
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI
CATEDRA DE CHIMIE GENERALĂ ANORGANICĂ, ANALITICĂ,
CHIMIE FIZICĂ ȘI ELECTROCHIMIE

Chim. NINA HOLBAN

TEZĂ DE DOCTORAT

CERCETĂRI PRIVIND REACȚIILE DE OXIDO-REDUCERE,
CATALIZATE FOTOCHIMIC, ALE COMPUȘILOR
REZIDUALI CU SULF ȘI METALE GRELE REZULTAȚI DIN
ACTIVITĂȚI MINIERE

641.436
369... B

Conducător științific
Prof. dr. ing. ILIE JULEAN

2004

Pe lângă datoria de a înțelege,
omul are datoria de a acționa

Robert J. Oppenheimer

CUVÂNT ÎNAINTE

Factorii care pot să aducă prejudicii vieții oamenilor, animalelor și vegetalelor, chiar și materialelor, sunt diverși. Aceasta explică interesul unui cerc larg de specialiști față de problemele de poluare.

În acest context abordarea problematicii referitoare la compușii toxici rezultați prin reacții catalizate fotochimic în zonele unor exploatare miniere, reprezintă o încercare de înțelegere a unuia din aspectele fenomenului extrem de complex al amplificării poluării mediului cu produși secundari rezultați prin transformarea unor poluanți ai activităților antropogene.

La finalizarea tezei sentimentul de recunoștință se adresează distinsului prof. dr. ing. Julean Ilie care mi-a făcut onoarea de a conduce cu înaltă competență cercetările și care de asemenea a avut răbdarea să aștepte cu încrederea finalizarea tezei.

În perioada elaborării tezei am beneficiat de sprijinul competent și constant al d-nei dr. chimist Valeria Dițoiu, fără de care nu aș fi reușit și căreia îi exprim cu această ocazie stimă, considerație și sincere mulțumiri.

Aduc mulțumiri de asemenea d-lui programator matematician Constantin Dițoiu, care a realizat modelarea matematică și care a avut amabilitatea și răbdarea să mă inițeze în tainele calculatorului

Doresc să mulțumesc de asemenea fratelui meu prof. dr. ing. Ștefan Holban, pentru maniera competentă în care a analizat teza și care prin criticile constructive aduse m-a impulsionat în finalizarea lucrării.

În fine, dar nu în ultimul rând, sentimentul recunoștinței și profundeii prețuiri se adresează memoriei părinților mei, care au vegheat în cursul anilor tineri la formarea mea și cărora le dedic această lucrare.

Nu se nominalizează aici toate persoanele, colegi și prieteni care, printr-o formă sau alta au contribuit prin competență și spirit de colaborare la finalizarea tezei. Exprim tuturor sentimentul celei mai sincere recunoștințe.

Nina Holban

CUPRINS

INTRODUCERE	4
--------------------------	----------

PARTEA I. STUDIU DOCUMENTAR

CAPITOLUL 1. CIRCUITUL SUBSTANTELOR ÎN BIOSFERĂ

1.1. Acțiunea antropică asupra mediului ambiant	9
1.2. Considerații privind circuitul sulfului și caracterizare compușilor cu sulf în natură....	11
1.2.1. Circuitul sulfului în natură.....	11
1.2.2. Caracterizarea compușilor cu sulf.....	14
1.3. Considerații privind caracteristicile și rolul oxigenului în procesele biochimice din natură.....	20
1.4. Considerații privind circuitul azotului și caracterizarea compușilor cu azot în natură....	22
1.4.1. Circuitul azotului în natură.....	22
1.4.2. Caracterizarea compușilor cu azot.....	22
1.5. Considerații privind circuitul și contaminarea cu metale grele a factorilor de mediu. .	25
1.5.1. Fierul, compuși și caracteristici.....	26
1.5.2. Manganul, surse și caracteristici.....	27
1.5.3. Cuprul. Surse și caracteristici.....	28
1.5.4. Sursele de contaminare și proprietățile plumbului.....	29
1.5.5. Cadmiul. Surse de contaminare și proprietăți.....	33
1.5.6. Zincul. Proprietăți și efecte.....	36
Concluzii.....	37

CAPITOLUL 2 SURSE ȘI PRODUȘI POLUANȚI AI ATMOSFEREI FORMAȚI ÎN PROCESSE FOTOCHIMICE

2.1. Procese de formare a produșilor fotochimici în atmosferă.....	39
2.1.1. Ciclul oxizilor de azot.....	40
2.1.2. Formarea radicalilor hidroxil și hidroperoxil.....	42
2.1.3. Implicarea compușilor organici. Reacții inițiate de radicali OH.....	43
2.1.4. Reacții inițiate de ozon.....	45
2.1.5. Rolul CO în ceața fotochimică oxidantă.....	47
2.2. Procese chimice în fază apoasă	48
2.2.1. Rolul CO ₂ în reacțiile chimice din atmosferă.....	48
2.2.2. Reacții fotochimice în faza apoasă.....	49
2.2.3. Ploile acide.....	53
2.3. Particule solide și lichide.....	56
2.4. Caracterizarea surselor de poluare atmosferică.....	57
2.5. Influența factorilor climatici în emisia, transportul și dispersia noxelor atmosferice..	59
2.6. Mecanisme de depunere a poluanților.....	61
2.7. Acțiunea fiziologică a produșilor fotochimici.....	62
Concluzii.....	63

CAPITOLUL 3 TRANSFORMĂRI ALE COMPUȘILOR REZIDUALI CU SULF ȘI METALE GRELE PREZENȚI ÎN APĂ PRIN REACȚII DE OXIDO-REDUCERE CATALIZATE FOTOCHIMIC ȘI BIOCHIMIC

3.1. Tipuri de poluare, caracteristici poluante ale produșilor reziduali cu sulf și metale grele	
--------------------------------------------------------------------------------------------------	--

din ape.	65
3.2. Procese de autopurificare a ecosistemelor acvatice.....	69
3.2.1. Transformări fotochimice în apele naturale.....	70
3.2.2. Oxidarea.....	73
3.3. Procese biochimice prezente în apele de suprafață.....	76
3.3.1. Procese de oxido-reducere la interfața sedimente apă.....	80
3.4. Considerații privind prezența ionilor metalelor tranzitionale în apele naturale.....	81
3.5. Ape de mină. Caracteristici generale.....	83
Concluzii.....	84

CAPITOLUL 4. CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND POLUAREA SOLULUI ȘI A VEGETAȚIEI CU SULF ȘI METALE GRELE.

4.1. Compoziția chimică a solului.....	86
4.2. Mobilitatea metalelor grele în soluri și consecințele poluării în condițiile edafice din România.....	90
4.3. Factorii care determină dinamica pH-ului solului.....	92
4.4. Informații generale privind aciditatea din sol.....	94
4.5. Influența metalelor grele asupra unor procese tipologice la plante.....	95
4.5.1. Absorbția metalelor grele de către plante.....	98
Concluzii.....	99

PARTEA II. CERCETĂRI PRIVIND PUNEREA ÎN EVIDENȚĂ A REACȚIILOR FOTOCHIMICE ÎN ZONELE MINIERE MESTECĂNIȘ ȘI CĂLIMANI PRIN MODELARE MATEMATICĂ ȘI MĂSURĂTORI EXPERIMENTALE .

CAPITOLUL 5. CONSIDERAȚII PRIVIND AMPLASAREA ȘI DESCRIEREA ACTIVITĂȚILOR MINIERE DIN ZONELE MESTECĂNIȘ ȘI CĂLIMANI

5.1. Considerații privind amplasarea și descrierea exploatărilor miniere din zona Călimani și Mestecăniș.....	100
5.1.1. Amplasarea și descrierea exploatării miniere Mestecăniș.....	100
5.1.2. Istoricul exploatării miniere Călimani și amplasarea obiectivului.....	103
5.1.3. Cadrul specific fizico-geografic al Munților Călimani.....	107
5.2. Cercetarea condițiilor de poluare a factorilor de mediu din arealul E.M.Călimani și Mestecăniș.....	111
Concluzii.....	113

CAPITOLUL 6. CERCETĂRI PRIVIND IDENTIFICAREA ȘI CARACTERIZAREA COMPONENTILOR POLUANȚI DIN ATMOSFERĂ

6.1. Modelarea dispersiei poluanților atmosferici.....	115
6.2. Modelul de dispersie MESOPUFF II.....	120
6.2.1. Ecuațiile gaussiene de bază ale emisiei.....	120
6.2.2. Modelarea ratei de transformare fotochimică.....	127
6.2.3. Îndepărtarea umedă.....	131
6.2.4. Funcția de eșantionare a emisiei poluante.....	132
6.2.5. Modelul PhotoCHEM.....	133

6.3. Programul PhotoCHEM.....	136
6.4. Cercetări privind punerea în evidență a reacțiilor fotochimice în aer.....	141
6.4.1. Validarea experimentală a modelului PhotoCHEM. Depuneri umede.....	147
6.5. Analiza regresională a dispersiei SO ₂	153
6.5.1. Modelarea corelațională a emisiei SO ₂ funcție de factorii meteorologici și de chimia procesului de transformare a SO ₂	153
6.5.2. Modelul matematic al emisiei dioxidului de sulf.....	154
Concluzii.....	158

CAPITOLUL 7. CERCETĂRI PRIVIND IDENTIFICAREA ȘI CARACTERIZAREA COMPONENTILOR POLUANȚI FORMAȚI PRIN REACȚII FOTOCHIMICE DIN APA DE SUPRAFAȚĂ

7.1. Caracteristicile apelor uzate provenite de la extracția minereurilor de sulfuri polimetalice și a minereurilor de sulf în amestec cu sulfuri polimetalice.....	159
7.2. Considerații privind prezența transformărilor fotolitice și biochimice în apele de suprafață din arealele Mestecăniș și Călimani.....	161
7.2.1. Caracteristicile hidrologice ale receptorilor și caracteristicile optice ale componentelor apei.....	161
7.2.2. Cercetări experimentale privind stabilirea transformărilor compușilor reziduali cu sulf și metale grele prin reacții de oxido- reducere catalizate fotochimic și biochimic din zonele Mestecăniș și Călimani.....	162
7.2.3. Efecte ale acțiunii poluanților asupra biocenozelor în zona E.M.Mestecăniș...	173
Concluzii.....	174

CAPITOLUL 8 CERCETĂRI PRIVIND ÎNCĂRCAREA CU METALE A SOLULUI DIN AREALUL EXPLOATĂRII MINIERE CĂLIMANI ȘI MESTECĂNIȘ

8.1. Date experimentale privind gradul de poluare a solului în zona Exploatării Miniere Călimani	176
8.1.1. Date experimentale privind gradul de încărcare a solului în zona Exploatării Miniere Mestecăniș.....	189
8.2. Efecte ale acțiunii poluării cu sulf și metale grele asupra vegetației în arealul E.M.Călimani.....	194
Concluzii.....	195

CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

BIBLIOGRAFIE.....

ANEXE

NOTAȚII

INTRODUCERE

Situația globală a mediului este considerată în prezent ca un rezultat al interacțiunii dintre ființa umană și diversitatea activităților economice, sociale, culturale și politice pe care acesta le desfășoară. Conferința Națiunilor Unite pentru Mediu și Dezvoltare (UNCED) care a avut loc la Rio de Janeiro în anul 1992 a concluzionat că *mediul înconjurător este o parte integrantă a procesului dezvoltării durabile*, că el nu poate fi considerat în afara contextului economic, social, cultural și politic.

Unele date publicate în anul 1995 de către programul Națiunilor Unite pentru Mediul Înconjurător (PNUE) arată că presiunile ființei umane asupra mediului înconjurător continuă să se accentueze [5] cu efecte ce nu pot fi încă evaluate în toată dimensiunea lor.

- Activitățile economice deversează anual în atmosferă aproape 100 milioane de tone de oxizi de sulf, 68 milioane tone de oxizi de azot, 57 milioane tone de particule solide și 117 milioane tone de monoxid de carbon. În aceste condiții, omenirea se află în stadiul unor importante schimbări climatice, care pot periclita situația a circa 60% din populația globului prin creșterea nivelelor mărilor și oceanelor.

Această situație, dacă va fi confirmată de evoluția viitoare a evenimentelor, va pune probleme deosebite pentru economia mondială a secolului XXI.

În lucrare se încearcă prezentarea și punerea în evidență a transformărilor de oxido-reducere pe care le suferă compușii reziduali cu sulf și metale grele, prezenți în mediu, prin reacții catalizate fotochimic și biochimic din aer și apă și modelarea matematică a dispersiei noxelor în atmosferă pentru două zone, poluate în urma activităților de exploatare a sulfului de natură vulcanică, activitate experimentată pentru prima dată la noi în țară în munții Călimani și de exploatare a sulfurilor polimetalice Mestecăniș din județul Suceava.

Scopul prezentei lucrări l-a constituit cercetările privind:

1. tipurile de produși formați în aer și apă prin reacții de oxido-reducere catalizate fotochimic și biochimic;
2. transportul acestora ținându-se seama de factorii meteorologici și hidrologici;
3. acumularea acestora la suprafața solului, migrarea lor în sol și efectul produs asupra vegetației.

În lucrare s-a folosit o estimare pentru cele *150 ha ocupate cu steril și teren decopertat* din Călimani, ca sursă de poluare de suprafață, de nivel inferior fără înălțarea penei, ce conține în

medie 9 % sulf și care constituie surse de emisii importante de oxizi de sulf, formați prin oxidarea fotochimică continuă a sulfului conținut de steril și a sulfului existent natural în filoanele de natură vulcanică.

Cercetarea s-a realizat prin compararea a două zone de exploatare miniere diferite, una de suprafață și cealaltă în subteran, urmărindu-se în paralel noxele emise și influența produșilor de transformare a acestora asupra mediului înconjurător.

S-a considerat că oxidările fotochimice ale sulfului de pe halde în zona Călimani au avut loc vara, în perioada 28.05-01.06 cu cer senin (datele experimentale fiind culese printr-un laborator mobil). Considerând activ sub influența luminii solare numai 20 cm. de steril, ce conține circa 9% sulf, s-a calculat pentru suprafața de 150 de hectare afectate o emisie în medie de 184,3 g SO₂ / oră

S-a realizat modelarea matematică a dispersiei dioxidului de sulf netransformat fotochimic, utilizând un model gaussian de tip MESOPUFF II. Acesta a fost modificat, înlocuindu-se sursa poluantă inițială, care este punctuală în MESOPUFF II, printr-o sursă de suprafață. Ca urmare a rezultat un model matematic nou, original, care calculează plecând de la o sursă poluantă de 150 hectare următoarele:

- rata de transformare fotochimică a dioxidului de sulf:
 - în sulfat, respectiv acid sulfuric;
 - a oxizilor de azot în azotați, acid azotic și PAN.
- dispersia dioxidului de sulf netransformat fotochimic ținând cont de condițiile meteo.

Validarea cantității de sulfat calculate de model (implementat prin programul PhotoCHEM), au fost verificate prin măsurătorile de laborator a sulfatilor din precipitațiile căzute în punctul de monitorizare Gura Haitii, unde s-au înregistrat, în aceeași perioadă mai-iunie, ploi acide. Etapele de calcul care au fost parcurse sunt:

1. Pentru ionii de hidrogen s-a făcut conversia pH-ului fiecărei probe de precipitație în ioni de hidrogen, prin implementarea unui program pe calculator ;
2. Pentru perioada de vară analizată (perioadă pentru care s-au făcut și măsurători ale parametrilor meteorologici), s-a realizat conversia rezultatelor de laborator ale pH-ului, sulfatilor (exprimați în mg/l) și azotaților (exprimați în mg/l) în ioni de hidrogen (exprimați în mg/l), sulfatilor (exprimați în kg/ha sulf) și respectiv azotați (exprimați în kg/ha azot).
3. S-a calculat conversia sulfatului determinat în mg/l din probele de precipitații în kg sulf /ha.

Considerăm că modelul poate fi aplicat cu o exactitate destul de mare dacă sunt cunoscute datele privind: inventarul emisiilor de poluanți, caracteristicile sursei de poluare, datele

meteorologice (viteza vântului, frecvența vântului pe diferite direcții, temperatura aerului, intensitatea radiației solare incidente, nebulozitatea) și formele de relief, furnizând date corespunzătoare privind nivelul de poluare prezent într-un areal afectat prin activități antropice.

O alta problematică tratată în teză se referă la punerea în evidență a reacțiilor de oxido-reducere catalizate fotochimic și biochimic în apele de suprafață din zonele amintite. Analizele de laborator s-au efectuat și asupra metalelor prezente în apele de suprafață în zonele cercetate, prezentându-se de asemenea și efectele prezenței acestora asupra biocenozei. În urma cercetărilor și a experimentelor efectuate s-a constatat că un factor important în scăderea pH-ului apelor analizate din arealul studiat îl au reacțiile fotochimice cât și cele biochimice. Acest aspect a fost demonstrat în cadrul tezei (cap.7), reprezentând o contribuție originală prin modul de abordare și rezultatele experimentale obținute.

Modelarea matematică privind difuzia poluanților în sol nu a constituit o prioritate în prezenta lucrare, care a urmărit pentru solul afectat de activitățile miniere Mestecăniș și Călimani doar măsurătorile fizico-chimice pentru pH și metale grele ca și efectele asupra vegetației din zonă.

Teza ca urmare a problematicii vaste abordate este structurată în două părți ce cuprind 8 capitole în care se face apel la 150 referințe bibliografice.

- ◆ **Partea I** cuprinde un studiu documentar selectiv privind circuitul elementelor în natură, prezentarea teoretică a proceselor de formare a produșilor fotochimici în atmosferă, transformările fotochimice a produșilor reziduali cu sulf și metale grele în apele de suprafață și modul de acumulare a acestora în sol.
- ◆ **Partea a II-a** prezintă cercetările privind punerea în evidență, a caracteristicilor și a dinamicii componentelor poluanți ai factorilor de mediu din aer și apă rezultați prin reacții de oxido-reducere catalizate fotochimic prin determinări experimentale și estimări teoretice, aplicând o serie de modele matematice și prelucrări statistice originale. În final sunt puse în evidență prezența compușilor toxici, proveniți de la astfel de surse, în sol și efectele acestora asupra biocenozelor terestre. Partea experimentală este axată pe măsurători în zona studiată (exploatarea minieră Mestecăniș și Călimani din județul Suceava).

- ◆ **Partea I-a**

Este formată din capitolele 1- 4 în care se tratează următoarele aspecte:

Capitolul 1 prezintă circuitul sulfului, azotului și a metalelor grele în natură, sursele

de poluare cu aceste noxe, precum și cele mai importante proprietăți fizico-chimice ale acestor elemente poluante provenite din zona cercetată ca și efectele toxice ale acestora asupra lanțului trofic.

Capitolul 2 prezintă selectiv producții poluanți ai atmosferei formați prin procese fotochimice în care, sub acțiunea luminii solare, în urma interacțiunii dintre compuși chimici primari se formează compuși secundari uneori cu acțiune mai toxică decât cei inițiali.

Capitolul 3 se ocupă de mediul acvatic și prezintă producții poluanți formați prin reacții de oxido-reducere catalizate fotochimic și biochimic, cu referire numai la producții reziduale cu sulf și metale grele.

Capitolul 4 tratează solul, ca mediul de acumulare atât a noxelor din aer și apă cât și a celor provenite prin depozitarea deșeurilor, fără a prezenta reacțiile care au loc la suprafață sub acțiunea luminii, întrucât problema fiind extrem de complexă ar depăși cu mult spațiul acordat prezentei lucrări, ce și-a propus abordarea detaliată numai pentru atmosferă și mediul acvatic, făcându-se referire doar la oxidarea sulfului existent în sterilul de pe halde. Sunt prezentați factorii care influențează mobilitatea metalelor grele în sol și creșterea gradului de toxicitate a acestora.

◆ **Partea a II-a**

Este formata din capitolele 5 - 8 în care se tratează următoarele aspecte:

Capitolul 5 prezintă istoricul și amplasamentul zonelor în care s-a realizat cercetarea, de asemenea se face o prezentare generală a nivelului de poluare a mediului cu referire la apă, aer și sol.

În **Capitolul 6** se încearcă realizarea unei modelări a dispersiei dioxidului de sulf utilizând ca sursă de emisie haldele de steril rezultate în urma activității de exploatare a sulfului Călimani și validarea rezultatelor obținute prin determinări experimentale. De asemenea se prezintă analiza regresională a emisiei de dioxid de sulf ținându-se seama de măsurătorile meteorologice din zona Călimani. Complexitatea poluării fotochimice a aerului a impus combinarea măsurătorilor automate de laborator și a modelării matematice pe calculator în vederea determinării vitezelor și mecanismelor reacțiilor ce implică îndeosebi compuși organici, oxizi de azot și oxizi de sulf.

Capitolul 7. În acest capitol sunt prezentate cercetările experimentale privind stabilirea transformărilor fotochimice și biochimice ale compușilor cu sulf cu formarea de acid sulfuric prin reacții de oxido-reducere care duc la creșterea cantităților de metale grele dizolvate în apă. Aceste reacții contracarează tratarea chimică a apelor uzate cu hidroxid de calciu și procesul de autoepurare a receptorilor prin diluție. În aceste ape sunt favorizate procesele de oxidare și levigare a unor minerale.

Capitolul 8. În acest capitol sunt prezentate măsurătorile obținute în urma analizelor spectrofotometrice prin absorbție atomică a metalelor totale și forma dizolvată din probe de steril, probe de sol afectat și din probe de sol neafectat (probă martor) din zona Călimani prin comparare cu zona Mestecăniș și efectele acestora asupra vegetației terestre.

Lucrarea se încheie cu un set de **Concluzii finale** ce sintetizează rezultatele obținute, punându-se accent pe contribuțiile proprii.

Partea I – a

STUDIU DOCUMENTAR

CAPITOLUL 1

CIRCUITUL SUBSTANȚELOR ÎN BIOSFERĂ

1.1. Acțiunea antropică asupra mediului ambiant

Biosfera (bios – viață, sferă – sferă) reprezintă învelișul planetar ce delimitează regiunea de existență a materiei vii. La baza științei despre biosferă stă concepția dialectică unică a proceselor intercondiționate și de interconexiune ce se petrec între învelișurile minerale, acvatice și gazoase ale pământului.

La baza echilibrului dinamic din natură stă mecanismul de autoreglare a compoziției chimice a acesteia. Circuitul elementelor biogene în biosferă carbon, oxigen, azot, sulf, ș.a. nu reprezintă altceva decât trecerea lor din forma minerală și invers, ca urmare a unor transformări chimice și biologice. Timpul calendaristic pentru circuitul biologic al rezervelor de substanțe nutritive din mediul ambiant este de aproximativ 10 ani [37].

Mediul înconjurător include materia și organismele vii (biocenoza). În biosferă se include de asemenea mediul extern în care nu există organisme vii dar în care este posibilă interacțiunea cu diferite forme de viață.

Mediul ambiant se caracterizează prin concentrația compușilor chimici utilizați de organismele vii. Pentru organismele ce descompun substanțele organice sunt importante formele de existență ale acestora ca și prezența oxigenului în sol, apă și aer.

Pentru organismele ce sintetizează substanțe organice sunt importante concentrațiile mari de dioxid de carbon, de compuși ai azotului, fosforului și a altor substanțe biogene, care intră în alcătuirea organismelor vii.

Acțiunea biocenozei asupra mediului ambiant se reduce la sinteza substanțelor organice din substanțe anorganice și la descompunerea substanțelor organice în substanțe anorganice ș.a.m.d. adică la schimbarea dependenței dintre cele două categorii de substanțe conținute în biosferă. Vitezele de sinteză și de descompunere a substanțelor organice se apreciază după cantitatea formată, respectiv distrusă.

Biocenoza are capacitatea de a crea, în mediul ei, concentrații locale de substanțe biogene numai dacă sinteza și descompunerea substanțelor organice, ce revin unei unități de suprafață a globului pământesc, depășesc fluxul de transfer a biogenilor.

Solul, unde fluxul substanțelor biogene este mai mic comparativ cu productivitatea biologică, este bogat în compuși organici și anorganici, importanți pentru plante, spre deosebire de straturile profunde, lipsite de organisme vii. Prin urmare, concentrațiile locale ale substanțelor biogene din sol se reglează biologic.

În ocean, concentrația biogenilor anorganici solubili se modifică de la suprafață spre adânc, datorită faptului că fotosinteza substanțelor organice decurge în stratul superior al apei, unde pătrunde lumina solară, având ca rezultat final un conținut în dioxid de carbon de câteva ori mai mare în adâncuri decât la suprafață, unde concentrația acestuia se găsește în echilibru cu cel atmosferic. Mărirea de câteva ori a concentrației dioxidului de carbon în atmosferă nu schimbă concentrația carbonului anorganic în adâncul oceanului dar creșterea repetată a concentrației acestuia în atmosferă determină schimbări catastrofale ale climei. Deci, biocenoza oceanului reglează concentrația atmosferică a dioxidului de carbon și totodată păstrează temperatura la suprafața solului în limite optime pentru viață.

Pe parcursul întregii sale evoluții, stabilitatea biosferei s-a bazat pe principiul lui Le Chatelier care exprimă faptul că viteza de absorbție a carbonului de către biocenoza trebuie să fie proporțională cu mărirea concentrației acestuia în mediul înconjurător.

Până la sfârșitul secolului trecut, biocenoza uscatului se supunea principiului lui Le Chatelier, pământul compensând efectiv toate influențele omului asupra biosferei astfel încât nu au apărut probleme ale impurificării mediului ambiant. Astăzi biocenoza uscatului absoarbe excesul de carbon din atmosferă echilibrul mediului ambiant fiind grav afectat [37].

Circuitul închis al biogenilor în procesele biologice de sinteză și de descompunere a substanțelor organice constituie condiția necesară pentru stabilitatea biosferei.

În condițiile creșterii activității antropice este absolut necesară cunoașterea mecanismelor chimice de interacțiune dintre om, mediu și sistemele ecologice. Sub influența acțiunilor antropice pot apărea schimbări atât a parametrilor fizici (temperatură, intensitatea luminii, etc.) cât și a compoziției chimice a mediului, astfel încât pentru caracterizarea compoziției mediului, este necesară cunoașterea parametrilor cinetici de formare și transformare a substanțelor prin efectuarea unui control neîntrerupt al conținutului lor. Se deschide astfel posibilitatea de a prognoza comportarea substanțelor în mediul ambiant și consecințele acțiunilor antropice asupra stării mediului ambiant [51].

1.2. Considerații privind circuitul sulfurului și caracterizarea compușilor cu sulf în natură.

1.2.1. Circuitul sulfurului în natură

Sulfurul care reprezintă 0,052% din litosferă se găsește atât în stare nativă, cât și sub formă de compuși. Mai mult de 40 de elemente formează cu sulfurul compuși în care el prezintă starea de oxidare -2, +1, +2, +4, +6. Cei mai răspândiți compuși ai sulfurului în natură sunt:

- sulfurile; pirita (sulfura de fier, FeS₂), pirotina (sulfura de fier FeS), calcopirita (sulfura de fier și cupru, CuFeS₂), galena (sulfura de plumb PbS), blenda (sulfura de zinc ZnS), calcozina (Cu₂S), stanina (CuFeSnS₄), cinabrul (HgS);
- sulfatii: anhidritul (sulfat de calciu, CaSO₄), gipsul (sulfat de calciu hidratat (CaSO₄ · 2H₂O), baritina (sulfat de bariu BaSO₄), glauberita (Na₂SO₄ · CaSO₄) etc

Sulfurul este o substanță solidă fărâmicioasă, de culoare galbenă, rău conducătoare de căldură și electricitate cu miros caracteristic. Se combină cu metalele formând sulfuri la temperatura obișnuită (Ag), sau prin încălzire (Fe, Cu, Pb). [37]

Într-o formă simplificată, ciclul sulfurului în mediul ambiant poate fi reprezentat prin schema:

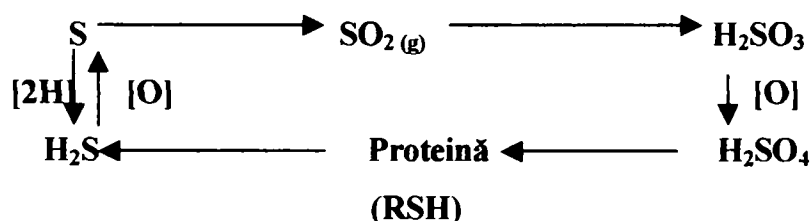


Fig.1.1. Circuitul sulfurului în natură

unde [O] - echivalentul oxidant (acceptor de 2 electroni, atomi de H),

[2H] - echivalentul bielectronic reducător.

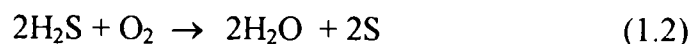
Circuitul în natură al sulfurului este complicat și nu este cunoscut în întregime.

Simplificat el urmează următoarele faze:

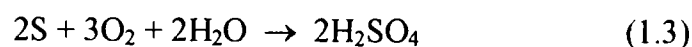
- apa și dioxidul de carbon acționează asupra sulfurilor din sol dând hidrogen sulfurat;

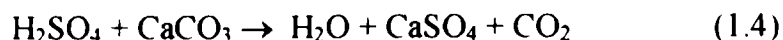


- sub acțiunea bacteriilor sulfuroase hidrogenul sulfurat este oxidat în aer la sulf;



- parte din sulfurul rezultat poate forma zăcăminte, o altă parte, în exces de aer se oxidează până la acid sulfuric, care reacționează cu sărurile din sol sau apă formând sulfatii.





- parte din sulfați sunt reduși la sulfuri, care trec apoi în hidrogen sulfurat. Acesta, fie se degajă în stare gazoasă, fie se dizolvă în apele subterane, care formează izvoarele sulfuroase;
- altă parte din sulfații din sol este extrasă de către plante, care prin procese biochimice îi vor transforma în proteine;
- prin hrană animalele vor asimila sulful care după moartea animalului va reîntra în circuit prin descompunerea proteinelor sub formă de hidrogen sulfurat, metil mercaptan (CH_3SH), sulfura de carbon (CS_2), carbonilsulfura (COS).
- Sulfura de carbon servește ca precursor al COS și SO_2 , având o importantă contribuție la formarea lor în atmosferă. Durata vieții CS_2 în atmosferă este de circa 10 zile.

Circuitul sulfurii în natură nu este întotdeauna total, deoarece tendința trecerii sulfurii în compuși de oxidare (sulfați) este mai accentuată decât reducerea la sulf și sulfuri.[11]

➤ În principal există două surse de poluare cu sulf:

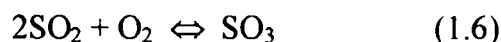
□ surse antropogene; la scară mondială 1/3 din sulful ce pătrunde în atmosferă în special sub forma de oxizi este produs de activitățile umane.

Industria metalurgică, rafinările de petrol, fabricile de acid sulfuric și procesele de cocsificare a cărbunelui sunt cele mai importante surse industriale. Conținutul de sulf în diferite tipuri de combustibil fosil este prezentat în tabelul 1.1.[37]

Tabelul 1.1. Conținutul de sulf al combustibililor fosili

Combustibilul	Conținutul de sulf %
Lignină	1,1- 1,6
Cărbuni de pământ	1,4
Petrol, produse petroliere	0,1- 3,7

În urma proceselor de ardere se formează dioxidul de sulf. Un mecanism simplificat de formare a SO_2 și SO_3 prin ardere în prezența oxigenului este reprezentat de reacțiile:



Gradul de formare a trioxidului de sulf, depinde de instalația de combustie. În instalațiile mici, concentrațiile de trioxid de sulf sunt neglijabile chiar dacă se ard combustibili cu un conținut ridicat de sulf

Pe măsură ce dimensiunile instalației și temperatura de ardere crește, concentrația de trioxid de sulf crește, rareori depășind 35 ppm

Unul din procesele industriale care generează un nivel ridicat de SO₂ este calcinarea minereurilor cu sulf. Procesul reprezintă de fapt oxidarea sulfurilor metalice:



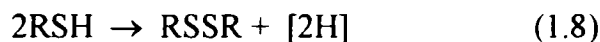
Exploatarea miniere de sulf și procesele de preparare a sulfurului degajă pulberi de sulf, hidrogen sulfurat, aerosol de sulfat și acid sulfuric [29]

- **surse naturale:** există trei surse naturale principale de emisie a sulfurului (tabelul 1.2.).

