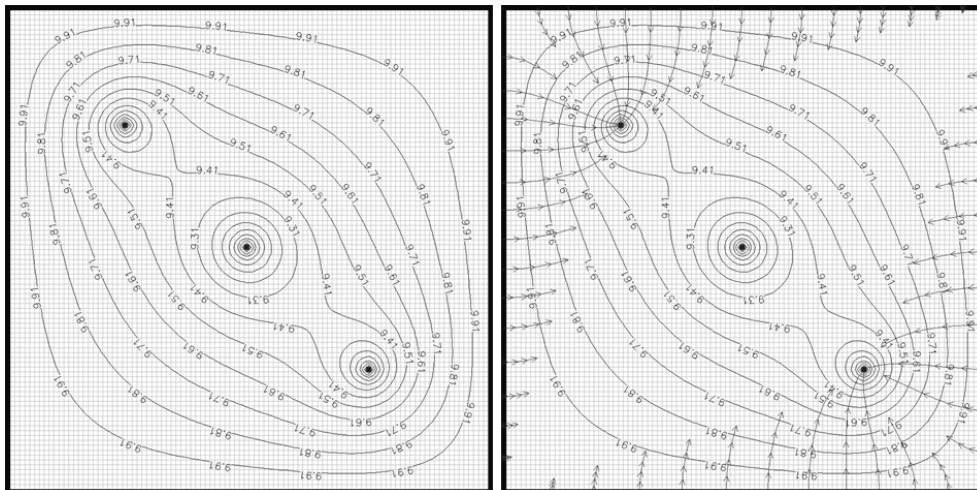


Fig. 4.11 Reprezentarea hidroizohipselor (izopiezelor) în cazul unui start acvifer liber și mișcarea particulelor după 3 pași de timp

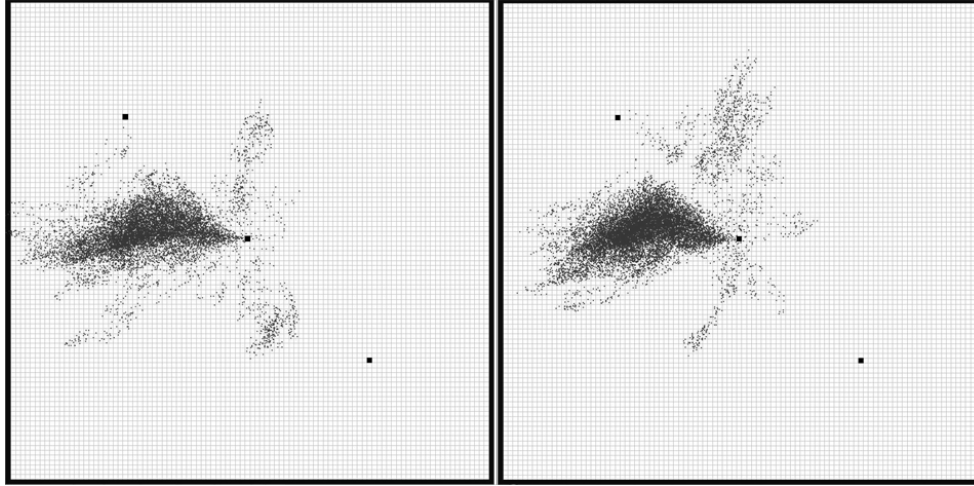


Fig. 4.12 Evoluția particulelor într-un strat acvifer sub presiune și unul cu nivel liber, poluare permanenta iar rata de injectare este de 100 kg/zi

În cadrul modelelor prezentate se pot vedea diferențele care apar în cazul unui acvifer liber și unui acvifer sub presiune. Din această cauză este important să cunoaștem caracteristicile domeniului studiat.

Modelele prezentate în aceste exemple reprezintă doar o parte din posibilitățile oferite de acest program. În capitolul următor este prezentat studiul de caz unde se pot vedea modele mai complexe și evoluția penei de poluant în spațiu și timp.

4.2. Modelarea reacțiilor termodinamice de echilibru cu ajutorul software-ului PhreeqC

4.2.1. Descrierea programului

Software-ul utilizat pentru prognozarea reacțiilor chimice din acvifere este PhreeqC, un program gratuit care poate fi descărcat de pe situl USGS (United States Geological Survey), mai exact la adresa http://www/brr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/.

Programul PhreeqC se bazează pe o versiune anterioară PhreeqE. [48]

PHREEQC a fost un program complet nou scris în limbaj C care a încorporat capacitățile de simulare ale programului PHREEQE la care s-au mai adăugat și alte posibilități noi de simulare, astfel cu ajutorul programului PHREEQC versiunea 1 se poate efectua:

- Stabilirea compoziției chimice a unor amestecuri de soluții
- Adăugarea unor reacții ireversibile în soluție
- Dizolvarea și precipitarea fazelor pentru a obține echilibru cu faza apoasă
- Stabilirea efectelor modificării temperaturii

- ◆ Echilibrul schimbului de ioni
- ◆ Echilibrul formării de complecși la suprafață
- ◆ Echilibrul fazei gazoase la o presiune fixă
- ◆ Transportul advectiv

PHREEQC versiunea 2, este o variantă îmbunătățită a PHREEQC versiunea 1, și care are toate capacitățile primei versiunii însă la acestea s-au mai adăugat o serie de noi capacități astfel încât noua versiune este capabilă de:

- ◆ Reacții cinetice controlate
- ◆ Echilibrul dintre solid și soluții
- ◆ Echilibrul fazei gazoase cu volum fix
- ◆ Variația numărului de schimburi la suprafața sitului proporțional unui mineral sau unei reacții cinetice
- ◆ Difuzia sau dispersia în transportul unidimensional
- ◆ Transportul unidimensional cuplat cu difuzia într-o zonă staționară
- ◆ Balansul molilor izotopilor în modelarea inversă [49]

Din punct de vedere hidrogeologic programul PhreeqC are o importanță deosebită pentru că permite calcularea indicelui de saturație pentru diverse faze minerale și gazoase pornind de la analizele hidrochimice și de la parametrii măsuțați la fața locului, parametrii cum ar fi: temperatura apei, pH-ul, și în unele cazuri cantitatea de oxigen și potențialul redox. [52]

4.2.2. Parametrii și date de intrare

Pentru a se realiza o nouă simulare se pornește de la efectuarea unui director în care vom putea genera mai multe fișiere care să cuprindă diferite simulări. Capacitățile de simulare ale acestui program au fost prezentate în subcapitolul anterior.

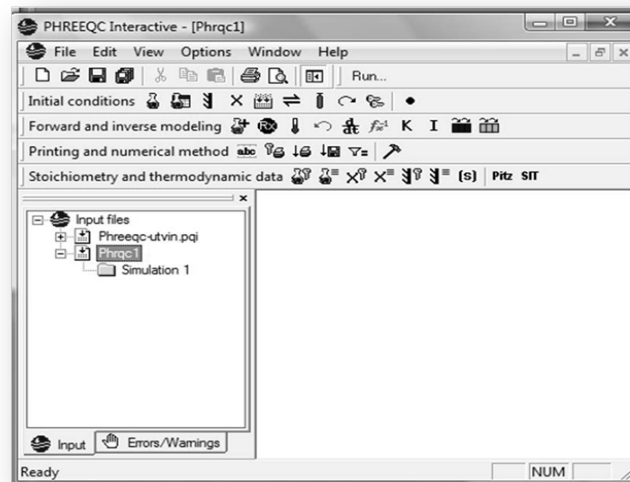


Fig. 4.7 Interfața de lucru a soft-ului PhreeqC

Introducerea datelor este simplă urmând pașii prezentați în fig. 4.8. Pentru utilizarea acestui program însă avem nevoie de datele obținute în urma monitorizării unui sit. Astfel datele introduce trebuie să cuprindă: temperatura soluției, pH-ul, pe, densitatea, masa, compoziția chimică. În cadrul compoziției chimice se introduce ionii care sunt identificați în soluția și cantitatea acestor iar dacă este cazul programul ne oferă și posibilitatea de a introduce cantitatea de izotopi din soluție.

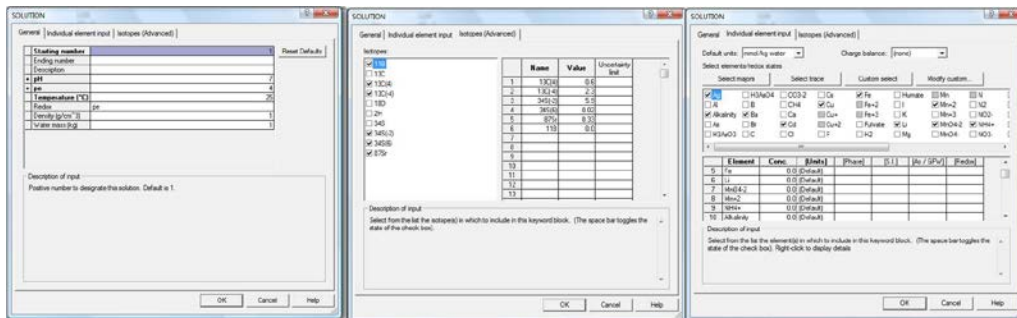


Fig. 4.8 Datele de intrare

Descrierea parametrilor introduși

pH-ul exprimă cantitativ aciditatea sau bazicitatea unei substanțe pe baza concentrației ionilor de hidroniu (H_3O^+). Formula de calcul a pH-ului este:

$$pH \approx -\lg \frac{[H^+]}{1 \text{ mol/L}} = -\lg [H^+] \quad (4.1)$$

pH fiind deci logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor din soluție. În cazul soluțiilor diluate pH nu mai reprezintă concentrația ionului de hidroniu ci concentrația molară a soluției. [30]

pH = 0	Acid de baterie	ACID
pH = 1	Acidul gastric	
pH = 2	Suc de lămâie	
pH = 3	Suc de grapefruit sau portocală	
pH = 4	Poaie acidă, suc de roșii	
pH = 5	Apa potabilă ușoară, cafea	
pH = 6	Urină, salivă	NEUTRU
pH = 7	Apă pură	
pH = 8	Apă de mare	BAZIC (ALCALIN)
pH = 9	Bicarbonat de sodiu	
pH = 10	Lac sărat	
pH = 11	Soluții amoniacale	
pH = 12	Apă cu săpun	
pH = 13	Înălbitori	
pH = 14	Soluție pentru desfundat scurgeri	

Fig. 4.9 Valorile pH-ului (pH acid, neutru sau basic)

Potențialul redox poate fi determinat cu diferiți electrozi, programul ne permite unele modificări în această direcție dare u am lucrat cu pe. Valoarea pe este de regulă logaritmul negativ a activității electronilor.

Pe se calculează cu ajutorul următoarelor formule:

$$pe = 16,9 \cdot E_H \quad (4.2)$$

unde: E_H – este potențialul redox stabilit cu ajutorul electrodului de hidrogen

Baza de date care am utilizate în efectuarea simulărilor cu PhreeqC este wateq4f.dat.

4.2.3. Date de ieșire

Datele introduse sunt prelucrate iar după rularea programului obținem o descriere a soluției inițiale, obținând date cu privire la distribuția speciilor (concentrația molală, activitate, logaritmul molalității, logaritmul activității și logaritmul de gamma) (fig. 4.10) și la indicii de saturație (SI, log IAP, log KT) (fig. 4.11).

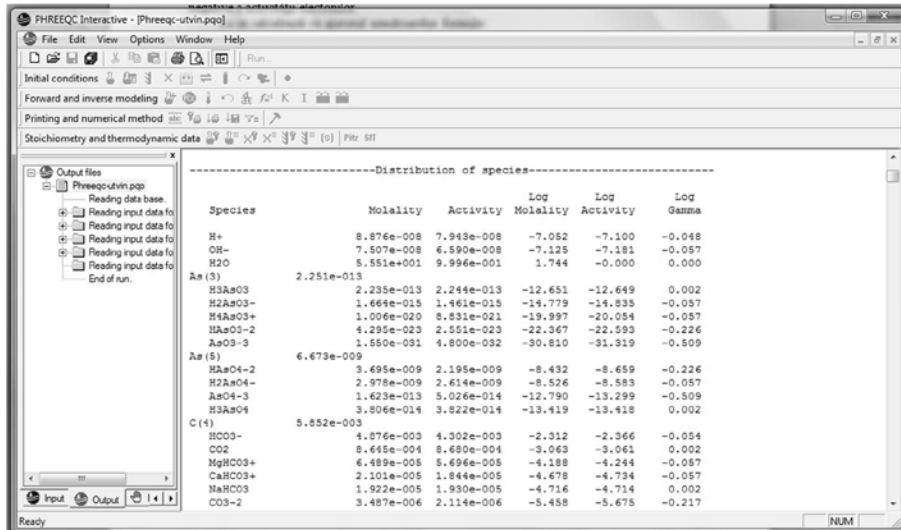


Fig. 4.10 Fișier cu date obținute (distribuția speciilor)

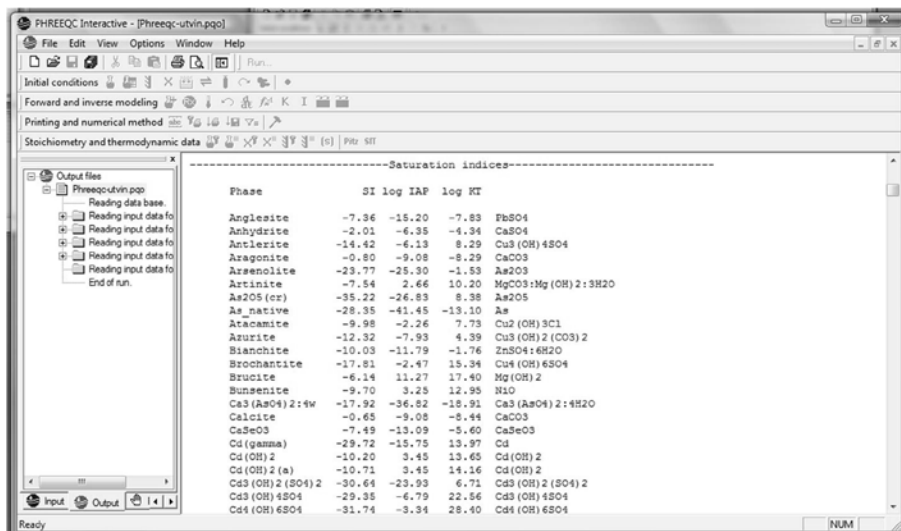


Fig. 4.11 Fișier cu date obținute (indici de saturație)

Descrierea parametrilor obținuți

Molalitatea – numită și procent masic, reprezintă raportul dintre masa n a unei substanțe x solubilizate și masa m a solventului, adică:

$$b_x = \frac{n_x}{m_s} \tag{4.3}$$

unde: b_x – molalitatea
 n_x – masa substanței solubilizate

m_s – masa solventului

Unitatea de măsură a molalității este [1 mol/kg].

Activitatea – este o mărime termodinamică și se definește prin:

$$\alpha = \exp\left(\frac{\mu - \mu^\theta}{RT}\right) \quad (4.4)$$

unde: α – activitatea

μ – potențialul chimic

μ^θ – potențialul chimic în condiții standard

R – Constanta generală a gazelor

T – temperatura absolută

Indice de saturație (SI) – ne arată dacă apa are tendința de a dizolva sau a precipita o substanță solubilizată. Dacă valoarea indicelui de saturație este mai mică decât 0 substanța va fi dizolvată, 0 când soluția (apă-mineral) se află în echilibru, iar când e mai mare de 0 atunci are loc precipitarea. Indicele de saturație se calculează cu ajutorul formulei:

$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K}\right) \quad (4.5)$$

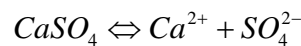
Unde: SI – indice de saturație

IAP – produsul activității ionilor

K – constanta solubilității

Produsul activității ionilor (IAP) și constanta de echilibru

Dacă analizăm reacția:



În acest caz **constantă de echilibru** este exprimată cu ajutorul activității reactanților și a produșilor de echilibru.

$$K = \left(a_{Ca^{2+}}\right)_{echilibru} \left(a_{SO_4^{2-}}\right)_{echilibru} \quad (4.6)$$

La o soluție reală nu avem însă certitudinea că este sau nu în echilibru. Astfel **produsul activității ionice (IAP)** sau coeficientul de reacție (Q) are aceeași formulă de calcul ca și constanta de echilibru, dar se bazează pe activitatea reală a ionilor. Formula de calcul fiind:

$$IAP = Q = \left(a_{Ca^{2+}}\right)_{real} \left(a_{SO_4^{2-}}\right)_{real} \quad (4.7)$$

4.2.4. Posibilități de simulare cu PhreeqC

Cu ajutorul soft-ului PhreeqC sunt posibile o mulțime de simulări care au fost amintite la începutul subcapitolului 4.2. În continuare însă voi folosi doar două tipuri de simulare, și anume:

- ◆ Amestecuri – cu ajutorul acestei variante avem posibilitatea de a prognoza reacțiile termodinamice care au loc în cazul formării unui amestec de două sau mai multe soluții.

Programul ne oferă posibilitatea prognozării unui amestec format din diferite soluții dar în același timp ne permite și estimarea unei stări de echilibru în cazul unui amestec cu apă pluvială sau apă de mare. Proportia în care se amestecă cele două (sau mai multe) soluții trebuie introdusă de noi în funcție de scopul pe care îl urmărim și distanța la care se afla sursa de punctul studiat (fig. 4.12). În programul amintit se introduce datele obținute în urma efectuării analizelor de apă la probele prelevate de la forajul 1 respectiv 2. Știind că direcția de curgere în acvifer este de la forajul 1 spre 2 se consideră că într-un punct aflat după forajul 2, cele două soluții formează un amestec. Proportia nu poate fi egală deoarece cantitatea de soluție 2 este mai mare decât cea din soluția 1; proporția introdusă în program trebuie să fie corespunzătoare (fig. 4.13).

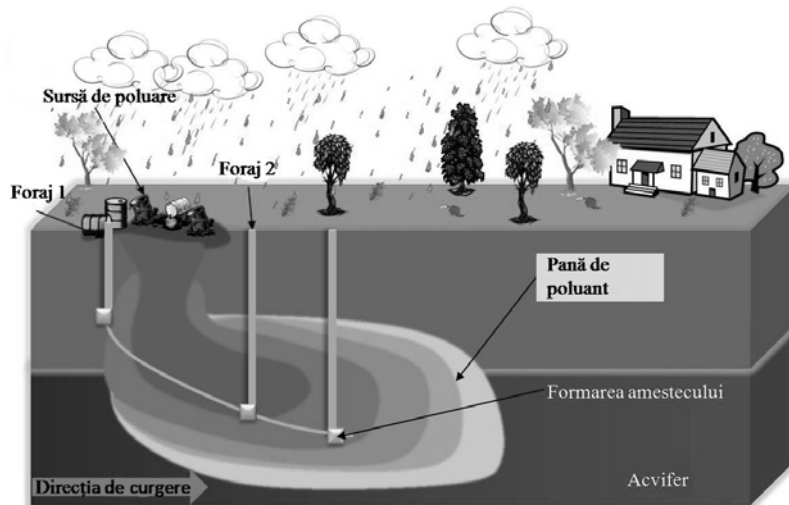


Fig. 4.12 Modul de funcționare al programului PhreeqC

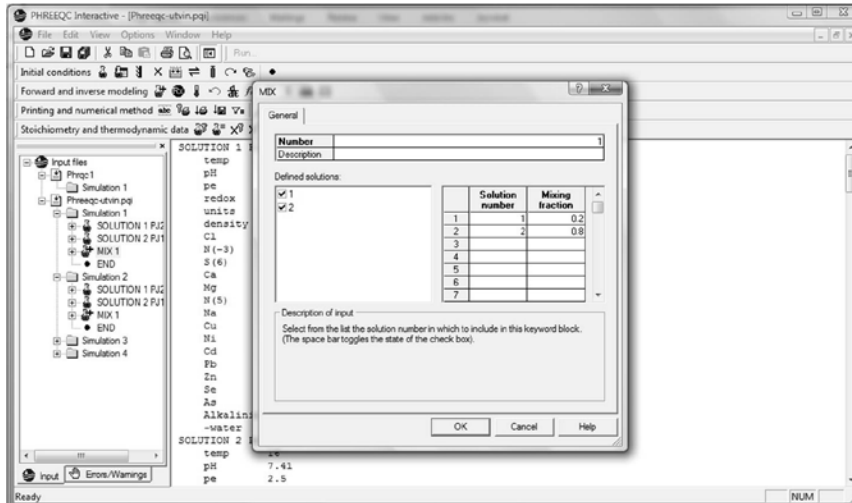


Fig. 4.13 Introducerea proporției de amestec

- Sorbția – PhreeqC incorporează modelul pe două straturi Dzombok-Morel (1990), de asemenea sunt incluse în acest program și modele care permit calcularea compoziției unui strat (Borkovec and Westall, 1983) și efectuarea unui model non-electrostatic a formării complexilor (Davis and Kent, 1990). [49]

Metoda utilizată este cea bazată pe modelul Dzombok-Morel. Modelul se bazează pe teoria că reacțiile cu formare de complecși se realizează cu ajutorul potențialului electrostatic.

Teoria presupune că se cunosc: numărul situsurilor active (T_s), aria specifică (A_s) și masa suprafeței (S_s). Principalele necunoscute ale acestui model sunt: în primul rând cantitatea și log activității speciilor. [49]

Modelul Dzombok-Morel se bazează pe formula:

$$\ln a_{\psi_s} = \ln \left(e^{\frac{F\psi_s}{2RT}} \right) = \frac{F\psi_s}{2RT} \quad (4.8)$$

Unde: F – este constanta Faraday (96493,5 J/V eq) și reprezintă potențialul de suprafață

R – este constanta gazelor (8,3147 J/mol K)

T - temperatura [K]

Datele introduse în program pentru caracterizarea suprafeței sunt "Hfo" (oxizii de fier hidrici), aceasta valoare este compusă din Hfo_w (weak = slab) și Hfo_s (strong = puternic). Cele două componente sunt necesare numai în cazul în care există două sau mai multe tipuri de legături care pot fi formate pe o singură suprafață. [49]

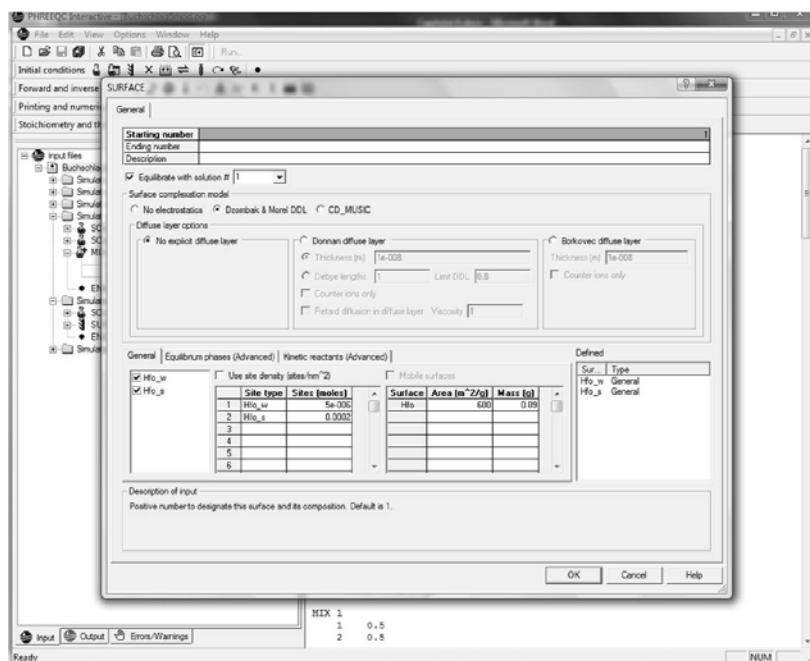


Fig. 4.14 Caracterizarea suprafeței de sorbție

Posibilitățile oferite de acest program sunt vaste însă în continuare sunt utilizate doar cele prezentate anterior.

4.2.5 Exemple de modelare a reacțiilor termodinamice

Pentru a exemplifica posibilitățile pe care le oferă software-ul amintit am efectuat câteva exemple utilizând concentrațiile de poluanți determinate la două din punctele de măsurare existente la situl Buchschlag. Soluția 34A a fost aleasă deoarece punctul de măsurare se află în zona care prezintă cele mai mari valori pentru aproape toți parametrii determinați. Cea de-a doua soluție am ales-o pe baza observațiilor efectuate cu privire la direcția de curgere a acviferului. Curgerea acviferului se realizează din sud-est spre nord-vest, iar forajul PF013 se află în sud-estul forajului 34A. Din aceste considerente am presupus că cele două soluții de concentrații și compoziții diferite se amestecă. Raportul în care se produce amestecul nu poate fi determinat de aceea am efectuat exemple cu diferite rapoarte între cele două soluții inițiale.

După efectuarea acestor exemple am trecut mai departe efectuând exemple în care am prognozat un amestec cu apă pluvial iar mai apoi am modelat sorbția complexilor la suprafața matricei solidei. Toate exemplele sunt prezentate în continuare.

Probele utilizate pentru efectuarea prognozelor au fost cele mai recent prelevate de la forajele amintite mai sus, și anume cele din 2010. Datele introduse în program sunt redată în tabelul 5.1, pentru proba 34A și tabelul 2 pentru proba PF013.