Tabelul 1.2. Surse de poluare cu sulf

Surse de poluare cu sulf	Cantitatea de sulf degajată pe an %
Procese de distrugere a biosferei	29 - 39
Activitatea vulcanică	2
Suprafața oceanelor	-
Surse antropogene	59 - 69

- Se presupune că evacuarea sulfurului obținut pe cale biologică în urma proceselor de descompunere a compușilor organici în prezența microorganismelor anaerobe nu depășește 30- 40 milioane t./an, ceea ce reprezintă aproximativ 1/3 din cantitatea totală de sulf evacuat.[37]. Rolul biologic al sulfurului este legat de facilitarea transformărilor oxido-reducătoare, cunoscând faptul că intră în componența unor aminocizi esențiali metionina și cisteina;



Aceste transformări joacă un rol principal în formarea structurilor cuaternare ale proteinelor și în restructurarea lor conformațională.

- Compușii sulfurului sunt sintetizați de unele bacterii anaerobe care folosesc sulfurul anorganic drept sursă de echivalenți oxidanți pentru oxidarea compușilor organici ce participă ca donori de hidrogen;



- Prin erupțiile vulcanice se elimină în atmosferă în medie aproximativ 20 milioane tone de sulfur elementar, dioxid de sulfur și hidrogen sulfurat.

- Prin evaporarea care are loc la suprafața oceanelor anual în atmosferă ajung aproximativ 50- 200 milioane tone de sulfur, ceea ce reprezintă mult mai mult decât eliminarea sulfurului pe cale biologică. Trebuie să menționăm însă că din sulfatii de proveniență marină nu se poate forma acid sulfuric și de aceea ei nu contribuie la formarea ploilor acide.

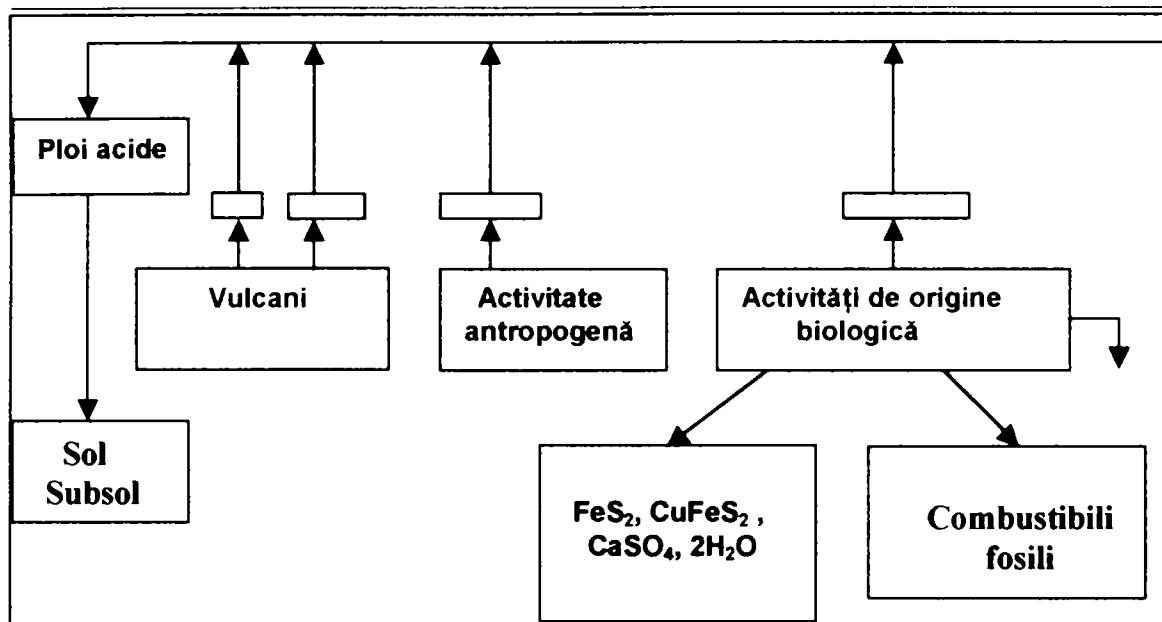


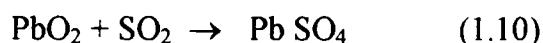
Fig.1. 2. Circuitul sulfurului în natură

1.2.2. Caracterizarea compușilor cu sulf

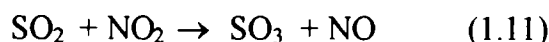
➤ **Dioxidul de sulf.** Este un gaz incolor cu miros înecăcios de pucioasă arsă. Nu arde și nu întreține arderea. Este solubil în apă (11,3 g în 100 cm³ la 20° C) iar soluțiile apoase, conțin ioni HSO₃⁻ și SO₃²⁻, motiv pentru care sunt bune conducătoare de electricitate.

o Cele mai importante proprietăți ale SO₂ sunt cele reducătoare, sulfurul trecând de la starea de oxidare +4 la starea de oxidare +6. Ele sunt „responsabile” pentru problemele de poluare a mediului care intervin în transformările suferite de acest poluant în atmosferă. De asemenea, sub acțiunea diversilor oxidanți, SO₂ este transformat în SO₃ (conf.1.6)

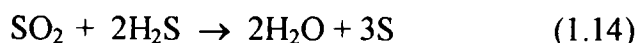
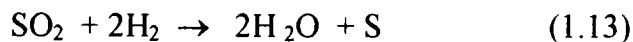
Dacă oxidantul este un oxid metalic se formează sulfatul metalului respectiv [108]. De exemplu:



Poate reduce dioxidul de azot la oxid de azot și acidul azotic la dioxid de azot.



o Uneori dioxidul de sulf este și oxidant, sulfurul trecând de la starea de oxidare (+4) la starea de oxidare zero sau (-2). Astfel poate fi redus de hidrogen sau de hidrogen sulfurat:



o În atmosferă, dioxidul de sulf poate suferi reacții omogene în fază gazoasă, oxidări fotochimice, reacții radicalice și reacții eterogene (catalitice sau necatalitice) pe suprafețele unor particule solide sau picături lichide, conducând la formarea trioxidului de sulf, acid sulfuric, acid sulfonic R-SOOH [74]. Durata medie a vieții SO₂ în atmosferă este de circa 4 zile [74].

După aceiași autori 20% din SO₂ este oxidat în fază omogenă gazoasă și 80% în fază lichidă, iar oxidarea SO₂ este accelerată în prezența oxizilor de azot și a intermediarilor rezultați în procesul de fotooxidare a hidrocarburilor.

Concentrațiile maxime admise ale dioxidului de sulf pentru zone protejate sunt: 0,25 mg/m³ pentru probe de 30 minute, 0,1 mg/m³ pentru probe medii de 24 ore și 0,06 mg/m³ pentru probe anuale [37].

Pragul inferior de evaluare pentru protecția sănătății stabilit prin Directiva UE 30/1999/EC este de 0,05 mg/m³ iar valoarea limită anuală pentru protecția ecosistemelor este de 0,02 mg/m³ [144]. Concentrația letală este de 1500 mg/m³ [30].

◆ **Acțiune fiziologică.** Bioxidul de sulf este iritant, datorită acidului sulfuros format în contact cu mucoasele umede și datorită acidului sulfuric (rezultat prin oxidarea parțială a SO₂ la SO₃ care cu apă trece în acid sulfuric).

➤ Acțiunea toxică principală pentru om, se realizează prin lezarea, organelor hematopoetice (măduva osoasă, splină) de asemenea favorizează formarea metemoglobinei și dereglează mecanismul glucidelor. Concentrații mari provoacă bronșite acute, dispnee, iritarea ochilor, gastrite, confuzie mintală halucinații. După absorbție, dioxidul de sulf determină acidoză metabolică, scade rezerva alcalină din sânge [30].

➤ Dioxidul de sulf are o acțiune dăunătoare asupra vegetației prin modificări morfopatologice ireversibile la arbori: atrofierea creșterilor (creșterile în înălțime, diametru și volum scad) apariția clorozelor și necrozelor, rădăcina frunzișului și în final, moartea arborilor.

Dioxidul de sulf reacționează cu picăturile de apă de pe frunzele plantelor, iar acidul sulfuros format reacționează cu magneziul din clorofilă (C₅₅H₇₂O₅N₄Mg – clorofila a și C₅₅H₇₀O₆N₄Mg- clorofila b) distrugând-o iar procesul de fotosinteză nu mai are loc [11].

De asemenea dioxidul de sulf produce precipitarea taninurilor și plasmoliza celulelor, fenomene însoțite și de paralizarea sistemului de închidere și deschidere a stomatelor [100].

Efectele nocive ale SO₂ asupra plantelor se manifestă prin îngălbenirea parțială a țesuturilor din frunze (cloroză) sau distrugerea țesuturilor din frunze (necroza). În concentrații mici produce în principal inhibarea creșterii, iar după intensificarea poluării apar leziuni grave și ireversibile. Unii cercetători susțin ideea vătămărilor ascunse (reducerea fotosintezei și predispoziția pentru atacuri de insectă) [9,59].

➤ Pentru explicarea mecanismului acțiunii dioxidului de sulf s-au emis mai multe ipoteze.

Thomas M.D. (1956) arată că toxicitatea acestui gaz se datorează mai ales proprietăților sale oxido-reducătoare [111]. Haselhaf și Lindau (citați de Thomas 1956) arată că acesta reacționează cu zaharurile din frunze ca apoi să fie eliminate lent, lezând în acest timp celulele.

Noak (citată de Dassler H.G.1970) explică vătămările prin reacția SO₂ cu fierul din cloroplaste, reacție ce alterează proprietățile catalitice ale metalului. În felul acesta sunt favorizate unele procese de fotooxidare ce duc la descompunerea clorofilei respectiv la moartea celulei.

Un alt cercetător Dovries (citată de Thomas M.D. , 1956) a emis ipoteza că modificarea clorofilei de către SO₂ duce la formarea scapitinei.

Keller Th (1971) afirmă că vătămările se produc datorită pătrunderii dioxidului de sulf prin stomate, în interiorul organelor de asimilație, fenomen prin care se dereglează metabolismul bazal [59]. Același autor arată că dioxidul de sulf pătruns în celulă, atacă clorofila și produce cloroze, manifestate prin îngălbenirea frunzelor sau acelor. În felul acesta este dereglat sau chiar oprit procesul de producere a substanțelor organice și se provoacă paralizia osteolelor.

G. Halbwegs (1964) a arătat că pătrunderea noxei nu se face din celulă în celulă, ci dioxidul de sulf este dizolvat în apa de inibare din pereții celulari care prin curentul de transpirație din plante se deplasează încet spre vârful acelor la rășinoase, iar la foioase, spre marginea și vârful limbii frunzei. Acolo se produce o intensificare a concentrației noxei, care pătrunde în celulă și o distruge.

Expuneri la concentrații mici (0,05-0,02 mg/m³ aer) chiar dacă nu duc la apariția de simptome vizibile, se observă modificări funcționale, biochimice și ultrastructurale destul de numeroase: apar schimbări de pH la suprafața organelor aeriene, crește conținutul unor substanțe toxice în plante; crește concentrația fenolilor, scade nivelul acidului ascorbic din frunze; scade asimilația CO₂, crește intensitatea respirației; în final are loc o scădere a producției de substanță.

Acțiunea SO₂ asupra plantelor se poate asocia cu diferiți factori de mediu. Astfel susceptibilitatea față de SO₂ crește cu intensitatea luminii. Este nevoie de cel puțin de 4 ori mai mult SO₂ pentru a produce daune plantelor în timpul nopții decât în timpul zilei. Probabil că acesta este în legătură cu influența hotărâtoare a luminii asupra deschiderii stomatelor, calea principală de pătrundere a SO₂ în frunze. De asemenea umiditatea relativă a aerului împreună cu umiditatea solului influențează sensibilitatea plantelor față de SO₂, cele aprovizionate cu apă fiind mult mai susceptibile la daune cu SO₂ decât cele private de umiditate (Thomas, citat după Atanasiu, 1984).

Știrban și Bathory (1990) cercetând ecosistemul forestier dintr-o zonă intens poluată cu SO₂ și metale grele, au constatat că comportamentul fiziologic al speciilor arboricole situate la diferite distanțe față de sursa de poluare înscrie scăderi a conținutului în pigmenți fotoasimilatori și își găsește expresia și în instalarea prematură a senescentei frunzișului [74].

Arborii de sensibilități diferite, în urma acțiunii poluanților încheie ciclul anual al activității fotosintetice cu un însemnat număr de zile înaintea celor aflați în biotopuri nepoluante [64].

Tabelul 1.3. După K.F. Wentzel efectele SO₂ asupra pădurilor lor

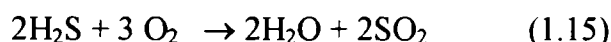
Nr. crt.	Concentrația medie anuală (mg/m ³)	Riscuri
1	0,015	Fără efecte asupra sănătății
2	0,020	Vătămări slabe la altitudini mari și în zonele climatelor boreale. Se reduce rezistența la îngheț.
3.	0,030	Ușoare vătămări cronice la molid și pin la altitudini mari. Bradul moare.
4.	0,04	Apar vătămări vizibile în zonele înalte. Predispoziție la vătămări secundare în zonele joase.
5.	0,05	Apar vătămări în zonele montane inferioare și de câmpie. Arborii de molid se usucă la altitudini de peste 800m.
6.	0,06	Apar vătămări cronice care se accentuează cu vârsta și se înregistrează pierderi mari la creștere.
7.	0,08	Apar îmbolnăviri grave la arborii de 30 de ani, reducerea creșterii și rădăria arborilor.
8.	0,12	Silvicultura pădurilor de molid și pin este exclusă. Rășinoasele se pot dezvolta până la stadiul de pârș.
9.	0,16	Omul și animalele sunt afectate

➤ **Hidrogenul sulfurat (Sulfura de dihidrogen).** Se găsește liber

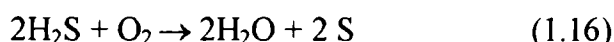
în natură în cantități mici ca rezultat al procesului de putrezire al substanțelor organice, al erupțiilor vulcanice ca și pe fundul unor mări, cum este Marea Neagră.

o Hidrogenul sulfurat este un gaz incolor cu miros caracteristic, neplăcut, de ouă stricate. Este mai greu decât aerul și foarte toxic. Este solubil în apă, la 20°C soluția saturată conține 3,85 g sau 2,67 l de H₂S la litru.[11]

o Hidrogenul sulfurat arde în aer formând apă (vapori) și dioxid de sulf:



Când oxigenul este în cantitate insuficientă, în loc de dioxid de sulf se separă sulf [108]:

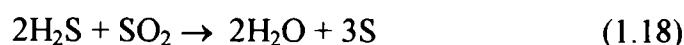


o Hidrogenul sulfurat este un acid slab, deci poate fi obținut dintr-o sare și un acid tare, de preferință se utilizează sulfurile metalelor grele și acidul sulfuric situație care se întâlnește în studiul de caz analizat în prezenta lucrare respectiv în zona EM Călimani:

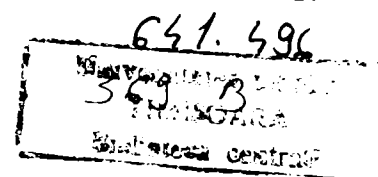


o În atmosferă, în prezența apei, hidrogenul sulfurat este convertit la acid sulfuric, sub influența oxigenului atmosferic și a radiațiilor solare [74,37].

o Hidrogenul sulfurat are proprietăți reducătoare, el reacționează puternic cu unii oxidanți, astfel el poate reduce dioxidul de sulf la sulf, așa se explică formarea depozitelor de sulf pe coastele vulcanilor:



o Hidrogenul sulfurat anhidru nu exercită o acțiune corozivă asupra metalelor dar la umiditate mare acesta este coroziv.



o Din literatura de specialitate reiese că hidrogenul sulfurat persistă în atmosferă 48 de ore după care este oxidat în condiții fotochimice în dioxid de sulf [37].

➤ Sursele de poluare cu hidrogen sulfurat pot fi:

❖ artificiale

❖ naturale

□ Una din cele mai importante surse de poluare cu hidrogen sulfurat o constituie fabricile de celuloză bazate pe procedeul sulfat.

Hidrogenul sulfurat se produce și în timpul operațiilor de cocsificare, cu o productivitate de 3 Kg pe tonă de cărbune ars.

În timpul tratării țițeiului, compușii de sulf sunt convertiți în hidrogen sulfurat sau mercaptan. Arderea deșeurilor de antracit, degajă de asemenea hidrogen sulfurat.

Hidrogenul sulfurat este un produs secundar și al unor industrii chimice, la prepararea coloranților pe bază de sulf, la producerea unor pesticide, la producerea fibrelor de vâscoză.

Hidrogenul sulfurat se mai formează și în întreprinderile în care se prelucrează produsele animale, datorită descompunerii substanțelor proteice.

□ Materiile proteice, vegetale și animale, sunt descompuse de bacterii. În acest fel se formează H_2S care apare mai ales în apa neaerată a bălților sau a acumulărilor poluate. Se găsește în gaze naturale (până la 50%) , în țiței, în gazele vulcanice. Se apreciază că H_2S se degajă natural, de pe uscat, într-o cantitate de circa 200 milioane tone.

◆ **Acțiune fiziologică.** Hidrogenul sulfurat prezent în atmosferă este foarte toxic, în special pentru om, acționând asupra centrului nervos care comandă respirația.

Inhalat în cantități mici produce dureri de cap și amețeli, iar în cantități mai mari chiar moartea [11].

Concentrațiile maxime admise prin Normele de protecția muncii sunt de 15 mg/m^3 pentru 30 minute și 10 mg/m^3 (probe medii pe 24 ore).

Concentrațiile maxime admise pentru zone protejate sunt de $0,008 \text{ mg/m}^3$ pentru probe medii de 24 ore [139].

Mirosul devine perceptibil la $0,0355 \text{ mg/m}^3$, la concentrații mai mari de 284 mg/m^3 , mirosul neplăcut apare mai puțin intens și chiar dispare, deoarece hidrogenul sulfurat paralizează terminațiile nervoase olfactive. Concentrația letală este de 1000 mg/m^3 aer [30].

În atmosferă, concentrația în H_2S este cuprinsă între 0,1 și $0,45 \text{ mg/m}^3$ aer, dar aceasta reprezintă o cantitate sub limita de sensibilitate a mirosului [29]. Viața medie a H_2S în atmosferă este de 48 de ore.

Hidrogenul sulfurat pătrunde în organism în special pe căile respiratorii și accidental transcutanat și digestiv. Produsul este rapid oxidat și eliminat în special prin căile intestinale și

urinare. Pe lângă o acțiune iritantă asupra parenchinului pulmonar, hidrogenul sulfurat are o acțiune toxică generală, blocând procesul de oxido-reducere din organism. Moartea survine prin paralizia rapidă a centrului respirator ca urmare a blocării transferului de oxigen [3].

Intoxicațiile acute se manifestă prin secreția lacrimală, edem pulmonar, tulburări nervoase, tulburări gastrointestinale.

□ La plante, influența există atunci când doza depășește 60.000 mg/m^3 , efectul asupra lor manifestându-se prin veștejire și ofilire. Cele mai sensibile sunt tomatele, tutunul, castraveții [29].

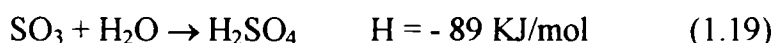
➤ **Trioxidul de sulf.** Trioxidul de sulf se formează prin oxidarea SO_2 dar nu reprezintă decât $1/80$ - $1/40$ din acesta [74].

o La temperatură obișnuită, trioxidul de sulf este un lichid incolor, care fierbe la $44,8^\circ\text{C}$, iar la $16,8^\circ\text{C}$ se solidifică, formând o masă albă cristalină.

o Cantitatea de trioxid de sulf format în procesele de ardere a combustibililor fosili, depinde de condițiile de reacție, mai ales de temperatură și variază între 1% și 10% din totalul oxizilor de sulf. Mecanismul simplificat pentru formarea trioxidului de sulf poate fi redat prin reacția (1.6). Cantitatea mică de trioxid produsă conform reacției este rezultatul a doi factori: viteza de reacție și concentrația dioxidului de sulf. La temperaturi ridicate, echilibrul se stabilește rapid datorită vitezei mari, dar în amestec este prezent puțin trioxid de sulf.

La temperaturi scăzute, reacția are loc atât de încet, încât condiția de echilibru, corespunzând unei concentrații mari de trioxid de sulf, nu este niciodată atinsă. [108].

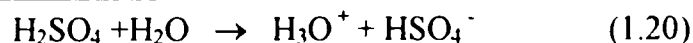
o Trioxidul de sulf reacționează energetic cu apa, cu degajare de căldură. În contact cu vaporii de apă din atmosferă, sub acțiunea oxigenului atmosferic și a radiațiilor solare, SO_3 este transformat rapid în aerosoli de H_2SO_4 , procesul contribuind la formarea ploilor acide.:



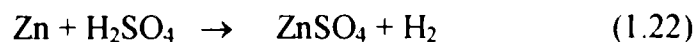
Prezența trioxidului de sulf liber în atmosferă nu a fost niciodată demonstrată și este de fapt foarte improbabilă. Acesta este motivul pentru care analiza SO_3 este întreprinsă numai în emisie. Trioxidul de sulf este un compus foarte toxic, care atacă la mamifere sistemul nervos, irită căile respiratorii și distruge țesuturile plantelor.

Provoacă pagube prin distrugerea unor materiale de construcție, unele costisitoare, cum ar fi pigmentii ce conțin cupru metalic sau argint

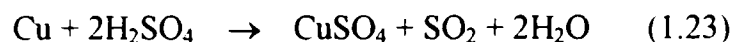
➤ **Acidul Sulfuric.** Este un acid diprotic tare, în soluție apoasă diluată prima disociație fiind practic completă:



o Acidul sulfuric *diluat* reacționează numai cu metalele situate în seria tensiunilor electrochimice la stânga hidrogenului formând sulfatul metalului respectiv :



o Acidul sulfuric *concentrat* are proprietăți oxidante față de metale cu potențiale de oxidare negative, cum sunt Cu, Ag, Hg. În astfel de reacții sulfurul de la starea de oxidare (+6) trece la starea de oxidare (+4).



1.3.Considerații privind caracteristicile și rolul oxigenului în procesele biochimice din natură

Oxigenul elementar apare în două stări alotropice fiind cel mai răspândit element din natură reprezentând circa 50% din litosferă, hidrosferă și atmosferă [11]:

- oxigenul diatomic O_2 (dioxigenul)
- oxigenul triatomic O_3 (trioxigenul)

Oxigenul este un gaz fără miros și fără gust, fiind de 1,1 ori mai greu decât aerul, se dizolvă în apă (la 20°C solubilitatea este de 2,9% în volume).

- Atmosfera conține aproximativ $1,2 \cdot 10^{15}$ t. O_2 , (21%) în urma procesului de fotosinteză formându-se anual circa $2,5 \cdot 10^{11}$ t. O_2 , care se consumă aproape în totalitate în procesele de respirație și fermentație a substanțelor organice de către organismele heterotrofe nefotosintetizatoare, în special bacterii. În urma acestei activități dioxidul de carbon format se reîntoarce în atmosferă fiind utilizat de către plante la în procesul de fotosinteză.[37]

- O altă sursă de oxigen atmosferic o constituie procesul de fotodisociere a moleculelor de apă, proces ce influențează foarte puțin bilanțul lui total. Se consideră că în urma procesului de fotodisociere se formează circa $2 \cdot 10^6$ t oxigen pe an. Astfel, formarea și consumarea oxigenului reprezintă practic un ciclu închis între fotosinteză și distrucția microbiologică a substanței organice în biosferă. Practic, compoziția atmosferei se află sub controlul biocenozei .

Ciclul oxigenului este prezentat printr-o schemă simplă astfel:

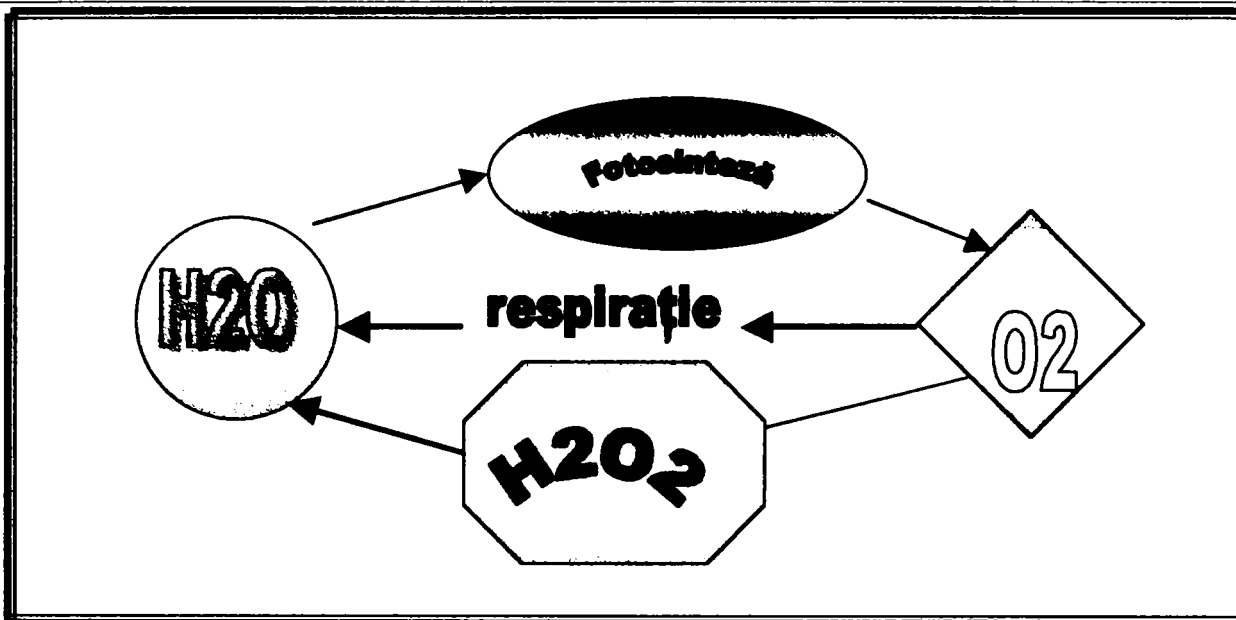


Fig.1. 3. Ciclul oxigenului în biosferă [108]

- Oxigenul este indispensabil respirației vegetale și animale, având rol important și în procesele de oxidare, cu degajare de energie necesară desfășurării proceselor vitale.
- În circuitul biologic al oxigenului, al apei și al carbonului rolul principal revine proceselor fotochimice. Întrucât prezenta lucrare nu și-a propus studierea acestui tip de reacții nu vom încerca trecerea în revistă a reacțiilor care au loc în procesul de fotosinteză. considerând procesul ca sursă de obținere a oxigenului

➤ **Ozonul.** Este un gaz cu miros specific, ușor de recunoscut, chiar într-o concentrație de 1 vol. ozon la 500000 vol. aer. Este mai greu decât aerul de 1,66 ori și mai solubil în apă decât oxigenul (45 vol. O₃ în 100 vol. apă, față de 3,11 vol. O₂, la 20⁰ C).

- Se formează în straturile superioare ale atmosferei în urma acțiunii razelor ultraviolete asupra oxigenului. Simplificat reacția se poate scrie:



Concentrația sa maximă se găsește la o altitudine de circa 25 km. Deoarece o parte din ozonul format se descompune în apropierea solului concentrația în ozon din atmosferă lângă sol este mică (1.10⁻⁷%).

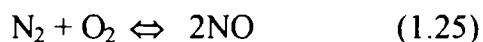
- Distrugerea ozonului este catalizată de poluanții prezenți în atmosferă, în special de oxizii de azot și de freoni conducând în final tot la oxigen.
- Ozonul are capacitatea de a opri o parte din radiațiile ultraviolete emise de soare (cu lungimi de undă cuprinse între 200 – 320 nm), proprietate extrem de importantă pentru dezvoltarea și evoluția vieții pe pământ.[11]

1.4. Considerații privind circuitul azotului și caracterizarea compuşilor cu azot în natură.

1.4.1. Circuitul azotului în natură

Azotul joacă un rol important în biosferă, fiind componentul de bază al atmosferei unde se găsește în proporție de 78% vol. Circuitul azotului ca și în cazul oxigenului cuprinde toate cele trei sfere de existență a vieții.

- Azotul este un gaz incolor, fără miros, mai ușor decât aerul, nu întreține arderea. Este mai puțin solubil decât oxigenul (1 l apă dizolvă 23,2 ml. azot la 20⁰C) [11].
- Azotul este puțin reactiv chimic, motiv pentru care circuitul lui se deosebește fundamental de cel al oxigenului. Astfel, circuitul biologic al azotului este practic un circuit închis care nu are influență directă asupra compoziției chimice a atmosferei. Un proces important de implicare a azotului atmosferic în circuitul biologic este cel de azotfixare, de formare a amoniacului și a altor compuși ai azotului ca urmare a activității microorganismelor solului și a celor acvatice [37].
- Reactivitatea azotului este foarte mică în condiții normale din cauza stabilității moleculei, astfel încât reducerea moleculei pe cale nebiologică are loc îndeosebi în timpul descărcărilor electrice din atmosferă, sau în timpul funcționării motorului cu ardere internă.



- Reducerea fermentativă a azotului de către bacteriile racinare, utilizând drept catalizator nitrogenaza, cu participarea atomilor de H din apă, contribuie la formarea NH₃, care apoi este absorbit de către plante, fiind folosit la sinteza compuşilor ce conțin azot, în special al proteinelor vegetale ce servesc drept hrană pentru animale. Azotul este apoi eliberat din fecalele animalelor sub acțiunea bacteriilor denitrificatoare, reluându-se astfel circuitul azotului.

În procesul de reducere al azotului până la amoniac este posibilă formarea intermediară a hidrazinei, la fel cum la reducerea oxigenului până la apă poate rezulta ca produs secundar H₂O₂.

Procesele de nitrificare, denitrificare sunt rezultatul activității bacteriilor corespunzătoare. Bacteriile denitrificatoare sunt răspândite în solurile și bazinele acvatice cu un conținut mic de O₂. N₂O gazos format în urma activității vitale, trece parțial în atmosferă. Circuitul natural al azotului se caracterizează printr-o viteză mică deoarece este supus acțiunilor antropogene. În momentul de față echilibrul azotului în biosferă este încălcat, bacteriile denitrificatoare nu mai reușesc să prelucreze cantitățile crescânde de azot care trec în mediul ambiant în urma activității umane.

1.4.2. Caracterizarea compuşilor cu azot

Se cunosc mai multe varietăți de oxizi de azot:

N₂O – oxid de diazot (protoxid de azot);

NO – monoxid de azot;

NO_2 - dioxid de azot;

N_2O_3 - trioxid de azot (anhidrida azotoasă);

N_2O_4 - tetraoxid de azot (forma dimeră a dioxidului de azot);

N_2O_5 - pentaoxid de diazot (anhidrida azotică).

Dintre toți oxizii menționați numai NO și NO_2 joacă un rol important în problemele de poluare atmosferică. Ansamblul acestor oxizi este reprezentat prin formula NO_x [108].

➤ Monoxidul și dioxidul de azot.

◆ *Monoxidul de azot* este un gaz incolor, puțin solubil în apă și greu de lichefiat. Este paramagnetic. În stare gazoasă moleculele de monoxid de azot sunt practic monomeri, în stare lichidă dimerizează slab, în stare solidă dispare paramagnetismul și crește gradul de dimerizare.

◆ *Dioxidul de azot* este un gaz de culoare brun roșcat, mai greu decât aerul și cu un miros caracteristic. Dioxidul de azot (hipoazotida) și tetraoxidul de diazot constituie un sistem în echilibru.

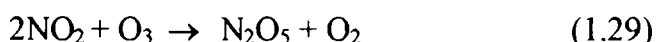
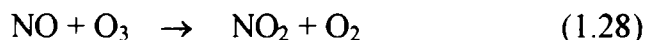


o Atât monoxidul cât și dioxidul de azot pot fi oxidați de numeroși oxidanți, întrucât reacțiile sunt multiple în prezenta lucrare le vom prezenta numai pe cele care intervin în reacțiile fotochimice și biochimice.

o Astfel, oxigenul molecular realizează oxidarea relativ lentă a monoxidului de azot în atmosferă, procesul fiind accelerat de prezența hidrocarburilor :



o Reacția cu ozonul este extrem de rapidă:



o Monoxidul de azot nu reacționează cu apa, dar dioxidul reacționează după reacția:



În această reacție azotul este atât oxidant cât și reducător. Spre deosebire de acidul sulfuric, acidul azotic se poate afla în atmosferă un timp îndelungat deoarece acest acid se condensează mai greu. Vaporii de acid azotic sunt absorbiți în atmosferă de către picăturile de ploaie sau de către aerosoli. De regulă oxizii de azot sunt oxidanți puternici, (cifrele indică mărimea potențialelor de oxido-reducere, fig.1.4).