Tabelul 4.1 Compoziția probei 34A în 12.04.2010

Parametru		Cantitate	Unitate de măsură
1,1,1-Triclorețan	<	1	μg/l
1,1,2-Triclorețan	<	1	μg/l
1,2-Diclorețan	<	1	μg/l
Acenaften	<	0,01	μg/l
Acenaftenil	<	0,01	μg/l
Amoniu-NH ₄		24	mg/l
Antracen	<	0,01	μg/l
AOX, Substanțe org. adsorbite (Cl, Br, I)		31	μg/l
Arsen		10	μg/l
Benzoantracen	<	0,01	μg/l
Benzopiren (Benzo-3,4-Piren)	<	0,01	μg/l
Benzofluoranten	<	0,01	μg/l
Benzoperilen	<	0,01	μg/l
Benzofluoranten	<	0,01	μg/l
Benzen	<	1	μg/l
Plumb	<	5	μg/l
Bor		1600	μg/l
BTEX, (Benzen, Toluen, Etilbenzen, Xilen)	<	1	μg/l
Cadmiu	<	0,3	μg/l
Calciu		45,3	mg/l
Clorură		38	mg/l
Crom	<	3	μg/l
Chrisen	<	0,01	μg/l
Cis-1,2-Diclorețan	<	1	μg/l
Dibenzantracen	<	0,01	μg/l
Diclorometan (Metilenclorid)	<	1	μg/l
DOC, subst.org.dizolvate		6,9	mg/l
Fier		5,7	mg/l
Pământuri alcalino pămâtoase		2	mmol/l
Etilbenzol	<	1	μg/l
Fluoranten	<	0,01	μg/l
Fluoren	<	0,01	μg/l
Fluorură	<	1	mg/l
Indeno[1,2,3]piren	<	0,01	μg/l
Potasiu		18,9	mg/l
Hidrocarburi (uleiuri minerale)		4100	μg/l
Cupru	<	0,01	mg/l
Conductivitate la 25°C		754	μS/cm
Hidrocarburi halogenate ușor volatile	<	1	μg/l
Magneziu		20,2	mg/l
Mangan		0,29	mg/l
Naftalină	<	0,01	μg/l
Sodiu		38,4	mg/l
Nichel		9	μg/l
Nitrat	<	0,4	mg/l
Nitrit	<	0,3	mg/l

o-Xilen (1,2-dimetilbenzen)	<	1	µg/l
p/m -Xilen (1,3- și 1,4-Dimetilbenzen)	<	1	µg/l
Hidrocarburi aromatice polinucleare	<	0,01	µg/l
Fenantren	<	0,01	µg/l
Fenol-Index	<	0,01	mg/l
Valoarea pH-ului		6,9	
Piren	<	0,01	µg/l
Mercur	<	0,2	µg/l
Potențial Redox (electrod Ag/AgCl)		-48	mV
Conținut de oxigen		0,56	mg/l
Alcalinitate (KS la pH 4,3)		5	mmol/l
Sulfat		112	mg/l
Sulfid	<	0,2	mg/l
Toluen	<	1	µg/l
Trans-1,2-Diclorețan	<	1	µg/l
Triclorometan (Cloroform)	<	1	µg/l
Temperatura apei		13,3	°C
Zinc	<	0,01	mg/l

Tabelul 4.2 Compoziția probei PF013 în 12.04.2010

Parametru		Cantitate	Unitate de măsură
1,1,1-Triclorețan	<	1	µg/l
1,1,2-Triclorețan	<	1	µg/l
1,2-Diclorețan	<	1	µg/l
Acenaften	<	0,01	µg/l
Acenaftenil	<	0,01	µg/l
Amoniu-NH₄	<	0,2	mg/l
Antracen	<	0,01	µg/l
AOX, Substanțe org. adsorbite (Cl, Br, I)		13	µg/l
Arsen	<	10	µg/l
Benzoantracen	<	0,01	µg/l
Benzopiren (Benzo-3,4-Piren)	<	0,01	µg/l
Benzofluoranten	<	0,01	µg/l
Benzoperilen	<	0,01	µg/l
Benzofluoranten	<	0,01	µg/l
Benzen	<	1	µg/l
Plumb	<	5	µg/l
Bor	<	20	µg/l
BTEX, (Benzen, Toluen, Etilbenzen, Xilen)	<	1	µg/l
Cadmium	<	0,3	µg/l
Calciu		62,1	mg/l
Clorură		29	mg/l
Crom	<	3	µg/l
Chisen	<	0,01	µg/l
Cis-1,2-Diclorețan	<	1	µg/l
Dibenzantracen	<	0,01	µg/l
Diclorometan (Metilenclorid)	<	1	µg/l
DOC, subst.org.dizolvate	<	1	mg/l

Fier	<	0,1	mg/l
Pământuri alcalino pămâtoase		1,9	mmol/l
Etilbenzol	<	1	µg/l
Fluoranten	<	0,01	µg/l
Fluoren	<	0,01	µg/l
Fluorură	<	1	mg/l
Indeno[1,2,3]piren	<	0,01	µg/l
Potasiu		3,7	mg/l
Hidrocarburi (uleiuri minerale)		110	µg/l
Cupru	<	0,01	mg/l
Conductivitate la 25°C		427	µS/cm
Hidrocarburi halogenate ușor volatile	<	1	µg/l
Magneziu		8,1	mg/l
Mangan	<	0,05	mg/l
Naftalină	<	0,01	µg/l
Sodiu		14	mg/l
Nichel	<	4	µg/l
Nitrat		25,3	mg/l
Nitrit	<	0,3	mg/l
o-Xilen (1,2-dimetilbenzen)	<	1	µg/l
p/m -Xilen (1,3- și 1,4-Dimetilbenzen)	<	1	µg/l
Hidrocarburi aromatice polinucleare	<	0,01	µg/l
Fenantren	<	0,01	µg/l
Fenol-Index	<	0,01	mg/l
Valoarea pH-ului		6,47	
Piren	<	0,01	µg/l
Mercur	<	0,2	µg/l
Potențial Redox (electrod Ag/AgCl)		196	mV
Conținut de oxigen		8,9	mg/l
Alcalinitate (KS la pH 4,3)		1,5	mmol/l
Sulfat		80	mg/l
Sulfit	<	0,2	mg/l
Toluen	<	1	µg/l
Trans-1,2-Diclorețan	<	1	µg/l
Triclorometan (Cloroform)	<	1	µg/l
Temperatura apei		10,5	°C
Zinc	<	0,01	mg/l

În cadrul examinărilor s-a determinat potențialul redox cu ajutorul electrodului de Ag/AgCl, însă pentru efectuarea rularii programului PhreeqC este necesară măsurarea potențialului redox în pe. Transformarea se face după cum urmează:

$$pe = 16,9 \cdot \text{potentialul redox} \quad (4.9)$$

Potențialul redox se măsoară cu ajutorul electrodului de hidrogen (E_H [V]) , astfel:

$$pe = 16,9 \cdot E_H \quad (4.10)$$

Potențialul redox determinat experimental în cazul nostru a fost determinat cu ajutorul electrodului de AgCl. Pentru a efectua transformarea trebuie să se știe că la valoarea obținută trebuie să se adauge 217 mV, la temperatura de 10°C.

Un exemplu pentru acest calcul este:

Dacă potențialul redox la electrodul de AgCl este de – 48 mV, atunci:

$$E_H = -48 + 217 \Rightarrow E_H = 169mV = 0,169V \quad (4.11)$$

$$pe = 16,9 \cdot 0,169 \Rightarrow pe = 2,86 \quad (4.12)$$

Exemplul 1 – Amestec în raport de 0,5/0,5 a celor două soluții – 34A și PF013

Pentru acest exemplu s-au amestecat două soluții de la două puncte de măsurare ale sitului Buchschlag. Un foraj se află în aflux iar cel de-al doilea în efluent. Pentru a se putea efectua prognoza am introdus în program datele analitice existente în baza de date GWManager.

Caracterizarea soluțiilor utilizate în continuare este introdusă în programul PhreeqC după cum poate fi văzut în fig. 4.15. În primul rând se efectuează o caracterizare generală a soluției unde se precizează denumirea soluției, pH-ul, pe, temperatura, densitatea și masa. După efectuarea acestei caracterizări generale se caracterizează soluția din punct de vedere chimic. Pentru aceasta se introduce cantitățile de anioni și cationic principali care au fost evidențiate în urma analizelor de laborator.

Fig. 4.15 prezintă caracterizarea soluției de la forajul 34A. În continuare se presupune amestecarea acestei soluții cu o soluție din aflux. Pentru caracterizarea soluției din aflux s-au ales datele analitice obținute la forajul PF013. La fel ca și în primul caz, această soluție a fost caracterizată iar datele au fost introduse în programul amintit.

130 Descrierea programelor de modelare a proceselor de atenuare naturală - 4

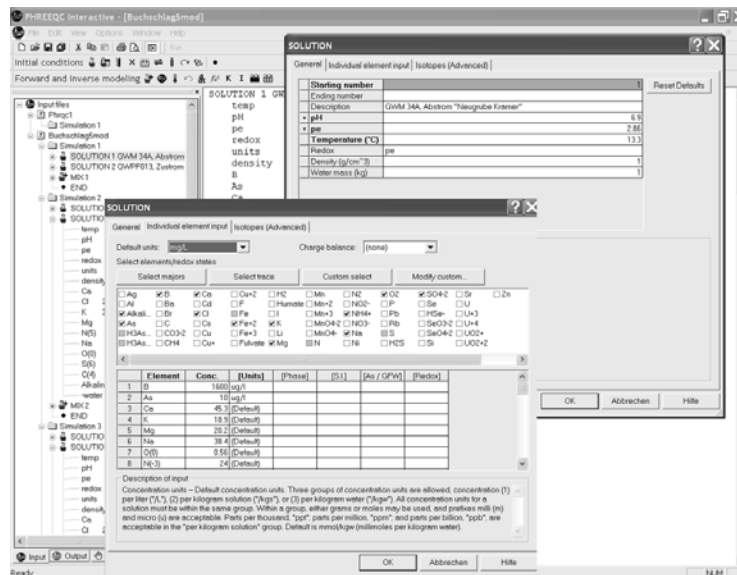


Fig. 4.15 Introducerea datelor în programul Preeqc

Cele două soluții sunt amestecate în raport de 0,5 la 0,5. După rularea programului se obține o descriere a fiecărei soluții inițiale, care sunt utilizate apoi în amestec. Fișierul de ieșire, fig. 4.16, arată caracterizarea inițială conform datelor introduse.

Initial solution 1. GWM 34A, Abstrom "Neugrube Kramer"			Initial solution 2. GWPF013, Eustron					
-----Solution composition-----								
Elements	Molality	Moles	pH will be adjusted to obtain desired alkalinity.					
Alkalinity	4.998e-003	4.998e-003	-----Solution composition-----					
As	1.335e-007	1.335e-007	Alkalinity	4.124e-004	4.124e-004			
B	1.481e-004	1.481e-004	C(4)	4.099e-003	4.099e-003			
Ca	1.131e-003	1.131e-003	Ca	1.525e-002	1.525e-002			
Cl	7.902e-004	7.902e-004	Cl	8.184e-004	8.184e-004			
Fe(2)	1.021e-004	1.021e-004	K	9.467e-005	9.467e-005			
K	4.836e-004	4.836e-004	Mg	3.333e-004	3.333e-004			
Mg	8.312e-004	8.312e-004	N(5)	1.807e-003	1.807e-003			
N(-3)	1.714e-003	1.714e-003	Na	6.093e-004	6.093e-004			
Na	1.671e-003	1.671e-003	O(0)	5.565e-004	5.565e-004			
O(0)	3.502e-005	3.502e-005	S(6)	8.332e-004	8.332e-004			
S(6)	1.260e-003	1.260e-003	-----Description of solution-----					
-----Description of solution-----								
pH = 6.900			pH = 5.470 Adjust alkalinity					
pe = 2.860			pe = 6.980					
Activity of water = 1.000			Activity of water = 1.000					
Ionic strength = 1.064e-002			Ionic strength = 6.804e-003					
Mass of water (kg) = 1.000e+000			Mass of water (kg) = 1.000e+000					
Total carbon (mol/kg) = 6.497e-003			Total CO2 (mol/kg) = 4.099e-003					
Total CO2 (mol/kg) = 6.497e-003			Temperature (deg C) = 10.500					
Temperature (deg C) = 13.300			Electrical balance (eq) = -2.834e-004					
Electrical balance (eq) = -3.108e-004			Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An) = -3.27					
Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An) = -2.01			Iterations = 8					
Iterations = 10			Total H = 1.11029e+002					
Total H = 1.110247e+002			Total O = 5.552414e+001					
Total O = 5.552972e+001			-----Redox couples-----					
-----Redox couples-----								
Redox couple	pe	Eh (volts)	Redox couple	pe	Eh (volts)			
O(-2)/O(0)	14.4400	0.8207	O(-2)/O(0)	16.4242	0.9243			

Fig. 4.16 Fișier de ieșire – Caracterizarea soluțiilor inițiale (Phreeqc)

Aceste informații ne ajută să verificăm datele introduse, deoarece bilanțul anion/cation prezentat sub forma unui procent de eroare ne evidențiază starea de echilibru a soluției. Datele de ieșire sunt foarte vaste oferind informații cu privire la distribuția speciilor, compușii chimici care alcătuiesc soluția, indicii de saturare, etc.

În urma amestecului celor două soluții inițiale se obține o soluție care are următoarele caracteristici (fig. 4.17):

```
Mixture 1.
5.000e-001 Solution 1 GWM 34A, Abstrom "Neugrube Kramer"
5.000e-001 Solution 2 GWPF013, Zustrom

-----Solution composition-----

Elements      Molality      Moles
As             6.677e-008    6.677e-008
B              7.404e-005    7.405e-005
C              5.298e-003    5.298e-003
Ca             1.328e-003    1.328e-003
Cl             8.043e-004    8.043e-004
Fe             5.106e-005    5.106e-005
K              2.891e-004    2.891e-004
Mg             5.823e-004    5.823e-004
N              1.761e-003    1.761e-003
Na             1.140e-003    1.140e-003
S              1.047e-003    1.047e-003

-----Description of solution-----

pH = 6.252      Charge balance
pe = 13.909    Adjusted to redox equilibrium
Activity of water = 1.000
Ionic strength = 7.798e-003
Mass of water (kg) = 1.000e+000
Total alkalinity (eq/kg) = 2.203e-003
Total CO2 (mol/kg) = 5.298e-003
Temperature (deg C) = 11.900
Electrical balance (eq) = -2.971e-004
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -2.89
Iterations = 22
Total H = 1.110188e+002
Total O = 5.552693e+001
```

Fig. 4.17 Caracteristicile soluției formate în urma amestecului

Bilanțul anioni-cationi ne arată întotdeauna dacă datele introduse sunt suficiente pentru a se calcula faza de echilibru a soluției. Bilanțul amintit nu poate avea valori foarte mari, în cazul în care valoarea erorii este foarte mare este necesară o revizuire a datelor introduse.

În urma caracterizării programul ne oferă date cu privire la distribuția speciilor. Aici putem găsi toți compușii care intră în constituția noii soluții obținute în urma amestecului.

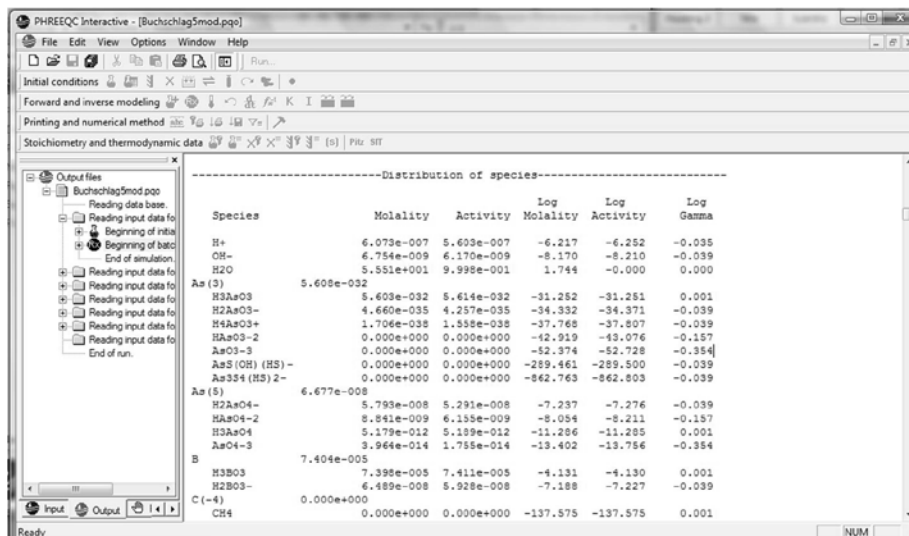


Fig. 4.18 Distribuția speciilor în cadrul soluției rezultate

Cu ajutorul datelor obținute se pot efectua în continuare comparații cu soluțiile inițiale și se pot observa modificări; în cazul unor specii schimbările pot fi majore iar în alte cazuri pot apărea modificări minore care pot fi ignorate.

Exemplul 2 – Amestecarea soluțiilor în raport 0,1/0,9

Soluțiile utilizate în cadrul acestui exemplu sunt aceleași ca și în cazul precedent. Singura modificare făcută este raportul de amestecarea celor două soluții. Pentru acest exemplu s-a ales proporția de 0,1 părți soluție de la punctul de măsurare 34A și 0,9 părți soluție de la punctul de măsurare PF013.

În urma amestecului rezultă o soluție descrisă după cum urmează (fig. 4.19):

```

Using mix 2.
Mixture 2.
1.000e-001 Solution 1 GWM 34A, Abstrom "Neugrube Kramer"
9.000e-001 Solution 2 GWPF013, Zuarrom
-----Solution composition-----
Elements      Molality      Moles
As            1.335e-008    1.335e-008
B             1.481e-005    1.481e-005
C            4.339e-003    4.339e-003
Ca           1.486e-003    1.486e-003
Cl           8.156e-004    8.156e-004
Fe           1.021e-005    1.021e-005
K            1.336e-004    1.336e-004
Mg           3.831e-004    3.831e-004
N            1.798e-003    1.798e-003
Na           7.155e-004    7.155e-004
S            8.759e-004    8.759e-004
-----Description of solution-----
pH = 5.615      Charge balance
pe = 14.999     Adjusted to redox equilibrium
Activity of water = 1.000
Ionic strength = 7.008e-003
Mass of water (kg) = 1.000e+000
Total alkalinity (eq/kg) = 5.924e-004
Total CO2 (mol/kg) = 4.339e-003
Temperature (deg C) = 10.780
Electrical balance (eq) = -2.861e-004
Percent error, 100*(Cat-[An])/(Cat+[An]) = -3.18
Iterations = 16
Total H = 1.110140e+002
Total O = 5.552470e+001

```

Fig. 4.19 Descrierea soluției obținute după amestecul 0,1/0,9

Descrierea completă a soluției obținute după amestecare include: descriere generală, distribuția speciilor, indicii de saturare, etc. Datele obținute și la cel de-al doilea exemplu arată modificările obținute în cadrul distribuției speciilor, modificările se datorează în principal amestecului, astfel se poate observa obținerea unei concentrații medii de substanțe poluate.

Exemplul 3 – Amestecarea soluției 34A cu apă pluvială în raport 0,9/0,1

Pentru acest exemplu s-a definit apa pluvială care poate influența concentrația soluției acviferului. Pentru amestec s-a considerat în prima fază o cantitate mică de precipitații raportul dintre cele două soluții fiind de 0,9 la 0,1.

Pentru efectuarea simulărilor s-a considerat următoarea compoziție a apei pluviale:

```

SOLUTION 3 Rainwater
temp 21
pH 5.1
pe 4
redox H(0)/H(1)
units mol/l
density 1
Ca 90
Cl 23
K 7
Mg 29
N(5) 80
Na 8
S(6) 82
C(4) 13
-water 1 # kg

```

Compoziția apei pluvial este preluată din exemplele descrise în manualul programului PhreeqC.

După rularea programului PhreeqC s-a stabilit următoarea descriere pentru soluția rezultată (fig. 4.20):

```

Using mix 3.
Mixture 3.
9.000e-001 Solution 1 GWM 34A, Abstrom "Neugrube Kramer"
1.000e-001 Solution 3 Regenwasser
-----Solution composition-----
Elements      Molality      Moles
As            1.202e-007    1.202e-007
B             1.333e-004    1.333e-004
C             5.848e-003    5.848e-003
Ca            1.027e-003    1.027e-003
Cl            7.135e-004    7.135e-004
Fe            9.191e-005    9.191e-005
K             4.359e-004    4.360e-004
Mg            7.511e-004    7.511e-004
N             1.551e-003    1.551e-003
Na            1.505e-003    1.505e-003
S             1.142e-003    1.142e-003
-----Description of solution-----
pH = 6.756      Charge balance
pe = -3.056    Adjusted to redox equilibrium
Activity of water = 1.000
Ionic strength = 8.607e-003
Mass of water (kg) = 1.000e+000
Total alkalinity (eq/kg) = 4.285e-003
Total CO2 (mol/kg) = 5.848e-003
Temperature (deg C) = 14.070
Electrical balance (eq) = -2.804e-004
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -2.26
Iterations = 18
Total H = 1.110235e+002
Total O = 5.552743e+001

```

Fig. 4.20 Soluția obținută în urma amestecului unei soluții contaminate, 34A, cu apă pluvială.

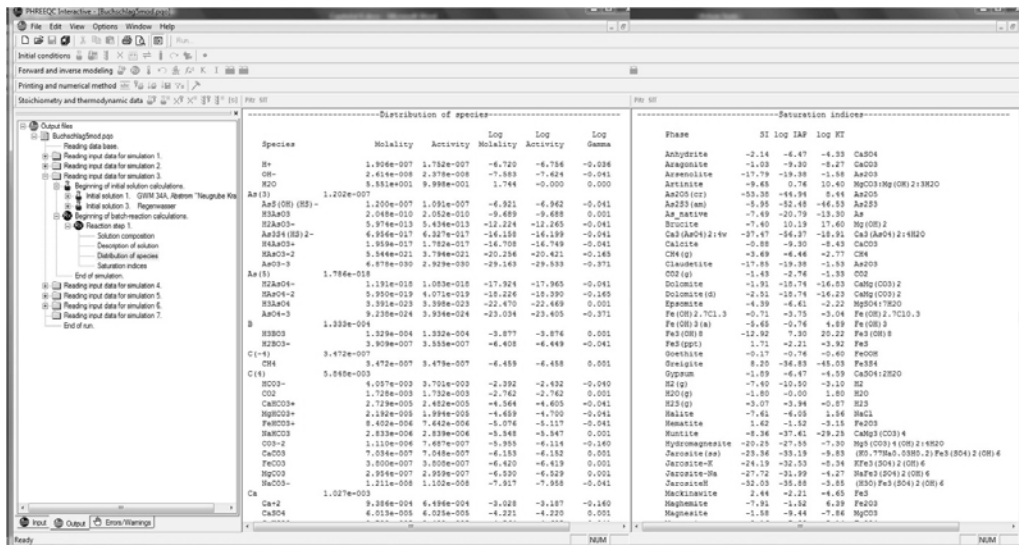


Fig. 4.21 Distribuția speciilor și indicii de saturație pentru soluția rezultată

Datele obținute în urma rulărilor ne arată o diluție în urma unui amestec cu apa pluvială. Rezultatele obținute ne oferă o descriere amănunțită a soluției rezultate și ne ajută la efectuarea unor prognoze cu privire la amestecurile realizate cu apa pluvială infiltrată în urmă unor averse.

Exemplul 4 - Modelarea formării de complexe

Modelul s-a efectuat utilizând datele prezentate mai sus, obținute după analizele efectuate la probele prelevate de la situl Buchschlag de la forajul 34A. Caracterizarea suprafeței poate fi văzută în fig. 4.22. Datele introduse pentru caracterizarea suprafeței pe care se formează complexii au fost:

$$\left. \begin{matrix} Hfo_w - 5e-006 \\ Hfo_s - 0,0002 \end{matrix} \right\} Hfo \ 600 \ m^2/g \ (aria) ; 0,09 \ g \ (masa)$$

```

-----Surface composition-----
Hfo
2.028e-005 Surface charge, eq
3.625e-002 sigma, C/m**2
9.334e-002 psi, V
-3.781e+000 -F*psi/RT
2.279e-002 exp(-F*psi/RT)
6.000e+002 specific area, m**2/g
5.400e+001 m**2 for 9.000e-002 g

Hfo_s
2.000e-004 moles
Species      Moles      Mole      Molality      Log
              Moles      Fraction  Molality      Molality
Hfo_sOH      1.092e-004  0.546    1.092e-004    -3.962
Hfo_sOFe+    4.581e-005  0.229    4.581e-005    -4.339
Hfo_sO-      3.297e-005  0.165    3.297e-005    -4.482
Hfo_sOH2+    8.288e-006  0.041    8.288e-006    -5.082
Hfo_sOHCa+2  3.711e-006  0.019    3.711e-006    -5.431

Hfo_w
5.000e-006 moles
Species      Moles      Mole      Molality      Log
              Moles      Fraction  Molality      Molality
Hfo_wHOSO4-2 3.991e-006  0.798    3.991e-006    -5.399
Hfo_wOH      6.170e-007  0.123    6.170e-007    -6.210
Hfo_wO-      1.863e-007  0.037    1.863e-007    -6.730
Hfo_wSO4-    1.518e-007  0.030    1.518e-007    -6.819
Hfo_wOH2+    4.682e-008  0.009    4.682e-008    -7.330
Hfo_wOFe+    2.415e-009  0.000    2.415e-009    -8.617
Hfo_wOFeOH   1.670e-009  0.000    1.670e-009    -8.777
Hfo_wH2AsO3  1.422e-009  0.000    1.422e-009    -8.847
Hfo_wOMg+    1.073e-009  0.000    1.073e-009    -8.970
Hfo_wH2BO3   3.807e-010  0.000    3.807e-010    -9.419
Hfo_wOCa+    8.154e-011  0.000    8.153e-011    -10.089
Hfo_wOHAAsO4-3 3.398e-013  0.000    3.398e-013    -12.469
Hfo_wHAAsO4- 4.382e-017  0.000    4.382e-017    -16.358
Hfo_wH2AsO4  1.076e-019  0.000    1.076e-019    -18.968
    
```

Fig. 4. 22 Compoziția suprafeței

```

-----Distribution of species-----
Species      Molality      Activity      Log      Log      Log
              Molality      Activity      Molality      Activity      Gamma
H+           1.863e-007    1.708e-007    -6.730    -6.768    -0.038
OH-          2.521e-008    2.284e-008    -7.598    -7.641    -0.043
H2O          5.551e+001    9.998e-001    1.744    -0.000    0.000
As(3)       5.105e-006
AsS(OH)(HS)- 5.096e-006    4.616e-006    -5.293    -5.336    -0.043
H2AsO3      5.946e-009    5.966e-009    -8.048    -8.047    0.001
H2AsO5      2.606e-011    2.362e-011    -10.594    -10.627    -0.043
AsS4(HS)2-  5.022e-012    4.550e-012    -11.299    -11.342    -0.043
H4AsO3+     8.374e-016    7.586e-016    -15.077    -15.120    -0.043
HAsO3-2     2.423e-019    1.632e-019    -18.616    -18.787    -0.172
AsO3-3      3.057e-028    1.256e-028    -27.515    -27.901    -0.386
As(5)       7.694e-017
H2AsO4-     5.073e-017    4.595e-017    -16.295    -16.338    -0.043
HAsO4-2     2.621e-017    1.765e-017    -16.581    -16.753    -0.172
H3AsO4      1.391e-021    1.394e-021    -20.857    -20.856    0.001
AsC4-3      4.173e-022    1.715e-022    -21.390    -21.766    -0.386
B           1.481e-004
H3BO3      1.476e-004    1.480e-004    -3.831    -3.830    0.001
H2BO3-     4.407e-007    3.992e-007    -6.356    -6.399    -0.043
C(-4)      3.597e-007
CH4         3.597e-007    3.605e-007    -6.444    -6.443    0.001
C(4)       6.496e-003
MCO3-       4.520e-003    4.108e-003    -2.345    -2.386    -0.042
CO2         1.898e-005    1.902e-005    -2.722    -2.721    0.001
CaHCO3+    9.221e-005    2.918e-005    -4.492    -4.535    -0.043
MgHCO3+    2.651e-005    2.402e-005    -4.577    -4.619    -0.043
FeHCO3+    1.270e-005    1.151e-005    -4.896    -4.939    -0.043
NaHCO3     3.478e-006    3.458e-006    -5.459    -5.458    0.001
CO3-2      1.257e-006    8.577e-007    -5.991    -6.067    -0.166
CaCO3      8.401e-007    8.420e-007    -6.076    -6.075    0.001
FeCO3      5.752e-007    5.764e-007    -6.240    -6.239    0.001
MgCO3      3.539e-007    3.547e-007    -6.451    -6.450    0.001
NaCO3-     1.439e-008    1.304e-008    -7.842    -7.885    -0.043
Ca         1.129e-003
Ca+2       1.028e-003    7.010e-004    -2.988    -3.154    -0.166
CaSO4      6.787e-005    6.802e-005    -4.168    -4.167    0.001
CaHCO3+    3.221e-005    2.918e-005    -4.492    -4.535    -0.043
-----Saturation indices-----
Phase      SI      log IAP      log KI
Anhydrite  -2.08    -6.42    -4.33    CaSO4
Aragonite  -0.95    -9.22    -8.27    CaCO3
Arsenolite -14.50    -16.09    -1.59    As2O3
Artinite   -9.56    0.90    10.46    Mg(OH)2:Mg(OH)2:3H2O
As2O5(cr)  -50.17    -41.71    8.45    As2O5
As2S3(am)  -2.59    -49.24    -46.65    As2S3
As_native  -5.84    -19.20    -13.36    As
Boracite   -7.40    10.25    17.65    Mg(OH)2
Ca3(AsO4)2:4w -34.09    -52.59    -18.51    Ca3(AsO4)2:4H2O
Calcite    -0.80    -9.22    -8.42    CaCO3
CH4(g)     -3.68    -6.44    -2.76    CH4
Claudinite -14.55    -16.09    -1.54    As2O3
CO2(g)     -1.40    -2.72    -1.32    CO2
Dolomite   -1.77    -16.57    -16.81    CaMg(CO3)2
Dolomite(d) -2.36    -18.57    -16.21    CaMg(CO3)2
Epsomite   -4.33    -6.55    -2.22    MgSO4:7H2O
Fe(OH)2:7Cl:3 -0.54    -3.58    -3.04    Fe(OH)2:7Cl:3
Fe(OH)3(a) -5.50    -0.61    4.89    Fe(OH)3
Fe3(OH)8   -12.46    7.76    20.22    Fe3(OH)8
Fe3(ppt)   1.85    -2.06    -3.92    Fe3
Goethite   -0.04    -0.61    -0.57    FeOOH
Greigite   8.61    -36.43    -45.03    Fe3S4
Gypsum     -1.83    -6.42    -4.59    CaSO4:2H2O
H2(g)      -7.44    -10.53    -3.10    H2
H2O(g)     -1.83    -0.00    1.83    H2O
H2S(g)     -3.08    -3.94    -0.86    H2S
Halite     -7.52    -5.97    1.55    NaCl
Hematite   1.86    -1.22    -3.08    Fe2O3
Huntite    -8.08    -37.28    -29.20    CaMg(CO3)4
Hydromagnesite -19.96    -27.16    -7.20    Mg5(CO3)4(OH)2:4H2O
Jarosite(ss) -22.86    -32.69    -9.83    (K0.77Na0.03HO.2)Fe3(SO4)2(OH)6
Jarosite-K -23.75    -32.02    -8.27    KFe3(SO4)2(OH)6
Jarosite-Na -27.28    -31.48    -4.20    NaFe3(SO4)2(OH)6
JarositeR  -31.69    -35.43    -3.74    (HSO)Fe3(SO4)2(OH)6
Mackinawite 2.58    -2.06    -4.65    FeS
Magnetite  -7.61    -1.22    6.39    Fe2O3
Magnetite  -1.51    -9.35    -7.84    MgCO3
Magnetite  2.51    7.76    5.25    FeSO4
    
```

Fig. 4.23 Distribuția speciilor și indicii de saturație după formarea complexilor la suprafață

Valoarea indicelui de saturație ne indică forma sub care se găsește compusul în soluție. Astfel:

- Dacă valoarea indicelui de saturație este mai mică decât 0 *substanța va fi dizolvată*,
- Dacă SI este 0 atunci soluția se află într-o stare de echilibru,
- iar când SI este mai mare de 0 atunci are loc precipitarea.

Cunoscând aceste lucruri putem determina care dintre compușii existenți precipită și nu se răspândesc în acvifer.

5. REZULTATELE MODELĂRII PROCESELOR DE ATENUARE NATURALĂ, STUDIU DE CAZ

Acest capitol cuprinde analizele și prognozele efectuate. Se începe cu modele ale transportului poluanților efectuate cu ajutorul softului PMWin urmând apoi modele matematice ale reacțiilor termodinamice care au loc în cadrul proceselor de atenuare naturală.

După efectuarea unor modele de transport și a unor prognoze a reacțiilor termodinamice se trece la o combinație a celor două programe. Acest lucru se referă la utilizarea datelor obținute cu ajutorul programului PhreeqC (reacțiile termodinamice) în cadrul modelelor matematice efectuate cu programul PMWin. Prin acest lucru se evidențiază necesitatea unor analize vaste pentru obținerea unor modele cât mai exacte care să ajute la prognozarea fenomenelor de transport și degradare.

5.1. Modelarea transportului (PMWin)

Pașii efectuării unui model de transport sunt:

- ◆ Alegerea domeniului care urmează a fi modelat
- ◆ Introducerea datelor necesare în programul PMWin
- ◆ Rularea programului
- ◆ Obținerea modelului

5.1.1. Alegerea domeniului

După cum am amintit deja în capitolul 3 depozitul se află între două râuri importante ale zonei având la nord, la aproximativ 2 km râul Bega iar la sud, la o distanță mai mare râul Timiș. Ca urmare zona aleasă este limitată la nord de râul Bega, la sud de râul Timiș iar în vest și est s-au ales ca limite hidroizohipsele de 81 respectiv 84. Alegerea domeniului și localizarea depozitului de zgură și cenușă Utvin sunt redată în fig. 5.1.

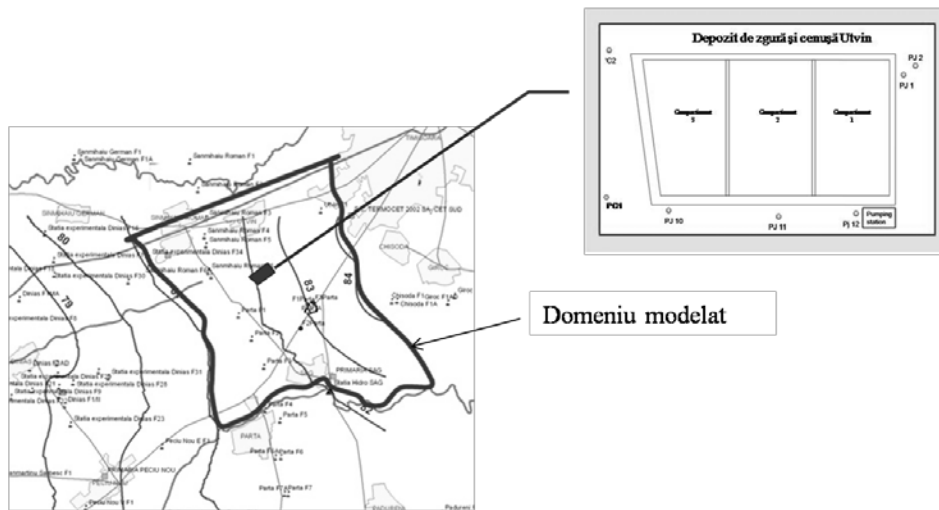


Fig. 5.1 Alegerea domeniului și localizarea sitului [7]

După alegerea domeniului se efectuează modelul prin introducerea datelor necesare.

5.1.2 Introducerea datelor în software-ul PMWin

Datele necesare efectuării unui model au fost descrise în capitolul anterior. Astfel am introdus domeniul sub forma unei grile în program. Domeniul de discretizare fiind afișat în fig. 5.2. Acviferul este liber, iar grosimea stratului acvifer este introdusă cu ajutorul cotei superioare de 87 m și a cotei inferioare de 75 m.

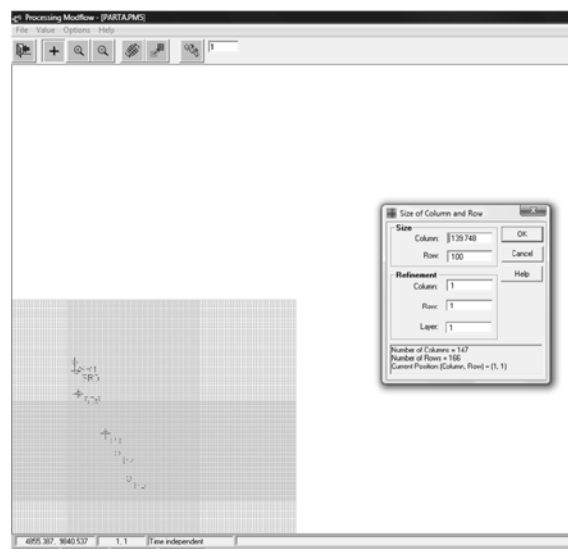


Fig. 5.2. Domeniul de discretizare

După introducerea acestor date s-a suprapus modelul cu harta pentru a se determina localizarea exactă a sitului studiat (fig. 5.3).

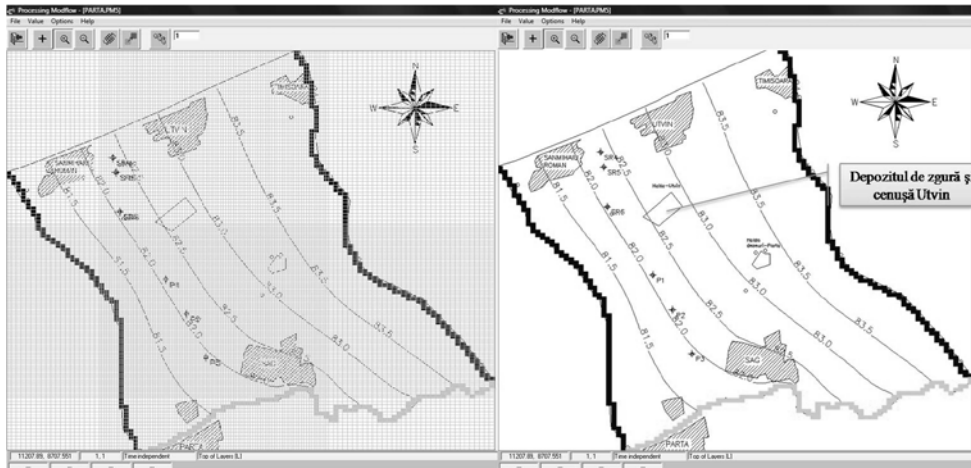


Fig. 5.3 Domeniul modelat cu domeniul de discretizare (stânga) și fără domeniul de discretizare (dreapta)

Pentru a obține un model corespunzător trebuie rulat mai întâi MODFLOW iar apoi se modelează transportul poluanților.

5.1.3. Modelul obținut

Modele obținute ne arată evoluția penei de poluant în timp și spațiu. Evoluția penei de poluant este evidențiată prin alăturarea imaginilor obținute la diferiți pași de timp după 5, 15, 25, 35, 45, 50 de ani (fig. 5.4).

Din fig. 5.4 se poate vedea că pana de poluant nu se îndreaptă spre orașul Timișoara care este la nord-est de depozitul de zgură și cenușă Uțvin însă afectează terenurile agricole din zonă iar dacă extinderea nu este oprită aceasta va afecta în viitor și așezări umane.

Pe depozitul studiat sunt stocate cantități mari de reziduuri care se obțin în urma arderii cărbunelui la CET-SUD. Cel mai mare pericol care provine de la acest depozit sunt metalele grele care se găsesc în minereurile arse, dar și elementele radioactive care pot fi conținute în cărbuni. Ajunse pe depozit, odată cu apa pluvial ele pot ajunge în acvifere și se răspândesc afectând agricultura, animalele și implicit oamenii.

Fiind o problema foarte serioasa am studiat în continuare reacțiile termodinamice ce au loc în acvifer pentru a vedea dacă pericolul este îndepărtat de procesele naturale care se desfășoară în subteran.

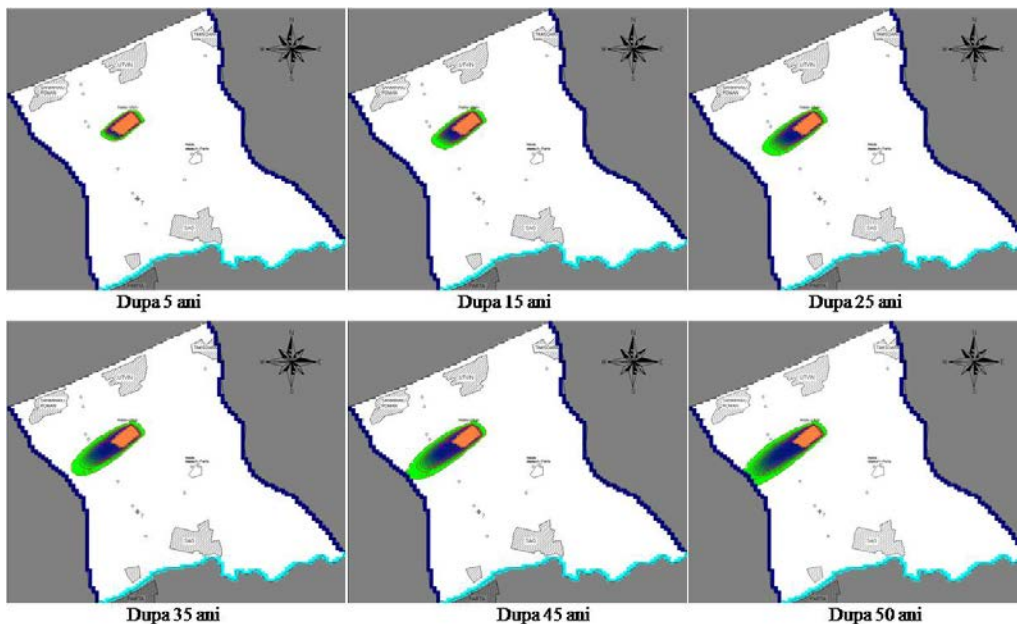


Fig. 5.4 Evoluția penei de poluant

5.2. Modelarea reacțiilor termodinamice de echilibru (Programul PhreeqC)

Programul PhreeqC permite efectuarea unor prognoze cu privire la modificarea concentrației soluțiilor. Din această cauză este adecvat pentru prognozarea evoluției poluantului.

PhreeqC cuprinde mai multe baze de date care pot fi alese în funcție de reacțiile termodinamice urmărite. Eu am lucrat în cadrul acestui studio cu baza de date C *database\wateq4f.dat*.

Datele obținute în urma prelevării probelor de la punctele de măsurare au fost analizate și cu ajutorul programului PhreeqC s-au efectuat prognoze cu privire la reacțiile termodinamice ce se desfășoară. Prognozele reprezintă doar scenarii posibile deoarece condițiile de mediu sunt foarte importante și după cum știm cu toții și foarte schimbătoare.

Amplasarea punctelor de unde au fost prelevate probele analizate în laborator este prezentată în fig. 5.6.

Amplasarea punctelor de măsurare

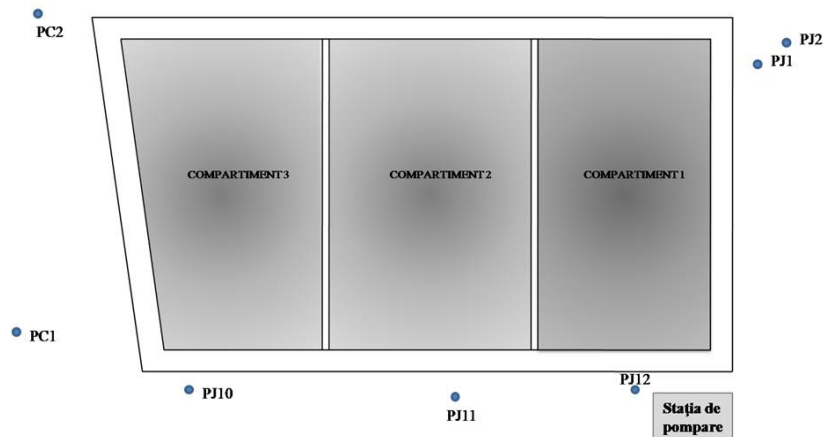


Fig. 5.6 Amplasarea punctelor de prelevare a probelor

PhreeqC ne permite modelarea proceselor chimice care se desfășoară în acvifer (fig. 5.7), iar studiul se va axa în principal pe fixarea poluanților din acvifer la suprafața unei matrice solide și pe reacțiile care au loc în cadrul unui amestec format din două sau mai multe soluții cu concentrații diferite de substanțe poluante.

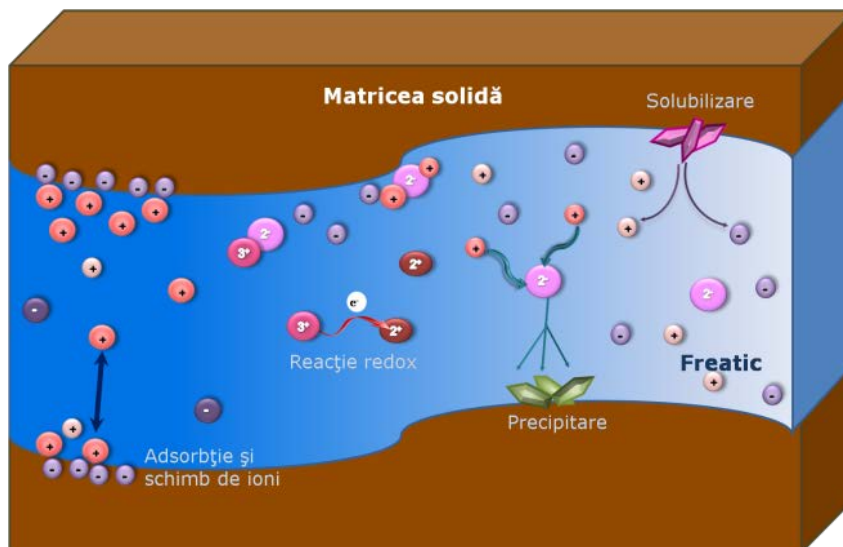


Fig. 5.7 Procese chimice în acvifer

5.2.1. Amestecuri formate din 2 sau mai multe soluții

În prima fază a cercetării am ales două probe, PJ2 și PJ12 știind că direcția de curgere care se realizează în acvifer face posibilă amestecarea celor două soluții cu

concentrații diferite de poluanți. Cantitățile de substanțe solubilizate în aceste două soluții poate revăzută în capitolul 3 (tabelul 3.8 respectiv 3.11).

Determinările s-au realizat pentru anii 2007, 2009 și 2010. Caracterizarea soluțiilor obținute în urma rulării programului PhreeqC sunt redată în tabelele 5.1 și 5.2.

Table 5.1. Descrierea soluției PJ 2

Parametrii	Anul	2007	2009	2010
pH		7.100	7.600	7.820
pe		2.500	2.500	2.500
Activitatea apei		1.000	1.000	1.000
Forță ionică		1.788e-002	1.920e-002	2.599e-002
Masa apei (kg)		1.000e+000	1.000e+000	1.000e+000
Carbon total (mol/kg)		5.852e-003	5.228e-003	5.069e-003
CO ₂ total (mol/kg)		5.852e-003	5.228e-003	5.069e-003
Temperatura (°C)		16.800	16.200	15.900
Echilibrul ionic (eq)		1.681e-003	8.790e-003	5.265e-003
Procentul de eroare, 100*(Cat- An)/(Cat+ An)		6.26	33.41	16.80
Iterație		10	10	10
H total		1.110174e+002	1.110180e+002	1.110173e+002
O total		5.553261e+001	5.552986e+001	5.553247e+001

Table 5.2. Descrierea soluției PJ 12

Parametrii	Anul	2007	2009	2010
pH		7.410	7.300	7.290
pe		2.500	2.500	2.500
Activitatea apei		1.000	1.000	1.000
Forță ionică		2.012e-002	1.889e-002	2.546e-002
Masa apei (kg)		1.000e+000	1.000e+000	1.000e+000
Carbon total (mol/kg)		9.711e-003	9.945e-003	9.919e-003
CO ₂ total (mol/kg)		9.711e-003	9.945e-003	9.919e-003
Temperatura (°C)		16.000	15.800	16.000
Echilibrul ionic (eq)		2.093e-003	2.097e-003	2.866e-004
Procentul de eroare, 100*(Cat- An)/(Cat+ An)		7.44	7.95	0.88
Iterație		10	10	10
H total		1.110219e+002	1.110219e+002	1.110214e+002
O total		5.554408e+001	5.554294e+001	5.554591e+001

Pornind de la aceste două soluții s-a efectuat un amestec în proporție de 1:1. Soluția rezultată în urma amestecului este descrisă în tabelul 5.3.

Tabelul 5.3 Descrierea soluției obținute în urma amestecului

Parametrii	Anul	2007	2009	2010
pH		7.258	7.347	7.423
pe		12.287	12.267	12.349
Activitatea apei		1.000	1.000	1.000
Forță ionică		1.893e-002	1.891e-002	2.573e-002
Masa apei(kg)		1.000e+000	1.000e+000	1.000e+000
Carbon total(mol/kg)		6.963e-003	6.936e-003	6.988e-003
CO ₂ total (mol/kg)		7.782e-003	7.587e-003	7.494e-003
Temperatura (°C)		16.400	16.000	15.950
Echilibrul ionic (eq)		1.887e-003	5.444e-003	2.776e-003
Procentul de eroare, 100*(Cat- An)/(Cat+ An)		6.90	20.88	8.71
Iterație		21	20	20
H total		1.110197e+002	1.110199e+002	1.110194e+002
O total		5.553834e+001	5.553640e+001	5.553919e+001

Compoziția chimică a soluției rezultate în urma amestecului poate fi redată grafic în comparație cu soluțiile inițiale pentru a se evidenția diferențele care apar (fig. 5.8, 5.9 și 5.10). Graficele prezintă însă numai câțiva din compuși, pentru că soluția cuprinde o gamă largă de compuși care se găsesc însă în cantități mici sau nu sunt de interes pentru studiul nostru.