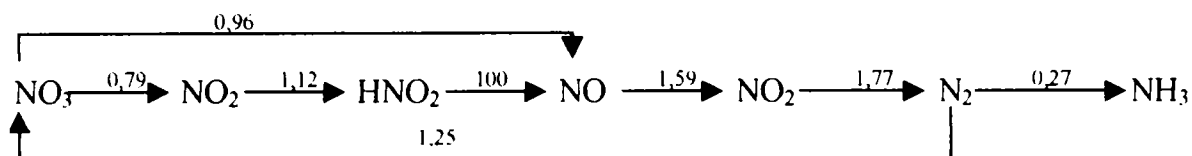


Fig.1.4. Valoarea potențialelor de oxido-reducere

o Este emis în cantități mari de numeroase procese biologice, ca rezultat al activității unor bacterii. Se estimează că sursele naturale emit de 10 ori mai mult monoxid de azot decât sursele industriale, totuși, datorită faptului că sursele naturale sunt răspândite uniform, poluarea de fond de care ele sunt responsabile este mult mai redusă decât poluarea datorată activităților umane, concentrată în zonele urbane și industriale.

o Sursele tehnologice emit NO ca urmare a reacției directe dintre azotul molecular și oxigenul molecular atunci când aceste două componente se găsesc împreună la temperaturi ridicate. Aceste condiții sunt create prin arderea combustibililor fosili din centralele termice și în cilindrii motoarelor autovehiculelor.



o Monoxidul de azot se combină rapid cu oxigenul molecular din aer, dând dioxid de azot care se găsește în cantități mici în gazele de eșapament ale motoarelor cu ardere internă unde se formează. Se apreciază că emisiile de NO ale automobilelor sunt de 1 - 2 g. la un km. parcurs (conf.r.1.27).

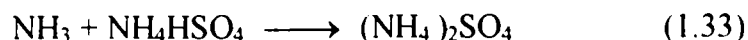
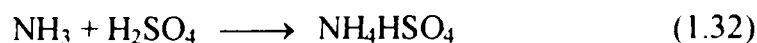
o Dioxidul de azot se mai formează ca produs secundar în procesul de obținere a acidului azotic, sau prin oxidarea catalitică a amoniacului [108].

◆ **Acțiune fiziologică.** Amestecul diferiților oxizi de azot dintre care NO₂ este cel mai agresiv, constituie un gaz iritant cu acțiune toxică asupra căilor respiratorii. Mecanismul de intoxicare cu oxizi de azot se explică prin trecerea oxihemoglobinei în methemoglobină, compus stabil care nu mai este capabil să fixeze oxigenul.

Prezența oxizilor de azot în atmosferă produce de asemenea vătămarea plantelor. Este însă dificil de determinat cu exactitate care efecte sunt rezultatul direct al acțiunii oxizilor de azot și care al poluanților secundari formați prin reacții chimice în care sunt implicați oxizii de azot. De fapt, cele mai serioase efecte de poluare determinate de prezența oxizilor de azot în atmosferă sunt cele care duc la formarea așa numiților oxidanți fotochimici.

➤ **Amoniacul.** În procesele atmosferice cu participarea compușilor azotului un rol important îl joacă amoniacul. Persistența amoniacului în atmosferă este de 7 zile.

o Datorită caracterului său bazic în soluții apoase el este capabil să neutralizeze componenții acizi din atmosferă.



Aceste reacții duc la formarea sulfatului și nitratului de amoniu.

- o Principala sursă de amoniac atmosferic este solul. Substanțele organice din sol care se degradează sub acțiunea bacteriilor generează amoniac
- o O sursă considerabilă de amoniac o constituie fabricarea și utilizarea îngrășămintelor de azot.

Tabel 1. 4. Surse naturale și antropogene de poluare cu compuși ai azotului

Surse	Cantitate de azot evacuat pe an	Cantitate de azot evacuat pe an
	milioane tone	%
Naturale		
Degajări din sol	8	14
Descărcări electrice	8	14
Arderea biomasei	12	21
Altele	2 - 12	4 - 21
Antropogene		
Arderea combustibililor	12	21
Transport	8	14
Industrie	1	1
Total	51 - 61	100

1.5. Considerații privind circuitul și contaminarea cu metale grele a factorilor de mediu

Din punct de vedere chimic în categoria “metalelor grele” intră aproape 40 de metale având densitatea mai mare de 5, respectiv metalele cele mai toxice, astfel potasiul, sodiul, calciul, magneziul, aluminiul sunt considerate metale ușoare, pe când zincul, staniul, fierul, cuprul sunt metale grele. Toxicitatea metalelor grele este rezultatul legării lor pe sistemele enzimatice importante din celula animală sau de anumite componente ale membranelor celulare.

Multe dintre aceste metale grele sunt stabile și se descompun încet astfel ele rămân o perioadă foarte îndelungată de timp în mediul ambiant [58]. Din fericire structura corpului uman permite eliminarea în bună măsură a acestor substanțe toxice. Cu toate acestea însă dacă apare un proces constant și îndelungat de absorbție a unor metale din această categorie, efectele pentru natura umană sunt dintre cele mai dezastruoase. Principalul mod prin care metalele grele cauzează problema este dat de faptul că ele pot înlocui mineralele care sunt cerute de funcționarea normală a organismului uman. De exemplu, cadmiul poate înlocui zincul, iar plumbul poate înlocui calciul.

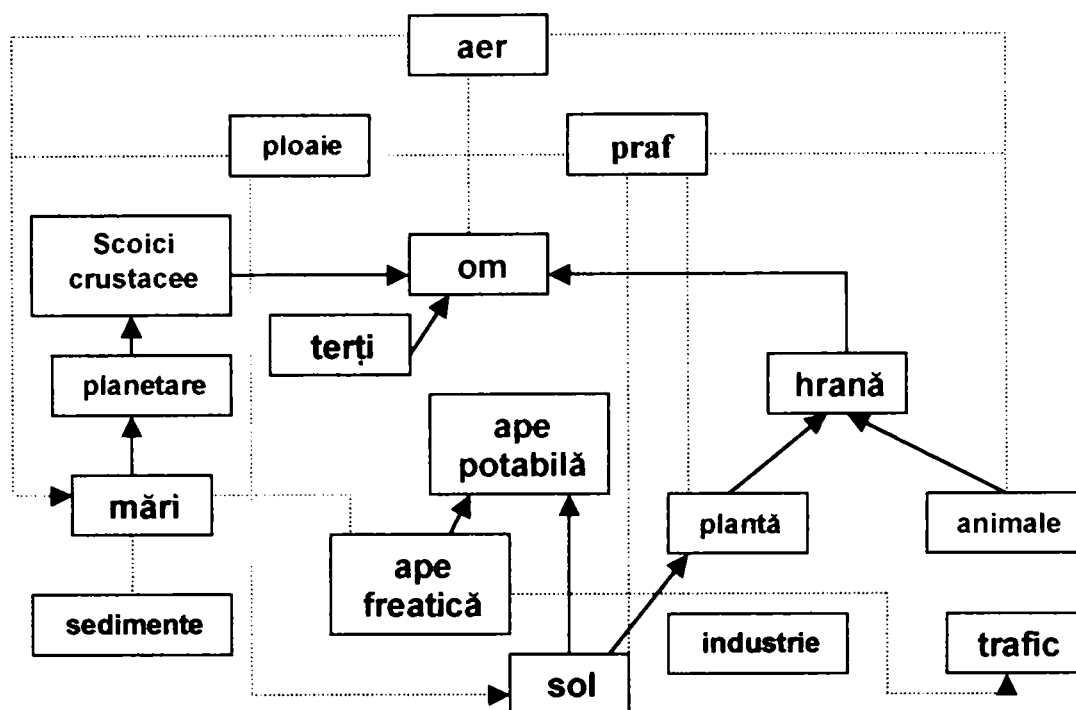


Fig.1. 5. Circuitul metalelor toxice în natură

Lanț respirator; —————
 Lanț alimentar; - - - - -

Cationii biogeni (necesari vieții) aflați în cantități mari (K, Ca, Mg, Na), medii (Fe, Mn), sau în urme (oligoelemente Zn, Cu, Mo, Co, V), participă la cicluri asemănătoare între ele: ca urmare a eroziunii solului și a solubilizării lor în apa de ploaie ei sunt absorbiți de rădăcinile plantelor, de unde ajung în tulpini și frunze, intrând astfel în lanțul alimentar al animalelor și omului [74]

O mică parte din aceste metale este vehiculată sub formă de pulberi.

1.5.1. Fierul, compuși și caracteristici

Fierul este metalul greu cel mai răspândit în natură alcătuind 4,7% din litosferă. În ordinea abundenței, este al patrulea element din scoarța pământului. Deși poate exista și în stare nativă, cantitățile cele mai însemnate de fier se cunosc sub formă de combinații: hematitul (Fe_2O_3), pirită (FeS_2), magnetitul (Fe_3O_4), pirotina (FeS) etc.

- Compuși ai fierului se găsesc de asemenea în apele minerale ce conțin dioxid de carbon dizolvat, (sub formă de carbonat acid de fier $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$), apa de râu, apa mărilor și în celulele vegetale și animale. În aer, asemenea ape feruginoase pierd dioxidul de carbon; se separă FeCO_3 care suferă o descompunere și este oxidat de către oxigenul din aer cu formare de oxid de fier (III) hidratat. De aici provine culoarea roșiatică pe care o au aceste ape.

- În combinațiile sale, fierul manifestă de obicei stările de oxidare (+2) și (+3). Mai rar există

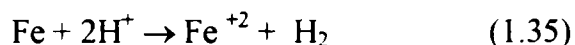
combinații în care fierul se găsește în starea de oxidare (+6), (feratii $M_2^1[FeO_4]$), sau (+4), (Ba_2FeO_4).

Majoritatea sărurilor de fier, în stările de oxidare (+2) și (+3) sunt solubile în apă. Insolubili sunt carbonații, sulfurile și fosfații.

- Fierul pur este un metal alb lucios, are duritate mică (4,5), dar densitate mare ($7,86 \text{ g/cm}^3$) [4]. Este rezistent în aer uscat, la temperaturi obișnuite. Încălzit în aer la temperatură înaltă se oxidează și trece în Fe_3O_4 .

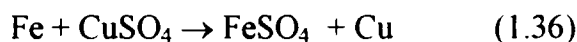
- La temperaturi obișnuite, în absența aerului, fierul nu este atacat de apă pură, întrucât formează un strat de $Fe(OH)_2$ cu acțiune protectoare. În prezența aerului umed are loc procesul de ruginire a fierului.

- Conform poziției sale în seria tensiunilor electro-chimice, fierul reacționează cu acizii minerali neoxidanți diluați; în absență de aer se formează săruri de Fe (II) și hidrogen.



În prezență de aer, o parte din fier trece în Fe (III)

- Fierul înlocuiește metalele mai puțin active din combinațiile lor [11]:



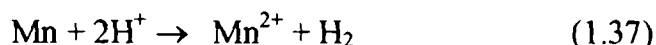
- Pentru corpul omenesc are un rol esențial fiind componentul principal al hemoglobinei.

1.5.2. Manganul, surse și caracteristici

Manganul se găsește răspândit în natură mai ales în rocile silicoase unde însoțește fierul, constituind circa 0,085% din litosferă. Cele mai importante minerale de mangan sunt: piroluzitul MnO_2 , braunitul Mn_2O_3 , manganitul $MnO(OH)$, hausmanitul Mn_3O_4 , rodonitul $MnSiO_3$, etc. Urme de mangan există în plante și animale, unde are rol de catalizator pentru reacțiile care se desfășoară în celulele organismului.

- Manganul face parte din grupa a VII B a sistemului periodic, fiind ca și celelalte elemente ale acestei grupe un metal greu cu punct de fierbere și de topire ridicat. Este un metal cu aspect argintiu, asemănător fierului, însă este mai dur și mai casant.

- În aer, este stabil, acoperindu-se cu un strat fin de oxid protector. Este ușor atacat de acizii diluați, neoxidanți, cu degajare de hidrogen și formare de săruri de Mn^{2+} :



- Manganul formează un număr mare de combinații în care manifestă în general stările de oxidare de la (+2) la (+7) corespunzător numărului de electroni 3 d și 4 s implicați în formarea legăturilor.

Cea mai stabilă stare de oxidare este Mn (II) ,având orbitalii d ocupați cu un singur electron.. Trecerea de la starea de oxidare Mn (VII) la Mn (II) imprimă caracter oxidant compușilor de Mn (VII).Starea de oxidare (+7) se manifestă numai la câțiva compuși, ca de exemplu Mn_2O_7 , MnO_4^- . Sărurile oxiacizilor în care elementul are starea de oxidare (+7) au proprietăți oxidante.

- Oxizii elementelor în stare maximă de oxidare au caracter acid. Astfel, pentru același element , cu cât scade starea de oxidare se intensifică caracterul bazic. De exemplu MnO este un oxid bazic, pe când Mn_2O_7 este anhidridă.

- Acidul sulfuric concentrat îl atacă cu dezvoltarea de SO_2 , iar acidul azotic cu dezvoltare de NO.Se poate combina cu S, C, Si și B, dar nu cu H_2 și nici cu Ca.

- Sărurile oxiacizilor în care elementul se găsește în starea de oxidare (+7) au proprietăți oxidante.

- Din punct de vedere industrial este important în obținerea aliajelor: fier – mangan (fontă oglindă - Spiegel); cupru – mangan rezistente la acțiunea corozivă a apei de mare, mangan – aluminiu ușoare și rezistente.[11]

Nu prezintă importanță din punct de vedere toxicologic fiind un component normal al organismului uman.

1.5.3. Cuprul. Surse și caracteristici

Cuprul se găsește în natură mai rar în stare liberă , de obicei se găsește sub formă de combinații ca:

- *sulfuri*; calcozina Cu_2S și calcopirita $CuFeS_2$; *carbonați bazici*, malachitul $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$ și azunitul $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$; *oxizi*; cupritul Cu_2O ,melaconitul CuO etc.

- Se prezintă în două stări de oxidare, starea de oxidare cea mai importantă a cuprului este Cu (II). Ionul Cu^{2+} are caracter oxidant și o tendință de a polariza, din care cauză formează compuși greu solubili ca: oxidul, hidroxidul, sulfatul, fosfatul, oxalatul, carbonatul și sărurile bazice [8].

- Cuprul, bioelement esențial organismelor vii formează compuși mono și divalenți. Ca metal este un foarte bun conducător de căldură și electricitate, fapt pentru care este utilizat la fabricarea unor ustensile pentru bucătărie, cazane pentru producerea aburului, alambicuri pentru distilării, refrigerente, etc. Acoperirea vaselor de cupru cu cositor se face nu atât pentru prevenirea unui efect toxic ce l-ar avea cuprul, ci pentru a evita alterarea produselor, datorită puterii catalitice oxidante care este considerabilă în condițiile de lucru.

- Cuprul nu prezintă o importanță prea mare din punct de vedere toxicologic, fiind un

component normal al organismului. Intoxicațiile alimentare cu acest metal sunt rare. Pentru ca acest metal să poată produce o manifestare toxică trebuie ca produsul alimentar să aibă o aciditate mare, iar contactul să fie prelungit astfel ca să se dizolve o cantitate mare de metal [35].

Este foarte dificil de a se fixa doza de la care cuprul devine toxic datorită proprietăților vomitive ale sărurilor lui.

- Cuprul, sub toate formele sale, este un anticriptogamic ideal. Această proprietate este utilizată în lupta contra maladiilor vegetale, sau a celor animale.

În aceeași măsură este un toxic violent pentru algele verzi, fapt pentru care este utilizat în cantități foarte mici la distrugerea lor din piscină, acvarii, camere de refrigerare.

Vegetalele au un conținut variabil de cupru ce reprezintă câteva miligrame/100 g produs, iar vinurile, în general, conțin toate cupru ca rezultat al tratării viței de vie cu produse fitofarmaceutice pe bază de cupru. Legumele conservate conțin circa 10 mg/100 g produs, motiv pentru care în multe țări nivelul maxim de contaminare a fost fixat la 10 mg/100 g produs conservat [53,50].

- Cuprul se poate obține din minereurile sulfuroase prin procedee pirometalurgice sau hidrometalurgice.

1.5.4. Sursele de contaminare și proprietățile plumbului

Plumbul este cel mai comun toxic mineral și cel mai abundent contaminant al mediului și al organismului.

Plumbul se găsește răspândit în natură sub formă de combinații, cele mai importante minereuri sunt: galena PbS , ceruzitul $PbCO_3$, anglezitul $PbSO_4$. Aproape întotdeauna minereurile de plumb sunt polimetalice, conținând și alte metale, cum ar fi zinc și cupru [11].

- Plumbul este un metal alb-argintiu care în contact cu aerul devine repede cenușiu. Este maleabil, ductil și rezistent la coroziune. Are densitatea de $11,34 \text{ g/cm}^3$. Este cel mai moale dintre toate metalele grele, se poate tăia cu cuțitul. Mici cantități din alte metale (Fe, Zn) fac plumbul fărâncios; Sn sau Cu îi măresc duritatea [11].

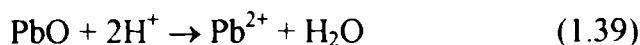
- În combinațiile sale plumbul se poate găsi în stările de oxidare (+2) și (+4), combinațiile în starea de oxidare (+4) fiind mai puțin stabile decât cele ale plumbului (+2). Combinațiile care conțin plumb în starea de oxidare (+2) sunt de obicei ionice, având tendința să formeze complecși, iar cele care conțin plumb în starea de oxidare (+4) sunt de obicei covalente.

Sărurile de plumb (II) nu sunt reducătoare, în schimb, combinațiile plumbului (IV) au caracter oxidant [11].

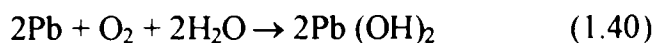
- Deși plumbul este așezat înaintea hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice, el

nu este în general atacat de acizi diluați, datorită formării la suprafața a unei pelicule insolubile, protectoare, astfel, în contact cu acidul sulfuric formează un strat de PbSO_4 insolubil în acid concentrat.

▪ În prezența aerului, plumbul poate fi atacat de acizii diluați, când se formează oxid de plumb care apoi trece în sarea respectivă:



și chiar de apă cu care formează hidroxid de plumb.



Dacă apa conține dizolvat aer și CO_2 , ea atacă plumbul la suprafață, formând un carbonat de plumb insolubil; când însă conținutul de CO_2 este mare rezultă $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$, care este solubil.

■ **Principalele surse de contaminare cu plumb** sunt:

- întreprinderile industriale care extrag, prelucrează și utilizează plumbul și compușii săi;
- termocentralele și alte întreprinderi care cuprind instalații de ardere a combustibililor solizi și lichizi;
- circulația rutieră prin gazele de eșapament;
- benzina, prin evaporare ca urmare a manipulării;
- coloranții cu compuși de plumb;
- insecticide;
- fumul de țigară.

▪ Plumbul este prezent în aerul atmosferic al zonelor situate chiar la mari distanțe de orice sursă de poluare. În atmosfera centrelor populate industrializate și cu un intens trafic motorizat, cantitatea de plumb atinge niveluri ridicate. În marile centre urbane, gazele de eșapament ale vehiculelor cu motor elimină circa 97% din totalul emisiilor conținând plumb. Teoretic la un consum de 10 l benzină cu 0,5 g tetraetil de plumb la litru, un automobil elimină prin gazele de eșapament 20-30 μg Pb. Diametrul particulelor astfel emise este sub 0,5 μm .

▪ În cursul proceselor industriale de extracție și de prelucrare a plumbului se elimină în atmosferă particule metalice de plumb cu dimensiuni între 0,001 și 100 μm . Concentrațiile în plumb ale aerului atmosferic variază în limite largi, de la zonă la zonă, fiind în jur de 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ în zonele rurale și 2-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ în atmosfera marilor centre urbane.

Concentrația în centrele urbane variază în funcție de poziția față de centrul orașului (mai mare în centru și mai mică la periferie), față de întreprinderile care prelucrează plumbul și chiar în funcție de anotimp (concentrații mai mari toamna și iarna). În afara centrelor populate, concentrația plumbului în aerul atmosferic este mai mare în zona căilor importante de comunicație (autostradă) scăzând funcție de depărtarea față de acestea.

Din aerul poluat, omul poate inhala până la 100 $\mu\text{g}/\text{zi}$ [54,53]. Concentrația maximă admisibilă zilnic în aer conform STAS 12574-87 este de 0,0007 mg/m^3 .

Eliminat în aer plumbul contaminează apa, solul și vegetația, precum și organismele acvatice și terestre ca și produsele alimentare, încât se poate vorbi chiar despre un adevărat circuit al plumbului în natură [54].

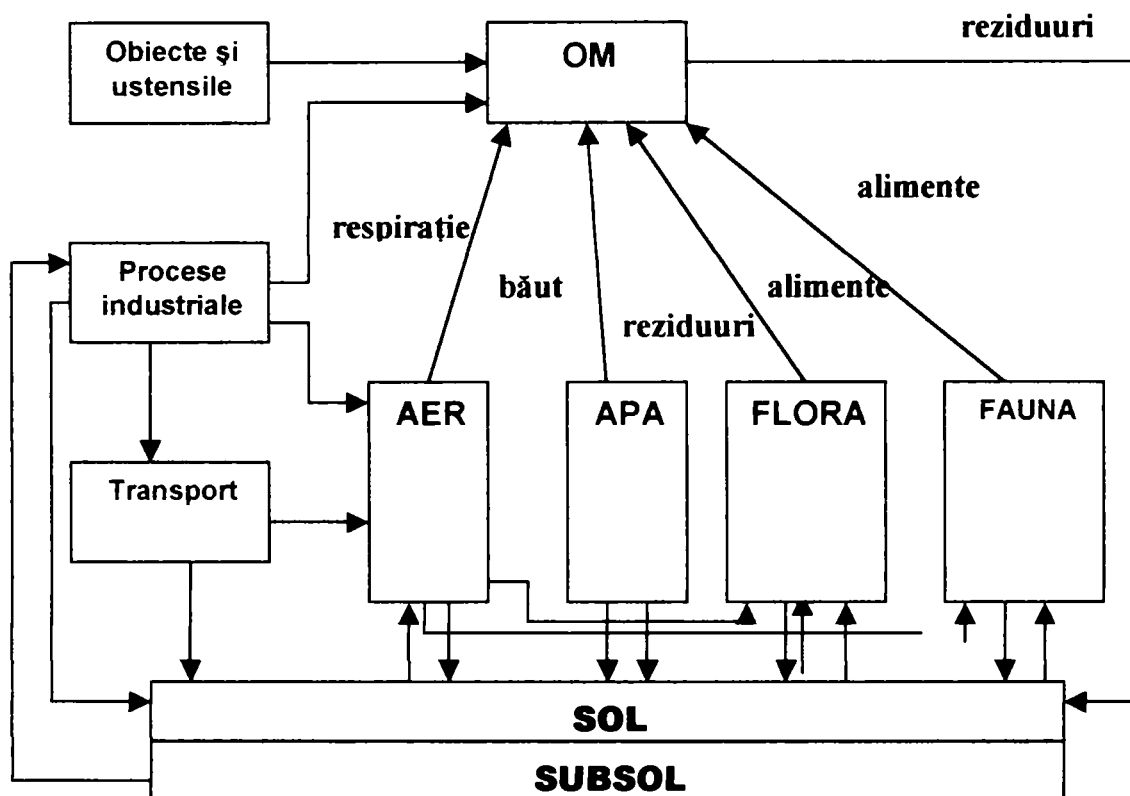


Fig.1. 6. Circuitul plumbului în natură în raport cu organismul uman

- Cantități mari de plumb se utilizează în industria vopselelor (miniu de plumb, albul de plumb, etc). Sub formă de oxid de plumb se utilizează în industria cauciucurilor, la fabricarea acumulatorilor, pentru obținerea insecticidelor în agricultură. De asemenea se utilizează în industria sticlei la fabricarea de sticlă obișnuită și specială (de protecție împotriva radiațiilor) a cristalurilor, în ceramică și în industria electronică. Sub formă de tetraetil de plumb este adăugat în benzină, pentru mărirea cifrei octanice. Plumbul eliminat în mediul înconjurător ,contaminează aerul,apa, solul și vegetația ajungând în final în organismul uman.

➤ În sol concentrația în plumb variază, în medie între 20 și 30 $\mu\text{g}/\text{g}$ sol. Astfel în solurile necultivate se găsește în concentrație de 8-20 mg/Kg , în solurile cultivate concentrația ajungând până la 300 mg/Kg în apropierea instalațiilor industriale concentrația putând ajunge până la 10.000 mg/Kg . Concentrația variază cu adâncimea fiind mai mare la suprafață decât în profunzime.

▪ Plumbul este absorbit din sol de către plantele comestibile și necomestibile cultivate în zonele poluate. Iarba de exemplu conține plumb în jur de 20-60 mg/Kg [8]. Absorbția de către vegetale a plumbului depinde de forma chimică sub care este vehiculat metalul, precum și de alți factori, ca tipul de soluție, forma solubilă și PH-ul. Absorbția plumbului în plante nu reflectă concentrație din sol, iar animalele domestice absorb în organism plumbul din vegetale, care se acumulează în produsele animaliere destinate consumului uman.[53].

➤ În apa mării este prezent în cantități mici 0,003 – 0,020 mg/l, iar în apele naturale concentrația sa este de 0,005 mg/l. O sursă de contaminare o constituie circulația apei prin conductele de plumb. În acest caz, dacă apa este ușor acidă, plumbul este dizolvat, iar nivelul atinge 25mg/l. Apele dure depun pe suprafața conductelor de plumb, un strat de săruri de calciu care suprimă riscul dizolvării.

Concentrația plumbului în apele de aprovizionare a centrelor populate este în medie de 0,01 mg/l. Normele Internaționale pentru apa potabilă – elaborate de O.M.S. în 1972 propun o concentrație de 0,1 mg/l, la un aport zilnic de 2,5 l/an corespunde un aport maxim de 0,250 mg, ceea ce constituie o fracțiune neglijabilă la cantitatea totală absorbită.

▪ Cantitatea zilnică de plumb pe care o absorbim este estimată prin ultimele cercetări la aproximativ 200-400μg. Cea mai mare parte din această cantitate aproximativ 80-90% provine din alimentele ingerate zilnic sau din inhalarea gazelor de eșapament. În medie corpul absoarbe aproximativ 5-10%, astfel încât cei mai mulți dintre noi sunt capabili de a elimina ceea ce am absorbit. Deci organismul este capabil prin funcțiile sale să elimine mai mult plumb decât cel absorbit zilnic [8].

■ **Acțiune fiziologică.** Plumbul nu este un element esențial, pentru om el este potențial toxic, la fel ca și pentru toate sistemele biologice. Se acumulează în țesuturile umane, apa și alimentele fiind principalele surse de contaminare. Nu este încă elucidat nivelul de plumb care produce dificultăți funcționale sau simptome specifice, acesta variază probabil de la persoană la persoană.

Măsurătorile oricărei substanțe chimice din organism este o estimare normală, ea poate deveni de referință când apar simptomele de intoxicație.

Pentru nivelul plumbului s-a stabilit oficial un nivel care este cuprins între 0-30 ppm. O serie de cercetători consideră că acest nivel ar trebui să fie mai coborât respectiv la 15-20 ppm. În SUA se folosește un nivel de 10 ppm[53].

Pentru măsurătorile din sânge se consideră ca un nivel normal valoarea de 40 ppm; mai puțin de 20 ppm este probabil un nivel ideal. Pentru copii nivelul plumbului în sânge trebuie să fie mai scăzut de aproximativ 10 ppm. Pentru nivelul plumbului în păr s-a stabilit oficial un nivel de referință cuprins între 0-30 ppm.

Civilizațiile antice s-au expus plumbului în urmă cu 4000-5000 de ani când plumbul a fost găsit ca un însoțitor al exploatării argintului. Încă de atunci a fost utilizat progresiv în istorie. Astfel în Imperiul Roman a fost utilizat pentru conductele de apă pentru vase de bucătărie și ulcioarele de vin. Mulți istorici și oameni de știință cred acum că plumbul a contribuit la prăbușirea Imperiului Roman prin deprecierea capacităților intelectuale, a micșorării natalității a mediei de vârstă.

În secolul 20 utilizarea plumbului sub forma tetraetil plumbului a devenit cel mai larg răspândit sursă de contaminare a mediului.

Analiza oaselor din scheletele antice indică faptul că omul modern are de aproape 500-1000 de ori mai mult plumb în oase decât predecesorii noștri antici.

Conținutul total al corpului uman în prezent în plumb este estimat la 125-200 mg. Mai putem utiliza aproape 1-2 mg zilnic în contextul unei funcționări normale însă la marginea limitei de siguranță. Din fericire cantitatea zilnică de plumb pe care o absorbim este estimată prin ultimele cercetări la 200-400 μg .. În alimente conținutul mediu de plumb este de 0,2 mg/kg.

În Marea Britanie ingestia zilnică de plumb prin alimente și băuturi este de cca. 220 $\mu\text{g}/\text{zi}$, în Italia de cca. 500 $\mu\text{g}/\text{zi}$, iar în S.U.A. de 550 $\mu\text{g}/\text{zi}$.

Plumbul este un neurotoxic, afectând funcționarea normală a creierului și nervilor. Cea mai mare cantitate se înmagazinează în oase.

În cazul intoxicației cu plumb "liniile de plumb" sunt vizibile în oase prin expunerea la raze X, ca urmare a faptului că poate înlocui calciul din oase [85].

Intoxicația cronică (saturnismul) este caracterizată prin apariția lizerului albastru cenușiu (dunga lui Burton) lat de 1-2 mm pe marginea gingiei în regiunea incisivilor și a caninilor și care este constituit din sulfura de plumb ca rezultat al eliminării toxicului la nivelul gingiei și a combinării lui cu hidrogenul sulfurat din salivă în cadrul fermentației bucale.

1.5.5. Cadmiul. Surse de contaminare și proprietăți

În scoarța pământului prezența cadmiului este estimată în jur de 0,05-0,2 mg/kg, concentrații mai mari de cadmiu se găsesc în argilele și fosfații marin, sub formă de combinații ,sulfuri, oxizi, carbonați, însoțeste de obicei mineralele de zinc [11].

- Asemănător zincului și mercurului, cadmiul este un element de tranziție, în combinații se găsește întotdeauna în starea de oxidare (+2), are tendința marcată de a forma complecși cu sulfurul, de asemenea formează aliaje cu cuprul, argintul și alte metale. Este un metal alb, lucios, ca zincul, dar cu puncte de fierbere și de topire mai scăzute.

- Cadmiul reacționează cu HCl și H₂SO₄ diluați cu degajare de hidrogen și formare de săruri solubile în apă. Cu sulfurul reacționează direct.

- Nu reacționează cu apa din cauza formării unei pelicule aderente și protectoare de $\text{Cd}(\text{OH})_2$
- Vaporii sunt foarte reactivi, formând repede oxid de cadmiu în aer.

■ **Surse de contaminare cu cadmiu și efecte .**

o Cadmiul se utilizează ca substanță de protecție împotriva ruginirii , pentru acoperirea vaselor de fier (cadmiere) și de asemenea în tehnica dentară sub formă de amalgam.

Galbenul de cadmiu (CdS) și roșul de cadmiu (CdS - CdSe) se utilizează în emailarea vaselor , de asemenea ca pigmenți în industria maselor plastice și a sticlei.

o În aliaj cu bismutul se folosește la fabricarea bateriilor electrice, iar în aliaj cu cuprul la confecționarea electrozilor de sudură și a cablurilor telefonice.

Autorii americani arată că utilizarea principală a cadmiului în S.U.A. este repartizată astfel: în procesele de fabricare a articolelor de menaj 55-60 % pigmenți 30-35% și în metalurgie 7-10%.

o Cadmiul se mai găsește în uleiurile lubrefiante în cantitate moderată, în talaș, tapete de hârtie, bandă scotch, folii de plastic, vase de uz gospodăresc.

o Cauciucurile automobilelor pot conține cadmiu probabil într-un compus cu zincul care este folosit ca vulcanizator

o Cercetări recente arată că fumul de tutun este o cale importantă de expunere a populației la cadmiu, a cărei concentrație variază în funcție de calitate și țara de origine. Fumatul unei singure țigări care conține aproximativ 1 μg de cadmiu cauzează inhalarea de 0,1 – 0,2 μg cadmiu [7]. S-a estimat că un fumător de 30 de țigarete pe zi, în timp de 10 ani poate acumula 10 mg de cadmiu în plus față de un aport alimentar de până la 15 mg în aceeași perioadă.