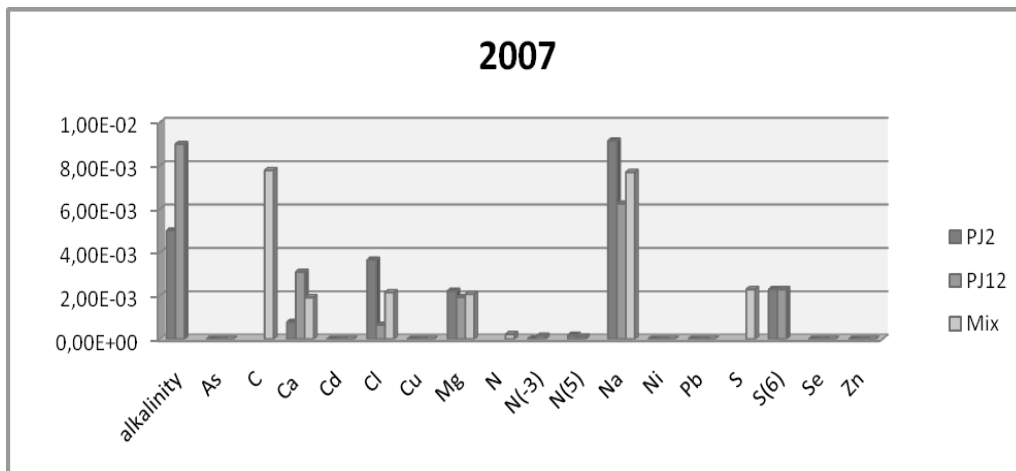


Fig. 5.8 Compoziția soluției pentru anul 2007

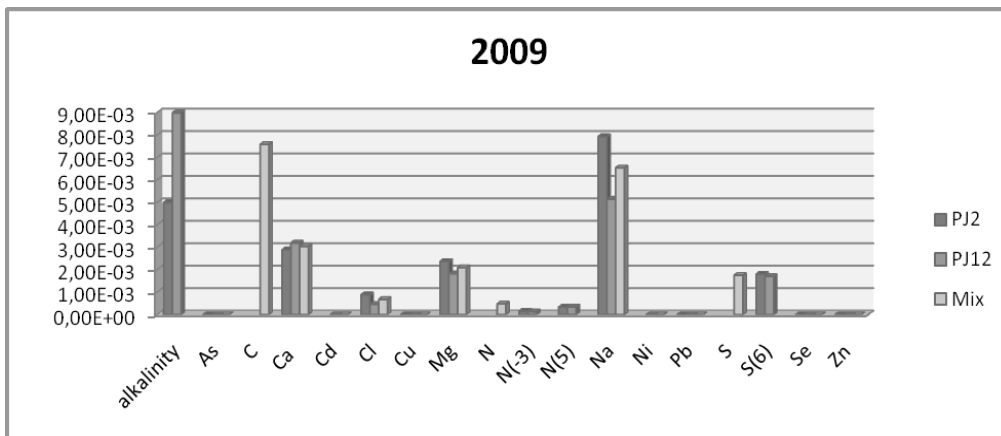


Fig. 5.9 Compoziția soluției pentru anul 2009

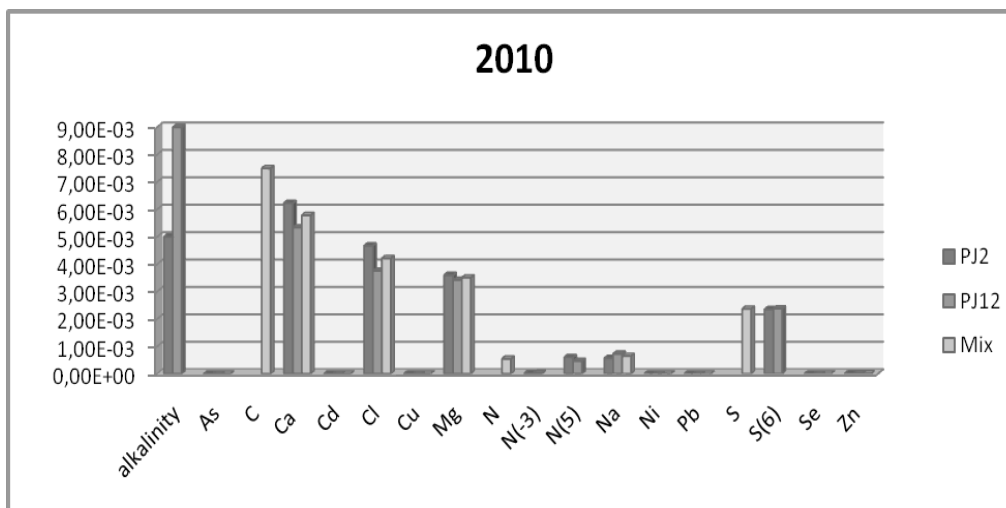


Fig. 5.10 Compoziția soluției pentru anul 2010

Software-ul PhreeqC ne dă informații cu privire la: molalitate, activitate, log molalității, log activității și log gamma. Toate aceste informații sunt furnizate de program atât pentru soluțiile inițiale cât și pentru soluțiile rezultate în urma amestecului.

Initial solution 1. FJ2-2007			Initial solution 2. FJ12-2007			Mixture 1. 5.000e-001 Solution 1 FJ2-2007 5.000e-001 Solution 2 FJ12-2007		
Solution composition			Solution composition			Solution composition		
Elements	Molality	Moles	Elements	Molality	Moles	Elements	Molality	Moles
Alkalinity	4.995e-003	4.995e-003	Alkalinity	8.991e-003	8.991e-003	As	6.674e-009	6.674e-009
As	6.674e-009	6.674e-009	As	6.674e-009	6.674e-009	C	7.782e-003	7.782e-003
Ca	7.485e-004	7.485e-004	Ca	3.094e-003	3.094e-003	Ca	1.921e-003	1.921e-003
Cd	4.440e-011	4.440e-011	Cd	4.440e-011	4.440e-011	Cd	4.440e-011	4.440e-011
Cl	3.650e-003	3.650e-003	Cl	6.509e-004	6.509e-004	Cl	2.153e-003	2.153e-003
Cu	7.868e-010	7.868e-010	Cu	7.868e-010	7.868e-010	Cu	7.868e-010	7.868e-010
Mg	2.221e-003	2.221e-003	Mg	1.925e-003	1.925e-003	Mg	2.073e-003	2.073e-003
N(-3)	7.139e-006	7.139e-006	N(-3)	1.428e-004	1.428e-004	N	2.178e-004	2.178e-004
N(5)	1.785e-004	1.785e-004	N(5)	1.071e-004	1.071e-004	Na	7.693e-003	7.693e-003
Na	9.143e-003	9.143e-003	Na	6.242e-003	6.242e-003	Ni	1.874e-010	1.874e-010
Ni	2.044e-010	2.044e-010	Ni	1.703e-010	1.703e-010	Pb	2.413e-011	2.413e-011
Pb	2.413e-011	2.413e-011	Pb	2.413e-011	2.413e-011	S	2.290e-003	2.290e-003
S(6)	2.290e-003	2.290e-003	S(6)	2.290e-003	2.290e-003	Se	6.332e-009	6.332e-009
Se	6.332e-009	6.332e-009	Se	6.332e-009	6.332e-009	Zn	3.977e-009	3.977e-009
Zn	4.283e-009	4.283e-009	Zn	3.671e-009	3.671e-009			

Fig. 5.11 Compoziția soluțiilor inițiale și a amestecului

În continuare s-au urmărit doar câțiva parametri de interes deoarece programul ne oferă o gamă largă de rezultate. Concentrațiile prezentate în continuare sunt cu privire la diverși compuși în constituția cărora intră: arsen, azot, cupru și plumb.

Aceste grupe reprezentative de compuși au fost alese deoarece este cunoscut că metalele grele sunt toxice. Azotul l-am ales pentru că azotații și azotiții apar tot mai des în acvifere și influențează apa potabilă obținută din fântâni.

Ionii de As, C, Ca, Cd, Cl, Cu, Mg, N, Na, Ni, O, Pb, S, Se și Zn sunt prezenți în soluție cu diferite valențe, adică formează diferiți compuși. Compușii formați pot fi toxici sau în unele cazuri pot fi benefici pentru natură.

Cantitățile de As sunt prezentate în fig. 5.12 unde sunt prezentați și compușii formați cu acest ion.

În această figură se poate observa că As apare în principal sub formă de As(5) în compușii $HAsSO_4^{-2}$ și $H_2AsO_4^-$. Cantitățile reprezentate în concentrație molală sunt diferite în decursul anilor însă compușii care apar în concentrații mai mari rămân neschimbați.

Arsenul apare în principal în zona depozitelor de substanțe periculoase. În zona depozitului studiului apare deoarece el se găsește în cenușa provenită de la cărbune. În apa subterană predomină arseniatul dar și arsenitul, care este un component important; apariția acestuia însă depinde de caracteristicile geologice ale apei.

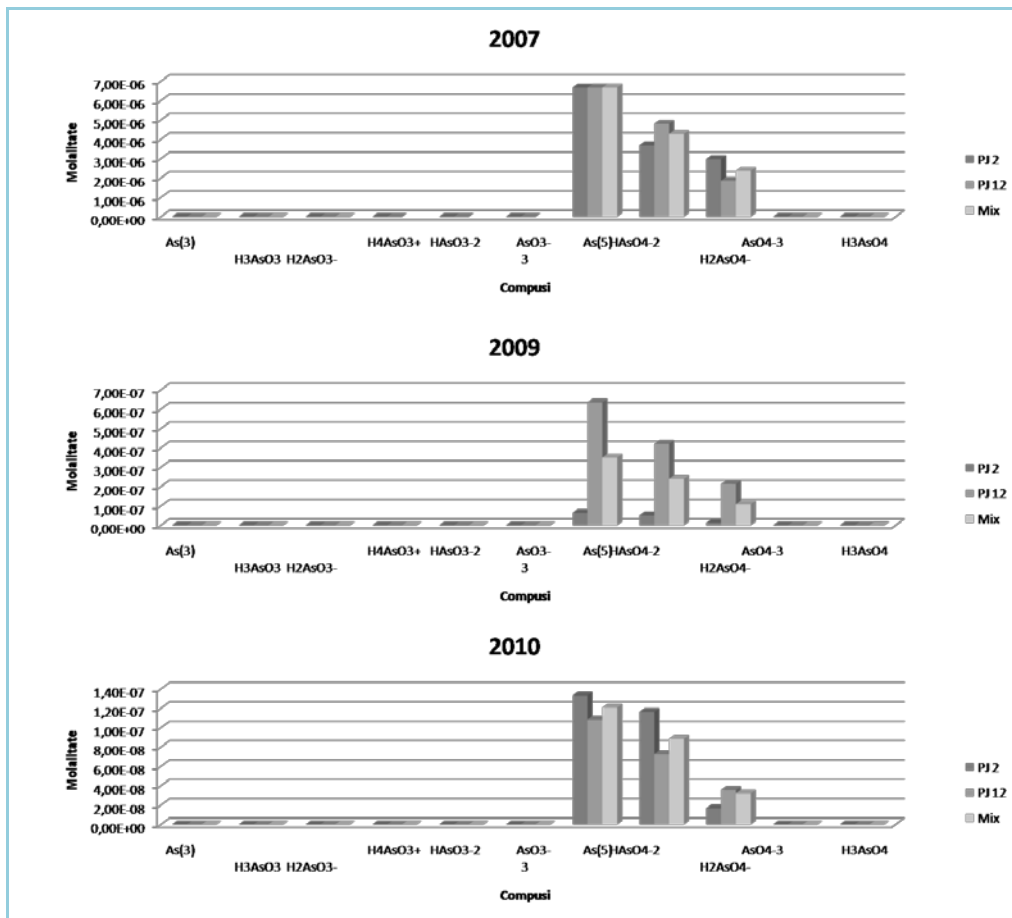


Fig. 5.12 Concentrațiile molale de As și diferiții compuși

As metallic nu reprezintă un pericol deoarece el nu este toxic. Problema o reprezintă însă compușii pe care îi formează. Combinațiile periculoase pe care le formează arsenal sunt cele solubile în sucul gastric deoarece acești compuși sunt toxici. [74]

Efectele arsenului:

După cum am amintit deja, arsenal metallic nu este toxic însă compușii săi au diferite efecte asupra sănătății, efectele fiind:

- ☛ Efecte cancerigene – arsenal a fost asociat cu cancere interne: cancer de plămân, vezică urinară, renal și hepatic.
- ☛ Efecte cardio-vasculare
- ☛ Efecte neurologice
- ☛ Efecte asupra funcțiilor reproductive
- ☛ Efecte asupra dezvoltării
- ☛ Efecte teratogene [74]

Azotul este un element esențial pentru viață însă el poate apărea și în compuși dăunători. În principal azotul se găsește în natură sub formă de azotați,

azotiți și amoniac. Concentrația de azot din probele noastre și din amestecul rezultat este prezentată în fig. 5.13.

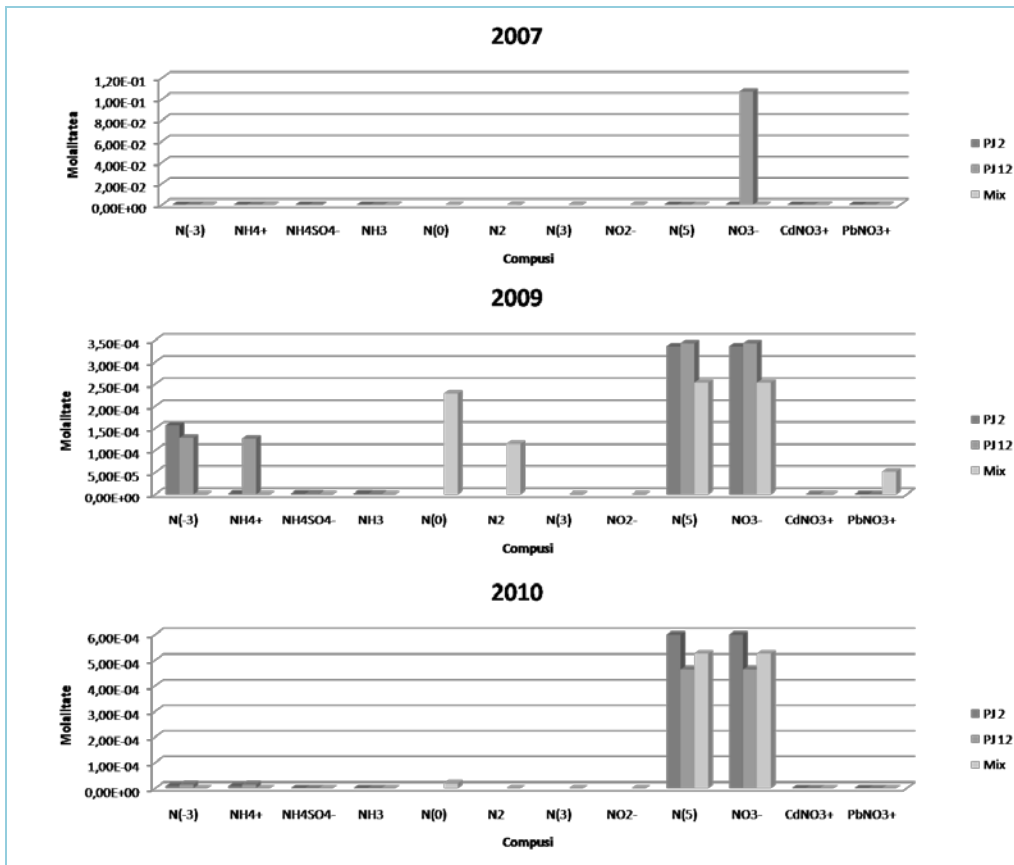


Fig. 5.13 Concentrația molară de azot și diferiții compuși

Din figura 5.13 se poate remarca ca azotul apare în soluțiile inițiale și în amestecuri cu 4 valențe diferite.

N(-3) este prezent în toate probele, cele mai mari cantități însă se găsesc în probele PJ12-2007, PJ2-2009 și PJ12-2009. Azotul cu această valență apare în compușii: NH_4^+ , NH_4SO_4^- și NH_3 .

N(0) și N(3) apar doar în amestecuri nefiind prezenți în soluțiile inițiale. Azotul cu valența 0 apare sub formă de N_2 iar cel cu valența 3 apare sub forma ionilor NO_2^- .

Azotul cu valența 5 apare atât în soluțiile inițiale cât și în amestecuri. N(5) apare în următorii ioni: NO_3^- , CdNO_3^+ , și PbNO_3^+ . [8]

Excesul de azot duce la eutrofizare și contaminarea acviferelor, care la rândul lor alimentează fântânii. În organismul uman azotul poate provoca metemoglobinemie la copii și cancer gastric. [73]

Un alt element studiat mai îndeaproape a fost plumbul. Pb face parte din grupa metalelor grele și poate produce intoxicații cronice. Cantitatea de Pb determinată în probele analizate nu a depășit limita maximă admisă de $10 \mu\text{g/l}$.

Concentrația molară a Pb din probele cele două probe și amestecul acestora este prezentată în fig. 5.14 unde se poate remarca cantitatea redusă de Pb evidențiată.

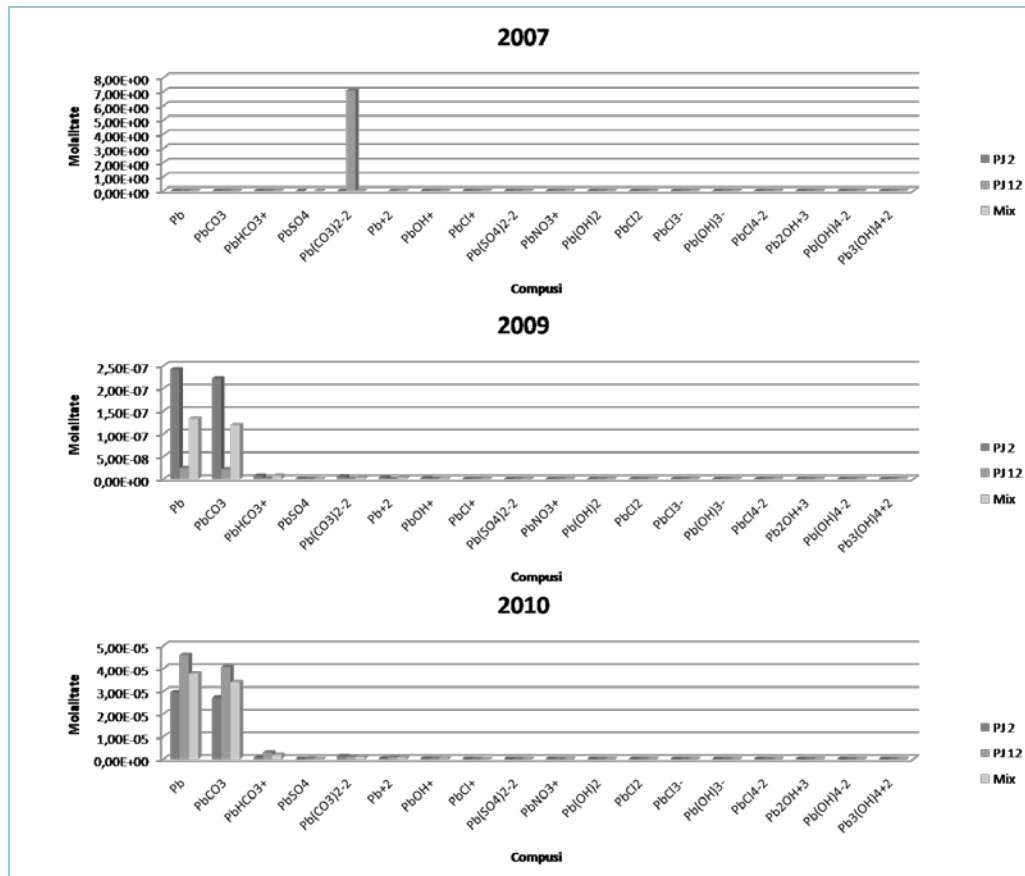


Fig. 5.14 Concentrația molară de Pb și ionii formați.

Se poate remarca că în decursul anilor concentrația de Pb crește. În anul 2007 avem o concentrație molară foarte scăzută a Pb, acest lucru fiind evident în primul grafic din fig. 5.14.

În anul 2009 concentrația de Pb crește mai ales în ceea ce privește proba PJ 2 unde valoarea concentrației molale este de $0,0000000002413 \text{ kmol/m}^3$. În următorul an Pb poate fi evidențiat la ambele probe având o valoare mai mare de această dată la proba PJ 12; aici concentrația molară fiind de $0,00004585 \text{ kmol/m}^3$.

Acest parametru trebuie urmărit în continuare prin monitorizarea exactă a sitului deoarece creșterea concentrației de Pb poate indica o răspândire a acestui poluant în acvifer. În momentul de față cantitatea de Pb nu a depășit limita admisă.

Programul PhreeqC ne oferă și date cu privire la indicii de saturație. Dacă indicele de saturație are valori pozitive atunci elementul urmărit sau compusul pe care îl formează precipită. Determinările noastre ne-au arătat că indicii de saturație

sunt în majoritatea cazurilor negativi, însă am obținut și indici de saturație pozitivi în următoarele cazuri (tabelul 5.4):

Tabel 5.4 Indici de saturație pozitivi

Soluția		CaCO ₃	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	CaMg(CO ₃) ₂	MgCO ₃
PJ12-2007	SI	0,35	0,50	0,80	0,22	
Mix-2007	SI			0,15		
PJ2-2009	SI	0.28	0.43	0.78	0.20	
PJ12-2009	SI	0.27	0.42	0.60	0.01	
Mix -2009	SI	0.19	0.34	0.53		
PJ2-2010	SI	0.78	0.93	1.62	1.03	0.15
PJ12-2010	SI	0.44	0.59	1.00	0.41	
Mix-2010	SI	0.50	0.65	1.09	0.51	

Din tabelul 5.4 se poate vedea că indicele de saturație are valori pozitive pentru compușii cu Ca și Mg.

Pornind de la amestecul format din două soluții am dorit să aflăm ce amestec poate exista în acvifer la sud-vest de situl studiat. Direcția de curgere a acviferului studiat spre sud-vest de aceea ne-am permis să presupunem că acolo se formează un amestec format din toate probele prelevate și analizate.

Acest amestec s-a realizat pentru a se evidenția evoluția compușilor a căror cantitate depășea limita admisă la momentul efectuării analizelor. Prognoza s-a efectuat doar pentru anul 2010, deoarece acestea sunt cele mai recente date obținute cu privire la compoziția chimică a probelor prelevate din jurul depozitului studiat.

Conform tehnicii de modelare a programului PhreeqC am ales ca amestecul să fie format dintr-o cantitate mai mare din probele PJ 11, PJ 10, PC 1 și PC2 deoarece acestea se afla în sudul depozitului. Direcția de curgere a acviferului ne indică că doar în sudul depozitului Utvin există posibilitatea de producere a unui amestec între cele 7 probe diferite.

Amestecul este caracterizat după cum urmează:

-----Description of solution-----

pH = 7.378 Charge balance
 pe = 12.321 Adjusted to redox equilibrium
 Activity of water = 1.000
 Ionic strength = 2.301e-002
 Mass of water (kg) = 1.700e+000
 Total alkalinity (eq/kg) = 6.230e-003
 Total CO2 (mol/kg) = 6.759e-003
 Temperature (deg C) = 14.956
 Electrical balance (eq) = 6.524e-003
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 13.64
 Iterations = 18
 Total H = 1.887327e+002
 Total O = 9.441200e+001

Compoziția chimică a amestecului este prezentată grafic în comparație cu soluțiile inițiale. Graficele prezentate urmăresc ionii care au depășit limita admisă dar și pe cei care apar în cantități mai mari.

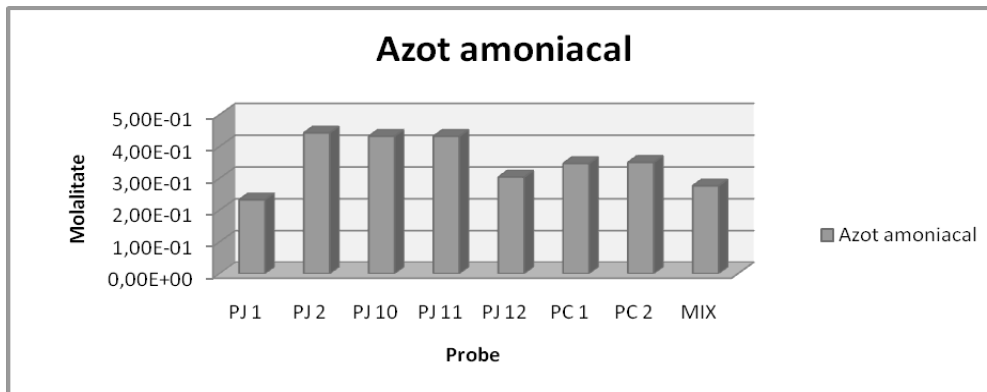


Fig. 5.15 Concentrația molală a ionului de azot amoniacal (NH₄)⁺

Concentrația de azot amoniacal a amestecului este mai mică decât în soluțiile inițiale excepție făcând soluția PJ 1. Concentrația de amoniac a amestecului nu depășește limita admisă însă necesită monitorizarea fluctuațiilor.

Un alt compus care a depășit limita admisă în decursul monitorizării a fost sulfatul. Cantități mari au fost evidențiate în anul 2007 la probele prelevate din punctele PJ 10, PJ 11 și PC 1. În anul 2010 nu s-au semnalat probleme.

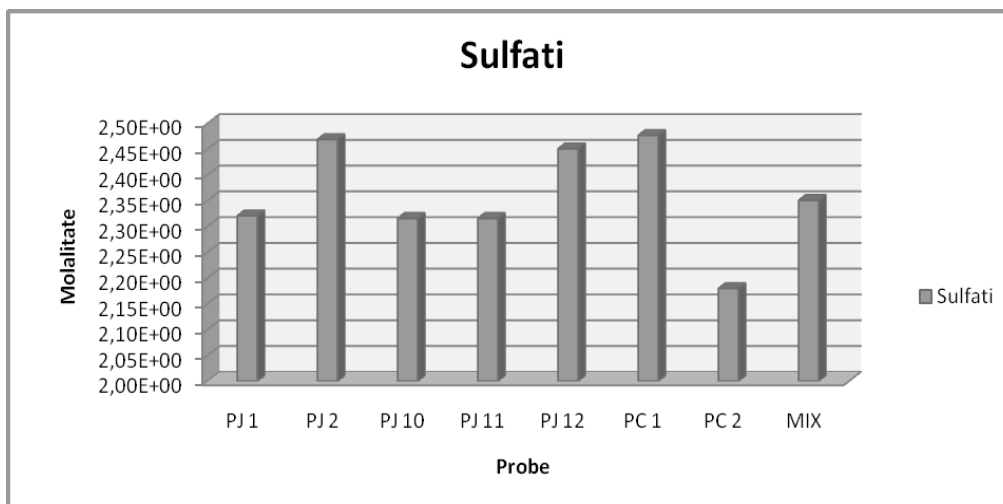


Fig. 5.16 Concentrația molală a ionului de sulfat (SO₄)²⁻

La fel ca și în cazul azotului amoniacal și aici există o singură probă care la care s-a determinat o concentrație mai mică decât cea a amestecului. În acest caz proba cu cea mai mică concentrație molală este PC 2.