❖ **În atmosferă**, în zonele rurale, concentrația de Cd este de aproximativ 10 $\mu\text{g}/\text{mc}$, în zonele urbane de 2 – 240 $\mu\text{g}/\text{mc}$, valori mai înalte fiind raportate în apropierea fabricilor metalurgice.

❖ **În apele naturale** folosite ca apă potabilă, cadmiul este uneori nedetectabil, alteleori s-au găsit valori ce nu au depășit însă 0,06 $\mu\text{g}/\text{l}$. Concentrația medie de cadmiu în apa de mare a fost evaluată la 0,3 mg/l .

S-a mai constatat că apa „moale” slab acidă are capacitatea de a extrage cadmiul din țevile galvanizate.

❖ Nivelul din *sol* al cadmiului crește datorită cadmiului din apa provenită de la fermele de animale, a cadmiului din aer, ca și din fertilizarea cu îngrășăminte fosfatice.

❖ **Plantele** preiau din sol cadmiul care migrează rapid în organele plantei , de aceea culturi cum sunt orezul sau grâul pot fi bogate în cadmiu, preluat din sol, ca urmare a îngrășămintelor și a substanțelor folosite pentru protecția plantelor.

Din cercetările efectuate privind conținutul de cadmiu în vegetația cultivată – reiese că există o relație de inversă proporționalitate între concentrația cadmiului în plante și distanța plantei față de căile de acces foarte circulante.

Cafeaua și ceaiul pot conține nivele semnificative de cadmiu ca și rădăcinile vegetalelor, precum cartofii dulci (tabelul 1.5).

Tabelul 1. 5. Conținutul în cadmiu al unor produse vegetale

Produsul	Canada	Anglia	S.U.A.	România
Cereale				
Grâu	-	0,07-0,11	-	-
Orez pelisat	-	0,006-0,123	-	-
Fruite și vegetale				
Mere	0,01-0,13	0,03	0,04-0,08	0,07
Varză	0,01-0,12	0,05	0,008	-
Tomate	0,01-0,36	0,02	-	0,01
Cartofi	0,01-0,12	0,08	0,01	0,02
Stimulente				
Cafea	-	0,07	0,01	-
Ceai	-	0,03	-	-

❖ Animalele marine în particular crustaceele (crapii, homarii, moluștele și stridiile) alături de țipari și sardele au capacitatea de a concentra cadmiul de 10.000 – 100.000 din apa de mare. Analizele au fost efectuate pentru abdomen, cefalotorace și crustacee integral (tabelul 1.6).

Tabelul I. 6. Concentrația de cadmiu în crustacee – în mg/kg

	Media	Deviația	Minim	Maxim
Crustaceu integral	1,110	0,94	0,14	3,330
Cefalotorace	2,930	2,53	0,40	8,900
Abdomen	0,130	0,11	0,00	0,350

Se constată că în abdomen, cantitatea de cadmiu este mult mai mică decât în cefalotorace, aspect care poate fi pus pe seama metabolizării elementului de către organism [54].

■ **Acțiune fiziologică** Care este nivelul de cadmiu care provoacă intoxicația, nu este încă clar, nivelul de zinc în organism joacă rolul în determinarea acestuia. Determinările la expunerile zilnice la cadmiu sunt cuprinse între 25 – 100 μg, cea mai mare cantitate provenind din alimente.

În mare parte acțiunea fiziologică a Cd se datorează asemănării sale cu Zn. El poate substitui Zn în unele enzime, afectând activitatea catalitică a acestora și perturbă metabolismul fierului și cuprului [74].

- Implicarea cadmiului în creșterea tensiunii arteriale și apariția infarctului de miocard, este asociată cu reducerea raportului zinc – cadmiu [26].

- Cadmiul este de asemenea responsabil cu diminuarea funcțiilor imunitare, apariția de leziuni ale rinichilor, creșterea riscului de producere a cancerului de plămâni și prostată. Este de asemenea asociat cu slăbirea sistemului osos, conduce la deformări ale acestuia, sindromul descris inițial în Japonia sub numele de „itai-itai” (oh-oh).

- Aproximativ 40 – 50 μg zilnic reprezintă probabil nivelul de siguranță . Acesta ar fi suficient pentru o funcționare normală a organismului. Astfel 2 ppm în păr și 0,5 ppm în sânge, sunt considerate niveluri normale ale cadmiului în organism.

O concentrație de cadmiu de 15 mg/l în apa potabilă produce grețuri și vărsături.

- Cantitatea de cadmiu indicată de FAO/OMS săptămânală pentru un individ adult cu o greutate medie de 70 kg ar fi de 400 – 500 μg adică de maxim 70 μg cadmiu/zi ceea ce revine la 1 μg /kilocorp [60].

Concentrația maximă de cadmiu în apa potabilă - , conform normelor OMS este de 0,01 mg/l

- Cea mai nouă cale de protecție împotriva intoxicației cu cadmiu este de a menține un nivel corespunzător de zinc, astfel administrarea zilnică de 15-30 mg de zinc va oferi o protecție suplimentară împotriva problemelor intoxicării cu cadmiu.

1.5.6.Zincul.Proprietăți și efecte

Zincul se găsește în natură numai sub formă de minereuri, mai ales sub formă de sulfuri (blenda ZnS , sphalerit ZnFeS), fiind puțin răspândit (0,02% din litosferă).

- Este un metal alb albăstrui, fărâmițos la temperatură obișnuită, iar la 100-150°C devine maleabil și ductil, alături de cadmiu și mercur face parte din grupa II B a sistemului periodic Ca metal, zincul are proprietatea de a se ioniza în contact cu aciditatea redusă [45].

- În conformitate cu poziția lui în seria tensiunilor electrochimice, zincul reacționează cu acidul clorhidric și acidul sulfuric diluați, cu dezvoltare de hidrogen și formarea sărurilor respective.

- În starea de pulbere reacționează cu sulful (la cald) și cu H_2S (la rece) formând sulfura de zinc.

- Zincul este un metal cu o deosebită importanță biologică. Până în prezent au fost identificate peste 25 de proteine conținând zinc, majoritatea din acestea fiind enzime (dehidrogenare, aldolaze, peptidaze, etc.) ceea ce dovedește rolul însemnat al zincului în metabolismul hidraților de carbon, grăsimilor și proteinelor din organisme. Este un element necesar creșterii.

- Este utilizat sub formă de săruri sau acizi în cazul fabricării tuburilor fluorescente, în

➤ Concluzii.

În acest capitol se prezintă circuitul sulfurului, azotului și a metalelor grele în natură, sursele de poluare cu aceste noxe, precum și cele mai importante proprietăți fizico-chimice ale acestor elemente poluante provenite din zonele cercetate ca și efectele toxice ale acestora asupra lanțului trofic. În această sinteză bibliografică sunt prezentate pe scurt :

- ◆ cele mai reprezentative proprietăți fizice și chimice ale elementelor care constituie obiectul de studiu al lucrării prezente;
 - o *sulfurul* se găsește în natură în stările de oxidare -2, +1, +2, +4, +6;
 - o circuitul sulfurului în natură nu este totdeauna total, deoarece tendința trecerii sulfurului în compuși de oxidare (sulfuri) este mai accentuată decât reducerea la sulf și sulfuri;
 - o cele mai importante proprietăți ale *dioxidului de sulf* sunt cele reducătoare, sulfurul trecând de la starea de oxidare (+4) la starea de oxidare (+6), ele sunt responsabile pentru problemele de poluare ale mediului care intervin în transformările suferite de acest poluant în atmosferă;
 - o uneori *dioxidul de sulf* este și oxidant, sulfurul trecând de la starea de oxidare (+4) la starea de oxidare zero sau (-2).
 - o *hidrogenul sulfurat* are proprietăți reducătoare, el reacționează puternic cu unii oxidanți, astfel el poate reduce dioxidul de sulf la sulf, așa se explică formarea depozitelor de sulf pe coastele vulcanilor;
 - o *hidrogenul sulfurat* persistă în atmosferă 48 de ore după care este oxidat în condiții fotochimice în dioxid de sulf;
 - o *acidul sulfuric concentrat* are proprietăți oxidante față de metale cu potențiale de oxidare negative, cum sunt Cu, Ag, Hg. În astfel de reacții sulfurul de la starea de oxidare (+6) trece la starea de oxidare (+4).
 - o prezența *trioxidului de sulf* liber în atmosferă nu a fost niciodată demonstrată și este de fapt foarte improbabilă. Acesta este motivul pentru care analiza SO₃ este întreprinsă numai în emisie.
 - o *ozonul* se formează în straturile superioare ale atmosferei în urma acțiunii razelor ultraviolete asupra oxigenului.
 - o *oxizii de azot* sunt oxidanți puternici;
 - o *manganul* formează un număr mare de combinații în care manifestă în general stările de oxidare de la (+2) la (+7).
 - o *fierul* înlocuiește metalele mai puțin active din combinațiile lor.
 - o ionul Cu^{2+} are caracter oxidant și o tendință de a polariza

- ◆ cele mai importante surse antropice de poluare ;
 - o activitățile de minerit, produse secundare în industria chimică, arderea combustibililor fosili ,industria metalurgică;

- ◆ efectele fiziologice ale acestor elemente atât asupra organismului uman cât și asupra biocenozelor:
 - o acțiunea toxică principală pentru om, a *dioxidului de sulf* se realizează prin lezarea, organelor hematopoetice (măduva osoasă, splină) de asemenea favorizează formarea metemoglobinei și dereglează mecanismul glucidelor;
 - o *dioxidul de sulf* are o acțiune dăunătoare asupra vegetației prin modificări

morfofopatologice ireversibile la arbori: atrofierea creșterilor (creșterile în înălțime, diametru și volum scad) apariția clorozelor și necrozelor, rărirea frunzișului și în final, moartea arborilor.

- o *hidrogenul sulfurat* are o acțiune toxică generală, blocând procesul de oxido-reducere din organism ca și o acțiune iritantă asupra parenchinului pulmonar.
- o *trioxidul de sulf* este un compus foarte toxic, care atacă la mamifere sistemul nervos, irită căile respiratorii și distruge țesuturile plantelor.
- o cele mai serioase efecte de poluare determinate de prezența *oxizilor de azot* în atmosferă sunt cele care duc la formarea așa numiților oxidanți fotochimici.
- o toxicitatea *metalelor grele* este rezultatul legării lor pe sistemele enzimatiche importante din celula animală sau de anumite componente ale membranelor celulare de asemenea, ele pot înlocui mineralele care sunt cerute de funcționarea normală a organismului uman.

SURSE ȘI PRODUSI POLUANȚI AI ATMOSFEREI FORMAȚI ÎN PROCESE FOTOCHIMICE

2.1. Procese de formare a produșilor fotochimici în atmosferă

În ultimii 15-20 de ani s-a produs o evoluție în ceea ce privește cunoașterea chimiei atmosferelor urbane. Complexitatea poluării fotochimice a aerului a impus combinarea cercetărilor de laborator și a studiilor de modelare pe calculator în vederea determinării vitezelor și mecanismelor reacțiilor ce implică îndeosebi compuși organici, oxizi de azot și oxizi de sulf. Aceste investigații au fost completate prin aplicarea tehnicilor spectroscopice de analiză la distanță precum și a altor metode analitice pentru identificarea și determinarea urmelor de poluanți atmosferici.

În anul 1943 în orașul Los Angeles este observat pentru prima dată fenomenul apariției ceței oxidante, însoțit de iritații ale ochilor, un miros caracteristic și vătămarea vegetației.

Cu timpul s-a adoptat termenul de “*smog*” pentru această ceață care în anul 1952 în numai 5 zile la Londra a ucis peste 4 000 de persoane.

- S-a dovedit că componenta periculoasă a smogului londonez era SO_2 unde predomina încălzirea cu cărbuni în condițiile unei clime umede și reci. Acest tip de smog are un caracter acid și reducător și poartă numele de *smog sulfuros* sau *reducător* [74].
- La Los Angeles oraș cu o climă caldă și însorită a fost semnalat un alt tip de smog, o pâclă iritantă pentru ochi produsă prin acțiunea luminii solare asupra impurităților invizibile din aer. Acest tip de smog conține un amestec de compuși cu un pronunțat caracter oxidant, el a fost denumit *smog fotochimic* sau *oxidant*

Fenomenul a generat întrebarea cum este posibil ca pornind de la componenți cu caracter reducător recunoscut (ex NO , SO_2) și hidrocarburi fără nici o putere oxidantă să rezulte agenți poluanți o putere oxidantă cu atât de mare, așa cum este ozonul. Acest proces de formare a produșilor poluanți din atmosferă a fost denumit proces “fotochimic” și a fost pus în evidență pentru prima dată la Institutul Tehnologic din California [74].

Practic în acest proces în urma interacțiunii dintre poluanții primari și sub acțiunea luminii solare, apar poluanți secundari. Compoziția atmosferei cu smog cunoaște variații în funcție de momentul zilei, datorită variațiilor concentrațiilor de NO_x , hidrocarburi, SO_2 , și ozon.

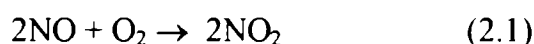
Studiile efectuate în laboratoare au permis cunoașterea în linii mari, a mecanismului de formare a smogului fotochimic.

2.1.1.Ciclul oxizilor de azot

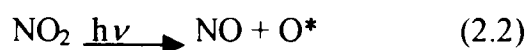
Concentrațiile diurne ale oxizilor de azot și ale ozonului în situații de ceață fotochimică variază astfel:

- Concentrația monoxidului de azot crește o dată cu intensificarea activității urbane începând cu primele ore ale dimineții dar fără să antreneze și o creștere a conținutului de NO₂;
- Creșterea intensității luminii solare duce la creșterea concentrației dioxidului de azot și scăderea concentrației monoxidului de azot simultan cu apariția ozonului
- Nivelul celor doi poluanți secundari NO₂ și O₃ atinge un maxim după care descrește lent și revine aproape de valoarea de fond odată cu înserarea.

Se presupune că intensificarea activității umane (trafic și industrie) determină creșterea concentrației monoxidului de azot din care o parte se oxidează cu oxigenul molecular.



- Reacția fotochimică primară este fotoliza NO₂, cu producerea de oxigen atomic. Energia radiațiilor ultraviolete cu lungimi de undă cuprinse între 3 000 – 4 000 Å rupe legăturile din molecula de dioxid de azot:



Disocierea dioxidului de azot necesită o energie de circa 75 Kcal/mol la 25⁰ C. Se generează oxigen atomic care ulterior datorită reactivității ridicate a acestuia, generează ozon[8]:

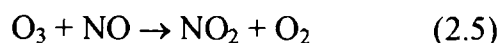


Moleculele de ozon formate au un exces de energie care poate fi transferat altor molecule (M) cu care eventual se ciocnesc. Ciocnirea se face probabil cu molecule de azot sau oxigen.

- Dacă excesul de energie nu poate fi transferat ozonul disociază în oxigen atomic și molecular rapid.



- Dacă moleculele de ozon se ciocnesc de moleculele de monoxid de azot, se va forma dioxid de azot și oxigen molecular [2].



În aceste condiții concentrația ozonului din atmosferă, depinde de concentrația în NO₂ și NO. Practic concentrația în atmosferă poate fi evaluată cu relația:

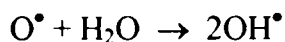
$$[\text{O}_3] = \varepsilon I \frac{[\text{NO}_2]}{\text{NO}} \quad (2.6)$$

I – intensitatea luminii

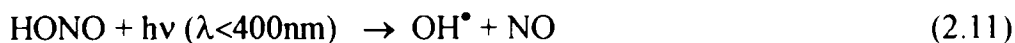
[NO₂] – concentrația în atmosferă a dioxidului de azot

2.1.2. Formarea radicalilor hidroxil și hidroperoxil

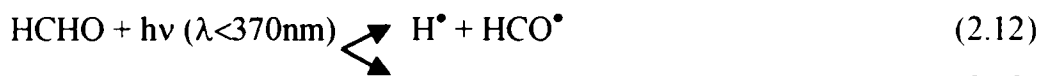
- În timpul zilei odată cu creșterea concentrației ozonului are loc reacția de fotoliză a acestuia cu degajarea de oxigen atomic care se va combina cu vaporii de apă prezenți în atmosferă.



- De asemenea are loc fotoliza acidului azotos acumulat în atmosferă în timpul nopții



- Are loc fotoliza aldehidei formice care este un poluant primar (provenit din emisiile motoarelor) cât și unul secundar, și a cărei concentrație poate crește semnificativ în cursul zilei



- Atomii de hidrogen formați din reacțiile (2.4),(2.6) reacționează cu oxigenul molecular dând radicali hidroperoxil:



- Radicalii hidroperoxil reacționează cu NO pentru a forma radicali hidroxil care reiau lanțul de reacții descrise anterior.



- Radicalii HCO^\bullet generat prin fotoliza aldehidei formice sau a aldehidelor superioare servește ca precursor de radicali hidroperoxil și implicit de radicali hidroxil:



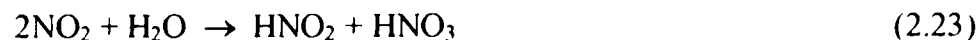
➤ Reacții terminale facilitate de acțiunea radicalilor OH și H₂O asupra oxizilor de azot

Rezultatul final al poluării cu oxid de azot îl reprezintă acizii azotului:



Deoarece acidul peroxinitric suferă o disociere termică rapidă, iar acidul azotos fotolizează, cea mai mare parte din oxizii de azot se regăsesc sub formă de acid azotic.





- Se presupune că acidul azotos obținut (2.23) se formează chiar în țevile de eșapament ale autovehiculelor în cantități mai mari decât în atmosferă;
- Mecanismul de formare a acidului azotic din atmosferă ia în considerare formarea unei specii reactive de NO_3 prin acțiunea ozonului asupra NO_2 :



Dacă în atmosferă este prezent, amoniac în cantități suficient de mari, se pot forma particule de azotat de amoniu, poluant secundar cu efecte de reducere a vizibilității.

2.1.3. Implicarea compușilor organici. Reacții inițiate de radicali OH

- Degradarea compușilor organici eliminați în atmosferă se realizează prin intermediul radicalilor hidroxil și în prezența ozonului

➤ **Hidrocarburile saturate** pierd un atom de hidrogen în prezența radicalilor hidroxil:



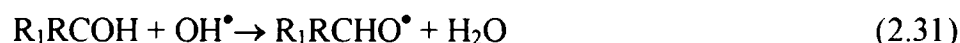
- Radicalii hidrocarbonați rezultați pot genera radicali de peroxid prin adiție de oxigen:



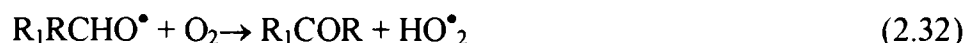
- Radicalii formați oxidează rapid NO la NO_2 sau adăugă NO_2 formând peroxinitrați de alchil;



- Radicalii alcoxi care iau naștere prin același tip de reacție, respectiv pierderea atomului de hidrogen pot suferi mai multe tipuri de reacții și anume:



- Formarea de cetone și de radicali hidroxiperoxil regenerează radicalii hidroxil care reiau ciclul asupra compușilor organici:



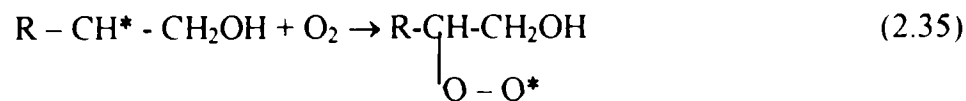
- Pot avea loc asemenea reacții de descompunere și de izomerizare a radicalilor alcoxi formați funcție de modul de ciocnire a acestora



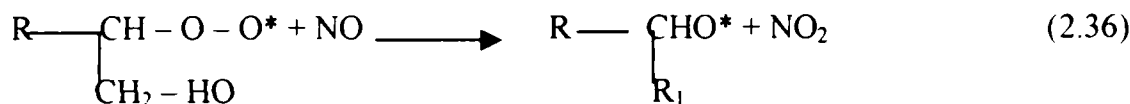
➤ **Hidrocarburile nesaturate** adăugă la dubla legătură radicalii hidroxil



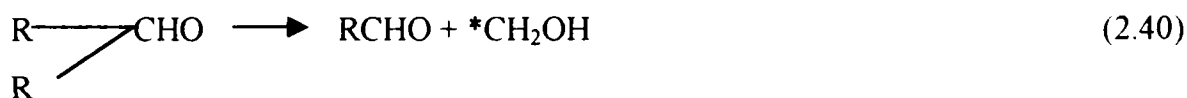
- Radicalul format reacționează cu oxigenul atmosferic dând naștere la radicalii peroxi:



- Radicalii peroxi vor oxida mai departe NO la NO₂ generând un radical alcoxi care poate relua ciclul de mai sus.



- Prin descompunerea radicalilor alcoxi se pot forma în atmosferă acetaldehidă și formaldehidă;



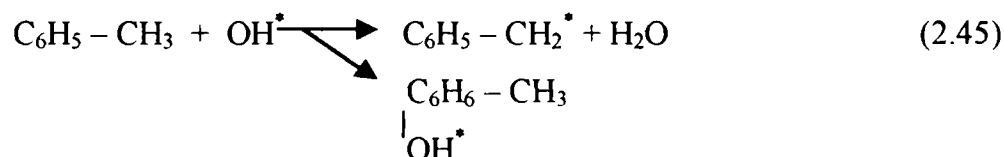
- Radicalul hidroxiperoxil va oxida rapid NO la NO₂:



- Sub acțiunea luminii NO₂ suferă o reacție de fotodisociere care în final duce la formarea ozonului



- **Hidrocarburile aromatice** reacționează cu radicalii OH, fie pierzând un atom de hidrogen dintr-o grupă substituită metil, fie adăugând radicalul în poziție orto:



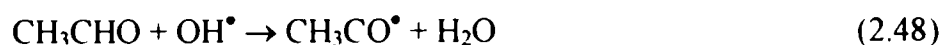
Radicalii rezultați sunt antrenați ulterior în alte reacții chimice.

- **Aldehidele** suferă transformări atât sub acțiunea luminii cât și prin atomul radicalilor OH:

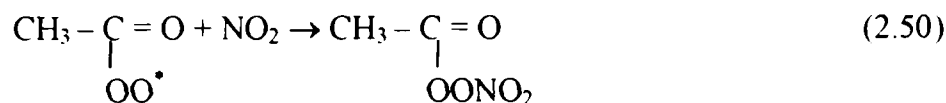
- Fotoliza aldehidei acetice determină ruperea moleculei cu formarea a doi radicali: metil și formil, care apoi reacționează refăcând ciclul conform reacției:



- Atacul radicalilor OH duce la obținerea de radicali acetil care pot reacționa cu oxigenul molecular formând radicali peroxiacetil:



- Radicalii peroxiacetil vor reacționa cu NO₂ rezultând în urma reacției peroxiacetilnitrați



Peroxiacetilnitratul (PAN) este principalul poluant din ceața fotochimică și se caracterizează printr-un efect puternic lacrimogen.

PAN și în general peroxiacetilnitrații (RCO₃NO₂) pot “dispărea” din atmosferă prin descompunere termică sau prin depunere uscată, reacție catalizată de suprafețele solide cum sunt frunzele copacilor, sol etc. [108].

Rezultă că hidrocarburile și produșii lor de ardere incompletă din atmosferă emise din aceleași surse (sau din surse diferite) ca și oxizii de azot, cu aportul luminii solare se interpun în ciclul fotolitic astfel încât acesta nu mai este compensat. Rezultatul constă în generarea unei atmosfere cu un caracter oxidant puternic numită ceață fotochimică oxidantă sau “smog oxidant”. Cei mai importanți poluanți din smog sunt ozonul și nitrații de peroxiacetil [114].

2.1.4. Reacții inițiate de ozon

Cea mai mare parte din conținutul în ozon al atmosferei (90%) este concentrată la altitudinea cuprinsă între 15 și 50 km.

Stratul de ozon acționează ca un filtru pentru radiația UV a soarelui, reținând radiațiile cu lungimi de undă mai mici de 300 nm, protejând viața terestră de efectele adverse ale radiațiilor UV (motiv pentru care, orice subțiere a păturii de ozon atmosferic va conduce la creșterea radiației incidente pe suprafața pământului și la un risc crescut de inducere a efectelor mutagene și cancerigene [115].

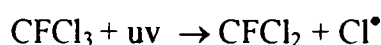
- După cum s-a arătat concentrația ozonului în atmosferă la un moment dat depinde de concentrațiile în NO₂ și NO.
- Umiditatea influențează concentrația ozonului în atmosferă. Reacția dintre ozon și vaporii de apă din troposferă stă la baza menținerii în troposferă a unui nivel al ozonului sub limita periculoasă. Dublarea umidității stratosferei [29] poate conduce la scăderea concentrației ozonului cu 1%, ceea ce poate induce o creștere cu 2% a transparenței aeriene pentru radiația ultravioletă cu lungimi de undă de 3 000 Å⁰ (deosebit de periculoasă pentru biosferă). Creșterea

umidității din stratosferă poate fi provocată de zborurile aeriene prin vaporii de apă ce rezultă din arderea combustibililor.

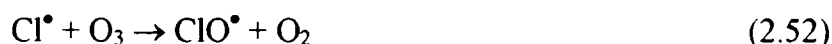
- Scăderea concentrației ozonului din atmosferă se presupune a fi cauzate și de prezența clorofluorocarbonaților (freoni) de tipul difluordiclor- metanului (CCl_2F_2) – freon12 și triclormonoclor-metanului (CFCl_3 - freon 11).

Relativ inerti din punct de vedere chimic freonii au o viață lungă în atmosferă (între 40 și 150 de ani) se pot acumula în stratosferă. Se estimează că în lume există în prezent 2,1 milioane tone de astfel de compuși ,aceștia fiind utilizați ca propulsori pentru aerosoli, agenți de răcire în frigidere și gaze pentru producerea spumelor plastice. Nivelul obișnuit al freonilor în atmosferă este de aproximativ 0,1 ppb.

- Stabili în troposferă, sub acțiunea radiației ultraviolete în stratosferă suferă o reacție de fotodisocere, ducând la apariția a două specii clorate reactive. Cl^\bullet și ClO^\bullet care prin interconversie ciclică realizează consumarea ozonului.



- Clorul va descompune ozonul la oxigen molecular;



în timp ce oxidul cloros va intra în reacție cu oxigenul atomic



❖ Însușind reacțiile rezultă:



- Oxidul cloros poate reacționa de asemenea și cu NO din atmosferă astfel:



❖ Însușind obținem din nou:



Speciile reactive Cl^\bullet , NO , și ClO^\bullet pot fi îndepărtate prin formarea de molecule stabile de tipul HCl , HNO_3 sau nitrat de clor ClONO_2 .

Clorul atomic și monoxidul de clor, care reprezintă partea reactivă a clorofluorocarbonaților (FC) au fost identificate în concentrații mari în atmosferă de deasupra Antarcticii, unde a fost poziționată spărtura din pătura de ozon.

- Procesele de reducere a cantității de ozon din ozonosferă sunt foarte intense,

În concluzie, condițiile care permit formarea ceții fotochimice sunt următoarele:

- eliminarea în atmosferă a unor cantități mari de hidrocarburi și monoxid de azot (trafic intens);
- închiderea acestor poluanți sub un strat de inversie, unde concentrația lor crește;
- strălucirea puternică a soarelui, generatoare de reacții fotochimice.

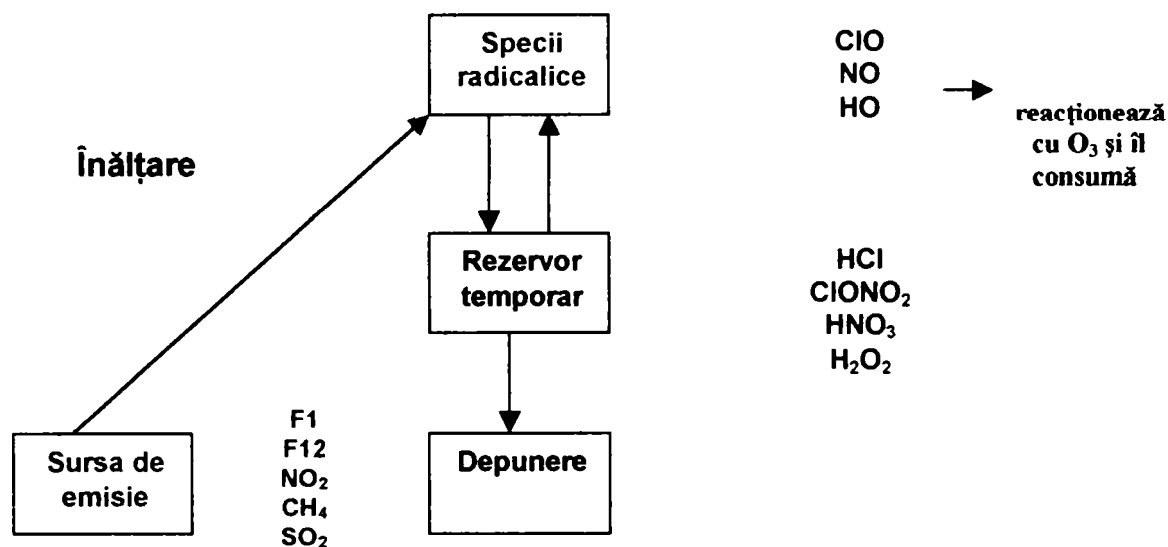


Fig. 2.2. Reprezentarea schematică a transformărilor suferite de poluanții chimici care afectează ozonul atmosferic.

2.2. Procese chimice în fază apoasă

2.2.1. Rolul CO₂ în reacțiile chimice din atmosferă.

Oxizii de sulf sunt cauza apariției ceții acide (tipic pentru atmosfera londoneză) sau a depunerilor acide.

o Chiar și în absența poluanților acizi, apa de ploaie este ușor acidă ($\text{pH} \cong 5,66$) datorită dizolvării CO₂ și eliberării de ioni de hidrogen prin ionizarea acidului carbonic. Se vor lua în considerare următoarele echilibre [108]:

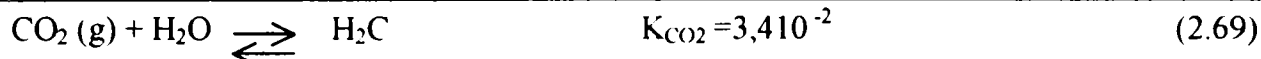
- dizolvarea CO₂ gazos în apă;



- formarea acidului carbonic;



o În cazul în care reacția de hidratare are loc cu o viteză mai mare decât etapa de dizolvare concentrația CO₂ este foarte scăzută și reacțiile de mai sus devin:



$$[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] = K_1[\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,3 \cdot 10^{-7} \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} = 51,17 \cdot 10^{-13} \quad (2.72)$$

$$\text{de unde: } [\text{H}^+] = 2,26 \cdot 10^{-6} \Rightarrow \text{pH} = 5,66 \quad (2.73)$$

Ploile acide se referă deci la precipitațiile cu un pH < 5,6 care este pus pe seama prezenței unor acizi tari [108].

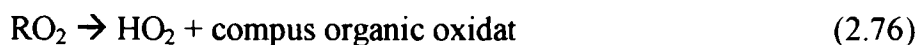
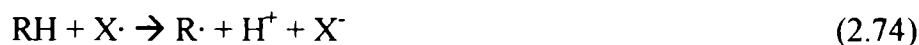
- Se consideră că 2/3 din aciditate este legată de emisiile de SO₂ și cam 1/3 emisiilor de NO.

2.2.2. Reacții fotochimice în faza apoasă

Câteva studii din ultimii ani [109] au arătat influența proceselor în fază apoasă asupra chimiei troposferei. Mecanismul implicat descrie procesele eterogene ale fazei apoase din chimia norului troposferic cunoscând că vitezele de fotoliză sunt diferite pentru condițiile continentale și maritime.

Nu au fost luate în considerare numai reacțiile radicalilor primari cum ar fi OH și NO₃ care sunt transportați direct din faza gazoasă în picătură, ci și ai radicalilor secundari, cum ar fi: SO₄⁻, Cl₂⁻, Br₂ și CO₃⁻, care se formează din reacțiile cu OH sau NO₃ [48].

S-a considerat că oxidarea compușilor organici de către radicali și anioni radicalici X (OH, NO₃, SO₄⁻, SO₅⁻, Cl₂⁻, Br₂⁻ și CO₃⁻) se realizează astfel: reacțiile 2.74 – 2.76



Au fost luate în considerare fiind importante în faza apoasă, procesele de fotoliză ale [Fe(C₂O₄)₂]⁻, [Fe(C₂O₄)₃]³⁻, [Fe(OH)]²⁺, [Fe(OH)₂]⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, [Fe(SO₄)]⁺, [21]

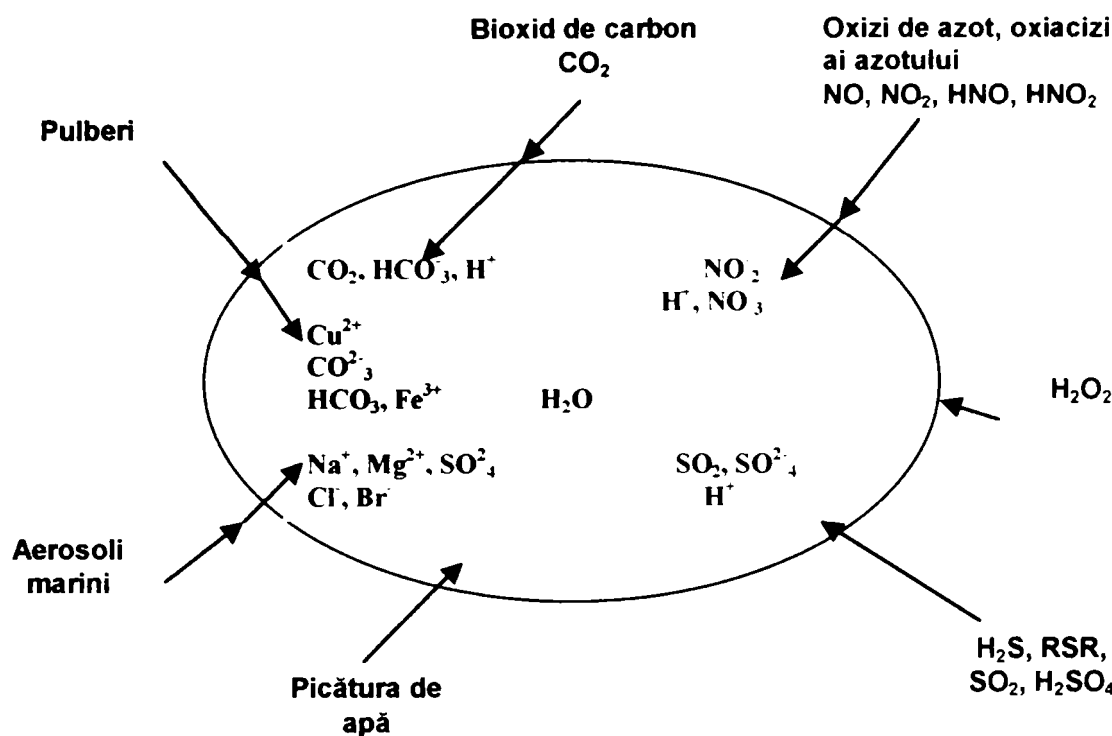
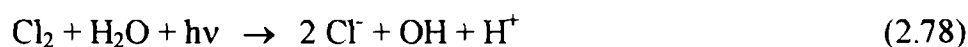
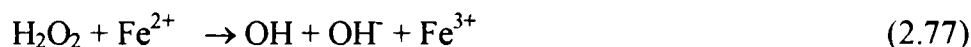


Fig. 2. 3. Procese chimice în fază apoasă

➤ Radicalii $\text{OH}_{(\text{aq})}$ și $\text{NO}_{3(\text{aq})}$

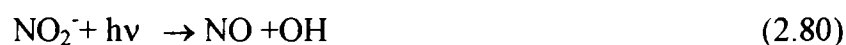
Cea mai mare concentrație a radicalului OH din faza apoasă este atinsă în cazul marin ($4.8 \cdot 10^{-12}$ M.), în celelalte cazuri se atinge numai $1.9 \cdot 10^{-12}$ M (rural) și $1.7 \cdot 10^{-12}$ M (urban) [113].

- În cazul urban și rural, sursa cea mai importantă de formare a OH este reacția dintre H_2O_2 cu Fe^{2+} și Cu^+ în timp ce în cazul marin, aproximativ 15% se formează din fotoliza H_2O_2 . Majoritatea reacțiilor sunt inițiate cu compuși organici, cum ar fi $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ și $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$.



Din cauza oxidării foarte eficiente a SO_2 în cazul urban rămâne mult mai puțin H_2O_2 astfel încât este compensată scăderea OH în cazul urban.

- Radicalul NO_3 din faza apoasă prezintă modificări esențiale. Singura sursă de $\text{NO}_{3(\text{aq})}$ este absorbția din faza gazoasă. Prin fotoliza NO_3^- și NO_2^- se obține:



Principalele procese fiind reacțiile cu clorura (peste 70%) și bromura (peste 20%).

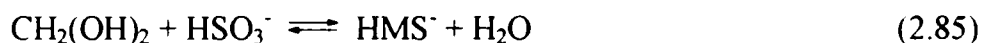


- Deoarece atomul de Cl este format efectiv prin succesiunea de reacții Eq-83, atomul de clor reacționează în timpul zilei - datorită concentrațiilor mari de OH - ca o sursă eficientă de NO₃⁻, acesta fiind apoi transportat în faza gazoasă (cel puțin în cazul urban)[120].

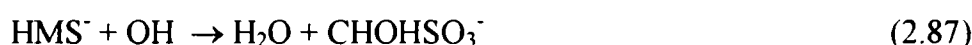


Compușii organici rezultați din emisii consumă OH în fază gazoasă, formaldehida având un rol important în faza apoasă [120].

- Emisii relativ ridicate de SO₂ și o sursa suplimentară de formaldehidă conduc la concentrații semnificative de complex HMS⁻



care acționează ca un factor de dispersie esențial al OH (19%)



- Concentrația foarte scăzută de SO₂ în cazul în care nu există emisii implică o concentrație mare de H₂O₂. În acest caz, reacția lui Fenton (2.89) este o sursă esențială de OH⁻, deci concentrația H₂O₂ este controlată prin această specie, în așa fel încât se formează mai puțin OH prin reacție (2.89).
- Deci, cea mai importantă sursă de OH este fotoliza nitratului (41%) datorită emisiei suplimentare de NO.



- Emisiile substanțelor organice determină nivelele de concentrație ale OH_(aq), este clar că în faza apoasă oxidarea organică poate fi descrisă numai prin reacțiile OH-ului.

➤ Metalele de tranziție

- Fierul (III) este redus de către cupru rapid. Reacția, având cel mai înalt grad de ciclicitate dinamică redox a fierului în faza apoasă troposferică. Acest efect este inițializat prin reacția.

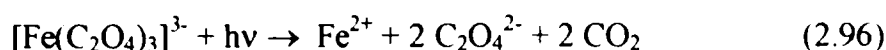
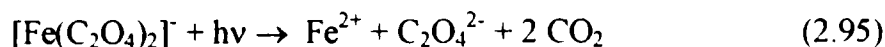
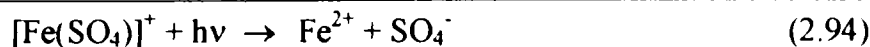


Astfel, rămâne mai puțin Cu⁺ disponibil pentru reducerea Fe(III),



Complexele de Fe(III) sunt fotolizate în timpul zilei formând ioni de Fe²⁺





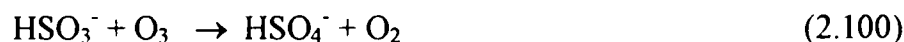
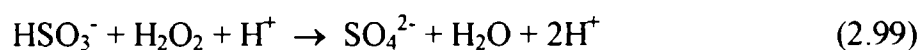
în așa fel încât concentrația sa predomină, în timp ce noaptea speciile de Fe^{3+} reprezintă partea principală a fierului Fe^{2+} [120].

➤ Oxidarea sulfului

- Oxidarea sulfului [49] are loc în special prin mecanisme radicalice: HSO_3^- reacționează cu OH^- , Cl_2 sau Br_2 formând SO_3^- anion radicalic care este oxidat imediat la SO_5^- .



- Alte căi de oxidare, cum ar fi reacția cu peroxid de hidrogen și ozon au doar o contribuție de 20% la pierderea totală de HSO_3^- ;



- Ionii metalelor de tranziție (Fe^{2+} , Mn^{2+}) conduc la HSO_5^- care este în continuare convertit în SO_4^- prin aceleași mecanisme. Principalul pentru SO_4^- este reacția cu clorură formând în final $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$.



Această schemă de reacție se schimbă dacă se presupune o rază mai mare a picăturii: Deoarece cu cât suprafața este mai mică cu atât este mai mare conținutul de OH iar concentrațiile organice rămân în faza gazoasă. Deci, se formează mai mult HO_2 , acesta fiind în echilibru cu HNO_4 .

Sulfur (IV) este oxidat în decurs de câteva ore de peroxidul de hidrogen. Reacția se poate realiza prin trei căi diferite [24]:

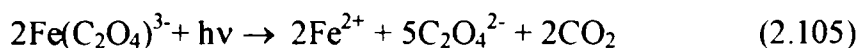
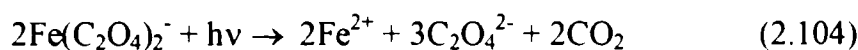
- Oxidarea directă a cuprului de către oxigen conduce la o concentrație mai mare a O_2/HO_2 . Aceste specii formează H_2O_2 prin reacții cu $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^+$.
- Are loc o creștere a concentrației OH deoarece HCHO poate acționa foarte eficient asupra radicalului. Fiecare fază de oxidare a unui compus organic de către OH conduce la HO_2 de aceea concentrația HO_2 crește.
- În condiții urbane, concentrația complexului de oxalat de fier este de aproximativ $1 \cdot 10^{-6}$ M reprezentând cam 20% din fierul total. Cu cât există mai puțin fier (II) disponibil acesta

fiind imobilizat în complexul oxalat cu atât concentrația H_2O_2 este mai mare, întrucât fierul are tendința de a trece în starea de oxidare superioară utilizând H_2O_2 existent.[24].

➤ Compușii organici difuncționali C2

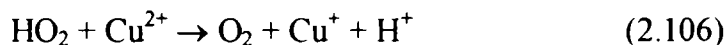
Se consideră compușii organici difuncționali C_2 : glioxalul, oxalatul/acidul oxalic și acidul glioxilic. Chimia glioxalului în faza gazoasă se rezumă la formare în special de radicali de peroxil din substanțe aromatice și la procese de pierdere prin protoliză și reacția cu OH și NO_3 . Ultimele două procese sunt foarte lente în așa fel încât glioxalul se acumulează în timpul nopții [79].

□ Aceste specii sunt oxidate foarte eficient în faza apoasă formând acid glioxilic și oxalat. În cazul urban, oxalatul se formează indirect din oxidarea aromatică în faza gazoasă, aceasta fiind probabil explicația pentru concentrațiile înalte de oxalat găsite în particule în măsurătorile efectuate.[110]



➤ Valoarea pH

Emisiile ridicate de SO_2 în cazul urban și valoarea compușilor organici emiși conduce la o acidifiere foarte semnificativă a picăturii. Acest ultim efect poate fi explicat prin formarea HO_2 în fiecare etapă de oxidare a compușilor organici și apoi, următoarea reacție în faza apoasă:



2.2.3.Ploile acide.

Sub numele de ploi acide sunt cunoscute precipitațiile care se caracterizează printr-o valoare a pH-ului mai mică de 5,6. Ploile sunt variabile atât sub raportul cantității cât și sub raportul compoziției chimice, de la o regiune a globului la alta, de la un anotimp la altul. Astfel ploile din timpul furtunilor sunt mai acide decât cele obișnuite, iar ploile scurte sunt mai poluate decât cele de lungă durată. [17]

Până în prezent, s-au propus numeroase mecanisme pentru a explica conversia SO_2 la aerosoli de acid sulfuric și a NO_x la aerosoli de acid azotic..Astfel, a reieșit importanța factorilor meteorologici și a ponderii emisiilor din surse artificiale față de cele din surse naturale.

Ploile variază atât din punct de vedere calitativ cât și cantitativ, remarcându-se o variație a compoziției pe parcursul desfășurării fenomenului și anume: o concentrație ionică ridicată la început și o micșorare a conținutului ionic la sfârșit odată cu antrenarea la sol a impurităților.

Principali factori care determină caracteristicile acido-bazice ale ploii sunt:

- ✓ Proprietățile acizilor, bazelor și concentrațiile lor la echilibru;
- ✓ Capacitatea de neutralizare acidă sau bazică;
- ✓ Concentrația în ioni de hidrogen.

Procesul în general presupune următoarea succesiune:

- ✓ apariția speciilor în faza gazoasă;
- ✓ transferul acestora în faza lichidă;
- ✓ reacții în faza lichidă.

Profilul fizico-chimic al precipitațiilor este determinat de implicarea în diferite reacții chimice a unor specii cum sunt: oxizii de sulf, oxizii de azot, dioxidul de carbon, peroxidul de hidrogen, etc, cu aportul de catalizator al pulberilor și aerosolilor.

o Principala contribuție la creșterea acidității precipitațiilor o are *dioxidul de sulf* care prin diferite procese de oxidare dă naștere la H₂SO₄ și particule de sulfatați. Reacțiile prin care SO₂ este oxidat de oxigenul atmosferic pot fi:

- ◆ omogene în faza gazoasă;
- ◆ omogene în faza lichidă;
- ◆ heterogene în faza lichidă;
- ◆ heterogene în faza adsorbită.

În ultimele două cazuri pulberile atmosferice joacă rolul de catalizator.

➤ **Reacția omogenă în faza gazoasă** este o reacție fotochimică:



Mecanismul oferă o explicație pentru cantitățile mici de ozon care se găsesc în atmosfera joasă, dar nu justifică procentul ridicat de acid sulfuric din ceața urbană, chiar dacă se ia în considerare faptul că umiditatea, prezența hidrocarburilor și a oxizilor de azot cresc viteza de fotooxidare.

➤ **Reacția de oxidare în faza lichidă** se produce în absența proceselor catalitice cu viteză neglijabilă comparativ cu viteza reacțiilor de fotooxidare.

În prezența ionilor de Cu²⁺ și Fe³⁺ cu rol de catalizatori viteza de oxidare a SO₂ în filmul lichid ce înconjoară pulberile din atmosferă devine suficient de mare pentru a justifica conținutul ridicat de H₂SO₄. Procesul de oxidare a SO₂ se oprește când pH-ul picăturilor de apă se apropie de valoarea 2. Fenomenul poate fi explicat prin solubilitatea scăzută a SO₂ în soluții puternic acide.

Amoniacul prezent în atmosferă realizează neutralizarea acidului și astfel oxidarea SO₂ este continuată.

➤ **Oxidarea catalitică a SO₂** se poate produce prin adsorbția gazului la suprafața particulelor în suspensie, îndeosebi aerosoli de oxid de fier și aluminiu, dioxidul de sulf fiind reținut ca sulfat.

Raportul concentrațiilor SO₂ și SO₃ se micșorează în timp, viteza de scădere, depinzând de natura și concentrația particulelor în suspensie care catalizează reacția de oxidare. Cantitățile de H₂SO₄ formate prin acest proces pot fi extrem de mari, ceea ce justifică numele de “ ceață acidă” atribuit aerosolilor implicați în procesul de oxidare catalitică a SO₂ [104].

- În ultimul timp s-au adus dovezi că procesul dominant din atmosferele poluante care asigură consumarea dioxidului de sulf este reacția cu radicali OH, conform următoarelor etape:



Peroxidul de hidrogen se poate forma în atmosferă prin reacții de tipul:



- Rezultatul final al reacțiilor din atmosferă în care sunt implicate oxizi ai sulfului îl constituie formarea poluanților secundari de tip sulfat, cu dimensiuni cuprinse între 0,1 - 1 μm care au capacitatea de a împrăștia lumina și de a reduce vizibilitatea.

Încorporarea speciilor acide cu sulf, inclusiv H₂SO₄ în picături contribuie alături de speciile particulare conținând HNO₃ și nitrați la depunerea acidă (ceață, ploaie), o problemă a mediului de importanță deosebită în întreaga lume [127].

- Se știe că viteza de conversie a SO₂ în H₂SO₄ este mai mare vara decât iarna și mai mare ziua decât în timpul nopții, ceea ce sugerează importanța reacțiilor fotochimice și a temperaturii. Aceasta nu înseamnă că procesul de oxidare propriu-zis este de natură *fotochimică*, ci că este necesară prezența unor specii ca H₂O₂, care iau naștere prin procese fotochimice. Ipoteza a fost verificată urmărind viteza de oxidare a SO₂ în medii industriale în absența și în prezența unor oxidanți fotochimici. S-a demonstrat astfel că două procese atmosferice importante considerate independente, sunt de fapt, strâns corelate; pe de o parte, formarea oxidanților fotochimici și pe de altă parte, ploile acide.

- Alte cercetări au arătat că o cantitate importantă de sulfați se produce în timpul nopții, mai ales în prezența picăturilor de apă din nori, ceea ce demonstrează importanța unei faze lichide în procesul de formare a H₂SO₄. Considerații asemănătoare sunt valabile și pentru formarea nitraților. Odată formați, acizii sulfuri și azotici se comportă diferit. HNO₃ este mai volatil și există în proporție mare în stare gazoasă, în timp ce H₂SO₄, cu o tensiune de vapori foarte mică există în stare lichidă. Cei doi acizi pot reacționa cu unele baze, ca NH₃, dar numai reacția cu HNO₃ este reversibilă.

❖ *Efectele ploilor acide* sunt resimțite diferit funcție de zona în care se produc, cele

mai mici efecte producându-se deasupra mărilor și oceanelor datorită efectului de diluare, pe sol afectând grav vegetația.

Efectul asupra omului are loc fie direct, fie indirect, prin degradarea mediului de viață.

- *Efectul direct* asupra organismelor umane se manifestă prin creșterea frecvenței tulburărilor cardio-respiratorii la bolnavii cronici.[74,78].
- *Efectele indirecte* sunt considerate cele care se manifestă asupra calității factorilor de mediu:

- Are loc creșterea acidității apei, creșterea conținutului de sulfatați și azotați, scăderea pH-ului favorizând disocierea oxizilor metalici și creșterea toxicității lor. Modificarea calității apei determină alterarea echilibrului acvatic între speciile care sunt sensibile la acidifiere și cele care tolerează acest fenomen.

- Acidifierea solului, duce la modificarea compoziției apei subterane și stării nutrienților vegetației (eliminarea nutrienților datorită eliberării ionilor metalici toxici și creșterii mobilității lor [40]. Efectele asupra vegetației au loc fie direct asupra frunzelor, provocând apariția clorozelor și necrozelor, fie indirect prin rădăcini, datorită modificărilor parametrilor fizico-chimic ai solului și apei.[32]

- Efectul precipitațiilor acide asupra construcțiilor și materialelor se manifestă prin pierderi de masă, schimbări de porozitate, decolorare și fragilizare, datorită favorizării și accelerării fenomenului de coroziune.

2.3. Particule solide și lichide

Particule poluante din atmosferă provin în special din surse naturale și numai 11% din surse antropogene. Din particulele evacuate direct în atmosferă, se pot forma particule secundare, prin transformări de fază (condensare), sau diferite tipuri de interacțiuni (reacții cu gazele atmosferice, coagulare, adsorbție). Acestea sunt formate atât din aerosoli de acid sulfuric și sulfatați cât și din particule solide ce conțin silicați, metale, sulf etc

- Sursele naturale sunt vulcanii, incendiile, meteoriții vegetația. Cele mai importante surse antropogene sunt transporturile, industria (în cazul analizat în prezenta lucrare, transport minier, decopertare, măcinare, solidificare sulf, halde de steril), gospodăriile populației.[74]

- Particulele de dimensiuni mai mari de 10 μm sedimentează repede, iar cele care au dimensiunile cuprinse între 0,1-10 μm sunt cele mai importante, fiind implicate în mecanismul de formare a norilor și precipitațiilor ele favorizează condensarea apei, acționând ca niște nuclee de condensare în cazul formării norilor. Ele pot fi cauza formării nebulozității pronunțate și a precipitațiilor frecvente din zonele industriale.

□ Particulele joacă un rol important și în fenomenele atmosferice. Ceața conține particule cu dimensiuni cuprinse între 7-15 μm [74]. Ceața slabă conține 50-100 particule/ cm^3 , în timp ce o ceață densă conține 500-600 particule/ m^3 .

□ Particulele afectează organismele care vin în contact cu atmosfera poluată. Cele de dimensiuni mai mari sunt oprite în cavitatea nazală, iar cele mici ajung în plămâni, componenții solubili fiind transportați spre alte organe unde pot declanșa procese maligne.

□ Unele particule absorb gaze corozive ca SO_2 , H_2S , H_2SO_3 și H_2SO_4 care depuse pe frunzele plantelor, împiedică fotosinteza sau le distrug. De asemenea, acestea pot avea efecte corozive asupra unor materiale de construcție, asupra unor sculpturi, opere de artă sau clădiri vechi.

□ Conform STAS 12574/87, concentrațiile maxime admise pentru pulberi totale în suspensie sunt 0,5 mg/m^3 pentru 30 minute, 0,15 mg/m^3 pentru 24 ore și 0,075 mg/m^3 pentru o perioadă de 1 an. Pulberile sedimentabile au valoarea limită de 17 $\text{g}/\text{m}^3/\text{lună}$.

Normativele conform Directivei UE prevăd limite doar pentru particule cu dimensiuni sub 10 μm (PM_{10}), și anume de 0,05 mg/m^3 la 24 ore și 0,04 mg/m^3 anual [139].

2.4. Caracterizarea surselor de poluare atmosferică

Cunoașterea fenomenului de poluare a atmosferei implică studierea a patru categorii de fenomene:

- ◆ emisia;
- ◆ transmisia;
- ◆ imisia;
- ◆ efectele.

Emisia se referă la sursele de poluare a atmosferei, cu toate problemele legate de amplasarea geografică și de caracteristicile acestora.

Dacă la sursa eliminării lor în atmosferă, emisiile se află în concentrație mare, pe măsură ce se depărtează, aceștia se împrăștie, având loc dispersia lor. Cunoașterea și controlarea fenomenului de dispersie permite stabilirea unei legături permanente între modificările survenite la sursa de emisie a poluanților și variațiilor concentrațiilor în aer a acestora, pentru păstrarea calității aerului în limitele normale de protecția mediului.

Transmisia se referă la parametrii mediului aerian care determină transportul și difuzia poluanților evacuați în atmosferă.

Imisia se referă la câmpul concentrațiilor de poluanți în atmosferă (valori și distribuție spațială) datorate uneia sau mai multor surse de poluare.

Efectele se referă la alterarea sesizabilă a sănătății umane, a sănătății factorilor biotici și abiotici ai mediului ambiant sub influența poluanților atmosferici.

Caracterizarea surselor de emisie înseamnă realizarea unui inventar al emisiilor în zona analizată. Inventarul emisiilor reprezintă informații referitoare la cantitățile de poluanți atmosferici proveniți de la toate sursele de emisie din zona respectivă în perioada de timp studiată. Inventarul emisiilor definește amplasarea, intensitatea, frecvența și durata poluanților specifici activității analizate.

Utilizarea inventarelor de emisii sunt necesare în vederea elaborării strategiilor și reglementărilor pentru protecția mediului la nivel internațional, la nivel național și la nivel local.

Necesitățile internaționale pentru care trebuie elaborate inventare naționale de emisii pentru principalele categorii de surse decurg din poziția fiecărei țări ca parte la Convenții și protocoale din politica de armonizare cu legislația Uniunii Europene.

- La *nivel național*, inventarele de emisii se utilizează pentru:

- elaborarea strategiilor și reglementărilor naționale în vederea alinierii la obligațiile internaționale pe fiecare categorie de surse și poluant;

- elaborarea strategiilor și reglementărilor naționale necesare rezolvării problemelor de poluare interne privind toate categoriile de surse, poluanții specifici și receptorii afectați;

- elaborarea strategiilor de dezvoltare pe baza calculării emisiilor existente și a variațiilor temporare a acestora.

- La *nivel local* inventarele de emisii se realizează pentru:

- aplicarea și dezvoltarea strategiei și reglementărilor naționale, monitorizarea și verificarea implementării programelor pentru conformare;

- elaborarea criteriilor proprii de prioritizare a problemelor de poluare pe baza cunoașterii aportului fiecărei surse;

- identificarea surselor punctuale, liniare și de suprafață care generează probleme locale de poluare;

- elaborarea programelor locale de acțiune pentru protecția atmosferei;

- managementul surselor de emisii pentru un poluant specific și realizarea unei strategii specifice pentru acest tip de poluant [33].

2.5. Influența factorilor climatici în emisia, transportul și dispersia noxelor atmosferice

Aflate în concentrație mare la sursa eliminării lor în atmosferă pe măsură ce se depărtează, emisiile poluante se împrăștie, având loc fenomenul de dispersie a lor [116].

Cunoașterea și controlarea acestui fenomen permite stabilirea unei legături permanente între modificările survenite la surse de emisie a poluanților și variațiile concentrațiilor în aer ale acestora.

Să presupunem o emisie instantanee de poluant la o înălțime deasupra solului. În urma acestei emisii rezultă un “nor” de formă aproape sferic, în interiorul căruia concentrația scade de la centru spre periferie [116].

În cazul unei atmosfere staționare și omogene la masă și temperatură, poluantul s-ar împrăști prin difuzie moleculară, distribuția concentrației cu distanță de la centrul norului la periferie fiind normală (etapa Gauss).

Întrucât în atmosferă situații ideale celei prezentate anterior există numai teoretic, procesul de dispersie a substanțelor poluante depinde de foarte mulți factori care acționează simultan și anume: [145, 84,43,18]:

- factori ce caracterizează sursele de emisie;
- factori meteorologici, ce caracterizează mediul în care are loc emisia și care determină împrăștierea pe orizontală și pe verticală a poluanților;
- factori ce caracterizează zona în care are loc emisia;
- reacțiile atmosferei (depunere, formarea ceții fotochimică, ploaie acidă).

Factorii meteorologici care influențează procesele de autoepurare atmosferică prin transport și difuzie sunt temperatura, umiditatea, precipitațiile atmosferice, curenții de aer, radiațiile [84].

Împrăștierea (dispersia) poluanților depinde de unele *neomogenități pe verticală* [84,43,18]:

- densitatea aerului care descrește cu înălțimea, datorită propriei sale greutate;
- variația temperaturii cu înălțimea, adică gradientului termic vertical când aerul se răcește cu câte un grad la fiecare 100 m.

De asemenea dispersia depinde și de o serie de *neomogenități pe orizontală* ale solului:

- *neomogenități termice* (suprafețe de apă, soluri diferite, diferite specii de vegetație, etc, care sub acțiunea radiației solare se încălzesc diferit);
- *neomogenități fizice*, care sunt obstacole diferite (materiale sau construite).

Aceste neomogenități creează și întrețin turbulența în aerul aflat în mișcare pătrund particule de poluant (ridicându-se de la sol datorită obstacolelor fizice și neomogenităților termice verticale și orizontale) ce provoacă o stare haotică de agitație favorizând omogenizarea a tot ce există în interiorul masei de aer (căldură, vapori de apă impurități) Migrarea masei agentului poluant are loc cu viteză diferită pe diferite direcții [77].

Starea de turbulență se manifestă prin variabilitatea direcției și a vitezei vântului, variația temperaturii, umidității și concentrației de poluant.

Structura termică verticală și turbulența pot fi înlocuite cu clase de stabilitate termică (stratificare termică).

Structura verticală a temperaturii poate prezenta variații diurne și anotimpurale.

Variația diurnă are următoarele caracteristici generale [107]:

- o *perioada de noapte* este caracterizată de stabilitatea, cu inversiuni termice de variație începând de la sol, care se accentuează după miezul nopții;
- o *perioada de zi* este caracterizată de instabilitate termică;
- o *perioadele de tranziție* (dimineața și seara) prezintă de obicei o stratificare neutră.

Intensitatea turbulenței crește cu creșterea instabilității și scade cu creșterea stabilității termice. Condițiile care favorizează acumularea poluanților la sol și care pot conduce la apariția unor situații critice de poluare pe diferite intervale de timp sunt:

➤ ***Stabilitatea atmosferică***

Se caracterizează printr-o perioadă de calm sau de vânt slab într-o vale sau într-o depresiune. Obstacolele ce mărginesc formele de relief și regimul radiativ specific, conduc în general, la o stabilitate slabă și la o incidență crescută a stabilității [92]. În aceste zone inversiunile termice cuprind întreg stratul de sol, vârful dealurilor și pot avea, în special iarna persistența de câteva zile. Poluanții emiși la sol sau sub nivelul înălțimilor din jur pot determina creșteri substanțiale ale concentrațiilor la sol, cu frecvențe și persistențe mult mai mari decât în cazul unui teren plat. Situația este agravantă dacă în zonă există o multitudine de surse cu înălțimi diferite care întrețin un nivel ridicat de poluare pe termen lung.

➤ ***Anticlon stagnant.***

În situațiile în care o formațiune barică de mare presiune (anticlon) se stabilizează pentru o perioadă mai lungă de timp (maxim 12 zile) deasupra unei regiuni, această stare meteorologică este caracterizată prin mișcări orizontale reduse și prin descendență ce determină concentrații ridicate.

Astfel de situații sunt datorate condițiilor meteorologice nefavorabile autoepurării atmosferice.

➤ ***Zonă tip canion***

Exemple tipice de astfel de zone sunt caracteristice văilor înguste și adânci, când mișcările ascendente ale aerului sunt frânate, iar dispersia laterală limitată la deschiderea transversală.

Situația este accentuată în condiții de stabilitate termică și ventilație slabă (vânt slab, de-a lungul zonei, calm sau vânt orientat diferit de axa zonei).

Astfel, dacă direcția vântului determină direcția de deplasare a penei de poluant, viteza vântului și stabilitatea termică determină valorile concentrațiilor la nivelul solului și distribuția acestora față de sursă.

Caracteristicile câmpului de concentrație la sol sunt de asemenea funcție de parametrii constructivi și de emisie ai surselor.

Sensul de deplasare al penei de poluant este întotdeauna opus sensului din care bate vântul (în meteorologie direcția vântului se definește ca direcția din care bate vântul).

Scăderea temperaturii cu înălțimea favorizează diluarea poluanților și realizarea unor concentrații mai mici deoarece prin curenții ascensionali, poluanții sunt antrenați spre înălțime

2.6. Mecanisme de depunere a poluanților

➤ *Ciclul de viață al poluanților atmosferici* implică: emisia, dispersia, transportul, transformarea chimică și depunerea la suprafața pământului.

Factorii care generează depunerea sunt:

- starea de turbulență a atmosferei;
- viteza vântului;
- înălțimea emisiei;
- viteza ascensională cu care sunt emiși poluanții;
- masa și mărimea particulelor.

S-au conturat trei mecanisme de depunere:

- depunerea uscată,
- depunerea umedă;
- depunerea ocultă.

❖ *Depunerea uscată* se realizează când gaze sau vapori sunt aduși la suprafața scoarței pământului din aerul nesaturat cu vaporii de apă. Viteza de depunere (V_d) este inversul rezistenței pusă de suprafața de depunere.

$$V_d = \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_v} + \frac{1}{R_c} \quad (2.117)$$

unde: R_a – rezistența aerodinamică
 R_v – vâscozitatea atmosferei
 R_c – rezistența chimică sau biologică

Dacă $R_c \gg R_a$ și R_v , atunci viteza de depunere depinde de interacțiunile chimice sau biologice dintre suprafața și materialul depus și nu va depinde de viteza vântului sau de stabilitatea atmosferei.

Dacă R_c este scăzut în comparație cu celelalte forme de rezistență, vântul și stabilitatea atmosferică vor controla viteza de depunere.

Vitezele de depunere uscată pentru majoritatea gazelor și particulelor mici se încalzesc în intervalul 1-10 mm/s.

❖ *Depunerea umedă* se produce când gaze sau particule sunt aduse la suprafața pământului prin precipitații. Mecanismul funcție de modul în care poluantul a fost absorbit de picăturile de ploaie poate fi de două tipuri:

- îndepărtare prin ploaie când materialul poluant este încorporat în masa norilor și îndepărtat odată cu precipitațiile;
- spălate – când materialul poluant, aflat sub plafonul norilor, este antrenat spre sol de către precipitațiile care cad [108].

În cazul dioxidului de sulf, depunerea umedă este un proces de îndepărtare mai eficient decât în cazul oxizilor de azot (mai puțin solubili).

Mecanismul de îndepărtare a SO₂ atmosferic prin depunerea umedă devine semnificativ în apropierea surselor de emisie unde concentrația gazului este foarte ridicată. Acest fenomen oferă o explicație plauzibilă pentru conținutul mai mare de acid sulfuric din ploile acide, comparativ cu acidul azotic care se îndepărtează preferențial ca particule de azotat de amoniu [99].