Sodiul este cel de-al treilea ion care a fost determinat și a depășit limita admisă în anul 2007 pentru proba PJ 11, iar în anul 2009 s-a determinat o valoare

ridicată la proba PJ 1. În anul 2010 nu s-au mai evidențiat probleme însă am urmărit și evoluția acestui element.

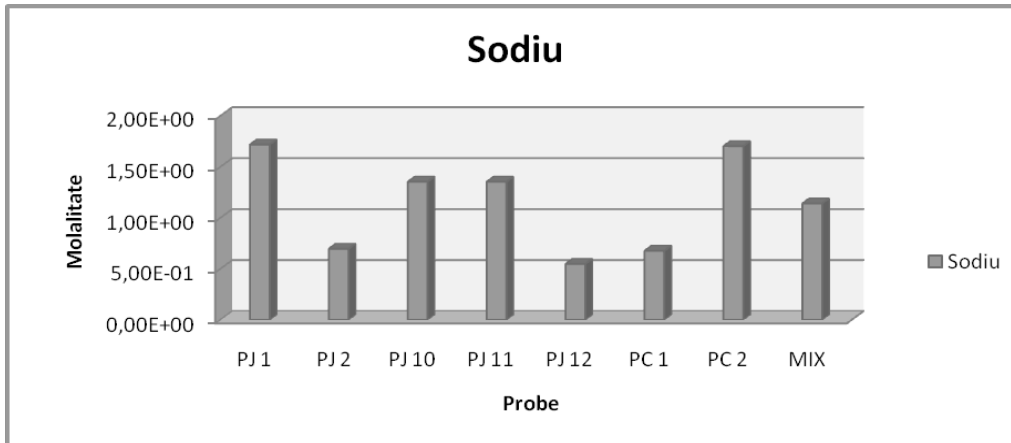


Fig. 5.17 Concentrația molală a sodiului

Din graficul alăturat se poate vedea că în acest caz se evidențiază trei probe care o concentrație mai mică decât cea a amestecului. Dacă ne uităm la amplasarea forajelor însă vedem că PJ 1 și PJ 2 sunt la foarte mică distanță unul de celălalt (fig. 5.18), iar concentrația de sodiu din probe prezintă o diferență foarte mare. În acest caz s-ar putea să fi apărut o eroare în cadrul analizelor sau la prelucrarea datelor.

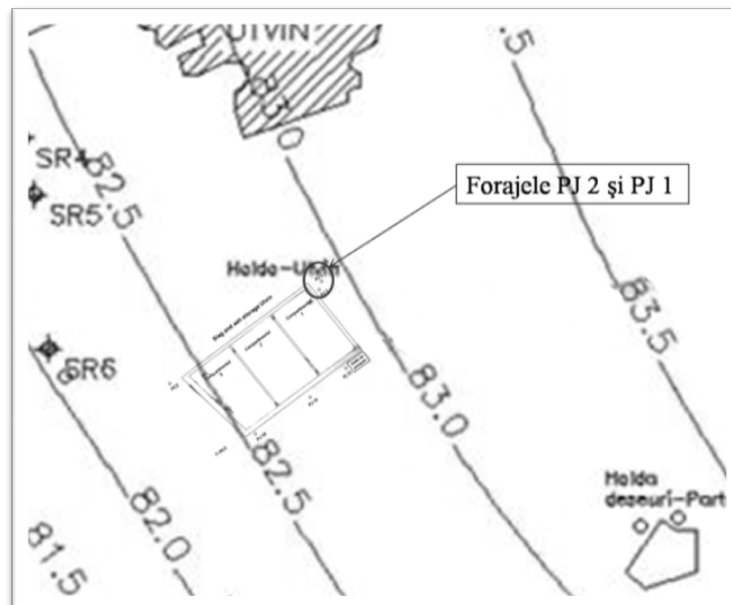


Fig. 5.18 Localizarea forajelor PJ 1 și PJ 2 și direcția de curgere a acviferului

5.3. Introducerea datelor din programul PhreeqC în modelul obținut cu PMWin

Posibilitatea modelării formării de complecși la suprafață se calculează ad-hoc de programul PhreeqC, iar din această cauză ar trebui să fie utilizat doar într-o fază preliminară a studiului. Noi am efectuat calculele pentru formarea complexilor iar datele obținute le-am utilizat pentru a efectua modele matematice cu PMWin.

În cadrul acestei modelări s-au utilizat datele cu privire la metalele grele. Pentru aceasta s-a efectuat o medie din cele 7 probe a cantității de Cu, Cd, Ni, Pb și Zn. Simulările s-au efectuat cu diferite valori pentru pH pornind de la 5 și ajungând până la 9.

Cantitățile de metale grele utilizate sunt:

Tabelul 5.5 Cantitatea inițială de metale grele

Metale grele	Cantitate ($\mu\text{g/kg}$)
Cupru (Cu)	0,0715
Cadmiu (Cd)	16,233
Nichel (Ni)	3,674
Plumb (Pb)	8,17
Zinc (Zn)	124,1

Concentrația metalelor grele din soluție se modifică odată cu modificarea pH-ului. Modificările sunt prezentate în figurile următoare.

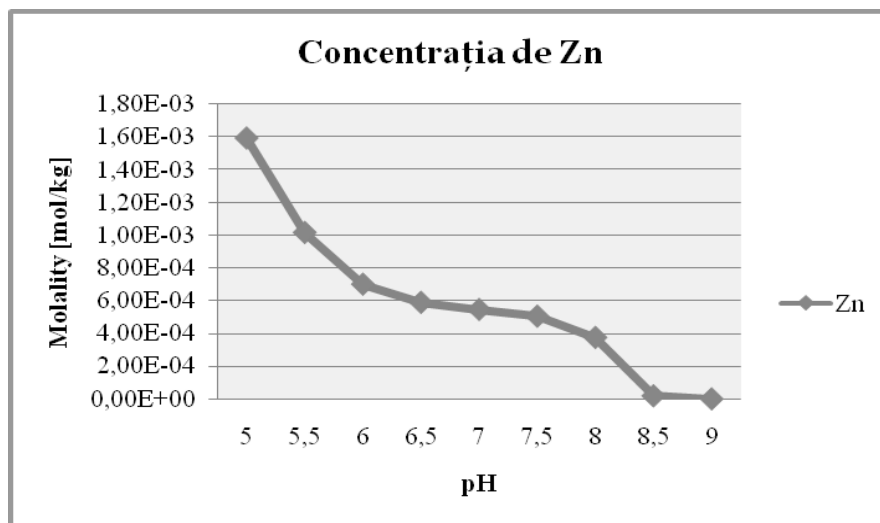


Fig. 5.19 Concentrația de Zn în raport cu pH-ul

Concentrația inițială de Zn este scăzută de numai 0,001898 mol/kg însă odată cu creșterea pH-ului se observă o scădere a concentrației iar la o valoare a pH-ului de 8,5 concentrația de Zn tinde spre 0. Astfel putem spune că o creștere a valorii pH-ului are ca urmare o scădere a concentrației de Zn din soluție. Soluție care în cazul nostru este acviferul. [7]

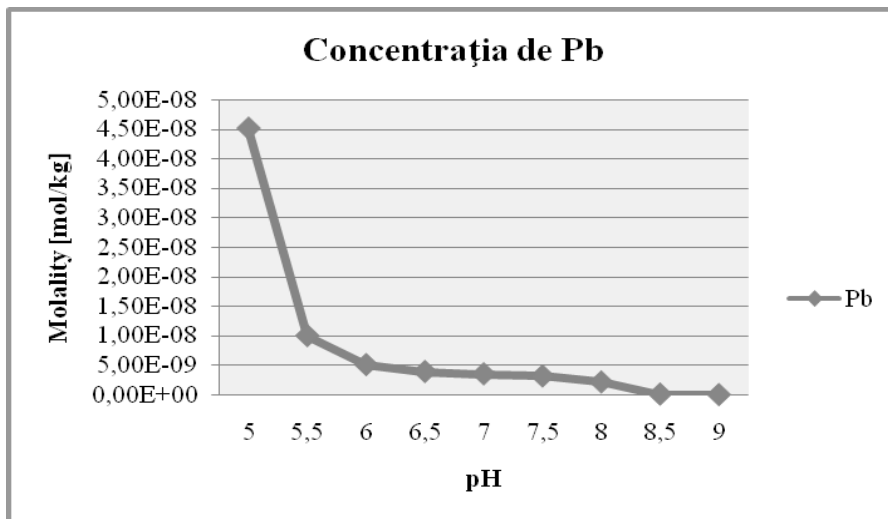


Fig. 5.20 Concentrația de plumb în raport cu valoarea pH-ului

Concentrația inițială de plumb este de $0,00003943$ mol/kg. În fig. 5.20 se poate observa la valori ale pH-ului cuprinse între 5 și 5,5 se realizează o scădere bruscă a concentrației. Scăderea concentrației între valorile pH-ului de 5,5 și 9 se realizează mai lent. La valoarea pH-ului de 8,5 concentrația de plumb tinde spre zero la fel ca și în cazul zincului. [7]

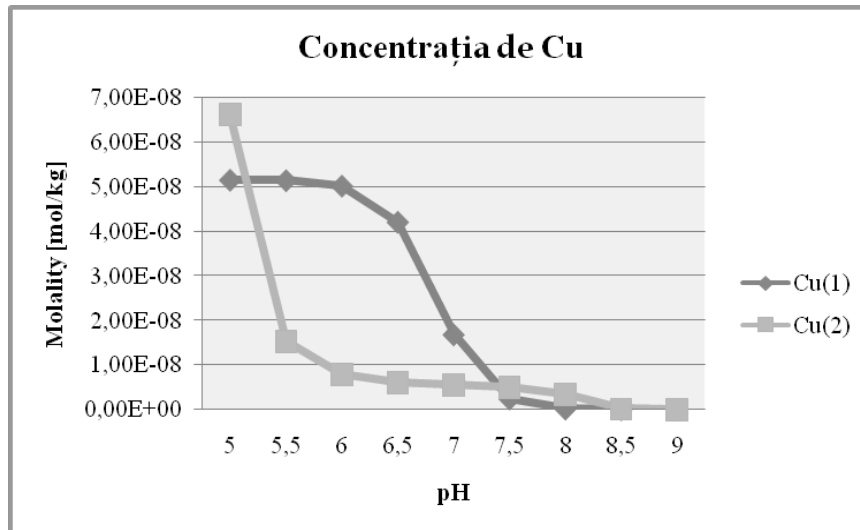


Fig. 5.21 Concentrația de cupru în raport cu valoarea pH-ului

La cupru se poate remarca că apare cu două valențe diferite iar evoluția în funcție de pH este de asemenea diferită.

Concentrația inițială este de $0,00000005157$ mol / kg Cu (1) și $0,000001074$ mol / kg Cu (2). Concentrațiile sunt mici iar la valoarea pH-ului de 8,5 ele tind spre 0 pentru ambele valențe.

În cazul Cu(1) se poate observa ca la valori ale pH-ului cuprinse între 5 și 6 concentrația nu prezintă modificări semnificative, însă la valori mai ridicate cuprinse între 6 și 7,5 concentrația scade brusc având la pH de 8 o valoare aproape de 0.

Cu(2) se comportă diferit cunoscând o scădere bruscă a concentrației la valoarea pH-ului de 5 până la 5,5. La valori mai mari ale pH-ului scăderea concentrației fiind mai lentă. Am putea spune că Cu(2) se comporta asemenea plumbului.

Ceea ce se poate remarca însă este faptul ca la o valoare de 8,5 ambele concentrații tind spre 0. [7]

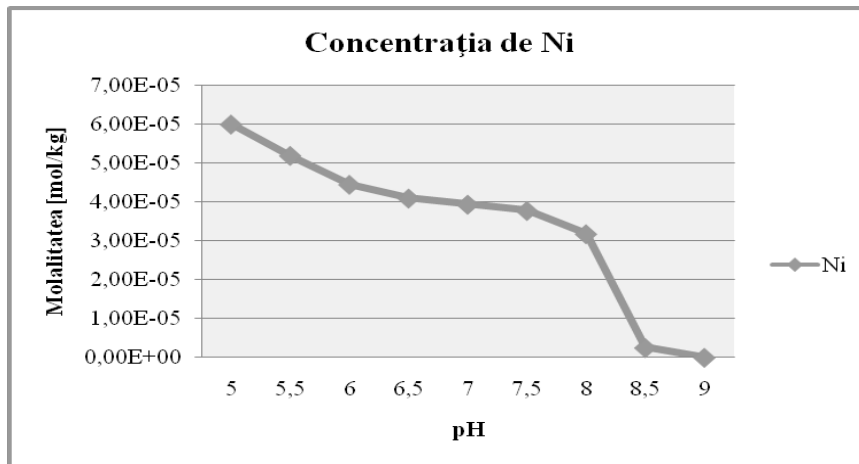


Fig. 5.22 Concentrația de Ni în raport cu pH-ul

Concentrația inițială de Ni este de 0,00006258 mol/kg. La un pH cuprins între 8 și 8,5 concentrația scade foarte mult însă valorile concentrației de nichel tind spre 0 doar la un pH cu valori apropiate de 9.

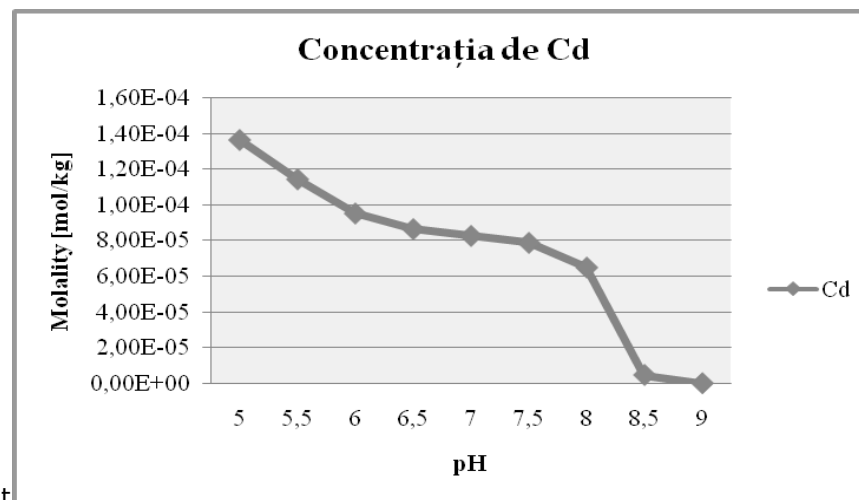


Fig. 5.23 Concentrația cadmiului în raport cu pH-ul

Concentrația inițială de Cd este de 0.0001444 mol / kg. Evoluția concentrației în raport cu pH-ul poate fi văzută în fig. 5.23 unde se remarca o scădere brusca la valori ale pH-ului cuprinse între 8 și 8,5. [7]

Ceea ce se poate remarca în acest caz este ca valoarea concentrației pentru Ni și Cd la pH-ul de 8,5 este mai mare decât în cazul Cu, Pb și Zn. În aceste ultime două cazuri concentrația tinde spre 0 de abea la o valoarea a pH-ului de aproximativ 9.

După efectuarea acestor simulări se poate spune că la valori ale pH-ului cuprinse între 8,5 și 9 concentrațiile de metale grele scade datorită formării de complecși la suprafața matricei solide. Astfel dacă în acvifer se poate realiza un pH de 8,5 – 9 metalele grele dispar din soluție rămânând imobilizate la suprafața matricei solidei.

Datele obținute în cadrul simulărilor cu ajutorul programului PhreeqC sunt utilizate în continuare în modelarea transportului cu PMWin.

Concentrațiile de metale grele stabilite la valorile diferite ale pH-ului sunt utilizate în PMWin ca și condiții la limită în cadrul modelării răspândirii penei de metale grele.

Modele obținute după 30 respectiv 50 ani la un pH de 7 sunt prezentate în fig.5.24 respectiv 5.25. Valoarea 7 a pH-ului a fost aleasa deoarece ea este foarte apropiata de valoarea reală din mediul studiat.

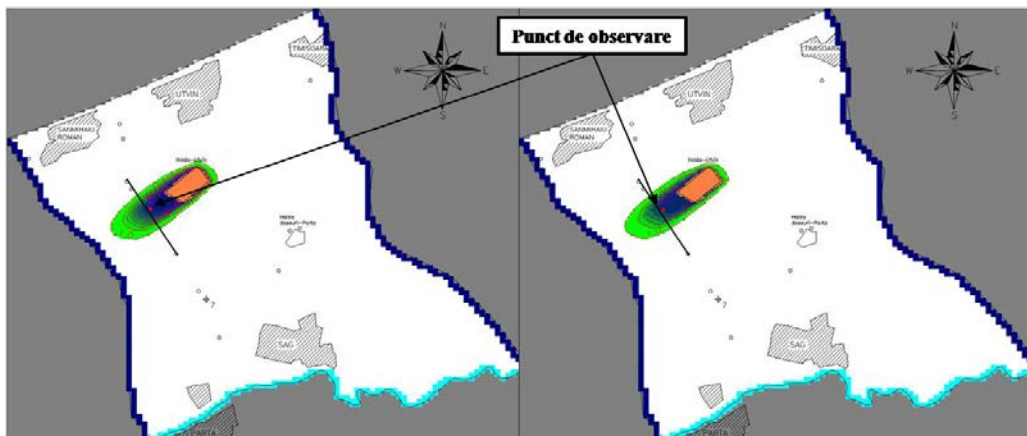


Fig. 5.24 Răspândirea penei de poluant (metale grele) după 30 de ani la pH=7 [7]

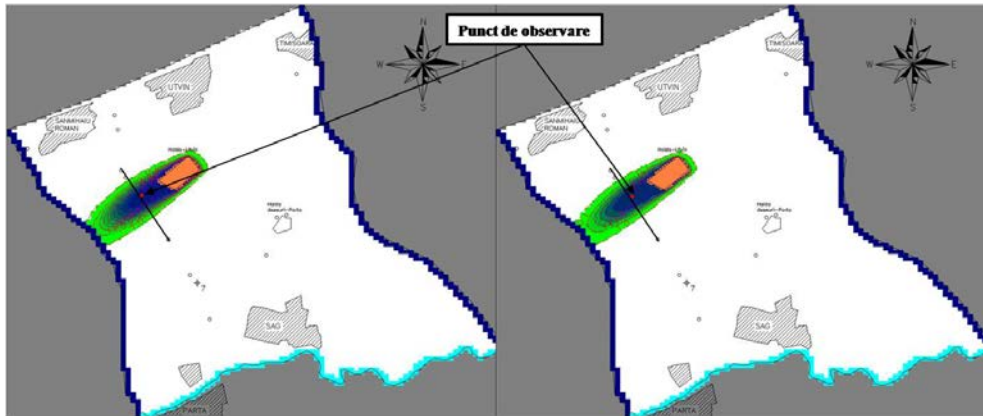


Fig. 5.25 Răspândirea penei de poluant (metale grele) după 50 de ani la pH=7 [7]

Diferențele nu sunt foarte vizibile cu ochiul liber de aceea am introdus un punct de observație. În acest punct s-a determinat cu ajutorul programului PMWin concentrația exactă a poluantului. Pentru se evidenția diferențele existente s-au introdus datele într-un grafic.

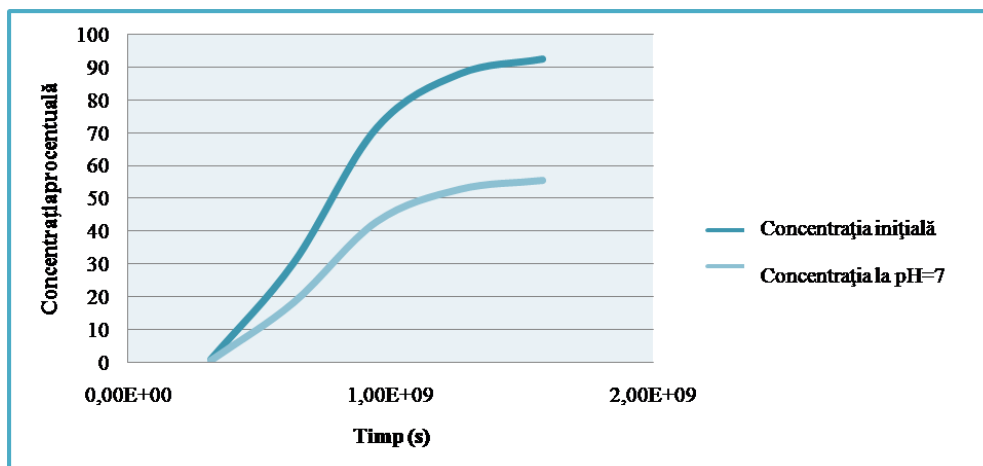


Fig. 5.26 Concentrația inițială comparată cu concentrația la pH=7 [7]

Din graficul alăturat (fig. 5.26) se poate observa o diferență semnificativă între cele două concentrații chiar dacă în modelele din fig. 5.24 respectiv 5.25 nu este așa evident.

Utilizând cele două programe de modelare și prelucrând datele în acest fel am putut demonstra că metalele grele sunt fixate la suprafața matricei solide la valori ridicate ale pH-ului. Trebuie însă să menționăm că aceste reacții sunt reversibile, ceea ce înseamnă că la o scădere a pH-ului metalele grele sunt eliberate din complexii formați, iar concentrația în soluție a acestora crește. Reacția de formare de complecși este o reacție reversibilă fiind dependent de pH.

5.4. Scenarii de sporire a atenuării naturale

Procesele de atenuare natural pot fi sporite prin diferite metode "natural", sau mai bine zis neinvazive și neingineresti.

Printre aceste metode se numără barbotarea acviferului, adică introducerea aerului în acvifer pentru stimularea degradării aerobe. Această metodă este utilizată la situl Monte Scherbelino, din Germania (descrise în capitolul 3); unde se utilizează pentru apa de suprafață.

Metoda poate fi utilizată însă și pentru apa subterană și este o metodă care nu necesită excavări. Schema unei astfel de instalații poate fi văzută în cap. 2, fig. 2.18.

O altă posibilitate este utilizarea fitoremedierii pentru îndepărtarea contaminațiilor din acvifer.

Fitoremedierea este o metoda simplă care nu necesită decât amplasarea unor culturi adecvate în jurul sitului. Plantele au capacitatea de a extrage din acvifer și sol contaminați prin diferite mecanisme. Mecanismele prin care sunt extrași contaminații din acvifer sunt:

- ◆ Fitoextracția
- ◆ Rizofiltrația
- ◆ Fitostabilizarea
- ◆ Fitodegradare
- ◆ Fitovolatilizare
- ◆ Rizodegradare

Mecanismele amintite sunt definite în continuare pentru a se cunoaște procesele care stau la baza lor. Utilizarea mecanismelor, care urmează să fie descrise, necesită o cunoaștere aprofundată a fiziologiei plantelor, iar alegerea culturii adecvate este foarte dificilă.

La alegerea culturii trebuie să se țină seamă de mai mulți factori, și anume:

- ◆ Cultura aleasă trebuie să aibă capacitatea de a remedia contaminantul de pe acel sit;
- ◆ Planta trebuie să formeze rădăcini care să pătrundă până în stratul contaminat, în cazul nostru acviferul;
- ◆ Trebuie stabilit mecanismul prin care planta transformă contaminantul;

5.4.1. Fitoextracția

În mod natural plantele își extrag nutrienții necesari odată cu apa din sol. Această abilitate a plantelor de a extrage substanțe din sol și apă poate fi utilizată și la remedierea unor situri contaminate.

Fitoextracția este un procedeu în care se utilizează plante sau alge pentru extragerea unor contaminați din sol, sediment sau apă. Această metodă este des întâlnită în cazul unor contaminări cu metale grele.

Mecanismul de fitoextracție este prezentat în fig. 5.27 pe baza exemplului de extragere a mercurului din acvifer.

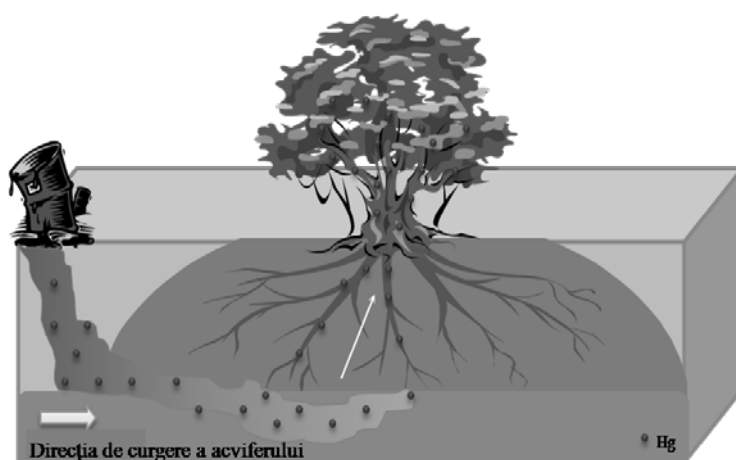


Fig. 5.27. Fitoextracția mercurului din acvifer și sol

Contaminantul este absorbit de rădăcini, este transportat în trunchi și frunze unde este stocat. Stocarea contaminanților se realizează în diferite organe ale plantei în funcție de specia utilizată.

Plantele utilizate pentru fitoextracție nu au voie să ajungă în lanțul trofic, ele trebuie recoltate și stocate în spații special amenajate sau trebuie incinerate iar cenușa rezultată trebuie stocată corespunzător. [5]

Un exemplu de plantă care capacitatea de a extrage cadmiul este tutunul.

5.4.2. Fitostabilizare

Fitostabilizarea este procesul prin care plantele adsorb contaminantul la suprafața rădăcinilor unde are loc imobilizarea sau transformări prin care se obține un compus insolubil în apă. Procesul poate fi comparat cu rizofiltrarea și poate fi schematizat ca și în fig. 5.30.

Contaminanții care sunt îndepărtați prin fitostabilizare sunt: arsenic, cadmiu, crom, cupru, mercur, plumb și zinc. Pentru contaminanții organici nu se cunosc încă astfel de procese. [5]

5.4.3. Fitodegradare

Fitodegradarea este un proces care se realizează în mai multe etape, și anume:

- Absorbția contaminantului prin sistemul radicular
- Procesele de degradare care au loc în interiorul rădăcinilor
- Transportul contaminantului în celulele plantei
- Descompunerea contaminanților cu ajutorul enzimelor celulare
- Formarea de fibre utilizate de plante în procesul de creștere sau în producerea de energie necesară vieții

Cu ajutorul fitodegradării sunt îndepărtate din mediu următoarele elemente: cloruri, erbicide, insecticide, fenoli, dar și substanțe anorganice cum sunt nitrații.

Procesele de fitodegradare descrise sunt sistematizate în fig. 5.28. [5]

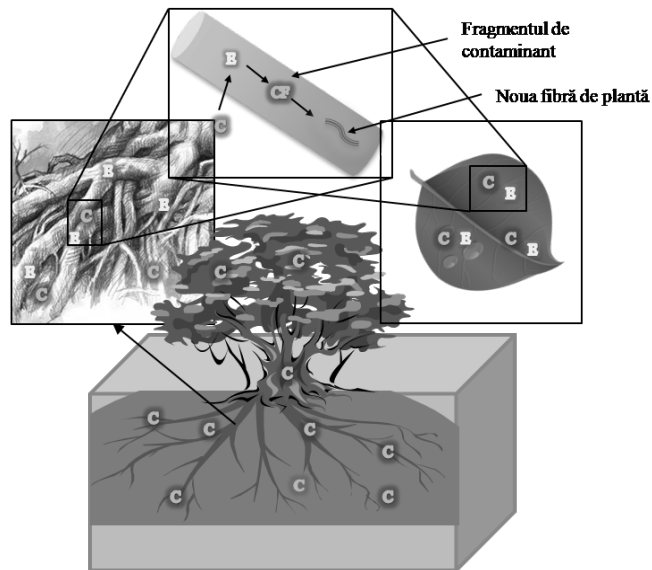


Fig. 5.28. Fitodegradarea
(E-enzime; C-contaminant, CF – fragmente din contaminant)

5.4.4. Fitovolatilizare

Plantele au capacitatea de a extrage contaminanți lichizi sau solizi din acviferi și de ai transforma în vapori. Vaporii fiind eliberați în mediu prin intermediul frunzelor în procesul de transpirație. Vaporizarea se poate produce direct, în unele cazuri însă contaminatul parcurge o etapă de metabolizare înainte de vaporizare.

Contaminații sunt transformați prin acest proces în substanțe mai puțin toxice, ceea ce reprezintă un avantaj.

Plantele au fost utilizate în acest scop cu succes, în special pentru substanțe organice ca și: motorina și benzina. [72]

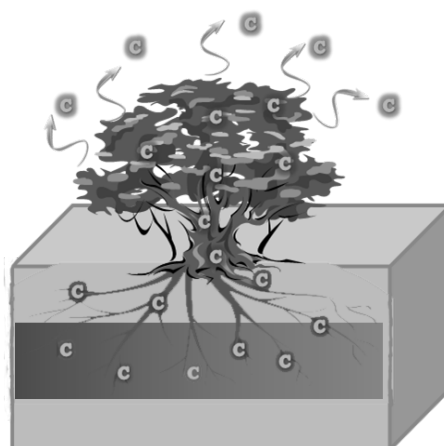


Fig. 5.29 Fitovolatilizare (C-contaminant)

5.4.5. Rizofiltrare

Rizofiltrarea consta în utilizarea rădăcinilor unor plante pentru a absorbi poluanți. Această metodă se utilizează în special pentru îndepărtarea metalelor din apă.

În rizosfera plantelor pot avea loc doua mecanisme:

- Contaminantul este imobilizat la suprafața rădăcinilor
- În cadrul rizosferei contaminantul este precipitat și imobilizat la suprafața matricei solide

Prin acest metoda se pot îndepărta din acvifer următorii contaminați: plumb, cadmiu, cupru, nichel, zinc, crom, uraniu, cesiu și stronțiu. [5]

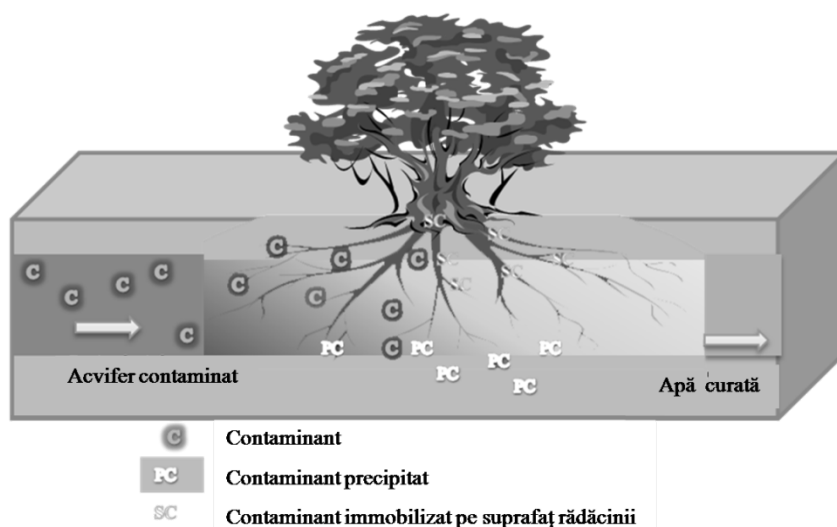


Fig. 5.30 Rizofiltrarea apei contaminate

Un exemplu foarte bun pentru rizofiltrare este floarea soarelui care are capacitatea de a îndepărta în proporție de 95% uraniul radioactiv într-o perioada de doar 24 de ore.

5.4.6. Rizodegradare

Rizodegradarea este procesul de degradare a contaminațiilor realizat cu ajutorul microorganismelor care se găsesc în rizosfera plantelor, acest proces este cunoscut și sub denumirea de degradare asistată de plante.

Plantele excretă diferite substanțe în sol care favorizează creșterea și dezvoltarea microorganismelor în zona rizosferei, iar microorganismele degradează contaminantul prin transformarea acestuia în compuși celulari. [71]

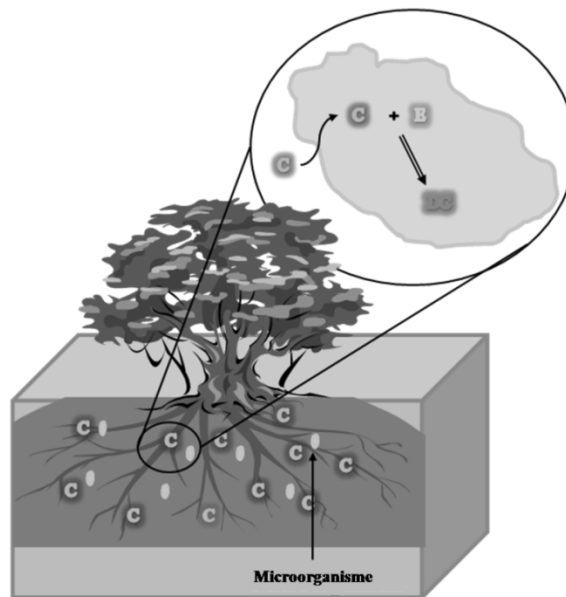


Fig. 5.31 Rizodegradarea
(E- enzime, C-contaminant, DF-contaminant degradat)

Rizodegradarea este cunoscută pentru următorii contaminanți: hidrocarburi petroliere, hidrocarburi policiclice aromate, benzene, toluen, xilen, etilbenzen, pesticide, solvenți clorurați și alți compuși organici. [5]

Fitoremedierea acviferelor a fost studiată în SUA, în cadrul acestor studii s-au utilizat copaci (salcia și plopul) care să formeze o rizosferă profundă.

Modelarea proceselor de fitoremediere este dificilă deoarece plantele nu au o rată stabilă de extracție a contaminantului din acvifer. O altă problemă în utilizarea fitoremedierii în cazul acviferelor este durata lungă de timp care trece până la obținerea primelor rezultate, deoarece rizosfera plantelor se dezvoltă în timp și ajunge doar după ani să influențeze acviferul studiat.

În continuare noi am ales diferite rate de extracție care le-am introdus în programul PMWin și am obținut diferite scenarii.

În primul caz am ales o rată mică de extracție de $0,00000001 \text{ m}^3/\text{s}$ pe o suprafață de 3490 m^2 . Suprafața pe care am considerat plantația este de aproximativ 97720 m^2 , ceea ce înseamnă că pe întreaga suprafață avem o rată de extracție de $28 \times 0,00000001 \text{ m}^3/\text{s}$, aceasta fiind de $0,00000028$. Modelul obținut este prezentat în fig. 5.32.

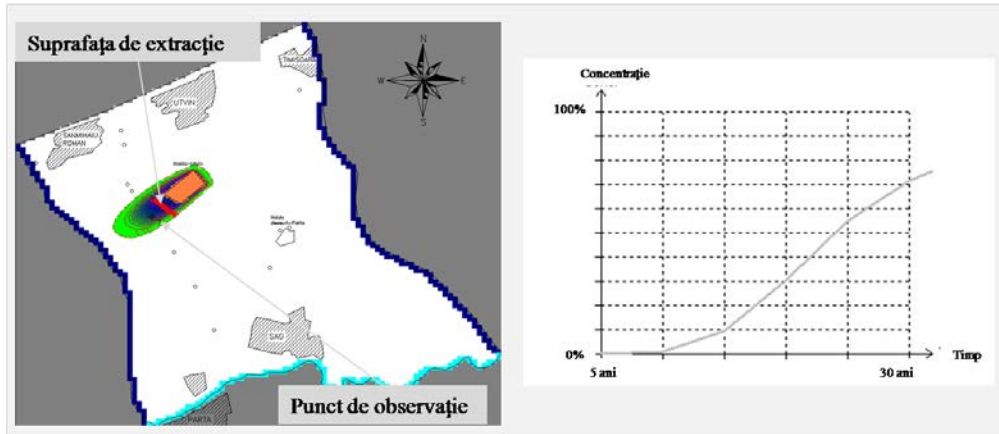


Fig. 5.32 Modelul și graficul în punctul de observație (rata de $0,00000001 \text{ m}^3/\text{s}$)

În fig. 5.32 se poate observa că am ales și un punct de observație pentru a termina mai ușor evoluția concentrației poluantului și pentru a putea compara diferențele care apar între diferitele modele.

Pentru a se evidenția diferențe s-au ales și alte rate de extracție. Următorul exemplu s-a efectuat utilizând o rată de extracție de $0,00000002 \text{ m}^3/\text{s}$ iar suprafața de extracție a fost aceeași, de 3490 m^2 . Suprafața pe care am considerat plantația este de aproximativ 97720 m^2 , ceea ce înseamnă că pe întreaga suprafață avem o rată de extracție de $28 \times 0,00000002 \text{ m}^3/\text{s}$, aceasta fiind de $0,00000056$. Modelul obținut a fost:

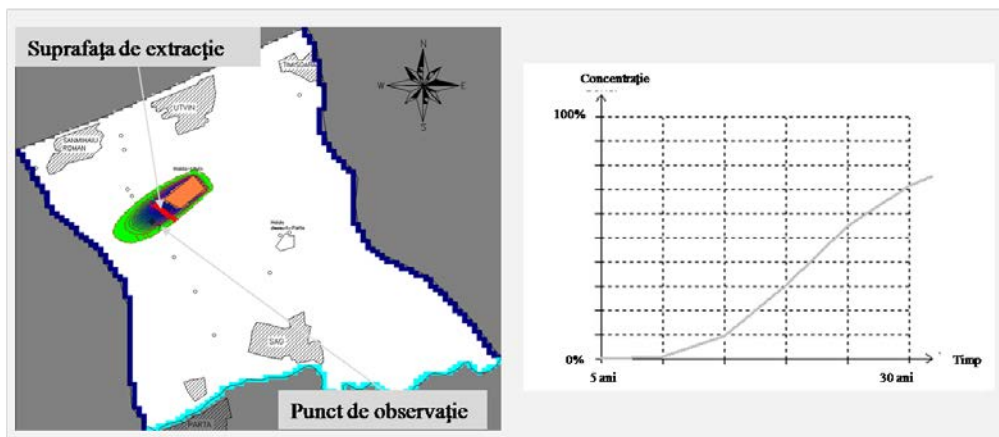


Fig. 5.33 Modelul și graficul în punctul de observație (rata de $0,00000002 \text{ m}^3/\text{s}$)

Din cele două grafice (fig. 5.32 și 5.33) se poate vedea că la mărirea ratei de extracție cu $0,00000001$ nu apar diferențe semnificative de aceea am mers mai departe și am mărit rata de extracție până ce au apărut diferențe.

La exemplele ce urmează am micșorat suprafața de extracție dar am mărit rata de extracție. Suprafața pe care am considerat plantația este 31410 m^2 . Rata de extracție este de $0,0000001 \text{ m}^3/\text{s}$ pentru o suprafață de 3490 m^2 . Pe întreaga

suprafață avem o rata de extracție de $0,0000009 \text{ m}^3/\text{s}$. Modelul obținut și grafic din punctul de observație sunt prezentate în fig. 5.34.

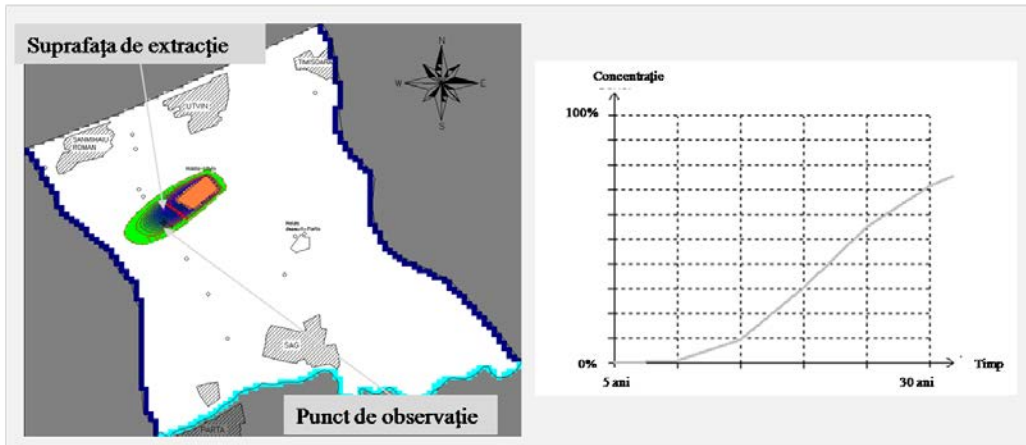


Fig. 5.34 Modelul și graficul în punctul de observație (rata de $0,0000001 \text{ m}^3/\text{s}$)

Chiar și în cazul măririi ratei de extracție nu s-au putut evidenția diferențe semnificative de aceea am încercat, prin creșterea ratei de extracție, să obținem diferențe evidente.

Următorul scenariu a fost simulat cu o rata de extracție de 10 ori mai mare, și anume de $0,000001 \text{ m}^3/\text{s}$. Pe întreaga suprafață de extracție având o rată de $0,000009 \text{ m}^3/\text{s}$. Modelul obținut este redat în fig. 5.35.

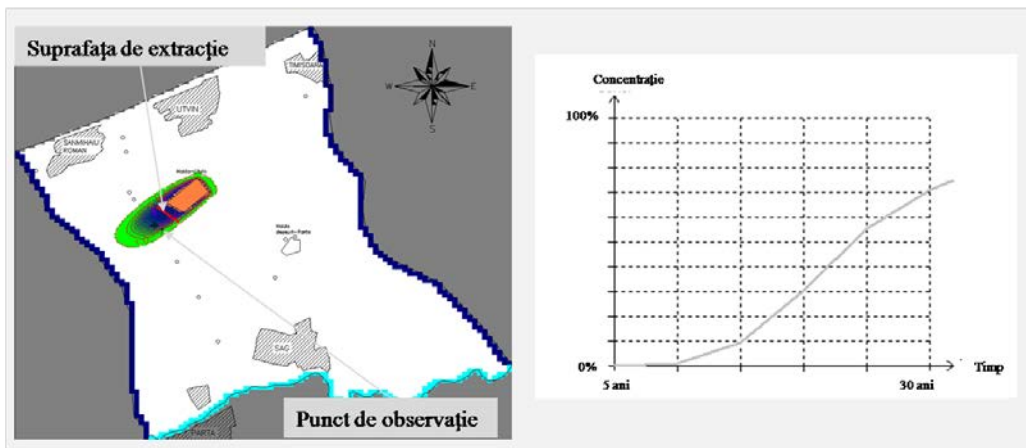


Fig. 5.35 Modelul și graficul în punctul de observație (rata de $0,000001 \text{ m}^3/\text{s}$)

Creșterea ratei de extracție nu a modificat semnificativ concentrația în punctul de observație. Astfel noi am continuat simulări până am obținut rezultate vizibile.

La următorul pas am mărit din nou rata de extracție de 10 ori, utilizând pentru simulate o rata de extracție de $0,00001 \text{ m}^3/\text{s}$ pe suprafața de 3490 m^2 . La suprafața totală de 31410 m^2 având o rata de extracție de $0,00009 \text{ m}^3/\text{s}$, de 10 ori mai mare decât în exemplul precedent.

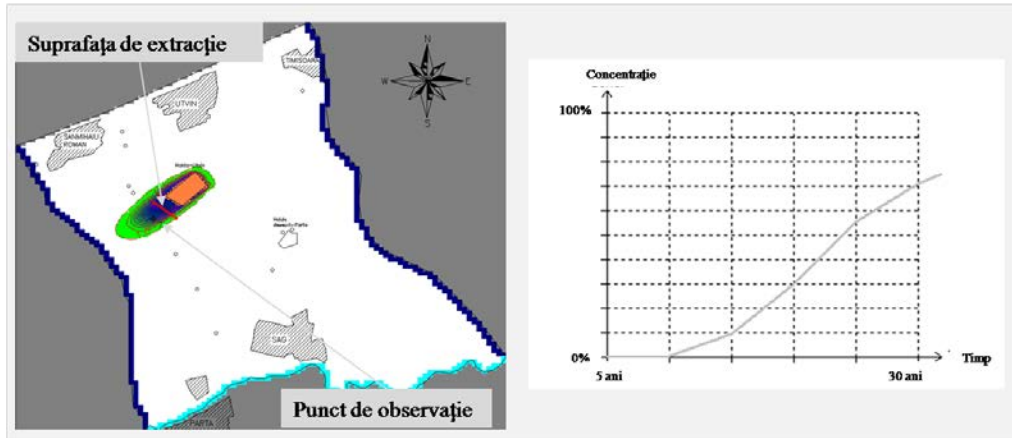


Fig. 5.36 Modelul și graficul în punctul de observație (rata de $0,00001 \text{ m}^3/\text{s}$)

Dacă ne uităm la graficele afișate până în prezent nu putem vedea diferențe semnificative. Ajungând însă la o rată de 1000 de ori mai mare decât cea de la care am pornit am decis să continuăm în pași mai mici și să mărim rata de extracție cu $0,00001 \text{ m}^3/\text{s}$.

Astfel pentru modelul următor s-a utilizat o rată de $0,00002 \text{ m}^3/\text{s}$, ceea ce înseamnă $0,00018 \text{ m}^3/\text{s}$ pentru întreaga suprafață de 31410 m^2 ,

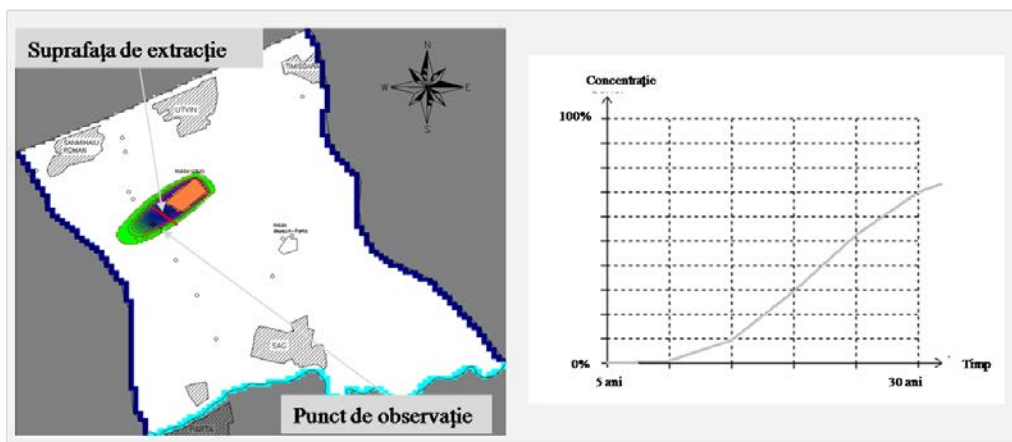


Fig. 5.37 Modelul și graficul în punctul de observație (rata de $0,00002 \text{ m}^3/\text{s}$)

Crescând rata cu $0,00001$ ajungem în următoarea simulare la o valoare de $0,00003 \text{ m}^3/\text{s}$, iar pentru suprafața de 31410 m^2 având o rată de extracție de $0,00027 \text{ m}^3/\text{s}$.

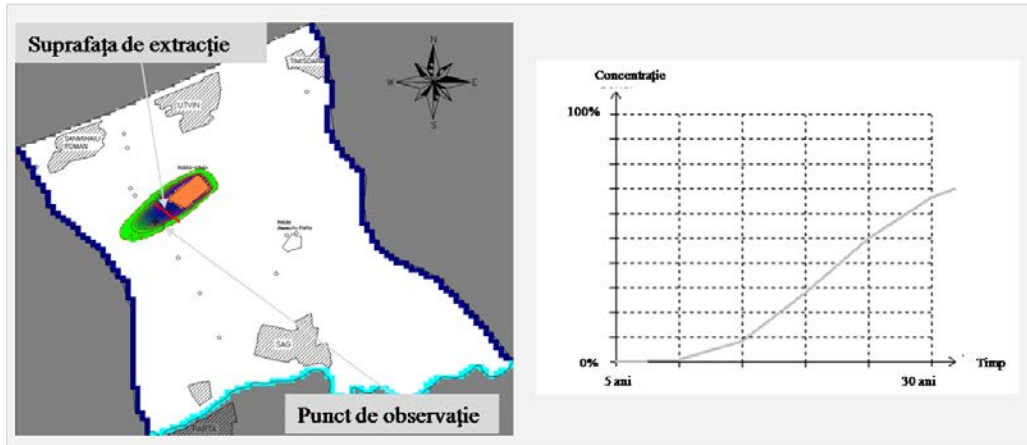


Fig. 5.38 Modelul și graficul în punctul de observație (rata de $0,00003 \text{ m}^3/\text{s}$)

Utilizând rata de extracție de $0,00027 \text{ m}^3/\text{s}$ pentru întreaga suprafață observăm primele diferențe semnificative. Acestea fiind cel mai evident după 30 de ani unde se remarcă o scădere a concentrației de la 70% (în cazurile precedente) la aproximativ 68%.

Obținând diferențe semnificative și vizibile am continuat simulările de aceasta dată rata de extracției fiind de $0,00004 \text{ m}^3/\text{s}$ pentru suprafața de 3490 m^2 , iar pentru întreaga suprafață de 31410 m^2 având o valoare de $0,00036 \text{ m}^3/\text{s}$.

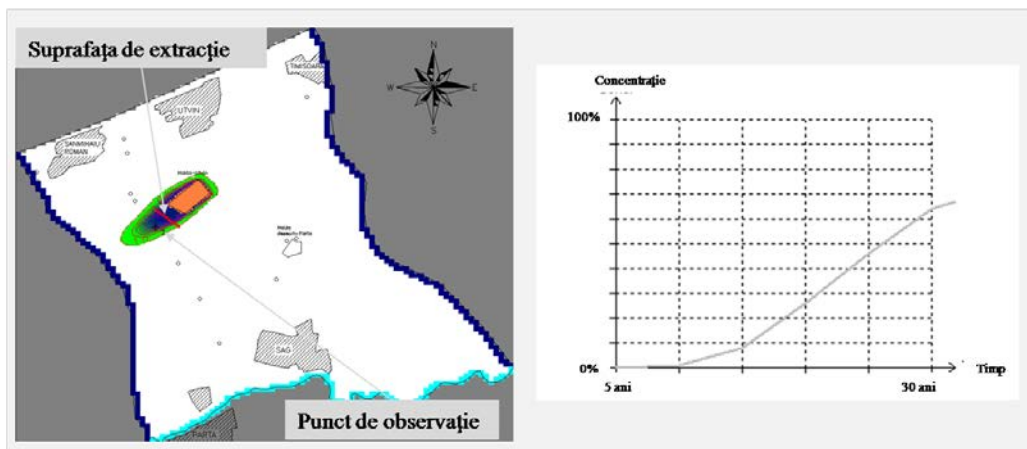


Fig. 5.39 Modelul și graficul în punctul de observație (rata de $0,00004 \text{ m}^3/\text{s}$)

Din graficul alăturat modelului se poate vedea o scădere a concentrației chiar mai pronunțată decât în cazul anterior. Diferențele apărute pot fi evidențiate chiar pe model unde se poate observa o îngustare a penei de poluant după trecerea de acea barieră biologică.

Am continuat modelarea utilizând rate de extracție de $0,00005 \text{ m}^3/\text{s}$, $0,00006 \text{ m}^3/\text{s}$, $0,00007 \text{ m}^3/\text{s}$, $0,00008 \text{ m}^3/\text{s}$ și $0,00009 \text{ m}^3/\text{s}$ pentru suprafața de 3490 m^2 . Suprafața de extracție nu a fost modificată, ea rămânând de 31410 m^2 . Modele obținute sunt redată în următoarele figuri.