Fiind mai puțin solubili în apă oxizii de azot dispun de un interval de timp mai mare înainte de a fi absorbiți în picăturile de apă, timp suficient de mare pentru transformarea chimică în nitrați.

❖ **Depunerea ocultă**, se referă la depunerea directă pe suprafața solului sau a vegetației, a materialului poluant, conținut în aerosoli lichizi ce alcătuiesc ceața sau norii. Mecanismul devine semnificativ pentru suprafețe înalte cum sunt munții sau dealurile.

Daunele aduse vegetației prin această modalitate de depunere pot fi mult mai severe decât prin depunerea umedă, respectiv ploi acide, deoarece micropicăturile de apă din nori și ceață concentrează cantități mai mari de poluanți acizi decât picăturile de ploaie, dispunând de o suprafață de contact mai mare.

2.7. Acțiunea fiziologică a produșilor fotochimici

Ozonul este cel mai important reprezentant al proceselor fotochimice care au loc în atmosferă, exercitând două tipuri de influențe diametral opuse:

- o *un efect negativ* asupra regnului animal și vegetal când se găsește în concentrație mare;
- o *un efect pozitiv* când se găsește în concentrație naturală în atmosferă.

➤ **Efectele negative.** La concentrații de 0,02 – 0,05 ppm ozonul începe să fie sesizat prin miros. Până la concentrații de 0,2 ppm nu produce nici un efect asupra oamenilor.

Expunerile la concentrații de 1 ppm produc cefalee, tuse, iritații ale ochilor., la concentrații de 2 ppm congestia pulmonară iar la 9 ppm edem pulmonar. Moartea survine prin hemoragie și edem pulmonar.

Asupra plantelor oxidanții fotochimici și în special ozonul produc necroze, leziuni și pigmentări, scăderi în creștere la plantele tinere, reducerea producției și a calității ei.

➤ **Efectele pozitive.** Ozonul aflat între 25-50 km în mod natural reprezintă un protector

biologic eficient împotriva radiațiilor UV cu lungime de undă vătămătoare (sub 2900 Å⁰ produce eritem, iar peste 3050 Å⁰ are efect cancerigen) dacă se află în concentrație suficientă în atmosferă.

După Hessvedt (1973) stratul de ozon în concentrație naturală nemodificată în zona temperată oprește radiația UV cu lungimea de undă de 3050 Å⁰ în proporție de 93,9% în timp ce stratul de ozon din zona ecuatorială care are o concentrație de două ori mai mică, reduce afluxul acestei radiații numai în proporție de 75,3% [29].

Asupra microorganismelor și bacteriilor asupra fito și zooplanctomului, creșterea fluxului de radiație ultravioletă are practic un efect de sterilizare.

□ Concluzii.

În prezentul capitol sunt tratate procesele chimice care au loc în atmosferă sub acțiunea luminii, datorate emisiilor de noxe ca urmare a activităților antropogene. Astfel, sunt prezentate succint reacțiile de formare a produșilor fotochimici, inițiate de ozon și rolul produșilor rezultați în reacțiile de formare a ploilor acide. De asemenea, s-au trecut în revistă mecanismele de depunere a particulelor prezente în atmosferă și s-a prezentat acțiunea fiziologică a produșilor fotochimici rezultați.

- *smogul sulfuros* sau *reducător* [74] care are caracter acid și reducător are drept component principal dioxidul de sulf;
- *smogul fotochimic* sau *oxidant* conține un amestec de compuși cu un pronunțat caracter oxidant, formați prin acțiunea luminii solare asupra impurităților invizibile din aer;
- procesul de formare, pornind de la componenți cu caracter reducător recunoscut (ex NO, SO₂) și hidrocarburi fără nici o putere oxidantă, a unor agenți poluanți cu o putere oxidantă mare, așa cum este ozonul a fost denumit proces “fotochimic”;
- concentrația monoxidului de azot crește o dată cu intensificarea activității urbane, dar fără să antreneze și o creștere a conținutului de NO₂;
- creșterea intensității luminii solare duce la creșterea concentrației dioxidului de azot și scăderea concentrației monoxidului de azot simultan cu apariția ozonului;
- în timpul zilei odată cu creșterea concentrației ozonului are loc reacția de fotoliză a acestuia cu degajarea de oxigen atomic care se va combina cu vaporii de apă prezenți în atmosferă;
- degradarea compușilor organici eliminați în atmosferă se realizează prin intermediul radicalilor hidroxil și în prezența ozonului;
- umiditatea influențează concentrația ozonului în atmosferă. Reacția dintre ozon și vaporii de apă din troposferă stă la baza menținerii în troposferă a unui nivel al ozonului sub limita periculoasă;

-
- condițiile care permit formarea ceții fotochimice sunt următoarele:
 - eliminarea în atmosferă a unor cantități mari de hidrocarburi și monoxid de azot (trafic intens);
 - închiderea acestor poluanți sub un strat de inversie, unde concentrația lor crește;
 - strălucirea puternică a soarelui, generatoare de reacții fotochimice;

 - precipitațiile care se caracterizează printr-o valoare a pH-ului mai mică de 5,6 sunt cunoscute sub numele de ploi acide;

 - Profilul fizico-chimic al precipitațiilor este determinat de implicarea în diferite reacții chimice a unor specii cum sunt: oxizii de sulf, oxizii de azot, dioxidul de carbon, peroxidul de hidrogen, etc, cu aportul de catalizator al pulberilor și aerosolilor;

 - principala contribuție la creșterea acidității precipitațiilor o are *dioxidul de sulf* care prin diferite procese de oxidare dă naștere la H_2SO_4 și particule de sulfați;

 - ozonul este cel mai important reprezentant al proceselor fotochimice care au loc în atmosferă, exercitând atât efecte pozitive cât și efecte negative.

TRANSFORMĂRI ALE COMPUȘILOR REZIDUALI CU SULF ȘI METALE GRELE PREZENȚI ÎN APĂ PRIN REACȚII DE OXIDO-REDUCERE CATALIZATE FOTOCHIMIC ȘI BIOCHIMIC

3.1. Tipuri de poluare, caracteristici poluante ale produșilor reziduali cu sulf și metale grele din ape

Apa constituie unul din elementele indispensabile vieții, ce asigură condițiile de trai ale plantelor, animalelor și omului.

În cadrul ecosistemelor, apa exercită o serie de funcții care contribuie la menținerea echilibrelor ecologice [41]:

- funcția de *mediu de viață* pentru fauna și flora acvatică naturală;
- funcția de *alimentare* a faunei, ca apă de băut, pentru desfășurarea tuturor proceselor vitale;
- funcția de *asigurare a dezvoltării vegetației* terestre;
- funcția de *îndepărtare a reziduurilor naturale și antropice*, prin fenomenul de autoepurare.

În mod natural, apa se găsește într-un circuit continuu. În compoziția naturală a apelor intră un mare număr de elemente chimice și biologice, cum ar fi gazele (O_2, CO_2), substanțele minerale (anioni și cationi), substanțele organice (sub formă coloidală sau în suspensie) și organismele acvatice [87,108].

Poluarea apei constă în schimbarea calităților sale naturale ca urmare a primirii unor elemente din afară într-o astfel de măsură încât nu mai poate servi scopurilor pentru care era folosită anterior. Poluarea poate fi uneori consecința unor fenomene naturale, dar cel mai frecvent apare ca urmare a activității omului.

Din ramura exploatărilor miniere, pe lângă cantități impresionante de reziduuri solide, apar și reziduuri lichide, formate din ape de mină, provenite de la prelucrarea minereului și din apele pluviale care spală haldele de steril, ce au un impact major asupra biocenozelor acvatice și terestre.

. Industrializarea și creșterea economică a contribuit însă excesiv la alterarea continuă a mediului prin deversarea fără restricție în lipsa unei legislații adecvate a

produșilor reziduali de poluare în mediul înconjurător, fapt ce va duce în final la imposibilitatea echilibrării de către natură a ecosistemelor implicit la degradarea vieții umane [54].

Calitatea apelor naturale și în special a apei potabile este un factor esențial pentru conservarea mediului și starea de sănătate a viețuitoarelor.

Poluarea apelor poate fi:

- fizică cu deșeuri sau afluenți calzi;
- microbiologică cu bacterii și viruși patogeni;
- chimică cu diferite substanțe anorganice și organice [74].

Acțiunea toxică a unei substanțe, intensitatea acestei acțiuni și rapiditatea cu care se manifestă, variază în funcție de anumiți factori externi și interni.

➤ **Factorii externi** cei mai importanți sunt: temperatura, pH-ul, conținutul apei în oxigen dizolvat, viteza apei, turbiditatea, conținutul în săruri minerale, conținutul în dioxid de carbon și interacțiunea substanțelor toxice.

▪ *Temperatura* este unul dintre cei mai importanți factori care influențează toxicitatea substanțelor. Ridicarea temperaturii are ca rezultat creșterea solubilizării sărurilor și modificarea echilibrului de disociere a compușilor ionizabili, și implicit o creștere a toxicității substanțelor [33].

Creșterea temperaturii cu 10⁰C provoacă o dublare a intensității vitezei de pătrundere a substanțelor toxice în corp [58].

▪ *Oxigenul* dizolvat în apă influențează direct asupra toxicității substanțelor oxidabile în organism. Astfel o cantitate mare de oxigen dizolvat în apă grăbește oxidarea substanțelor toxice, ducând la detoxificarea lichidului și la creșterea duratei de supraviețuire a organismului [33].

▪ *pH-ul* scăzut al unei ape are consecințe negative asupra faunei acvatice. Sărurile metalelor grele, a căror toxicitate este dată de ionii respectivi, vor fi cu atât mai toxice cu cât pH-ul este mai scăzut.

▪ *Conținutul apei în săruri minerale* influențează gradul de toxicitatea a unor substanțe. Astfel, în apele dure toxicitatea unor substanțe este mai mică decât în apele moi.

Aceasta se datorează, pe de o parte, reacțiilor chimice care pot duce în apele dure la fixarea ionilor toxici (plumb, zinc, cupru) în combinații insolubile și la precipitarea lor și pe de altă parte, unor acțiuni biochimice (exemplu modificări în permeabilitatea membranei celulare).

- *Lumina* influențează reacțiile catalizate fotochimic de oxidare a sulfului, vara când unghiul de incidență al luminii este mare, lumina refractată pătrunde adânc în apă. Iarna lumina reflectată este mai puternică și aceasta pătrunde mai puțin în apă [91].

- *Viteza curentului apei* influențează asupra gradului de aerare, de amestecare a apei cu substanțele toxice, asupra timpului de contact cu acestea [33].

- *Turbiditatea* influențează gradul de toxicitate a substanțelor în sensul că în apele cu cantități mari de materii în suspensie, toxicitatea scade foarte mult datorită proceselor de absorbție acestor substanțe la nivelul particulelor solide.

➤ Dintre **factorii interni** cu un rol mai important în ceea ce privește intensitatea acțiunii toxice a unor substanțe amintim: specia, mărimea individului, starea fiziologică a acestuia, anotimpul și condițiile de viață anterioare ale organismelor.

Dintre substanțele toxice prezente în apele de suprafață în zona cercetată pot fi enumerate: acidul sulfuric (provenit din oxidarea sulfului) și metalele grele (fier, cupru, zinc, plumb, aluminiu, mangan). Acestea constituie o formă de poluare foarte serioasă pentru apele de suprafață datorită toxicității ridicate și stabilității lor.

- **Acidul sulfuric** prezent în apă produce scăderea pH -ului la valori incompatibile cu viața.

- o La scăderea pH -ului sub 6,4 unii pești (linul) reacționează negativ [57].
- o Limita letală a pH -ului pentru crap, lin, boiștean, este 5, iar pentru păstrăv este 5,7 [72].
- o Limita letală pentru ciliate, rotifere, turbelariate este un pH cuprins între 4,5-4,9, iar pentru *Daphnia magna* este 6 [50].
- o La pH < 4 nu mai trăiesc spongierii, hidre, planarii, moluște, vertebrate, ci numai gamaride și unele larve de insecte(chironomide, coleoptere, eferoptere, trichoptere) [62].

▪ **Metale grele.** Metalele grele se numără printre cei mai toxici poluanți din apele naturale, datorită persistenței lor îndelungate și a dificultății de a se transforma în compuși insolubili în apele de suprafață.

Pericolul contaminării cu metale grele este mărit în prezența agenților complexanți (substanțele protoplasmice - proteinele) care leagă puternic aceste metale, în compuși solubili care nu pot fi îndepărtați în cursul tratării apei. Chiar dacă toxicitatea complexilor este mai mică decât cea a metalelor libere, prin descompunerea lor în cursul proceselor biologice proprietățile nocive ale metalelor se pot manifesta nestânjenit.

Sărurile unor metale grele (Fe, Cr, Al) în soluții apoase hidrolizează, și la concentrații mari pot acționa nociv asupra organismelor acvatice prin scăderea pH-ului.

Metalele grele inhibă creșterea organismelor și activitatea enzimelor, în special a celor cu sulf față de care manifestă o afinitate deosebită. Legăturile carboxilice și aminice din proteine sunt atacate. Astfel Cd, Cr, Pb, și Zn se leagă de membranele celulare, frânând procesele de transport prin pereții celulari [74].

Aprecierea cantitativă a efectelor dăunătoare a metalelor grele, manifestate prin atacarea substanțelor organice, se poate face prin estimarea consumului biochimic de oxigen CBO₅, care este o măsură a conținutului de substanțe organice biodegradabile din apă. După [57, 72, 67, 61] concentrațiile letale ale unor substanțe toxice sunt cele prezentate în tabelul 3.1.

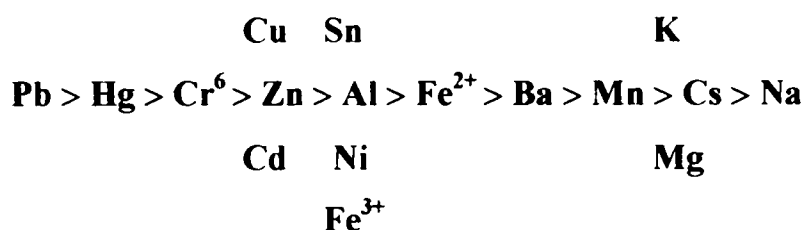
Tabel 3.1. Concentrații letale pentru mediul acvatic.

Nr. crt.	Substanța	Unitatea de măsură	Concentrația minimă letală pentru pești	Concentrația minimă letală pentru alte organisme acvatice
1	Acid sulfuric	Unități de pH	5-5,7	4-6
2	Compuși ai plumbului	mg/l Pb	0,1-10	0,1-6
3	Compuși ai cadmiului	mg/l Cd	3-20	0,03-2000
4	Compuși ai fierului	mg/l Fe	0,9-2	1-50
5	Compuși ai cuprului	mg/l cu	0,02-0,8	0,01-10
6	Compuși ai manganului	mg/l Mn	75-1200	15-1000
7	Compuși ai zincului	mg/l Zn	0,1-7,8	0,2-60

Efectul metalelor grele poate fi bine desemnat în cazul peștilor. Sărurile de Pb, Zn, Cu, Hg, Ag, Ni și Cd, perturbă procesele de respirație, tractul gastrointestinal, sistemul nervos central, toxicitatea fiind funcție de mai mulți factori între care și prezența

altor metale, care pot manifesta efecte sinergice sau antagonice. Ele se acumulează în organisme și sunt vehiculate prin lanțul alimentar de la o specie la alta.

În râurile intoxicate cu metale grele s-a constatat reducerea numărului de specii și de indivizi. Ordinea de descreștere a gradului de toxicitate a ionilor unor metale ar fi [36].



Pentru biocenozele din arealul Exploatării miniere Călimani problema principală o constituie poluarea cu sulf și formarea de acid sulfuric, și cu metale grele, fenomen ce are ca efect dispariția organismelor acvatice pe cursul pârâului Neagra și afectarea unor specii pe râul Bistrița.

În ceea ce privește zona exploatării miniere Mestecăniș problema o constituie sulful rezultat în acest caz din sulfurile polimetalice ceea ce face ca pârâul Puciosu care culege apele din fosta exploatare minieră să fie lipsit total de organisme acvatice.

3.2. Procese de autopurificare a ecosistemelor acvatice.

Prin autopurificarea mediului apos se înțelege totalitatea proceselor fizice, biologice și chimice care au loc în interiorul bazinelor și care duc la micșorarea cantității de substanțe poluante din apă, până la nivelul la care nu mai prezintă pericol pentru funcționarea ecosistemelor.

Procesele de autoepurare depind de natura impurităților existente în mediul acvatic, care pot fi împărțite astfel:

♦ Substanțe *conservatoare*, care nu se descompun, sau se descompun foarte lent și care sunt reprezentate de ioni metalici, săruri minerale, pesticide, hidrocarburi. Micșorarea concentrației de substanțe conservatoare în mediul acvatic are loc datorită :

- o proceselor fizice de transport de substanță;
- o proceselor fizico-chimice de formare de complecși;
- o sorbției și acumulării biologice.

În acest autopurificarea are un caracter aparent, realizându-se prin împrăștierea impurităților în mediul ambiant

◆ Substanțe *biogene* ce iau parte la circuitul biologic, așa cum sunt formele minerale ale azotului și fosforului, compușii organici ușor asimilabili. În acest caz autopurificarea are loc pe seama proceselor biochimice.

◆ Substanțe *dizolvate* care nu sunt incluse în circuitul biologic, deseori toxine de proveniență industrială sau agricolă. Autopurificarea se realizează în acest caz prin transformări chimice și microbiologice.

Totalitatea proceselor care au loc în mediul acvatic pot fi clasificate astfel [108]:

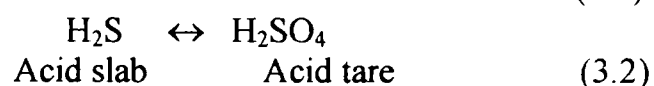
- o procese fizice cu transport de masă: amestecare, evaporare, adsorbția pe particule în suspensie și depuneri, agregare biologică;
- o transformări microbiologice;
- ◆ *transformări chimice: hidroliză, fotoliză, oxidare;*

Întrucât totalitatea proceselor care au loc în mediul acvatic este extrem de vastă, prezenta lucrare își propune să abordeze numai procesele fotochimice și biochimice din mediul acvatic care se datoresc prezenței în apă al sulfurului provenit prin spălarea haldelor de steril (EM Călimani) și a metalelor grele prezente în apele de mină rezultate din exploatarea polisulfurilor metalice exploatare la EM Mestecăniș.

3.2.1. Transformări fotochimice în apele naturale

Poziția în sistemul periodic a unora din elementele frecvente în subsolul și apele acestei zone (sulf, fier, mangan, seleniu etc.) conferă posibilitatea trecerii prin mai multe valențe, după mediul oxidant sau reducător în care se găsesc.

Sulfurile solubile și hidrogenul sulfurat în mediu apos, în contact cu aerul și lumina și în prezența unor substanțe oxido-reducătoare sau microorganisme, vor cunoaște următoarele situații limită:



În timp ce hidrogenul sulfurat este un acid foarte slab, acidul sulfuric este un acid tare, foarte solubil în apă.

➤ *Transformările fotolitice* ale substanțelor poluante din apă se desfășoară sub acțiunea razelor ultraviolete din radiația solară.

Pe suprafața pământului ajung razele solare cu lungimi de undă mai mari de 370 nm. Razele ultraviolete au lungimi de undă mai mici de 370 nm. Razele solare cu lungimi de undă mai mici de 350 nm participă la transformările fotochimice a impurităților.

Lumina activă fotochimic este cea din regiunea de suprapunere a spectrului radiației solare cu cea a spectrului de absorbție a substanței poluante. Pentru majoritatea substanțelor poluante, maximul acestei zone a spectrului radiației solare, numit « **spectrul de acțiune** », se află în domeniul de lungime de undă cuprins **între 310-330 nm** [27, 28].

După aceiași autori, în apele naturale, transformările fotochimice ale substanțelor poluante pot avea loc ca rezultat al fotolizei directe sau sensibilizate cu radicali liberi și particule acvatic.

Fotoliza directă are loc dacă substanța care absoarbe lumina suferă transformări chimice. Viteza de transformare a substanței poluante la fotoliza directă (w_d) poate fi determinată luând în considerare viteza de absorbție a cuantelor de lumină $k_a(\lambda)$ și randamentul cuantic al procesului :

$$W_d = \int_{\lambda} k_a(\lambda) \cdot \varphi(\lambda) \cdot D(\lambda) \quad (3.3)$$

Randamentul cuantic caracterizează probabilitatea decurgerii reacției chimice când se absoarbe o cantă de lumină.

De obicei, randamentul cuantic depinde puțin de lungimea de undă λ

Viteza de absorbție a cuantelor de lumină k_a este determinată de intensitatea radiației solare și de spectrul de acțiune, după relația:

$$K_{a\lambda} = I_{o,\lambda} (1 - e^{-2,3D_{\lambda}}) \cong 2,3 \cdot I_{o,\lambda} \cdot D_{\lambda} \quad (3.4)$$

$$\text{unde : } D_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l \quad (3.5)$$

în care :

$I_{o,\lambda}$ - intensitatea luminii incidente ;

D_{λ} - densitatea optică a soluției ;

l - distanța optică ;

c - concentrația substanței ce absoarbe lumina ;

ε_λ - coeficientul de extincție a substanței date la lungimea de undă λ .

Fotoliza sensibilizată se produce atunci când lumina este absorbită de sensibilizator și excitația este transmisă de la primul receptor al energiei solare la substanța ce suferă transformarea.

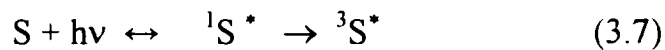
În apele naturale, drept sensibilizatori pot servi fulvoacizii dizolvați pentru care maximul spectrului de acțiune a radiației solare se găsește la 365 nm.

Constanta totală de transformare fotochimică a unei substanțe, sub acțiunea radiației solare, poate fi calculată sub forma :

$$k\phi = k_d + k_s[\phi K] \quad (3.6)$$

unde: k_d - constanta vitezei fotolizei directe;
 k_s - constanta vitezei fotolizei sensibilizate.

În soluții oxigenate, drept particule active pentru reacțiile fotochimice, pot servi particulele excitate electronic ale sensibilizatorului și oxigenul singlet. Oxigenul singlet se formează prin transmiterea excitației de la molecula sensibilizatorului S:



unde: $\tau_0 \cong 2 \cdot 10^{-6}$ s

Între concentrația particulelor excitate triplet ${}^3S^*$ și oxigenul singlet 1O_2 există relația:

$$[{}^3S^*] \cong 0,67 \cdot [{}^1O_2] \quad (3.10)$$

În apele naturale, transformările fotochimice depind de:

- schimbarea radiației solare de la zi la noapte, pe sezoane și funcție de latitudine;
- absorbția radiației solare fotochimic activă în volumul apei, pe adâncimi.

Intensitatea razelor ultraviolete din radiația solară este de 70 % între orele 10 - 14, pe timp senin și de câteva ori mai mică pe timp înnourat.

În ceea ce privește absorbția luminii de către substanțele dizolvate în apă și particule în suspensie, din relația de mai jos reiese că intensitatea luminii scade cu adâncimea:

$$I_o(\lambda, z) = I_o(\lambda, 0)\exp(-K_T(\lambda)z) \quad (3.11)$$

unde:
$$K_T(\lambda) = K_w(\lambda) + K_c(\lambda) + K_h(\lambda) + K_s(\lambda) \quad (3.12)$$

în care: $K_T(\lambda)$ - coeficient de micșorare a intensității luminii odată cu adâncimea și reprezintă suma coeficienților de absorbție a luminii de către apă, K_w , de către clorofilă, K_c , de substanțele humusului, K_h și de particulele în suspensie sau dizolvate, K_s .

Între viteza de transformare fotochimică în stratul superficial W_{sp} și adâncimea apei W_m există relația:

$$W_{sp} = \alpha W_m \quad (3.13)$$

unde :
$$\alpha \cong 2,3 D_\lambda / (1 - 10^{-D_\lambda}) \quad (3.14)$$

în care : D_λ - densitatea optică a apei în domeniul spectrului de acțiune maximă.

Practic, adâncimea stratului de apă în care au loc reacții fotochimice ale substanțelor poluante nu depășește câțiva metri, iar aceste transformări sunt mai intense în bazinele de mică adâncime.

Aceste tipuri de transformări fotochimice pot explica și transformarea compușilor de sulf și a sulfurii elementare, din apele iazului de decantare și din emisari, în acid sulfuric și sulfati [108].

3.2.2. Oxidarea

Procesele de oxidare a impurităților în apele naturare pot fi de două tipuri. Primul tip cuprinde procesele în care ionii metalici, aflați în formă oxidată, servesc drept reactivi de oxidare. Această cale este mult mai probabilă pentru impuritățile ce au proprietăți de ligand și de reducător.[74]

Cel de al doilea tip cuprinde procesele în care se realizează oxidarea impurităților de către radicali liberi și alte particule reactive.

➤ **Radicalii liberi primari** se formează în apele naturale prin:

1) inițiere catalitică ; 2) dizolvarea gazelor active din atmosferă ; 3) inițierea chimico-radioactivă ; 4) emisia biologică ; 5) efectele de cavitație ; 6) *inițierea fotochimică*.

Întrucât prezenta lucrare se ocupă numai de studierea reacțiilor fotochimice vom încerca să abordăm selectiv reacțiile ce au loc în mediul acvatic, deoarece procesele în ansamblul lor fiind extrem de complexe spațiul acordat acestei lucrări ar fi insuficient.

Formarea radicalilor liberi sub acțiunea radiației solare UV poate decurge prin câteva mecanisme [103]:

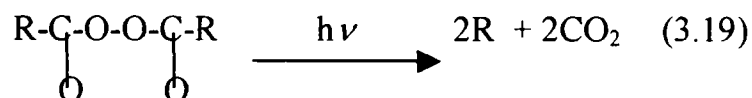
- desfacerea omogenă a legăturii ;
- transport de sarcină ;
- transport fotoelectronic ;
- formarea intermediară a particulelor electronice excitate.

Desfacerea omogenă a legăturii servește drept sursă de inițiere a radicalilor dacă randamentul cuantic la acțiunea radiației solare depășește valoarea 0,1, reacțiile incluzând :

- o ruperea lături în compuși nirozo conform reacției;



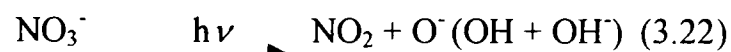
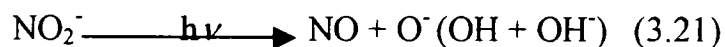
- o ruperea legăturii O-O în compuși peroxidici: (3.16)



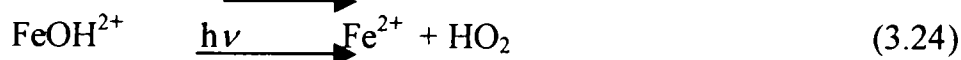
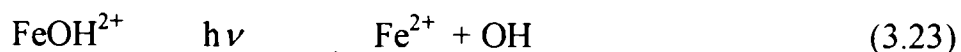
- o eliminare N₂ din azo-compuși;



- o fotoliza nitritului și nitratului;



Reacțiile fotochimice cu transfer de sarcină sunt evidente pentru complecșii fierului:



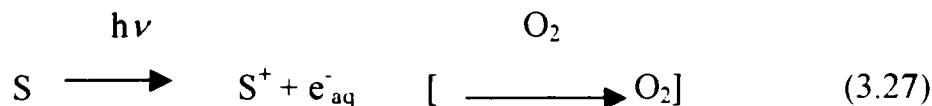


o ca și pentru unii complecși ai cuprului:



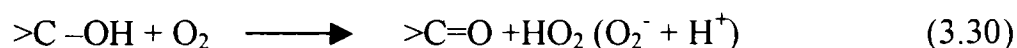
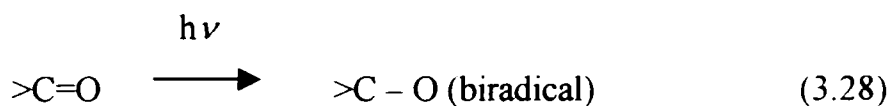
Unde X-Cl, Br, I și alți liganzi.

Transferul fotoelectronic răspândit în apele naturale utilizează molecula de apă ca



partener al lui S în relația donor- acceptor. Transferul fotoelectronic poate avea loc și prin intermediul unor oxizi microeterogeni după mecanismul semiconductorilor, pe seama transferului electronului în zona de conductibilitate.

Deseori radicalii se formează ca rezultat al fotoexcitării grupelor carbonil până la starea de triplet;



Reacțiile sunt un exemplu de formare fotocatalitică a radicalilor. Însușind căile de formare a radicalilor liberi în apele naturale că odată cu oxigenul singlet, se formează de asemenea radicalii O_2^- , OH, în unele cazuri radicali alchil R, care pot trece ușor în radicali puțin reactivi, RO_2 . Un rol aparte în procesele de oxidare din mediile apoase îl ocupă radicalii O_2^- și OH.[37].

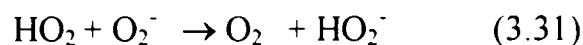
➤ **Radicalul O_2^-** poate funcționa atât ca reducător cât și ca oxidant. Reacțiile cele mai caracteristice pentru O_2^- sunt; reacția cu ionii metalelor cu valență variabilă; acceptor al atomului de H în reacțiile cu donori; donor de electroni în reacțiile cu oxidanți; formare de radicali OH.

➤ **Radicalii OH** sunt particulele cele mai reactive din mediul natural, timpul său de viață în apele naturale fiind determinat de participarea la reacții cu substanțele organice și anorganice dizolvate. În acest fel se formează în mediu radicali secundari din care o parte pot contribui la regenerarea OH pe seama unor transformări ulterioare cu participarea ionilor de cupru, a O_2 , H_2O_2 , etc.

➤ **Procese de formare a H_2O_2 .** Peroxidul de hidrogen este produsul

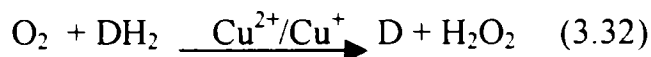
intermediar al circuitului oxigenului în mediul ambiant, formarea H_2O_2 în procesul reducerii oxigenului până la apă fiind inevitabil [74].

o Rolul principal la formarea H_2O_2 în apele naturale revine luminii UV solare sub acțiunea căreia rezultă radicalul superoxid. Acesta este precursorul unei mari cantități de



peroxid de hidrogen.

o Peroxidul de hidrogen se poate forma în urma unor procese redox-catalitice prin reducerea bi-electronică a O_2 ;



o Emisia biologică servește drept sursă principală de H_2O_2 cu condiția prezenței microalgelor în apă. Toate microalgele produc H_2O_2 sub acțiunea componentei UV a radiației solare, procesul fiind urmarea reacțiilor fotochimice care se desfășoară în interiorul celulelor. Radicalii O_2^- formați sub acțiunea luminii UV, se recombina în moleculă iar surplusul de peroxid de hidrogen este eliminat în mediul exterior.

o La formarea H_2O_2 pot contribui și unii hidroperoxizi care rezultă din procesele fotochimice și catalitice la oxidarea substanțelor organice cu oxigen singlet sau cu radicali liberi;



Conținutul de ROOH în apele naturale este de 10 ori mai mic decât al H_2O_2 [37].

3.3. Procese biochimice prezente în apele de suprafață

Microorganismele care trăiesc în apele naturale și în sol sunt catalizatori vii ai unor reacții chimice importante, fiind responsabile de formarea unor depozite minerale, cum sunt cele de fier și mangan, precum și de coroziunea unor metale. De asemenea, sunt participanți la numeroase cicluri ale elementelor în natură, ca de pildă cel al azotului, al carbonului și al sulfului. Câteva din transformările mai importante catalizate de microorganisme pentru elementele de care ne ocupăm în prezenta lucrare sunt prezentate în cele ce urmează.

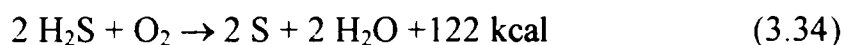
➤ Transformări ale sulfului și compușilor cu sulf

O altă explicație a transformării sulfului și a sulfurilor în acid sulfuric din

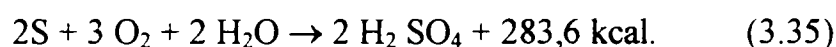
apele de suprafață din arealul Exploatării Miniere Călimani, ar fi **catalizarea** acestor reacții de către **microorganismele** care se dezvoltă în astfel de medii.

□ Oxidarea hidrogenului sulfurat până la acid sulfuric poate avea loc în prezența unor **bacterii chemosintetizante**, numite bacterii sulfuroase oxidante, care în procesul de sinteză a substanțelor organice, ca sursă de energie folosesc energia obținută prin oxidarea unor compuși anorganici, iar ca sursă de hidrogen pentru reducerea CO₂ este folosită apa [44, 146].