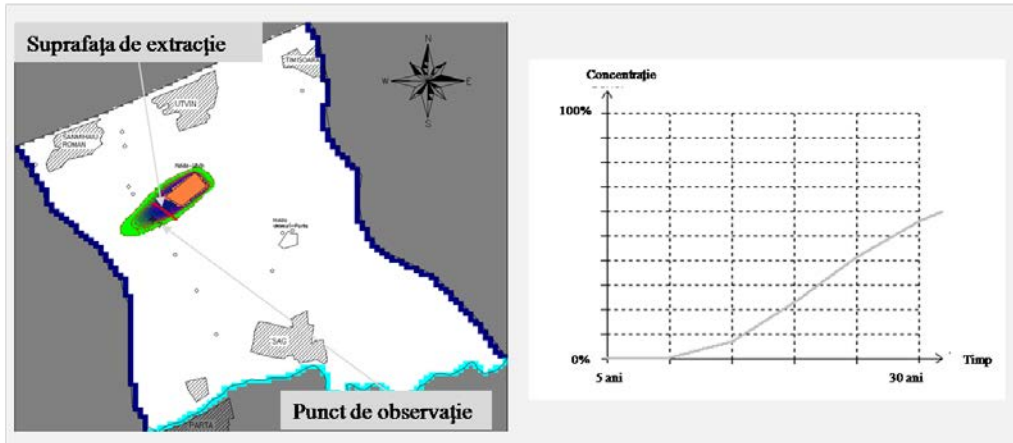


Fig. 5.40 Modelul și graficul în punctul de observație (rata de 0,00005 m³/s)

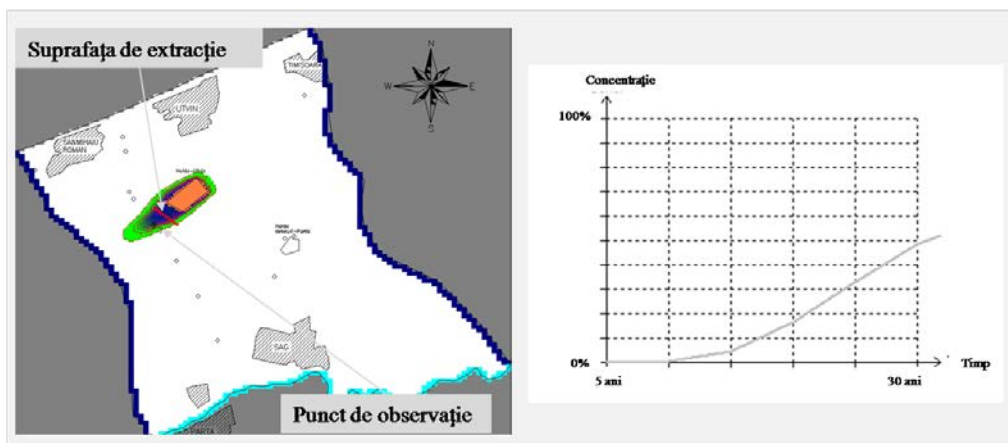


Fig. 5.41 Modelul și graficul în punctul de observație (rata de 0,00006 m³/s)

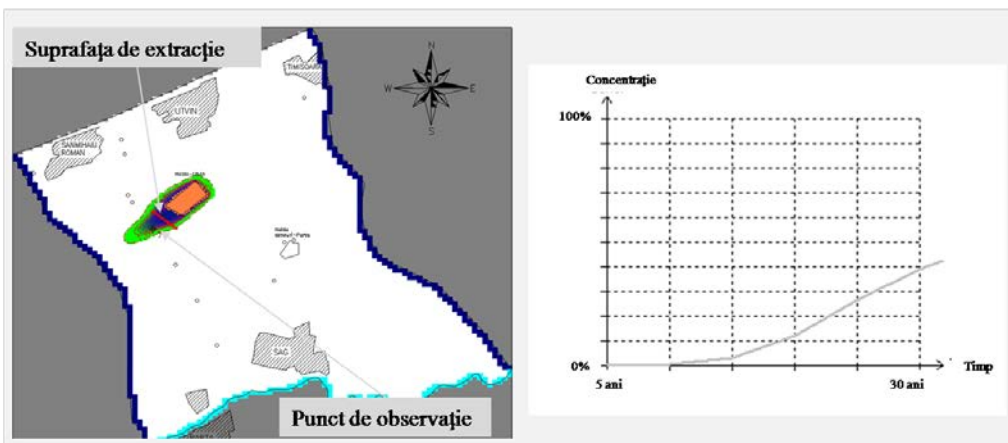


Fig. 5.42 Modelul și graficul în punctul de observație (rata de 0,00007 m³/s)

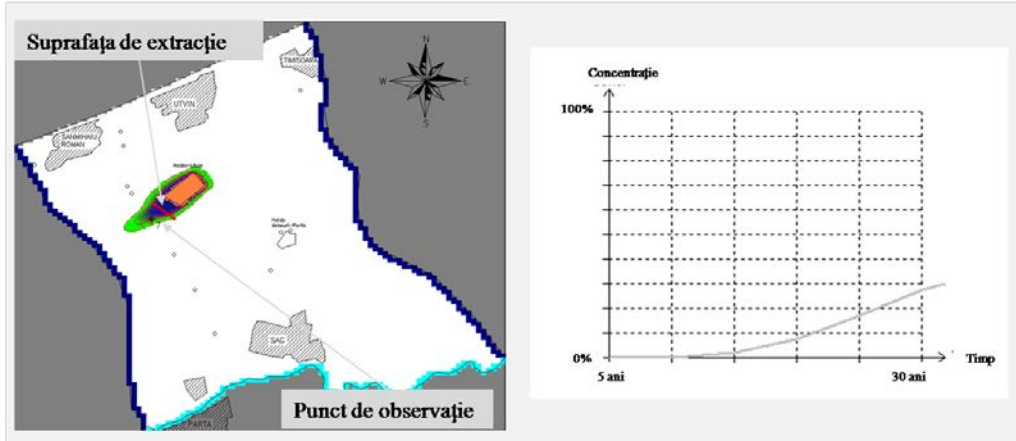


Fig. 5.43 Modelul și graficul în punctul de observație (rata de 0,00008 m³/s)

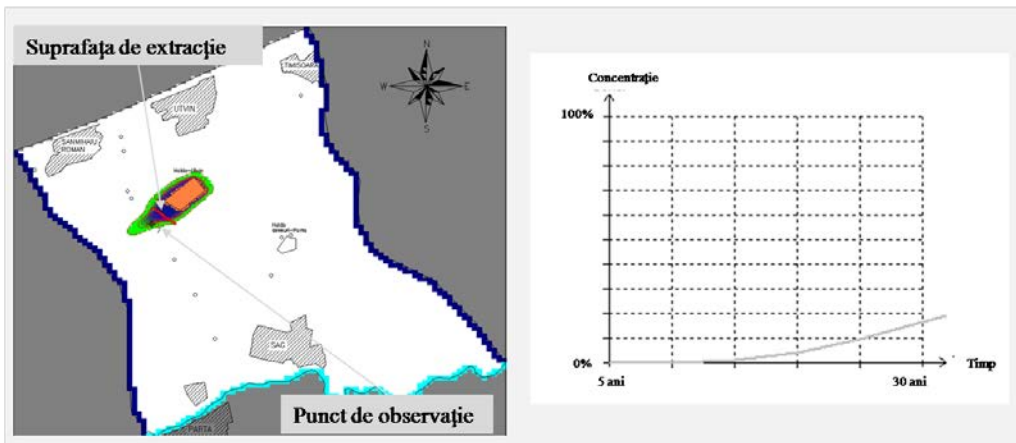


Fig. 5.44 Modelul și graficul în punctul de observație (rata de 0,00009 m³/s)

Din fig. 5.36 și până inclusive la fig. 5.44 se pot observa diferențe semnificative în ceea ce privește concentrația în punctul de observație. Graficele și modele prezentate însă trebuie să fie comparate cu modelul care redă transportul poluantului. Un model în care nu este introdusă o rată de extracție. Acest model este prezentat în fig. 5.45 pentru a putea fi comparat cu datele obținute în urma amplasării unui domeniu în care s-a presupus o rată de extracție.

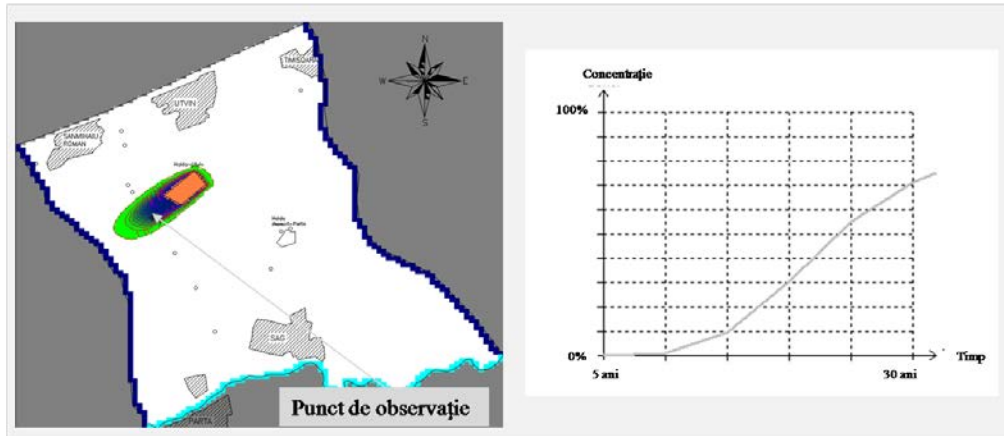


Fig. 5.45 Transportul poluantului și concentrația acestuia în punctul de observație

În concluzie putem spune că la o rată de extracție adecvată se observă diferențe semnificative în ceea ce privește concentrația poluantului. Pentru a se realiza însă o astfel de rată de extracție este necesară alegerea unei metode corespunzătoare de stimulare a atenuării naturale. Dacă metoda aleasă de noi este fitoremedierea atunci planta cultivată pe acest domeniu trebuie aleasă cu atenție iar în prealabil sunt necesare teste în laborator care să ateste că planta este pretabilă pentru scopul nostru iar rata de extracție a contaminantului din acvifer este suficientă pentru a satisface cerințelor noastre.

Astfel de analize au fost efectuate cu succes în SUA, unde s-a stabilit o scădere a concentrației contaminantului în acvifer deja după o perioadă de 3 ani. Proiectul amintit s-a desfășurat în Texas, la o bază a forțelor aeriene. Planta utilizată în acest caz a fost plopul iar rezultatele au fost uimitoare. Cu toate că după 3 ani rădăcinile plopului nu au ajuns până în acvifer, aceștia au absorbit apă din sol reducând astfel concentrația de contaminat din acvifer. [70]

Exemplul descris poate fi aplicat pe orice sit, însă metoda necesită o monitorizare exactă a sitului care urmează să fie remediat și analize preliminare cu privire la culturile pretabile și la amplasarea acestora.

6. CONTRIBUȚII, RECOMANDĂRI ȘI CONCLUZII

Prezenta lucrare a pornit de la o noțiune "atenuarea naturala" având ca scop să explice acest termen și să stabilească aplicabilitatea acestui concept. Pornind de la definirea termenului și explicarea proceselor ce stau la baza conceptului s-a ajuns la efectuarea unor simulări care să demonstreze eficacitatea atenuării natural.

În introducerea tezei spuneam că într-un mediu echilibrat, deșeurile sunt degradate producând materiale noi, utile. Prin aceasta lucrare am dorit să arătăm că mediul, chiar și acum când nu mai poate fi vorba despre echilibru, nu și-a pierdut capacitatea de "auto-remediere". În unele cazuri procesele de degradare trebuiesc stimulate dar existența acestor procese nu poate fi negată.

6.1. Contribuții personale

Teza aduce o serie de contribuții personale pornind de la o sinteza bibliografică și ajungând până la efectuarea unor modele complexe de prognozare a atenuării natural.

Contribuțiile personale aduse acestui domeniu relative nou sunt:

- Efectuarea unei sinteze bibliografice, pornind de la stadiul actual al cercetării și fundamentarea teoretică a problemelor legate de atenuarea naturala.
- Descrierea și explicarea proceselor care stau la baza atenuării natural: procesele de curgere în acvifere, procesele de transport de poluanți și la final procesele de degradare chimică și biologic.
- Prezentarea și compararea unor proiecte care se desfășoară în Europa cu siturile din România care reprezintă în momentul de față o sursă de poluare pentru acvifere și mediu în general.
- Prelucrarea datelor analitice, obținute de la CET Sud, cu privire la monitorizarea sitului. Prelucrarea datelor s-a efectuat statistic dorind prin aceasta să se obțină o cât mai bună descriere a stadiului actual pe acest sit, și anume pe depozitul de zgură și cenușă Utvin.
- Realizarea unor experimente numerice care să demonstreze aplicabilitatea programelor de simulare (PMWin și PhreeqC) în prognozarea efectelor atenuării natural.
- Prognozarea evoluției penei de poluant pentru situl studiat, depozitul de zgură și cenușa Utvin.
- Efectuarea unor simulări cu privire la reacțiile termodinamice de echilibru care se realizează în cadrul penei de poluant. Prin aceasta arătându-se evoluția elementelor și a substanțelor în timp și spațiu.
- Îmbinarea celor doua programe utilizate pentru simularea conceptului de atenuare natural. În cadrul acestui studiu s-au utilizat datele obținute în urma simulărilor reacțiilor termodinamice și s-au efectuat simulări cu privire la evoluția penei de poluant pornind de la premiza ca substanțele analizate au parcurs un stadiu de degradare sau

imobilizare. Elementele analizate în această direcție au fost metalele grele care după cum se știe la un pH adecvat sunt imobilizați prin formarea de complecși la suprafața matricei solide.

- ◆ Prezentarea unor metode neinvazive de sporire a atenuării natural, prin stimularea reacțiilor aerobe de degradare, menținerea sau inducerea unui pH optim pentru imobilizarea metalelor grele și amplasarea unor culturi care au capacitatea de a extrage, stoca sau degrada contaminații din sol.

Această lucrare științifică a avut ca scop elaborarea de modele matematice și prognoze termodinamice care să faciliteze în viitor aplicarea conceptului de atenuare natural. Acest scop a fost atins prin efectuarea unor simulări și elaborarea unor metode de prelucrare a datelor care să favorizeze alegerea conceptului potrivit de atenuare naturală. Iar acolo unde atenuarea naturală nu poate da rezultatele dorite simulările și cunoștințele prezentate aici pot evidenția necesitatea alegerii unor metode ingineresti de remediere a sitului studiat.

6.2. Recomandări

După cum am arătat în capitolul 3 în Germania depozitele de deșuri sunt izolate de mediul înconjurător. Acest lucru ar trebui să ne dea și nouă de gândit. Deoarece odată cu izolarea sursei de poluare mediul se poate "auto-remedia". Dacă sursa de poluare nu este îndepărtată sau izolată aceasta degaja continuu contaminații în sol și apă iar aici nu se poate instala un echilibru în care procesele de degradare să remedieze acviferul.

Astfel un prim pas în aplicarea unui concept de atenuare naturală ar fi izolarea depozitelor de deșuri indiferent ca este vorba de deșuri menajere, deșuri din construcții, zgură și cenușă sau altele. Izolarea depozitelor se face prin amplasarea unui perete izolator în jurul depozitului, care să pătrundă în sol până la primul strat impermeabil. Pentru a se asigura că nici pe suprafața depozitului nu apar infiltrații sau scurgeri care să ajungă în acvifer trebuie să se izoleze și suprafața depozitului. După izolare pe depozit se pot planta copaci care au rădăcini superficial pentru a se evita distrugerea izolației.

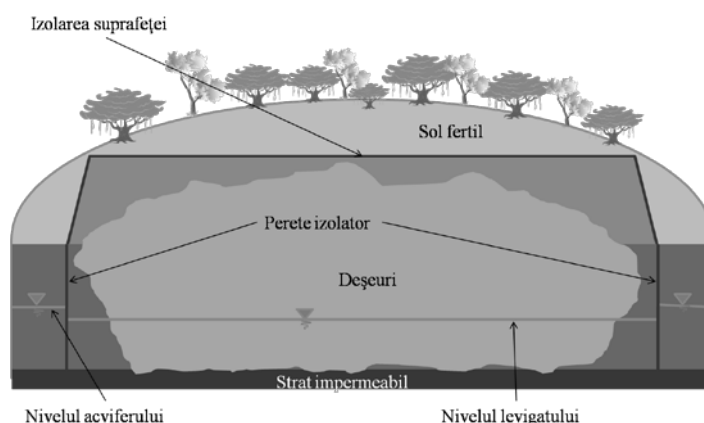


Fig. 6.1 Schema izolării unui depozit

Izolarea depozitelor și prin aceasta și izolarea sursei de poluare necesita sume bănești importante. Însă prin efectuarea unor astfel de lucrări se asigură un mediu mai curat și totodată și remedierea daunelor apărute până în prezent.

La finalul capitolului 5 se prezintă capacitatea plantelor de a remedia mediul. Această capacitate trebuie să o utilizăm ca fiind o metodă neinvazivă de remediere a acviferelor și a solului. Astfel se cunosc diferite culturi care au capacitatea de a extrage elemente radioactive din sol, sau altele care extrag metalele grele. Amplasarea culturilor în preajma unei surse de poluare nu poate rezolva problemele. Cultura poate acționa ca și o barieră pentru contaminat care este absorbit de plante și stocat în părțile vegetative ale acestora.

Singurul dezavantaj al acestei metode este că plantele nu au voie să intre în lanțul trofic. Ele trebuie recoltate iar apoi stocate în locuri sigure sau incinerate iar cenușa rezultată trebuie depozitată.

Tot în capitolul 5 s-a prezentat și metoda introducerii aerului în acvifer pentru stimularea proceselor de degradare aerobă. Dacă situl este contaminat cu substanțe care în urma degradării aerobe dispar sau sunt transformate în substanțe utile atunci se necesita sporirea degradării aerobe. Cest lucru se realizează prin instalații de barbotare cu ajutorul cărora se introduce aer în acvifer sau sol.

Toate aceste metode sunt neinvazive și nu necesita excavarea solului, sau lucrări foarte laborioase.

6.3. Concluzii

Poluarea acviferelor are efecte negative asupra acviferelor, care la rândul lor influențează agricultura și dezvoltarea zonei.

Cunoașterea proceselor din cadrul atenuării naturale sunt foarte importante deoarece la noi în țară există multe depozite neconforme care necesită remedierea.

Determinarea stadiului actual pe situl studiat este foarte importantă pentru aplicarea unor metode adecvate de remediere. Alegerea metodelor adecvate este importantă și pentru a evita costuri inutile. [6]

Atenuarea naturală poate fi aplicată pe diferite situri însă necesita în prealabil o caracterizare hidrologică și geologică exactă a zonei. Acest concept poate fi aplicat în principal pe siturile contaminate cu hidrocarburi petroliere deoarece pentru acestea s-a studiat atenuarea naturală. Și alți compuși sunt degradați în cadrul atenuării naturale însă pentru aceștia sunt necesare studii mai aprofundate.

Pentru a se aplica conceptul de atenuare naturală trebuie să se stabilească în prealabil eficacitatea conceptului, deoarece atenuarea naturală nu este suficientă pe unele situri.

Izolarea sursei de poluare este foarte importantă pentru aplicarea unui concept de atenuare naturală. Procesele din cadrul atenuării naturale sunt mult mai eficiente dacă contaminatul din sol este stabil și nu este alimentat continuu dintr-o sursă de poluare.

Limitarea sau poate chiar stoparea răspândirii contaminanților are ca rezultat diminuarea concentrației poluantului în acvifer. Reducerea contaminanților din acvifer și mediu în general atrage după sine îmbunătățirea calității vieții.

Simulările efectuate ne-au dat posibilitatea de a determina evoluția contaminanților în timp și spațiu și de a determina reacțiile chimice și biologice care se desfășoară în procesul de transformare și degradare.

Programele de simulare utilizate (PMWin și PhreeqC) ne oferă posibilitatea de a efectua prognoze cu privire la transportul poluanților (PMWin) și reacțiile termodinamice (PhreeqC) care se desfășoară în cadrul poluării.

Fitoremedierea se realizează direct prin intermediul plantelor dar în general ea este intermediată de microorganism care trăiesc în rizosfera plantelor. La alegerea culturii este foarte importanta cunoașterea contaminantului care urmează să fie îndepărtat din acvifer.

Fiind de specialitate inginer în inginerie genetic trebuie în final să trag concluzia, că ar trebui să ne revizuiam atitudinea cu privire la plantele modificate genetic deoarece acestea ar putea avea calități de fitoremediere mult mai pronunțate decât culturile utilizate acum în aceasta direcție. Aceste plante modificate genetic nu ar intervine în lanțul trofic deoarece după extragerea contaminatului din sol el ar trebui incinerate sau depozitate adecvat. Odată cu această îndepărtare a plantelor ar trebui să dispară și frica că aceste plante dăunează viață și sănătatea umană.

Poate ar trebui să ne punem problema ce ne dăunează mai mult? Poluarea? Sau plantele modificate genetic?

6.4. Conținutul tezei

Lucrarea este structurată pe șase capitole cuprinzând 24 de tabele, 50 de relații de calcul și 154 de figuri care sunt prezentate pe 170 de pagini. Pentru realizarea lucrării am consultat 78 de titluri bibliografice.

După cum am amintit teza este structurată pe șase capitole, a cărora rezumate sunt:

CAPITOLUL I – INTRODUCERE

Domeniul studiat este cel al atenuării naturale, iar din acest motiv lucrarea începe cu o prezentare scurtă a situației poluării. Tratând un domeniu nou și de actualitate am continuat prin prezentarea scopului și obiectivelor lucrării. Obiectivul principal este cel de a prezenta conceptual de atenuare naturală și a evidenția aplicabilitatea acestuia. Stadiul actual al cercetărilor în acest domeniu au fost un bun punct de plecare pentru a arăta care este situația actuală în lume și care sunt sursele contaminate pe care se poate aplica conceptual de atenuare naturală.

CAPITOLUL II - DESCRIEREA ȘI MODELAREA MATEMATICĂ A PROCESELOR DE MIȘCARE ȘI TRANSPORT ÎN ACVIFERE

Capitolul II pornește de la definirea și descrierea proceselor de curgere realizate în acvifere, trecând apoi mai departe la descrierea proceselor de transport a poluanților și degradarea suferită de aceștia. Definirea și descrierea proceselor a fost necesară pentru înțelegerea conceptului de atenuare naturală. Atenuarea naturală (NA) fiind ansamblul proceselor naturale care se desfășoară în acvifere. După prezentarea proceselor amintite s-a descris adoptarea termenului de atenuare naturală, s-a definit termenului "atenuare naturală" și s-au amintit cele două ramuri ale atenuării naturale: monitorizarea (MNA) și sporirea (ENA).

CAPITOLUL III - PROCESE DE ATENUAREA NATURALĂ ÎN ACVIFER AVAL DE SURSA DE POLUARE ISTORICĂ

În cadrul stagiului de cercetare desfășurat la BGS UMWELT, Germania, am asistat la două mari proiecte care au fost descrise în acest capitol. Proiectele au vizat două depozite de deșeuri menajere care au fost în prealabil izolate de mediul înconjurător:

- Monte Scherbelino – unde s-a aplicat conceptual de sporire a atenuării naturale (ENA) la un iaz din apropierea depozitului. Sporirea proceselor de degradare aerobă s-a realizat prin barbotarea (introducerea aerului) iazului.
- Buchschlag – unde s-a aplicat conceptual de monitorizare a atenuării naturale (MNA). Monitorizarea s-a realizat prin luarea probelor și analizarea acestora în vederea evitării extinderii poluantului.

Pornind de la aceste două proiecte am ales depozitul de zgură și cenușă Utvin, iar cu ajutorul datelor furnizate de CET Sud am realizat o prezentare a stadiului actual pe acest sit, și o monitorizare a modificărilor în decursul a 4 ani (2007-2010).

CAPITOLUL IV - DESCRIEREA PROGRAMELOR DE MODELARE A PROCESELOR DE ATENUARE NATURALĂ

Capitolul IV cuprinde o descriere a programelor utilizate în cadrul cercetărilor și prognozărilor efectuate pentru situl studiat. Programele utilizate au fost: PMWin și PhreeqC. PMWin ne oferă posibilitatea de a prezenta și a prognoza transportul poluanților în acvifere, pe când cu PhreeqC putem calcula și prognoza reacții chimice desfășurate în cadrul penei de poluant. PhreeqC determină reacțiile termodinamice de echilibru și ne arată modificările suferite de substanțele poluante. Pe lângă descrierea celor două programe capitolul cuprinde și câteva exemple simple de modelare.

CAPITOLUL V - REZULTATELE MODELĂRII PROCESELOR DE ATENUARE NATURALĂ, STUDIU DE CAZ

În acest capitol sunt prezentate modele matematice pentru procesele de atenuare naturală. S-a pornit de la modelul transportului poluanților în acvifer pe situl studiat – depozitul de zgură și cenușă Utvin. După efectuarea unui model simplu de transport s-a realizat prognozarea reacțiilor termodinamice, în cadrul cărora s-a evidențiat evoluția și modificarea suferită de substanțele, determinate prin analize, din acviferul aflat sub depozitul de zgură și cenușă Utvin. Următorul pas al cercetării a fost acela de a introduce datele obținute cu PhreeqC în modelul realizat cu PMWin. Pentru aceasta s-a ales analizarea evoluției metalelor grele în acvifer. Datele introduce în programul PMWin au făcut posibilă obținerea unor modele diferite decât cele de transport, concentrația poluantului fiind diminuată ca urmare a unor reacții de formare de complecși la suprafața solidă.

În continuarea capitolului cuprinde și modele matematice în care s-a introdus o barieră biologică (în cazul nostru culturi de plante care pătrund cu rizosfera în acvifer și degradează sau absorb poluanții prin procesele de fitoremediere). Modelele au arătat că o mare importanță în evidențierea unor diferențe semnificative o are rata de extracție a poluantului din acvifer.

CAPITOLUL VI - CONTRIBUȚII, RECOMANDĂRI ȘI CONCLUZII

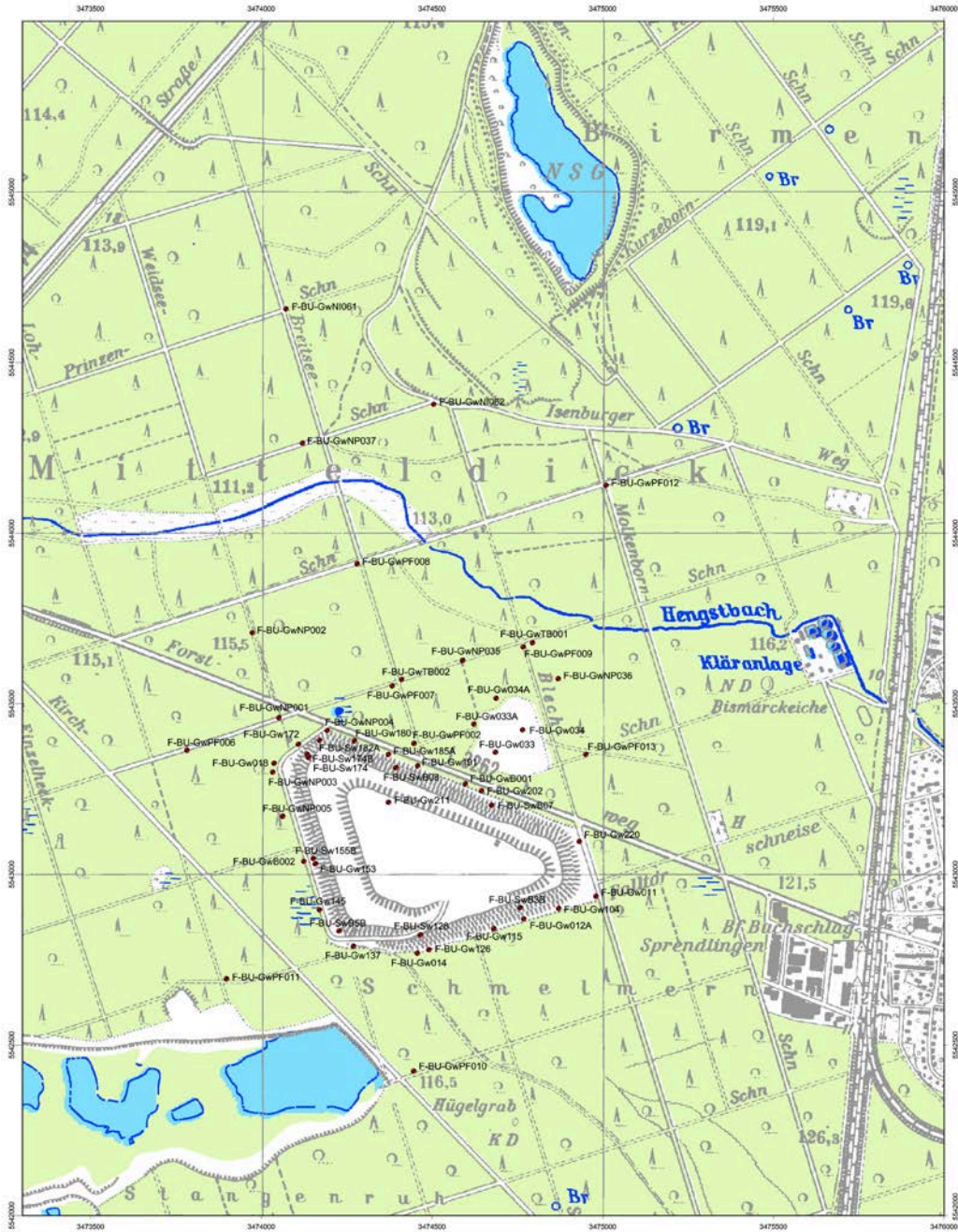
În capitolul **Contribuții, recomandări și concluzii** sunt sintetizate principalele contribuții personale, concluzii care s-au descris în cadrul cercetărilor

realizate și îndrumări pentru viitoare cercetări sau lucrări de reabilitare a siturilor contaminate.

Domeniul în care am desfășurat activitatea este relativ nou iar din această cauza a fost necesară o descriere a conceptelor de atenuare natural pentru ca acestea să își găsească aplicabilitatea și la noi în țară. Astfel ca și contribuții proprii pot aminti efectuarea unui studiu care să faciliteze alegerea unui concept adecvat de atenuare natural pentru siturile care urmează să fie reabilitate și la care este posibilă aplicarea unui astfel de concept.

La finalul celor șase capitole teza de doctorat prezintă și legislația din domeniu. Partea de legislație cuprinde Hotărâri în care a fost definit și amintit conceptual de atenuare naturală. Pentru a avea un termen de comparare am prezentat și aspect ale legislației Europene făcând referiri chiar și la legislația Statelor Unite ale Americii.

Anexe



ANEXA II

LEGISLAȚIE

Legislația în România

Legislația în acest domeniu prevede doar o definiție scurtă a atenuării naturale și determină administrația care este responsabilă de siturile pe care se aplică conceptul de atenuare naturală.

Astfel în legislația României găsim următoarele articole care se referă direct la atenuarea naturală

Hotărâre nr.1403 din 19/11/2007 privind refacerea zonelor în care solul, subsolul și ecosistemele terestre au fost afectate

CAPITOLUL I

Dispoziții generale

Art. 1. - Prezenta hotărâre stabilește cadrul legal pentru desfășurarea activităților de curățare, remediere și/sau reconstrucție ecologică a zonelor în care solul, subsolul și ecosistemele terestre au fost afectate.

Art. 2. - În înțelesul prezentei hotărâri, termenii și expresiile de mai jos au următoarele semnificații:

- **atenuare naturală** - concept care include un ansamblu de condiții și fenomene geologice, fizice și chimice ce produc în timp neutralizare sau scăderi ale concentrațiilor de poluanți în mediul geologic;

- autoritate competentă pentru protecția mediului - agențiile regionale pentru protecția mediului și agențiile județene pentru protecția mediului;

- deținător de teren - persoană fizică sau juridică care deține în proprietate sau în folosință un teren în baza unui titlu valabil;

- ecosistem terestru - ecosistem dezvoltat în mediul geologic.

Art. 3. - Prezenta hotărâre se aplică:

a) poluării mediului geologic, produsă de activități cu impact semnificativ, care prezintă un risc real sau potențial pentru sănătatea oamenilor și a mediului;

b) terenurilor în care ecosistemele terestre au fost afectate.

CAPITOLUL II

Refacerea mediului geologic al siturilor contaminate și a ecosistemelor terestre

Art. 10. - Autoritatea competentă pentru protecția mediului decide asupra opțiunii aplicării conceptului de **atenuare naturală** a poluării solului și subsolului.[68]

Hotărârea nr. 1408/2007 privind modalitățile de investigare și evaluare a poluării solului și subsolului

Art. 5. (2) Investigarea și evaluarea poluării solului și subsolului se realizează în următoarele cazuri:

.....

e) periodic, pentru urmărirea evoluției în timp a siturilor contaminate a caror remediere se realizează prin **atenuare naturală**, remediere sau metode de remediere de lungă durată.

Legislația Europeană

Poluarea este un fenomen care nu cunoaște granițe, de aceea este necesară o legislație comună de combatere a poluării acviferelor dar și a poluării în general.

În anul 2000 a intrat în vigoare Legislația Europeană pentru protecția apelor, care a fost implementată de mai multe țări europene. Aceasta prevede:

- ▶ Trebuie să se ia măsuri împotriva introducerii substanțelor dăunătoare în acvifere, pentru a se evita o deteriorare a acviferelor
- ▶ Acviferele trebuie protejate, îmbunătățite și reabilitate în așa fel încât până în anul 2015 (sau cel târziu până în 2027) ele să aibă o stare chimică bună
- ▶ Toate tendințele semnificative de creștere a concentrației poluantului trebuie îndepărtate iar contaminarea acviferelor trebuie diminuată treptat
- ▶ Legislația Europeană prevede însă și excepții, în cazul în care remedierea nu este posibilă din punct de vedere tehnic, sau aceasta necesită cheltuieli nejustificate.[36]

Legislația Europeană nu prevede însă metode de reabilitare a surselor istorice de poluare deoarece legislația este prevăzută pentru acvifere și nu pentru sursele de poluare.

În anul 2004 a intrat în vigoare Legislația Europeană pentru protecția mediului care s-a bazat pe acta SUA și care prevede:

Art. 17 – Legea este aplicată doar la sursele de poluare apărute după data intrării în vigoare prezentei hotărâri. Asta însemnând că legislația nu este aplicabilă pentru poluarea istorică [36]

În anexă se găsește un paragraph care prevede pentru sursele de poluare o metodă natural de reabilitare, acceptându-se deci o opțiune de reabilitare în care să nu intervină omul. [36]

Încadrarea atenuării naturale s-a efectuat prin definite conceptelor, astfel:

Monitorizarea atenuării naturale (MNA-Monitored Natural Attenuation) înseamnă examinarea, prognozarea și monitorizarea proceselor de diminuare a poluării. Acest concept nu este o tehnică de remediere deoarece nu modifică starea acviferului ci doar face vizibilă situația actuală din acviferele contaminate.

Sporirea atenuării naturale (ENA – Enhanced Natural Attenuation) este o metodă tehnică în cadrul căreia se introduce în subteran substanțe care stimulează sau grăbesc diminuarea poluanților. Conform legislației ENA este o metodă fizică, chimică sau biologic in-situ de reabilitare a poluării.

Analizarea legislației Europene a dus la concluzia că atenuarea naturală este admisă la sursele contaminate cu poluare istorică, aceasta fiind chiar indicată în cazul acestor surse.

ANEXA III

Listă abrevieri

ADN	Acid deoxiribonucleic
ADP	Adenozin di-fosfat
AMP	Adenozinmonofosfat
AOX	halogene legate organic absorbabile
ASTM	American Society for Testing and Materials (societatea americană de testare și material)
ATP	Adenozin tri-fosfat
BTEX	benzen, toluen, etilbenzen, xilenă
CH₄	Metan
BTX	Benzen, toluen, xilenă
COD	(Chemical Oxygen Demand) Necesarul de oxigen chimic
DAPI	4',6 -diamino-2-fenil-indol-dihidroclorid
DCA	Dicloranilina
DCE	Dicloreten
DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquid (Lichide dense insolubile în apă)
DOC	carbon, în legătură organică, dizolvat
ENA	Enhanced Natural Attenuation (atenuare naturală asistată)
EPA	Environmental Protection Agency (agenția de protecție mediului)
LHKW	Hidrocarburi halogenate ușor volatile
LNAPL	Light Non-Aqueous Phase Liquid (lichid cu densitate mică insolubil în apă)
MNA	Monitored Natural Attenuation (monitorizarea atenuării naturale)
MTBE	Metil tert-butiletanol
NA	Natural Attenuation (atenuare naturală)
PAH	Hidrocarburi policiclice aromatice
PAK	Hidrocarburi policiclice aromatice
PCB	Bifenil policlorurat
PCE	Tetracloretan
PCR	Polymerase Chain Reaction (reacția în lanț a polimerazei)
TCA	Acidul tricloroacetic
VC	Vinilclorid
CUM	Carbohidrații ai uleiului mineral
TNT	Trinitrotoluen
CA	Cazan aburi
CAF	Cazan apă fierbinte

BIBLIOGRAFIE

- 1 Alexander, M. - *Biodegradation and Bioremediation*, Academic Press, New York, 1994
- 2 Alvarez, P. J. J., Illman, W. A. – *Bioremediation and Natural Attenuation*, Jon Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006
- 3 ANPM, (Ministerul mediului și dezvoltării rurale) - Agenția națională pentru protecția mediului - Agenția regională pentru protecția mediului Timișoara _ *Autorizație integrală de mediu Nr. 21 din 04.02.2008*, Timișoara, România, 2008
- 4 Atlas, R. M., Bartha, R. – *Microbial Ecology: Fundamentals and Applications*, 4th Ed. Menlo Park, Calif: Benjamin Cummings Publishing Co, 1997.
- 5 Baliga, D. – *Impact of Crops on Groundwater Remediation*, Buletin științific al Universității "Politehnica" din Timișoara, Seria Hidrotehnica, Fascicula 1, Timișoara, 2011
- 6 Baliga, D., - *Nutzung der natürlichen Abbauprozesse zum Schutz des Grundwassers von deponiebürtiger Schadstoffausbreitung*, The Humboldt Colege – Knowledge, Culture, Science The Fundament of Quality of Life in Society, Timișoara, România, 2010 (prezentare)
- 7 Baliga, D., David, I., Vișescu, M., - *Surface Complexation Model of Aquifer Pollution with Heavy Metals on an Ash and Slag Dump near Timișoara*, Analectica Rechnica Szegediensia, Goldprint Nyomdai, Szeged, Ungaria, 2012
- 8 Baliga, D., Goloșie, L., Negrea, A., Motoc, M. - *Geochemical simulation of diagenetic reactions that occur in polluted groundwater*, în curs de publicare
- 9 Baliga, D., Stana, O., - *Groundwater Pollution Impact on the Rural Areas*, Review on Agriculture and Rural Development, Scientific Journal of University of Szeged, Faculty of Agriculture, Vol. 1.(1)Supplement, Hódmezővásárhely, Ungaria, 2012
- 10 Baliga, D., Vișescu, M., Ștefănescu, C. – *Natural Attenuation-a Method for Aquifers Rehabilitation*, Buletin științific al Universității "Politehnica" din Timișoara, Seria Hidrotehnica, Fașcicola 1,2, Timișoara, 2010
- 11 Bear, J., Verruijt, A. - *Modelling groundwater flow and pollution*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Netherlands, 1990
- 12 Brady, P. V., Spalding, B. P., Krupka, K. M., Waters, R. D., Zhang, P., Borns, D. J., Brady, W. D – *Site Screening and Technical Guidance for Monitored Natural Attenuation at DOE Sites*, SANDIA Report, SAND99-0464, Albuquerque, 1999
- 13 Chiang, W. H., Kinzelbach, W., - *3D-Groundwater Modeling with PMWIN: A Simulation System for Modeling Groundwater Flow and Transport Processes*, Springer, 2005
- 14 Comitee of Intrinsic Remediation, Water Science and Tehnology Board, Board on Radioactive Waste Management, Commission on Geoscience, Environment, and Resources – *Natural Attenuation for Groundwater Remediation*, Nationa Academy Press, Washington, D.C., 2000

- 15 David, I., - *Grundwasserhydraulik – Strömungs- und Transportvorgänge*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, Germania, 1998
- 16 Diaz, E. – *Microbial Biodegradation: Genomics and Molecular Biology*, Caister Academic Press, 2008
- 17 Directiva 1999/31/EC (la cap. 3.2. Perioade de tranziție, subcap. 3.2.3. Depozite de deșeuri industriale nepericuloase), Jurnalul oficial al Uniunii Europene, 16.07.1999
- 18 Durrand, G.C., Schirmer, M., Einarson, M.D., Wilson R.D., Mackey, D.M – *Assessment of the dissolution of gasoline containing MTBE at LUST Site 60, Vandenberg Air Force Base, California*, Proceedings of The 1999 Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation, Houston, Texas, 1999
- 19 Fach, A. – *Effektiver Beitrag separater Transportgrößen an der Ausbreitung deponiebürtiger Stoffe in Grundwasser. Standort Monte Scherbelino bei Frankfurt am Main*, Doktorarbeit an dem Institut für Angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Berlin, 2006, Germany
- 20 Franzius, V., Altenbockum, M., Gerhold, T. – *Handbuch Altlastensanierung und Flächenmanagement*, Ed.C.F. Müller, Germania, februarie 2011
- 21 Fritsche, W., Hofrichter M. – *Aerobic Degradation by Microorganisms*, Biotechnology Set, Second Edition, Jena Germany, 2008
- 22 Gerardi, M.H. – *The Microbiology of anaerobic Digesters*, John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003
- 23 Gerardi, M.H. – *Wastewater Bacteria*, John Wiley&Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006
- 24 Gerdes, H, Kapp, M., Spinola, A. – *Sanierungskonzept „Monte Scherbelino“ Schadstofffahne einschließlich Haldeweiherr*, Proiect 4767, BGS Umwelt GmbH, 2008, Germany
- 25 GOLOȘIE, L., BALIGA, D., *Current biophitotechnology for elimination of pollutants from wastewater*, Lucrări științifice seria I, Management agricol, Editura Agroprint Timișoara, România, vol. XII (1), 2010
- 26 Goloșie, L., Baliga, D., Negrea, A., Motoc, M., Samoila, M., Anghel, M. - *Acid Waters Impact on the Environment*, Revista de chimie (București), 62, No. 12, 2011
- 27 Golwer, A., Knoll, K.H., Matthes, G., Schneider, W., Wallhäuser, K.H. – *Belastung und Verunreinigung des Grundwassers durch feste Abfallstoffe*, abh. Hess. LS Bodenforsch, 1976, Germany
- 28 Griebler, Ch., Mindl, B., Slezak, D. – *Combining DAPI and SYBR Green II for the Enumeration of Total Bacterial Numbers in Aquatic Sediments*, Int. Rev. Hydrobiol. 86, no. 4-5, 2001
- 29 Herbert, H. - *Deponiegas in der Stilllegungs- und Nachsorgephase am Beispiel der Deponie Dreieich-Buchschatz*, Frankfurt am Main, ianuarie 2005
- 30 Ion, I., Ion, A., - *Chimie analitică. Echilibre chimice*, editura Printech, București, România, 1999
- 31 ITVA – *Arbeitsheft: Monitored Natural Attenuation*, Berlin, 2003
- 32 Kerndorff, H., Kühn; St., Minden, Th. , Orlikowski, D., Struppe, Th. – *Schutzgutspezifische Bewertung von Grundwasserkontaminationen durch*

- Altablagerungen mit dem Ziel einer passiven Sanierung mittels natürlicher Selbstreinigungskräfte (NA)*, Altlastenspektrum 15, 9-20, 2006
- 33 KORA_1–Leitfaden-Umgang mit abfallablagerungsverursachten Gewässerschäden und Gefahrensituationen unter Berücksichtigung der Wirkungen natürlicher Rückhalte- und Abbau-Prozesse, KORA Themenverbund 4 Deponien, Altablagerungen, Germania, 2008
- 34 KORA_2-Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden-Eine Zusammenstellung der Projekt-Kurzbeschreibungen, Germany, 2003
- 35 KORA_3-Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden- Broschüre des Förderschwerpunktes, Eine Zusammenstellung der Project-Kurzbeschreibungen, Germania, 2006
- 36 KORA_4 -Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden- Standortkompendium, Germania, 2005
- 37 Kuhlmann, B., Eschweiler, B., Kilb, B., Preuß, G., Ziemann, E., Schöttler, U. – *Molekularbiologische Methoden zur Bestimmung der microbiellen Diversität in Grundwassersystemen*, Vom Wasser 89, 1997
- 38 Landmeyer, J. E., - *Introduction to Phytoremediation of Contaminated Groundwater*, Springer, 2012
- 39 Lee and Ro – *Draft Instalation Restauration Program(IRP) Remedial Investigation Report for IRP Site 60, Vandenberg Air Force Base, California*, Lee and Ro, Inc, 1998
- 40 Leigh, D., Shaw, E., Matos, J., Shaw, I., Brooks, P., - *Evaluation of Phytoremediation for Groundwater Control at a Landfill Site in California*, US Navy (<http://www.dtic.mil/ndia/2003environ/leigh.pdf>)
- 41 Lerner, D.N., Bjerg, P., Datel, J., Gargini, A., Gratwohl, P., Holliger, C., Morgan, P., Ptak, T., Schotting, R.,Slenders, H., Thornton S.F., - *Confidence in Forcasting of Natural Attenuation as a Risk-based Groundwater Remediation Strategy*, A research project principally funded by the European Union within the 5thFramework Programme under contract EVK1-2001-00087, Final Report,October 2005
- 42 Madigan, M.T., Martinko, J.M., Dunlap, P.V., Clark, D.P. - *Brock – Biology of Microorganisms*, San Francisco, 2009
- 43 Madsen, E. L. – *Epistemology of environmental microbiology*, Environmental Science and Tehnology, 1998
- 44 Marinov, A.M, Dumitran, G.E., Diminescu M.A. – *Monitorizarea apelor subterane și remediarea acviferelor*, Ed. Politehnica, București, România, 2007
- 45 McCarty, P.L., Milson, J.T., - *Natural anaerobic treatment of a TCE plume, St. Joseph, Michigan, NPL site*, Bioremediation of Hazardous Wastes. EPA, Cincinnati, Ohio, 1992
- 46 Merkel, B.J., Planer-Friedrich, B. – *Grundwasserchemie*, Springer-Verlag Berlin, 2002
- 47 Newmann, L., - *Phytoremediation of Contaminated Groundwater*, Application of Phytotechnologies for Cleanup of Industrial, Agricultural, and Wastewater Contamination (pp. 177-187), Springer, 2010

- 48 Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C., and Plummer, L.N., *PHREEQE-A computer program for geochemical calculations*, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 80-96, 1980
- 49 Parkhurst, D. L., Appelo, C.A.J.- *User's Guide to PHREEQC (Version 2)--A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*, Denver, Colorado, 1999
- 50 Riser Robert, E. – *Remediation of petroleum contaminated soils*, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 1998
- 51 Rügner, H., Teutsch, G., Grathwohl, P., Kohler, W. – *Natural attenuation organischer Schadstoffe in Grundwasser, Stand der Technik, Methoden zur Implementierung*. – Schriftenreihe Altlastenforum Baden-Württemberg, eV, Heft 5, ed. E. Schweizenbart, Stuttgart, Germania, 2001
- 52 Schubert, G. – *PHREEQC, eine Freeware des USGS zur hydrochemischen Gleichgewichtsberechnung-Anwendungsbeispiele für Hydrogeologen*, Computeranwendungen in Hydrologie, Hydrogeologie und Geologie. Beiträge zur COG-Fachtagung, Salzburg, 2007
- 53 Ussath, M. – *“Natural Attenuation“-Ausarbeitung zum Referat Natural Attenuation in Rahmen des Seminars für Grundwasserschutz im SS, Germania, 2005*
- 54 Weber, M. – *Struktur und Zielsetzung des Bayerischen Forschungsverbundvorhabens*, Augsburg, Germania, 2003
- 55 Wehrer, M., Totsche, K. U. – *Detection on non-equilibrium in Soil Columns: Delineation of Experimental Conditions by Numerical Simulations*, J. Plant Nutr. Soils, Sci 166 (475-483), 2003
- 56 Wiedemeier, T. H., Rifai, H. S., Newell, C. J., Wiloson, J. T. – *Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the Subsurface*, John Wiley and Sons, New York, 1999
- 57 Wiedermeier, T. H., Wiloson, J. T., Kampell, D. H., Miller, R. N., Hansen, J. E. – *Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contaminant Dissolved in Groundwater*, Air Force Center for Environmental Excellence, San Antonio, Texas, 1995
- 58 Wolters, F. – *Natural Attenuation-Grundlagen und Erfahrungen aus der USA*, LUA – Fortbildungsveranstaltung „Gefährdungsabschätzung und Sanierung von Altlasten“ 21-22.06.2001, Essen, Germania
- 59 XX – *Anaerobic digestion reference sheet*, waste. nl. Retrieved, 25.10.2007
- 60 XXX- *Confidence in forecasting of natural attenuation as a riskbased groundwater remediation strategy*, Minutes of the first International Knowledge Exchange Group meeting on Wednesday, 14 May 2003 in Gent, Belgia

BIBLIOGRAFIE ELECTRONICĂ

- 61 ANPM, (4.04.2011)
http://apmcv.anpm.ro/refacerea_zonelor_in_care_solul_subsolul_si_ecosistemel_e_terestre_au_fost_afectate-114
- 62 ASTM; www.astm.org/standards/E1943.htm (11.04.2011)

- 63 Australian Government; (5.02.2011)
http://www.connectedwater.gov.au/framework/hydrodmetric_k.php
- 64 Department of Army;
<http://aec.army.mil/usaec/cleanup/dapolicy-na95.pdf> (09.04.2011)
- 65 Dicționar explicative ecologic;
www.dictionar_online.ro/ecologic.php?id=gradienthidraulic (12.04.2011)
- 66 EPA; <http://www.epa.gov> (2.03.2011)
- 67 Foraquia;
http://www.foraquia.ro/index.php?link=2&id_hidrologie016 (20.04.2011)
- 68 http://apmrv.anpm.ro/refacerea_zonelor_in_care_solul_subsolul_si_ecosistemel_e_terestre_au_fost_afectate-114
- 69 <http://maps.google.de/maps?hl=de&tab=wl>
- 70 http://toxics.usgs.gov/topics/rem_act/carswell.html
- 71 <http://www.cluin.org/download/remed/introphyto.pdf>
- 72 <http://www.rtdf.org> (8.12.2010)
- 73 <http://www.scribube.com/geografie/ecologie/POLUAREA-CU-NITRATI1342414.php> (azot-cap.5) - 2.06.2012
- 74 <http://www.scribube.com/stiinta/chimie/ARSENUL2032222315.php> (arsen-cap.5) (28.05.2012)
- 75 <http://www.staedte-info.net/karte/d/dreieich.png>
- 76 Microbiologiebytes; (13.05.2011)
- 77 <http://www.microbiologybytes.com/introduction/Environmental.html> Wikipedia;
www.wikipedia.org (15.04.2011)
- 78 Wikipedia_1; http://en.wikipedia.org/wiki/Anaerobic_respiration(10.05.2011)