Astfel bacteriile numite *Beggiatoa alba* oxidează H₂S până la sulf elementar care se depune în celule sub formă de granule:

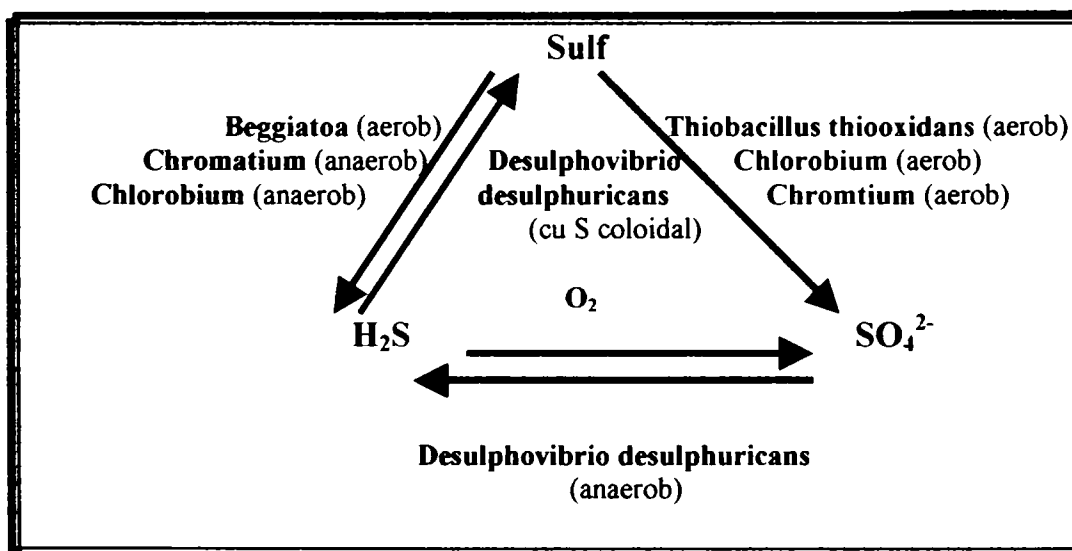


În continuare bacteriile *Thiobacillus thiooxidans* oxidează sulful până la acid sulfuric:



Ciclul bacterian al sulfului, în bazinele acvatice, poate fi reprezentat ca în figura 3.2. [37]

Figura 3.2..Ciclul bacterian al sulfului (după Butlin, din Klein, 1962)



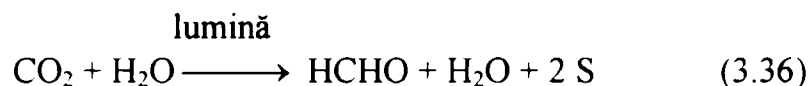
În ecosistemele acvatice, bacteriile pot utiliza sulful din săruri și din substanțele proteice cu conținut de sulf. În condiții aerobe aceste substanțe sunt oxidate până la sulfatați, care persistă în apă atât cât există oxigen dizolvat care să prevină reducerea sulfataților la hidrogen sulfurat.

□ În condiții anaerobe, sulfatații sunt reduși la hidrogen sulfurat de către bacteriile

Desulphovibrio, de tip *Microspyra desulphuricans*. Hidrogenul sulfurat, în contact cu compușii feroși, dau sulfura feroasă, de culoare neagră, caracteristică mълului de pe fundul apelor puternic poluate.

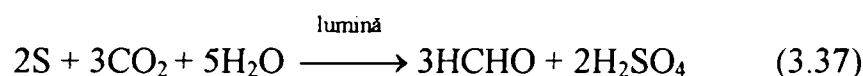
Sulfobacteriile oxidante (*Beggiatoa alba*) oxidează hidrogenul sulfurat pe cale aerobă în sulf liber, care se depune în celulă sub formă de granule.

□ Dintre bacteriile fotosintetizante, există unele care oxidează hidrogenul sulfurat în sulf pe cale anaerobă, în prezența luminii solare, folosind bioxidul de carbon ca sursă de carbon (și săruri minerale de azot, fosfor, potasiu, magneziu) după ecuația:

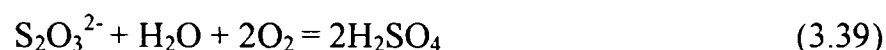


Din această categorie fac parte *Chromatium* (bacterie purpurie) și *Chlorobium* care conține pigmenți asemănători cu clorofila. Aceste bacterii pot oxida și hidrogenul sulfurat până la acid sulfuric.

□ Bacteriile care oxidează sulful la sulfați pot reacționa anaerob, în prezența luminii, cum sunt *Chromatium* și *Chlorobium* [46, 156]:



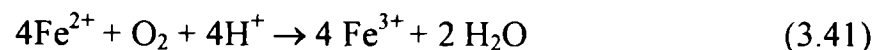
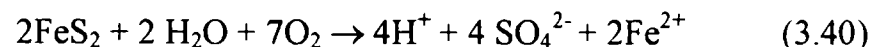
sau aerob, cum sunt bacteriile din grupa *Thiobacillus thiooxidans*, care oxidează sulful și tiosulfatul în acid sulfuric:



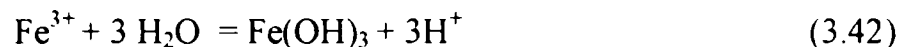
Această ultimă bacterie se dezvoltă în mediu puternic acid, pH cuprins între 1-5 unități de pH.

➤ Transformări ale fierului

□ Unul din fenomenele cele mai nocive în care sunt implicate microorganismele consumatoare de Fe (II) este formarea apelor de mină. Prin oxidarea piritei cu apa care vine în contact, rezultă:



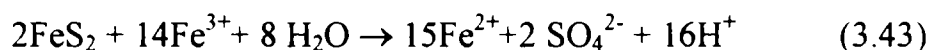
Pe de altă parte, conținutul mărit în săruri feroase contribuie prin hidroliză la creșterea concentrației ionilor de hidrogen, în prezența unor ferobacterii:



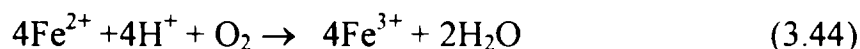
□ La pH <3,5 reacțiile sunt catalizate de bacteria *Thiobacillus Ferrooxidans*, iar la pH cuprins între 3,5 - 4,5 de bacteria filamentoasă *Metallogenium*.

Analizele biologice au demonstrat prezența acestor tipuri de bacterii și în apele prelevate din pârâul Neagra, aval de exploatarea minieră.[108]

De asemenea, ionii Fe^{3+} pot dizolva apoi pirita, cu formare de acid sulfuric, care este cel mai primejdios component al apelor acide :



□ Unele bacterii ca de pildă **Ferrobacillus**, **Galionella**, **Sphaerotillus**, utilizează fierul pentru metabolismul propriu, ele oxidează Fe (II) la Fe(III), conform reacției;

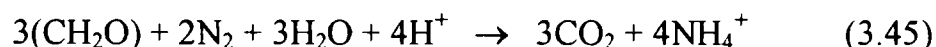


Ele se dezvoltă la interfață, în regiunea dintre sursa de O_2 și sursa de Fe(II).

➤ Transformări ale compușilor cu azot

Fixarea azotului atmosferic

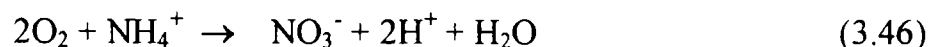
□ În mediul acvatic sub acțiunea unor bacterii ca **Azotobacter** și **Clostridium** azotul atmosferic este transformat în azot organic ;



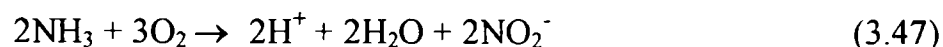
În sol, reacția este catalizată de **Rhizobium**, o bacterie care trăiește în rădăcinile unor leguminoase, în simbioză cu acestea.

Nitrificarea

□ Atât în apă cât și în sol reacția constă în conversia N(III) la N(V);

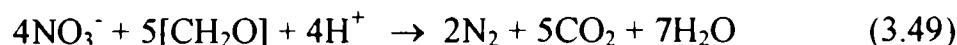


Sub acțiunea bacteriilor **Nitrosomonas** și **Nitrobacter** au loc transformările;



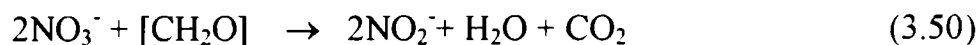
Denitrificarea

- Reacția constă în reducerea NO_3^- și NO_2^- la N_2 , astfel că azotul fixat se reîntoarce în atmosferă;



Reducerea azotaților

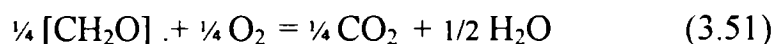
- Reacția constă în transformarea NO_3^- în compuși în care azotul se află într-o stare de oxidare inferioară;



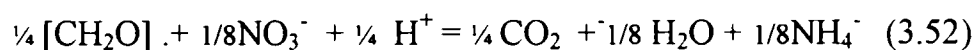
3.3.1. Procese de oxido-reducere la interfața sedimente apă

Ca rezultat al aportului de material organic la nivelul sedimentelor au loc o serie de reacții biochimice pentru transformarea substratului organic notat cu $[\text{CH}_2\text{O}]$.

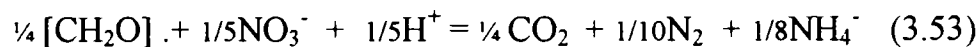
- o faza de respirație (consum de oxigen);



- o reducerea azotaților;



- o denitrificarea;



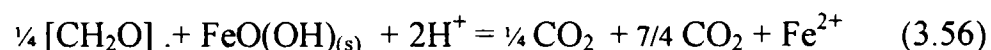
- o resolubilizarea manganului prin reducere;



- o reacții de fermentare:



- o resolubilizarea fierului prin reducere;



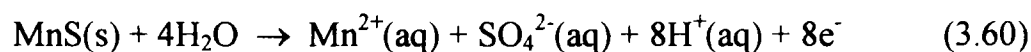
- o reducerea sulfataților;

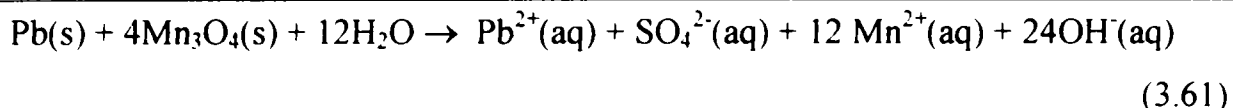


- o formarea metanului;



Consumul mare de oxigen necesar oxidării substratului organic nu poate fi asigurat prin respirație aerobă ci numai anaerobă [37].





3.4. Considerații privind prezența ionilor metalelor tranziționale în apele naturale

Ionii metalelor sunt componenți obligatorii ai apelor naturale. În funcție de condițiile mediului (pH, potențial de oxido-reducere, prezența liganzilor), ei există în diferite stări de oxidare și intră în compoziția diferiților compuși organici și organo-metalici. Formele solubile ale metalelor depind de procesele de hidroliză, de polimerizarea hidrolitică (formarea hidrocomplexșilor polinucleari), și de formarea complexșilor cu diferiți liganzi. Trecerea metalelor din mediul acvatic în forma metal-complexă are două urmări:

- o poate avea loc creșterea concentrației totale a ionilor metalici pe seama trecerilor în soluție din depunerile de pe fund.
- o în urma formării complexșilor, toxicitatea metalelor se poate schimba radical, astfel formele chelate ale Cu, Cd, Hg, Pb, sunt mai puțin toxice decât ionii liberi.

Dizolvarea sărurilor metalelor în apă se realizează ca urmare a ruperii legăturilor dintre ionii compusului solid respectiv și legarea acestor ioni cu molecule de apă. De fapt ionii metalelor se găsesc în soluții apoase sub formă de complexși, fiind coordinați cu molecule de apă (acvacomplexși), ca de exemplu: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, etc. Prezența acestor molecule de apă nu se iau în considerare în cazul reprezentării reacțiilor chimice iar cationii respectivi se scriu fără indicarea hidratării ca de exemplu: Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} etc[74].

Realizarea proceselor catalitice omogene, cu schimbarea stării de oxidare a ionului metalic, este posibilă doar în cazul ionilor de cupru, ionii de crom pot juca rol de catalizator natural al proceselor de oxidare, dar numai în prezența liganzilor anionici.

La micșorarea pH-ului mediului acvatic , de exemplu sub acțiunea *ploilor acide* sau a emisiilor industriale, concentrația ionilor polivalenți crește brusc. Astfel, la un pH=5, când pier aproape toate nevertebratele, concentrațiile limită ale formelor dizolvate de Hg, Sn, Cr, din apă ating valoarea de 10^{-8} g ion/l [108] . Cei mai răspândiți catalizatori

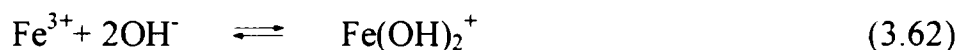
ai reacțiilor de oxido-reducere din mediul acvatic sunt formele hidrolitice și complexe ale fierului și cuprului de care ne vom ocupa în continuare.

➤ Concentrația fierului în apele naturale variază în limite largi , de la μg la mg/l , concentrația medie în apele dulci fiind de 10^{-5} M Fe .

Procesele naturale care condiționează trecerea compușilor fierului în apele de suprafață sunt, în primul rând procesele de erodare chimică a rocilor muntoase. O mare cantitate de fier pătrunde cu apele subterane și cele uzate. Fierul este un element nutritiv important pentru organismele acvatice , intrând în componența centrului activ al unor enzime de oxido-reducere.

În mediul acvatic se întâlnesc mai des compușii Fe(III), fiind mai stabili termodinamic. Fe(II) se întâlnește de obicei în apele subterane.

În intervalul de pH 4,5-5 fierul din soluție se găsește sub forma bis-hidrocomplexă $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, iar când pH-ul >6 sub formă tris-hidrocomplexă.



➤ În apele dulci de suprafață concentrația medie de cupru este de $3 \cdot 10^{-7}\text{ M}$

.Sursa principală de cupru în apele naturale o constituie apele uzate provenite din industria metalurgică . Cuprul este unul din cele mai importante microelemente, activitatea sa fiziologică este legată de faptul că intră în componența centrilor activi ai enzimelor de oxido-reducere. În apele naturale se găsesc mai ales compușii de Cu(II). Dintre compușii de Cu(I), cei mai răspândiți sunt Cu_2O , Cu_2S , CuCl , care sunt greu solubili în apă. Transformările acido-bazice ale formelor omogene de Cu pot fi reprezentate prin reacțiile:



La pH= 9 este favorizată formarea hidroxidului de cupru, iar în intervalul $7 < \text{pH} < 9$ se formează de obicei monohidrocomplexul CuOH^+

➤ Un rol important în derularea proceselor de oxido-reducere din interiorul bazinului acvatic îl joacă ionii de mangan. Oxizii de Mn(III,IV) sunt insolubili în apă și se prezintă sub forma unor agregate coloidale mari. Intând în componența depunerilor de pe fund împreună cu particulele sedimentabile , în condiții anaerobe oxizii de mangan se

reduc până la Mn^{2+} . Datorită capacității destul de mici de a forma complecși, ionii Mn^{2+} nu se mențin în structura depunerilor de pe fund și trec în stratul de apă unde se oxidează. Oxizii de mangan proaspăt formați captează destul de eficient alte metale (Cu,Zn). Ionii de fier realizează un ciclu similar dar cu o eficiență mai mică. Mecanismul procesului de oxidare a ionilor Mn^{2+} la $Mn(III,IV)$ în sistemele acvatice nu este foarte clar. Calea abiotică de oxidare a ionilor de Mn^{2+} presupune participarea peroxidului de hidrogen și a radicalilor liberi. În absența liganzilor specifici, ionii Mn^{2+} nu pot fi oxidați de către oxigen. Numai radicalii cei mai activi de tipul OH sunt capabili să oxideze Mn^{2+} la Mn^{3+} . Dacă reacția peroxidului de hidrogen cu ionii Mn^{2+} se desfășoară în prezența liganzilor capabili să formeze chelați, rezultă ioni de Mn^{4+} .

Ciclul agenților oxido-reducători în cadrul bazinelor acvatice influențează stabilitatea biologică a mediului acvatic și echilibrul chimico-biologic. Insuficiența peroxidului de hidrogen în mediul acvatic determină apariția unor factori noi de toxicitate a mediului față de organismele aerobe acvatice. Dezechilibrarea proceselor de oxido-reducere provoacă apariția unui nou factor de toxicitate a mediului: formarea particulelor *fierbinți* ce conduc la agenții superoxidanți. Apariția stării superoxidante a mediului acvatic este cauzată de poluarea acestuia cu ioni de mangan, de activarea proceselor radicalice, determinate de ciclul H_2O_2 și de procesele fotochimice ce decurg în apele naturale sub acțiunea radiațiilor UV [37].

3.5. Ape de mină. Caracteristici generale

Principalii impurificatori ionici prezenți în apele de mină sunt: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} . Apele acide rezultate din activitățile miniere sunt de obicei puternic mineralizate.

➤ Studiile efectuate au pus în evidență modificările concentrației impurificatorilor ionici o dată cu variația pH-ului astfel:

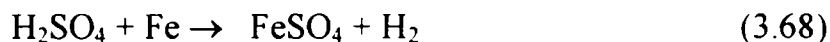
- la pH = 4,5 precipită fierul prin tratare cu Na_2CO_3
- la pH = 7,5 precipită zincul prin tratare cu $Ca(OH)_2 \cdot H_2O$
- la pH = 9,5 precipită manganul prin tratare cu $Ca(OH)_2 \cdot H_2O$

➤ În soluții apoase, cuprul împreună cu fierul formează micropile

galvanice, în care fierul se oxidează și trece în soluție, iar cuprul se reduce la metal, acesta este motivul pentru care apele de mină, și în general apele impurificate cu cupru sunt extrem de corozive [123]



➤ Apele de mină acide conțin de regulă, sulfat feric și acid sulfuric liber, care dau naștere la reacții secundare consumatoare de fier;



Prin creșterea pH-ului apei la valori cuprinse între 4,5- 5 se împiedică hidroliza fierului și a celorlalte metale dizolvate, întrucât se micșorează concentrația de acid sulfuric liber și Fe^{3+} care se reduce la Fe^{2+} .

➤ Îmbogățirea apei de mină în cupru este favorizată de prezența populației bacteriene Thiobacillus-Ferrobacillus, care are capacitatea de a-și procura energia necesară metabolismului propriu prin oxidarea sulfurului și a unor ioni metalici cu valențe inferioare din sulfurile metalelor grele (prezente în pârâul Puciosu).

Prin oxidarea sulfurului se distruge rețeaua cristalină a mineralului și metalele sunt trecute în soluție sub formă de cationi liberi.

□ Concluzii

În acest capitol prezentăm succint mediul acvatic în interacțiune cu producții poluanți formați prin reacții de oxido-reducere catalizate fotochimic și biochimic, cu referire numai la producții reziduale cu sulf și metale grele. Problematia tratată a condus la scoaterea în evidență a următoarelor aspecte:

- Ridicarea temperaturii are ca rezultat creșterea solubilizării sărurilor și modificarea echilibrului de disociere a compușilor ionizabili, și implicit o creștere a toxicității substanțelor .
- O cantitate mare de oxigen dizolvat în apă grăbește oxidarea substanțelor toxice.
- Sărurile metalelor grele, a căror toxicitate este dată de ionii respectivi, vor fi cu atât mai toxice cu cât pH-ul apei este mai scăzut.
- În apele dure toxicitatea unor substanțe este mai mică decât în apele moi.

-
- *Fotoliza directă* are loc dacă substanța care absoarbe lumina suferă transformări chimice. Metalele grele se numără printre cei mai toxici poluanți din apele naturale, datorită persistenței lor îndelungate și a dificultății de a se transforma în compuși insolubili în apele de suprafață.
 - *Metalele grele* inhibă creșterea organismelor și activitatea enzimelor, în special a celor cu sulf față de care manifestă o afinitate deosebită.
 - *Transformările fotolitice* ale substanțelor poluante din apă se desfășoară sub acțiunea razelor ultraviolete din radiația solară.
 - *Fotoliza directă* are loc dacă substanța care absoarbe lumina suferă transformări chimice.
 - *Fotoliza sensibilizată* se produce atunci când lumina este absorbită de sensibilizator și excitația este transmisă de la primul receptor al energiei solare la substanța ce suferă transformarea.
 - Intensitatea razelor ultraviolete din radiația solară este de 70 % între orele 10⁰⁰ - 14⁰⁰, pe timp senin și de câteva ori mai mică pe timp înnourat.
 - Prin creșterea pH-ului apei la valori cuprinse între 4,5- 5 se împiedică hidroliza fierului și a celorlalte metale dizolvate, întrucât se micșorează concentrația de acid sulfuric liber și Fe³⁺ care se reduce la Fe²⁺.
 - La micșorarea pH-ului mediului acvatic, de exemplu sub acțiunea *ploilor acide* sau a emisiilor industriale, concentrația ionilor polivalenți crește brusc.
 - Formele solubile ale metalelor depind de procesele de hidroliză, de polimerizarea hidrolitică (formarea hidrocomplexilor polinucleari), și de formarea complexilor cu diferiți liganzi.

CAPITOLUL 4

CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND POLUAREA SOLULUI ȘI A VEGETAȚIEI CU SULF ȘI METALE GRELE.

4.1. Compoziția chimică a solului.

Din punct de vedere fizic solul poate fi definit ca un sistem heterogen, polifazic, dispers, structurat și poros, iar din punct de vedere ecologic solul se definește ca habitat al unui complex de substanțe și energie, organisme, microorganisme, însușiri și procese [105].

Principalele funcții ale solului constau în ansamblul de procese care duc pe de o parte la formarea materiei organice și a materiei vii, din substanțe anorganice și pe de altă parte la mineralizarea materiei organice moarte (detritus organic) până la forme anorganice care sunt utilizate ca materie primă pentru sinteza organică. Astfel, solul are un rol semnificativ în circuitul biogeochimic al elementelor.

De asemenea solul reprezintă un rezervor natural de apă care determină fiziologia și creșterea plantelor.

➤ Funcția solului este realizată prin:

- solubilizarea substanțelor anorganice și transformarea acestora în anioni și cationi;
- asigurarea difuziei ionilor spre rădăcinile plantelor;
- înlesnirea pătrunderii ionilor în rădăcini și spre frunze;
- asigurarea mediului de viață a microorganismelor și

organismelor telurice din sol (bacterii fixatoare de azot, bacterii nitrificatoare, bacterii celulolitice, bacterii amonificatoare, sau bacterii care ajută activitatea microbiologică anaerobă, ferobacterii, manganobacterii sau sulfobacterii) cu rol în modificarea substanțelor nutritive.

➤ Compoziția solului influențează procesele de solubilizare, schimbul de ioni și deplasarea acestora spre rădăcinile plantelor.[74]

o Principalii componenți *anorganici* ai solului [23] conțin O (46,6%), Si (27,7%), Al (8,1%), Fe (5%), Ca (3,6%), Na (2,8%), K (2,6%), și Mg (2,1), care se găsesc sub formă de silicați (SiO_2), oxizi de fier (Fe_3O_4), carbonați (CaCO_3), etc., dintre acestea amintim argilele, care constau din silicați de aluminiu și fier hidratați, având capacitatea de a lega cationi de Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ($\text{CaCO}_3(\text{AlFe})_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

o Dintre componenții *organici* ai solului menționăm compușii biologic activi, ca polizaharidele, aminozaharidele, nucleotidele, diverși compuși organici cu S și P, substanțele humice (acid humic, acid fulvic, humină), acizi organici, alcoolii superiori, steroli și terpene [74].

o Acumularea substanțelor humice în sol este influențată de temperatură și de accesibilitatea O_2 , astfel în zonele cu climat rece degradarea vegetației are loc mai lent.

o În solurile suprasaturate cu apă, accesul O_2 este îngreunat, substanțele organice se acumulează, ele ajungând să reprezinte 90% din masa solului.

o Creșterea conținutului azot/carbon, (N/C), indică transformarea biomasei în humus. În cursul procesului de humificare, microorganismele convertesc carbonul organic la CO_2 . Concomitent, bacteriile fixează azotul, legându-l de compușii organici. După humificare completă, raportul N/C devine de 1/10 față de 1/100 cât este în biomasa plantelor proaspete.

Materialul humic din sol absoarbe substanțele dizolvate în apă având o afinitate deosebită pentru cationii polivalenți ai metalelor grele., de asemenea el poate reține compuși organici greu solubili în apă și extrem de toxici, (ex. unele pesticide).

o Între compușii organici și cei anorganici din sol pot apărea interacțiuni puternice, cationii NH_4^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , stimulând formarea complexilor argilă-substanțe organice.

Pentru rădăcinile plantelor sunt accesibili toți ionii aflați în soluția solului, inclusiv cei toxici, cum ar fi metalele grele.

➤ **Poluarea solului** este consecința unor practici necorespunzătoare de a depozita reziduuri lichide și solide rezultate din activitatea cotidiană a omului.

Astfel substanțele poluante pot ajunge în sol:

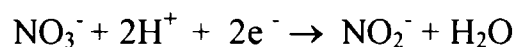
- direct (îngrășăminte, pesticide, deșeuri);

- indirect, din aerul și apa contaminate sub acțiunea precipitațiilor prin depunerea, irigații;

□ *Îngrășămintele chimice* sunt compuși conținând în principal N, P, K și microelemente esențiale pentru creșterea plantelor. Agricultură intensivă a promovat utilizarea îngrășămintelor de sinteză a căror folosire necorespunzătoare poate duce la acumularea unor cantități excesive de NO_3^- în sol și apoi în plante. Cu excepția orzului, N este accesibil plantelor mai ales ca ion NO_3^- .

Plantele care au absorbit cantități excesive de NO_3^- nu sunt recomandate pentru însilozare, deoarece prin fermentare pot genera NO_2^- , toxic, care se acumulează în silozuri [112].

Excesul de NO_3^- dăunează și rumegătoarelor, stomacul acestora fiind un mediu reducător, care conține bacterii capabile să reducă NO_3^- la ionul NO_2^- toxic:



□ *Pesticidele* utilizate în agricultura modernă pentru combaterea bolilor și dăunătorilor au și efecte nocive, fiind poluanți direcți ai solului, de unde intră în circuitul poluanților și afectează componentele ecosferei.

Potrivit unui raport al Biroului Internațional al muncii din anul 1995, pesticidele, omoară în fiecare an, 400.000 de oameni în întreaga lume, și intoxică alte 5 milioane [108].

Nocivitatea pesticidelor este decisă nu numai de gradul lor de toxicitate ci și de viteza lor de degradare în care o etapă hotărâtoare este absorbția lor în sol.

Gradul de absorbție și viteza lor de degradare depind de proprietățile pesticidului (solubilitate, volatilitate etc) și de proprietățile solului (pH, pE, temperatură etc).

Degradarea pesticidelor în sol se poate realiza prin:

- biodegradare sub acțiunea microorganismelor insectelor, viermilor și chiar a plantelor;
 - degradare chimică, în solurile sterilizate, lipsite de microorganisme;
 - degradare fotochimică sub acțiunea luminii.
- *Deșeurile* care constituie poluanți ai solului pot proveni din agricultură, silvicultură, zootehnie, industrie și gospodăriile populației.

În afara poluării directe cu îngrășămintele, pesticide sau diverse deșeuri (industriale și menajere), solul poate fi poluat și indirect din atmosferă sau din ape.

Astfel, dintre elementele chimice considerate puternic poluante pentru toți factorii de mediu și cu risc major pentru sănătatea populației pot fi enumerate și metalele grele .

□ **Metalele grele** pot deveni toxice când acumularea lor în sol sub formă mobilă este toxică pentru plante, animale și om [22].

- ◆ **Cuprul** este relativ puternic reținut în sol și este slab extras de plante. Toxicitatea sa se manifestă la concentrații superioare valorii de 100 mg/Kg sol.
- ◆ **Mercurul** este un element care circulă ușor între apă , sol și atmosferă, de aceea nu se acumulează într-un singur mediu. Plantele extrag numai cantități infime de mercur din sol, chiar din cel conținând concentrații mari din acest element, datorită faptului că majoritatea combinațiilor mercurului din sol sunt insolubile.
- ◆ **Zincul** se găsește în solurile nisipoase cu pH 6, în concentrație de 0,7-4,7 mg/Kg, dar în solurile cu loess în concentrații mult mai mici. Pentru sol și plante, prezintă pericol doar concentrații superioare valorii de 300 mg/Kg. Lipsa zincului din sol perturbă dezvoltarea plantelor.
- ◆ **Plumbul** se găsește în soluri sub formă de sulfură, sulfat și silicat, combinații insolubile. Solurile obișnuite conțin între 0,1 și 100 mg/Kg Pb, concentrații care nu pun în pericol culturile agricole. În terenurile aflate în apropierea unor întreprinderi metalurgice sau în vecinătatea autostrăzilor cu trafic intens, această valoare este depășită, putându-se ajunge la concentrații de 700 mg/Kg sol, cazuri în care concentrația Pb din plante poate urca până la 300 mg/Kg.
- ◆ **Cadmiul** ca și zincul este ușor extras de către plante. Concentrațiile de Cd din solurile obișnuite se situează între 0,1 și 1 mg/Kg. Toxicitatea Cd se manifestă la concentrații mai mari decât 20-50 mg/Kg sol [4].

Unele plante au capacitatea de a acumula metale grele ca Ni, Cu, Zn, Cd etc. Cele care acumulează mai mult de 1 mg/g plantă uscată se numesc hiperacumulatoare (de exemplu ciupercile sunt hiperacumulatoare de cadmiu). Cantitatea de metal preluată de

către plante variază cu pH-ul solului, temperatura și depinde de forma în care se găsește metalul respectiv [74].

➤ **Surse de poluare cu metale grele**

□ Cele mai importante emisii industriale care poluează cu metale grele solurile din România sunt cele care rezultă de la activitățile de extracție a minereurilor neferoase, de producție a aluminiului, îngrășămintelor chimice și termocentralele pe cărbune: Emisiile de la aceste activități sunt caracterizate de conținuturi mari și foarte mari de metale grele. Toate aceste emisii sunt asociate cu emisii de SO₂, NO_x și CO₂ care generează ploi acide [65].

Ajungând pe și în sol, aceste ploi acide intensifică impactul dăunător al poluării solului cu metale grele prin creșterea solubilității metalelor toxice.

□ O altă sursă de poluare a solului cu metale grele în special plumb, o constituie gazele de eșapament de la motoarele pe benzină, al căror efect se remarcă mai ales pe o fâșie de 20-30 m lățime de-a lungul ambelor părți ale autostrăzilor.

Adâncimea de pătrundere în sol a metalelor grele provenite din emisiile industriale este diferită [66]:

- superficiale - (până la 15 cm) în solurile forestiere:
- adâncă (până la 30-40 cm sau chiar mai mult) în solurile arabile.

Pătrunderea mai adâncă a elementelor poluante este favorizată de lucrarea pământului, pe când acumularea superficială este realizată de liziera cu rol de acumulator de metale grele. Spre exemplu, în solurile arabile din partea sud-vestică a combinatului de îngrășămintă de la Valea Călugărească metalele grele au ajuns până la 60 cm adâncime [70].

4.2. Mobilitatea metalelor grele în soluri și consecințele poluării în condițiile edafice din România

Încărcarea globală cu metale grele este numai unul din factorii care evidențiază fenomenul de poluare a solului cu astfel de elemente. La stabilirea gradului de deteriorare

a calității solului prin poluare cu metale grele trebuie să se ia în considerare caracteristicile fizice și chimice ale solurilor [71]:

- ◆ reacția pH;
- ◆ potențialul redox;
- ◆ textura și conținutul de materie organică.

În ansamblu, solurile din zonele influențate de emisiile de la întreprinderile industriale prezintă un grad ridicat de deteriorare datorită reacției naturale slab/moderat acide, conținutului scăzut de materie organică, texturii medii sau grosiere. Asocierea acestor proprietăți favorizante cu impactul acidifiant al precipitațiilor încărcate cu metale grele, mărește capacitatea soluției solului de a solubiliza aceste elemente, uneori până la niveluri nocive.

Mobilitatea metalelor grele în sol (trecerea lor în soluția solului) poate ajunge la valori apropiate sau mai mari decât limitele maxime admisibile.

Pe lângă modificările provocate solurilor datorită încărcării cu metale grele și schimbării echilibrului între diferite faze și elemente chimice componente, poluarea cu metale grele are un efect inhibitor asupra activității microbiologice. Astfel solurile poluate cu metale grele comparate cu solurile nepoluate din aceeași zonă, se caracterizează prin reducerea numărului de bacterii (mai ales cele nitrificatoare) și a valorii indicelui de colonizare cu actinomicete, pe de o parte și prin creșterea valorii indicelui de colonizare în micromicete mai ales celulolitice, pe de altă parte. [70].

Tabel 4.1. Influența poluării cu metale grele a solului asupra activității microbiologice

Gradul de poluare	Orizont	Adâncime cm	Microflora		
			Bacteria mil/g sol	Micromicetes I.C/gramul de sol	Actinomycetes I.C.
Slab	A_{om}	0-7	382,0	985	1,05
		7-31	182,3	610	0,50
Mediu	A_{om}	0-20	104,4	1075	0,50
	A_o	20-35	141,9	1400	0,30
Puternic	A_{ut}	0-20	104,1	1690	0,0
	A_o	2-17	3,1	1220	0,0

Spre deosebire de celelalte componente ale mediului înconjurător solul are capacitatea atât de a înmagazina cât și de a repune direct în circulație elementele chimice

înmagazinate pe măsura absorbției lor de către plante sau migrării spre apele freatice [64].

Când încărcarea solurilor cu metale grele este ridicată iar însușirile fizico-chimice ale solurilor întrunesc condițiile unei mobilizări intense are loc un transfer în exces din sol în plante și ape, și de aici la animale și om [90].

Intensitatea efectului poluant al metalelor grele asupra solurilor depinde în mare măsură de proprietățile fizico-chimice ale solului. Așadar la același nivel de încărcare cu metale grele solurile răspund diferite în funcție de proprietățile lor. Astfel fiecare tip de sol este caracterizat de o vulnerabilitate specifică la poluarea cu metale grele. Funcție de capacitatea de sorbție, capacitatea de înmagazinare și capacitatea de tamponare solurile cele mai vulnerabile sunt: [32]

- o soluri nisipoase, cu conținut scăzut de materie organică,
- o soluri acide cu conținut foarte ridicat de materie organică și textură grosieră,
- o soluri acide până la neutre cu textură mijlocie și conținut mediu de materie organică.

Aceste soluri caracterizează cea mai mare parte a teritoriului României și fac parte din clasa medie - puternică de vulnerabilitate la poluarea cu metale grele, excepție făcând o mică suprafață de soluri caracterizate de vulnerabilitate ridicată la acest tip de poluare.

4.3. Factorii care determină dinamica pH-ului solului

pH-ul este un indice de apreciere a aportului calității amendării solurilor acide alături de gradul de saturație în cationi bazici și de prezența aluminiului extractibil în soluții de săruri neutre netamponate [16].

pH-ul corelat cu saturația în sodiu, conținutul săruri solubile, textura solului, adâncimea apei freatice, este de asemeni un indice de apreciere a oportunității ameliorării solurilor.

Tabel 4.2. Valori limită pentru aprecierea reacției solurilor

Limita pH	Aprecierea reacției
< 3,50	extrem de puternic acidă
3,51-4,30	foarte puternic acidă
4,31-5,00	moderat acidă
5,01-5,40	slab acidă
5,41-5,80	
5,81-6,40	moderat acidă
6,41-6,80	
6,81-7,20	neutră
7,21-7,80	slab alcalină
7,81-8,40	
8,41-9,00	moderat alcalină
> 9,01	puternic alcalină

Solubilitatea constituenților solului implică a celor ce conțin ioni ai elementelor necesare în nutriția plantelor cât și a celor ce pot elibera ioni care depășind o anumită limită sunt toxici pentru plante, este dependentă de pH-ul sistemului [102].

- o Din acest punct de vedere se poate delimita un domeniu de pH optim pentru nutriția plantelor de 6,0 - 6,5, domeniu care se caracterizează printr-o solubilitate și accesibilitate optimă pentru majoritatea elementelor nutritive din sol.
- o Astfel, la pH < 5 se mărește solubilitatea ionilor Zn^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} existând posibilitatea atingerii unor concentrații toxice în acești ioni, pentru anumite categorii de plante. În aceleași condiții P și Mo sunt imobilizați sub forma unor compuși insolubili cu Fe și Al din sol.
- o Valori pH > 8,5 indică prezența carbonatului de sodiu sau conținut mare de sodiu schimbabil în complexul absorbantiv al solului.

pH-ul, influențează grupele fiziologice de microorganisme fiecare microorganism și activitate microbiană prezentând un optim de activitate la anumite valori de pH (de exemplu bacteriile nitrificatoare își desfășoară activitatea în soluri cu reacție neutră sau slab alcalină) [29].

pH-ul solului este o mărime dinamică afectată de schimbările concentrației în diferiți ioni din soluția de sol ca urmare a variației sezoniere a regimului hidro-termic al solului, a intensității absorbției ionilor nutritivi și datorită tehnologiilor aplicate în cultura respectivă.

În general pH-ul solurilor prezintă o variație sezonieră, fiind mai scăzut în perioadele uscate și cu temperaturi mai ridicate și având valori mai ridicate în perioadele mai reci și cu umiditate ridicată în sol.

Această variație sezonieră de temperatură și umiditate afectează în primul rând concentrația în săruri a soluției de sol [10];

- în perioada mai uscată crește conținutul de săruri (nitrați și sulfati în special), ca atare valorile de pH scad;
- în perioada de umiditate mai ridicată diluția în săruri a soluției de sol și levigarea sărurilor solubile readuc pH-ul solului la valoarea maximă din timpul anului;
- excesul de umiditate din sol care conduce la scăderea potențialului redox în soluția de sol afectează pH-ul solurilor determinând modificarea acestuia până la valori de aproximativ 7 prin scăderea pH-ului solurilor alcaline sau creșterea pH-ului solurilor acide.
- activitatea microorganismelor influențează dinamica pH-ului solului în primul rând prin creșterea concentrației în atmosfera solului a CO_2 . Efectul CO_2 este de a scădea valoarea pH, dar la presiunea normală în atmosferă influențează mai puțin solurile cu pH sub 7.

4.4. Informații generale privind aciditatea din sol

Aciditatea din sol este determinată de ionii H^+ (H_3O^+) rezultați prin schimb ionic, disociere, ionică sau în urma procesului de hidroliză.

În funcție de pH, principalele surse de aciditate din sol sunt redate de Black C.A. în 1968 într-o modificare după Jackson (1963) după cum urmează:

- *pH < 4,2 sunt prezenți acizii tari.* În anumite condiții în sol se poate forma sulfat feric, care în urma hidrolizei eliberează ioni H^+ rezultați din disocierea acidului sulfuric;
- *pH < 5,0 (5,2), sunt prezenți acizii slabi.* Ionii $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ schimbabili sunt principalii donori de protoni, pot fi prezenți $(\text{H}_3\text{O})^+$ schimbabili și proveniți din disocierea grupărilor carboxil din materia organică; de

asemenea în condiții specifice în sol se poate forma sulfat feric și de aluminiu, care în urma hidrolizei, eliberează H^+ ;

- *pH 5,2 – 6,5 (7,0), sunt prezenți acizii foarte slabi.* În acest domeniu, ionii H^+ proveniți din grupările carboxil din materia organică au importanță deosebită. La aciditatea din acest domeniu contribuie și polimerii de hidroxialuminiu și în cantități reduse acidul carbonic;
- *pH 6,5 (7) – 9,5, sunt prezenți acizii foarte foarte slabi.* În acest domeniu ionii H^+ provin din: hidroxilul fenolic din materia organică (dominant), hidroliza polimerilor de hidroxialuminiu, bicarbonați de calciu și sodiu;
- *pH >9,5, sunt prezenți acizii extrem de slabi,* grupele alcoolice din materia organică, acid salicilic, gibbait.

Este unanim admis că datorită surselor diferite ionii de H^+ din sol provin din acizii de diferite tării și din acest motiv, noțiunea de aciditate totală din sol, este o problemă legată de concepția asupra “solului în cationi bazici”. De asemenea numai un sistem de acceptor de proton poate extrage aciditatea totală din sol.

Parametrul de intensitate al acidității solului este activitatea ionilor de hidrogen din soluția de sol, (convențional, din suspensiile apoase din sol) exprimată în unități de pH [16].

Parametrul de cantitate a acidității din sol este dat de aciditatea titrabilă din sol până la un punct final, stabilit convențional, deoarece practic, pe de o parte nu se poate respecta pH-ul de echivalență al complexului de donori de protoni din sol, iar pe de altă parte, atât din punct de vedere al fertilității solurilor, cât și din punct de vedere al clasificării lor, prezintă interes aciditatea solului până la o anumită valoare a pH-ului, stabilită în legătură cu eutroficitatea sa [16].

4.5. Influența metalelor grele asupra unor procese tipologice la plante

Abundența actuală a metalelor grele în mediile de viață este rezultanta a două componente: una de natură geogenă și alta de natură antropogenă.

Abundența naturală a elementelor metalice la nivelul diferitelor părți componente ale mediului înconjurător este de regulă, în acord cu abundența primară din roci și cu

necesarul cerut de procesele geochimice și biochimice în care aceste elemente sunt implicate. Existența zăcămintelor în subsol se reflectă la nivelul solului prin apariția anomaliilor pedogeochimice. În funcție de amploarea lor, anomaliile vor influența în mod diferit celelalte componente ale mediului înconjurător și anume: de la unele modificări în compoziția chimică, la modificări morfologice (în special plante) și chiar la instalarea unor boli la plante și animale [55]. De-a lungul timpului s-a realizat și o selecție naturală a speciilor vegetale, unele rezistând și adaptându-se la condițiile de încărcare ridicată a solului devenind astfel plante indicatoare pentru areale cu concentrații anormale în elemente metalice.

Activitatea antropică prezintă o sursă importantă de acumulare a metalelor grele în sol. Dacă se are în vedere faptul că practic, cea mai mare parte a solurilor sunt supuse acestor forme de impact, se poate aprecia că factorul antropic influențează practic aproape în totalitate nivelul actual general al abundenței metalelor grele în sol.

Nivelul de abundență antropogenă este semnificativ și bine conturat pe suprafețele de teren din zonele de influență ale unităților industriale puternic poluate cu metale grele și pe solurile pe care s-au aplicat tehnologii agricole intensive cum ar fi: fertilizarea în special cu îngrășăminte pe bază de fosfor, aplicarea de dejecții de la combinatele de creștere a animalelor și de nămoluri de la stații de epurare și irigare cu apă uzată.

Un studiu reprezentativ privind distribuția metalelor grele în raport cu sursele acestora a fost întreprins de Steinnes (1987) [106], care a demonstrat că absorbția acestor microelemente datorate unor depuneri de lungă durată a produs alterări substanțiale ale fluxurilor biogeochimice, a mai multor elemente, în mod deosebit a plumbului, cadmiului, arsenului și seleniului, în solurile din Scandinavia. Studiul, avea în vedere solurile care se caracterizau printr-un pH acid și un conținut de materie organică ridicat (70% din soluri au pH 3,6 până la 4,5, cu un procent de materie organică situat în intervalul de la 50-90%) [140].

Steinnes a observat că există o diferență marcantă între regiuni în distribuția metalelor grele, astfel concentrațiile cele mai ridicate au fost semnalate în regiunile locuite și unde sunt precipitații frecvente. De asemenea, concentrațiile variază în funcție de adâncimea solului (concentrații ridicate la suprafață și scăzute în profunzime) și de relief.

Astfel, în sudul Norvegiei (populat și cu vegetație mixtă) concentrațiile sunt de 5 ori mai mari decât în nord (mai puțin populat și cu vegetație reprezentată de pădurile boreale de conifere și tundră).

Aceasta este o reflectare directă a diferențelor de depunere datorate diferențelor de climă sau anotimp și/sau înălțimii plantelor.

Cuprul, fierul, magneziul, zincul și molibdenul, spre deosebire de aluminiu, cadmiu, arsen, plumb, crom, mercur, argint, sunt necesare pentru sistemele biologice, ca și componente structurale catalitice ale proteinelor și enzimelor și sunt esențiale pentru creșterea normală și dezvoltare. O caracteristică comună a metalelor grele, în general, fie că sunt biologic esențiale sau nu, este aceea că în exces sunt puternic fitotoxice; poluarea cauzează inhibarea creșterii, ele putând deveni extrem de toxice pentru celule, cauzând în ultimă instanță moartea plantelor [64,98].

Mai multe metale, precum mercurul, plumbul, cadmiul, sunt privite în mod normal ca nefavorabile din punct de vedere biologic. Altele sunt dăunătoare în concentrații mari, dar esențiale în cantități mici pentru organisme [31]. O imagine generală a efectelor dăunătoare ale metalelor grele a devenit de mare interes, datorită mълului din apele menajere, folosit ca fertilizator.

Astfel, în cazul aplicării mълului de fertilizare cu conținut de plumb, zinc și cadmiu pe terenurile mlăștinoase se constată că peste 95% din plumb, peste 50% din zinc și peste 30% din cadmiu au fost reținute în mlaștini mai pregnant în sedimente.

Din experimentele făcute cu *Typha latifolia* crescută în culturi cu sau fără sedimente s-a remarcat [13] că sedimentele au constituit cel mai important mediu pentru reținerea zincului introdus.

Metalele grele acumulate în sedimente reprezintă, probabil, sursa majoră a acestor elemente pentru plantele acvatice care le extrag prin rădăcini și rizomi.

Ținând seama de importanța plantelor în majoritatea rețetelor alimentare, un număr important de studii au fost direcționate spre studiul acumulării de către plante a metalelor și a efectelor acestora asupra organismelor [59].

4.5.1. Absorbția metalelor grele de către plante

Absorbția metalelor grele de către plante depinde de concentrația totală a acestora, de forma sub care se găsesc metalele și de condițiile sale de pH, potențial redox, conținut de materii organice, conținut de humus [98].

Luarea în considerare a tuturor factorilor enumerați complică evaluarea gradului de poluare a solului și a riscului pentru sistemele de viață.

Măsurarea formelor „disponibile” ale metalelor grele în sol poate caracteriza gradul de poluare și riscul pentru plante și poate fi mai relevantă decât evaluarea cantității totale a elementelor grele [42].

Există trei căi principale de migrare a metalelor grele în plante:

- o **prin aer**, ce conține aerosoli de metale, proveniți de la poluatorii industriali, prin arderea combustibililor în motoarele autovehiculelor și de la topitorii;
- o **prin suprafața solului** pe care se depun deșeuri industriale, scurgeri, din canalizări și ape de irigații;
- o **prin subsol**

Plantele sunt contaminate, în principal, *prin aer*. Factorii ce determină forma și cantitatea de metal ce pătrunde pe cale atmosferică în plante sunt:

- o mărimea particulelor de metal din aerosol;
- o distanța de la sursă
- o specia de plante

Dacă se cultivă plante din specii diferite *pe soluri* contaminate, în condiții identice, cantitatea de metal ce pătrunde în plante depinde în primul rând de specia plantei [13].

Cea mai mare predilecție pentru acumulare de cadmiu, zinc și plumb a fost desemnată la legumele cu frunze. Diferiți cercetători au constatat următoarea ordine în ce privește prelucrarea metalelor grele [26]:

- o **cadmiu**: lăptucă, ridiche, morcov, spanac, conopidă, ovăz, mazăre[56];
- o **zinc**: spanac, tomate, lăptucă, ridiche, cereale, ceapă timpurie, varză [26];

-
- o **plumb**: spanac, ridiche, lăptucă, conopidă, ceapă verde, sfeclă, cartofi, cereale [42].

De asemenea, reacțiile metabolice ale plantei depind de adaptabilitatea acesteia la factorii toxici din mediul nutritiv – acidifierea accentuată a solului și poluarea cu metale grele.

Ambii factori sunt strâns legați deoarece mobilitatea agrochimică a metalelor grele în sol și absorbția acestora de către plante depinde de pH-ul solului. Pe lângă acest fapt caracteristicile plantei (senzitivitatea și toleranța la mediul acid, acumularea de metale grele, etc.) influențează de asemenea, adaptabilitatea plantei în mediul toxic [42].

□ **Concluzii**

În acest capitol se tratează solul, ca mediul de acumulare atât a noxelor din aer și apă cât și a celor provenite prin depozitarea deșeurilor, fără a prezenta reacțiile care au loc la suprafață sub acțiunea luminii, întrucât problema fiind extrem de complexă ar depăși cu mult spațiul acordat prezentei lucrări. Sunt prezentați factorii care influențează mobilitatea metalelor grele în sol și creșterea gradului de toxicitate a acestora.

În urma analizei modului de transport al metalelor grele în sol au rezultat următoarele concluzii:

- o pe lângă modificările provocate solurilor datorită încărcării cu metale grele și schimbării echilibrelor între diferite faze și elemente chimice componente, poluarea cu metale grele are un efect inhibitor asupra activității microbiologice;
- o activitatea microorganismelor influențează dinamica pH-ului solului în primul rând prin creșterea concentrației în atmosfera solului a CO₂, care scade valoarea pH-ului;
- o mișcarea poluanților din sol se manifestă sub forma unor procese de dispersie – difuzie prin mișcarea soluțiilor ce conțin acești poluanți sub formă ionică accesibilă plantelor;
- o absorbția metalelor grele de către plante depinde de concentrația totală a acestora, de forma sub care se găsesc metalele și de condițiile de pH, ale solului de potențialul redox, conținut de materii organice, conținut de humus.

Partea a II - a

**CERCETĂRI PRIVIND PUNEREA ÎN EVIDENȚĂ A
REAȚIILOR
FOTOCHIMICE ÎN ZONELE MINIERE MESTECĂNIȘ ȘI
CĂLIMANI PRIN MODELARE MATEMATICĂ ȘI
MĂSURĂTORI EXPERIMENTALE .**

CAPITOLUL 5

CONSIDERAȚII PRIVIND AMPLASAREA ȘI DESCRIEREA ACTIVITĂȚILOR MINIERE DIN ZONELE MESTECĂNIȘ ȘI CĂLIMANI

5.1.Considerații privind amplasarea și descrierea exploatărilor miniere din zona Călimani și Mestecăniș.

5.1.1. Amplasarea și descrierea exploatării miniere Mestecăniș

Zăcămintul Mestecăniș este situat la o distanță de 22 km de sediul exploatării Fundu Moldovei pe drumul național ce leagă orașele Gura Humorului și Vatra Dornei. Perimetrul cuprinde cea mai mare parte din Obcina Mestecăniș fiind limitat la vest de Valea Bistriței, la nord de Vârful Mestecăniș, la est de Valea Putnișoarei iar la sud de vârful Oala. În zonă, nu sunt rezervații, monumente ale naturii sau specii protejate [14].

◆ Obiectul de activitate în perimetrul Mestecăniș l-a constituit extracția minereului de polisulfuri, metalice din subteran și transportul acestuia pe o distanță de 22 km până în incinta minieră Fundu Moldovei la Uzina de Preparare a Minereurilor în vederea obținerii concentratelor pentru uzinele metalurgice de neferoase.

În anul 1997 prin Ordonanța de urgență a Guvernului nr 51/1997 se propune sistarea activităților de extracție a minereului, închiderea perimetrelor din cadrul exploatării miniere Fundu Moldovei; perimetrul Delnița și perimetrul Mestecăniș.

În incinta minieră Mestecăniș pe lângă activitățile legate de extracția minereului s-a desfășurat și activitatea de epurare a apelor de mină care se evacuează din subteran.

După sistarea activității de extracție a minereului, activitatea de la stația de epurare se desfășoară în continuare, întrucât în perimetrul Mestecăniș rezultă ape de mină chiar în aceste condiții.

Apele ce se evacuează la suprafață, sunt impurificate cu ioni de metale grele (Cu, Pb, Zn) , au un caracter puternic acid și un debit cuprins între 6-12 l/s (debitul actual nu trece de 6 l/s.)

Laptele de var utilizat în stația de epurare pentru neutralizarea acidității excesive are o concentrație de 50%. În urma reacțiilor de neutralizare a apelor de mină, ionii de metale grele precipită sub formă de hidroxizi, conform reacției:



Pentru grăbirea procesului de neutralizare se barbotează cu aer comprimat în masa de apă din camera de reacție. Apele limpezi, libere de nămolul rezultat care se transportă periodic la iazul de decantare steril de la Pârâul Cailor aparținând de E.M. Fundu Moldovei, se deversează în emisar – pârâul Puciosu.

Concentrația poluanților (metale grele) în apa de mină până la închiderea acestuia sunt prezentate în tabelul (5.1),[147].

Tabel 5.1. Concentrația metalelor prezente în apa de mină Mestecăniș în timpul funcționării

Poluant	Cd	Zn	Cu	Pb	Mn	Fe	Rez. Fix	pH
Cp1(mg/l)	0,09	8	0,09	0,09	10,2	1400	6852	3
Qp1(g/s)	0,00054	0,048	0,00054	0,00054	0,0612	117,6	41112	-
Qp1(kg/zi)	0,0225	29	0,0225	0,0025	2,55	4900	1713	-
Qp1(kg/an)	5,73	510	5,73	5,73	650,25	1,2x10⁶	436815	-

Elemente de geologie și structură a solului.

✦ Din punct de vedere morfologic zona perimetrului Mestecăniș face parte din versantul sud-vestic al Obcinei Mestecăniș a căror culmi depășesc altitudinea de 1200 m.

Accesul în perimetrul Mestecăniș se realizează pe drumul național Suceava-Câmpulung Moldovenesc – Vatra Dornei până în pasul Mestecăniș iar de aici pe un drum industrial până în incinta minieră.

✦ Din punct de vedere geologic perimetrul Mestecăniș este alcătuit în cea mai mare parte din șisturi cristaline epimetamorifice (seria Tulgheș) într-o mică măsură din roci cristaline mezometamorifice (seria de Bretila) și depozite sedimentare mezozoice.

✦ Mineralele componente ale minereului exploatat de la Mestecăniș sunt pirita, calcopirita, blenda, galena, bornitul – în ganga de cuarț.

✦ Ca minerale epigenetice provenite din alterarea sulfurilor primare se mai găsesc calcozina, covelina și foarte rar cupritul, malachitul și azuritul.

Tabelul 5.2. Principalele caracteristici ale solului din amplasamentul analizat

Umiditatea naturală	W = 25 – 47%
Greutate volumică în stare naturală de umiditate	y = 15,50 – 19,13 kN/mc
Greutate specifică	y = 22,47 – 26,88 kN/mc
Porozitate	n = 47-53%
Indicele porilor	e = 0,86 – 1,14
Tasarea specifică	E = 6,70%
Unghiul de frecare interioară	$\phi = 18-22^0$

Apa de suprafață

- o Rețeaua hidrografică din perimetrul Mestecăniș este reprezentată de pârâul Puciosu și Valea Fierului care confluează în amonte de Iacobeni cu râul Bistrița Aurie. Aceste văi străbat zăcământul de la NE la SV;
- o Bazinul hidrografic al pârâului Puciosu se găsește la altitudine cuprinsă între 850 și 1238 m ca urmare a unei rețele bogate în afluenți debitul pârâului Puciosu crește de la circa 10 l/s în treimea superioară la cca 50 l/s la vărsarea în râul Bistrița.
- o Văile care străbat regiunea sunt alimentate în general din precipitații și din topirea zăpezilor și parțial din izvoare subterane, deci debitele variază în funcție de anotimp.

Date climatologice, vegetație, tipuri și specii predominante caracteristice zonei

◆ Cantitatea medie anuală de precipitații este de 1200 mm (media pentru luna ianuarie fiind de 60 mm și pentru iulie de 120 mm),[5].

◆ Cantitatea medie anuală de precipitații cât și repartiția acestei cantități în sezonul cald și rece crește cu altitudinea;

Repartiția valorilor medii ale temperaturii aerului prezintă variații apreciabile în funcție de altitudine;

◆ Pentru zona studiată temperatura medie anuală este de 8° C , cu medii ale lunilor ianuarie și iulie de 6° C și respectiv 16°C [6].

- În jumătatea superioară bazinul hidrografic al pârâului Puciosu este lipsit de vegetație forestieră, fiind acoperit mai ales cu fâneată și pășuni alcătuite din asociații de: *Festuca rubra*, *Agrostis tenuis*, *Nardus stricta*, *Trisetum flavescens*, *Agrostis stolonifera*, *Pea pratensis*.

- Cercetările au semnalat în structura florei algale investigată a pârâului Puciosu prezența unui număr de 52 taxoni algali aparținând la 4 grupe sistematice de alge.

Suprafața totală a perimetrului Mestecăniș este de 13,89 ha cuprinsă în două incinte în care stația de epurare are o suprafață de 0,25 ha.

În total suprafața haldelor de steril este de 15.200 m² din care 5 400 m² reprezintă taluze.

În urma lucrărilor de ecologizare s-a realizat înierbarea prin îmbrăcarea taluzelor cu pământ vegetat de 10 cm grosime și plantarea de puiți de arbori de foioase.

S-a estimat un timp de cca 2 ani necesar pentru a fi spălate de precipitații metalele care au fost solubilizate [121].

5.1.2. Istoricul exploatării miniere Călimani și amplasarea obiectivului

Zăcămintele de sulf din Munții Călimani sunt situate din punct de vedere administrativ pe teritoriul comunei Șaru Dornei în extremitatea sud-vestică a județului Suceava, la limita cu județele Harghita, Mureș și Bistrița-Năcăud [14].

Regiunea are un relief muntos cu vârfuri, cu înălțimi de peste 2000 m, cum ar fi vârful Pietrosul cu 2102 m, vârf ce marchează marginea calderii vulcanice care este dispusă în cerc, deschis spre nord spre Vatra-Dornei [75].

O serie de documentații care atestă existența sulfului în Munții Călimani sunt prezentate mai jos în ordine cronologică [143].

- Primele informații scrise referitoare la existența sulfului datează din anul 1854 când geologul P.S. Kramnitsky publică o comunicare despre o ivire de sulf nativ, sub formă de bulgări mari rulați printre sfărâmături de lavă, trahit și feldspați, găsit în apropiere de muntele Pietricelu;
- În 1869 Asociația Transilvăneană pentru Științele Naturii comunică despre existența sulfului nativ;

-
- În 1889 același geolog P.S. Kramnitsky publică un nou articol în care consideră că sulful prezent în munții Călimani este produsul acțiunii vulcanice;
 - Conform informațiilor transmise de localnicii în vârstă rezultă că în anul 1905 s-au executat primele lucrări miniere, un puț de 200-300 m în muntele Retițiș și o galerie de cca 300 m sub lacul Iezer. Urmele acestor lucrări nu s-au mai găsit.
 - În anul 1951 departamentul industriei locale din Vatra Dornei continuă cercetarea sulfului din perimetrele Iezer și Retițiș.
 - În anul 1953 Institutul de Cercetări Geologice București începe cercetarea oxizilor de fier.
 - În anul 1960 se pune în evidență existența sulfului în vârful Negoii Românesc, iar în anul 1961 se interceptează prin foraje piroclaste impregnate cu sulf.
 - Începând cu anul 1963 se renunță la cercetările efectuate în privința oxizilor de fier, pentru care nu s-a putut stabili o tehnologie adecvată și toate cercetările se îndreaptă spre sulf, considerându-se că exploatarea zăcămintului de sulf ar putea fi rentabilă.
 - În anul 1965 este elaborat un raport geologic preliminar cu situația rezervelor de rocă de sulf din Negoii Românesc. Geologii E. Butnariu și G. Prischoch au pus în evidență rezervele de sulf nativ, ce vor fi omologate în anul 1966, executându-se pentru această un număr de 66 foraje pe un tronson în lungime de 19.200 m.
 - Lucrările pentru valorificarea zăcămintelor de sulf, din masivul Călimani au fost demarate în anul 1970.
 - În anul 1978 s-a propus amplificarea carierei care a fost proiectată inițial între cotele 1420 m și 1860 m cu un număr de 16 trepte în steril cu înălțimea de 20 m și 14 trepte în util cu înălțimea de 10 m, între cotele 1550-1860 m, ca urmare a definitivării tehnologiei de autoclavizare a concentratelor și obținerea de sulf tehnic cu 99,5% sulf elementar [149].

Datorită neconfirmării tehnologiilor în condițiile avute de zăcământ, în anul 1982 au fost analizate noi soluții de preparare a sulfului.

Ca urmare a consumurilor mari de energie și a randamentelor mici obținute, în perioada 1988-1990 punerea în valoare a zăcământului Călimani a stagnat.

- În anul 1992 s-a elaborat un studiu prin care s-au propus câteva soluții de creștere a eficienței economice, lucru posibil prin realizarea unei fabrici de acid sulfuric în Călimani construcția urmând a fi demarată ulterior.

Această propunere nu a mai fost pusă în practică datorită costurilor prea mari.

- Din anul 1996 alături de activitatea de extracție și preparare a sulfului s-a încercat și implementarea activității de extracție din carieră a minereurilor de cuarțite de fier.

Până în anul 1997 cu toate eforturile făcute în domeniul cercetărilor tehnologice, nu s-au găsit soluții care să asigure o valorificare a resursei în condiții acceptabile sub aspect economic.

Dificultățile de natură tehnologică, rezultatele economice nefavorabile și calitatea slabă a produsului obținut la care s-a adăugat influența nefavorabilă asupra mediului ambiant au impus cea mai rațională soluție și anume: sistarea definitivă a exploatării acestor zăcăminte și închiderea Exploatării Miniere Călimani.

- În iulie 1997 întreaga activitate de pe platforma Călimani a fost întreruptă pe considerente economice și de mediu.

Amprenta acestei activități antropice asupra calității ecosistemelor acvatice și terestre pe un areal de 350 ha se resimte în prezent și va rămâne și în viitor pe o perioadă de zeci de ani, dacă omul nu va interveni să refacă ceea ce a deteriorat cu bună știință [138].

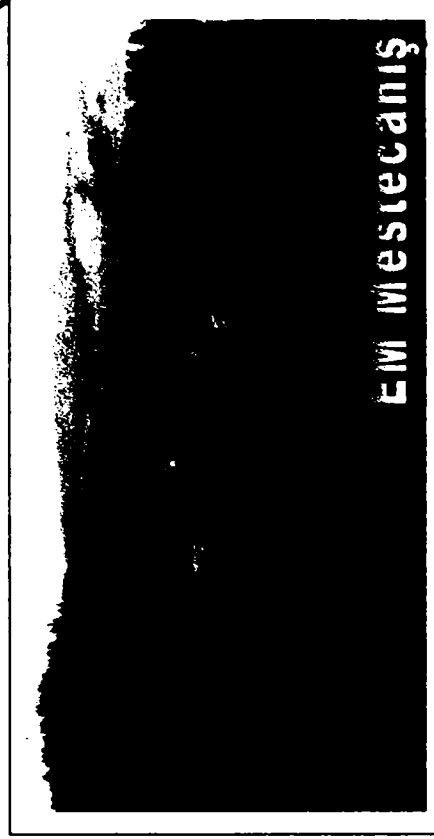
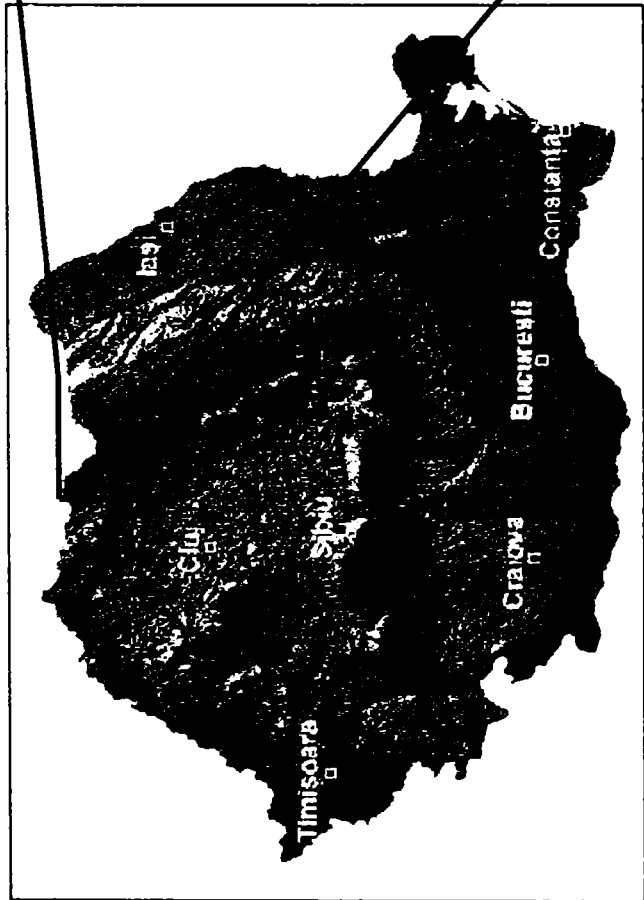
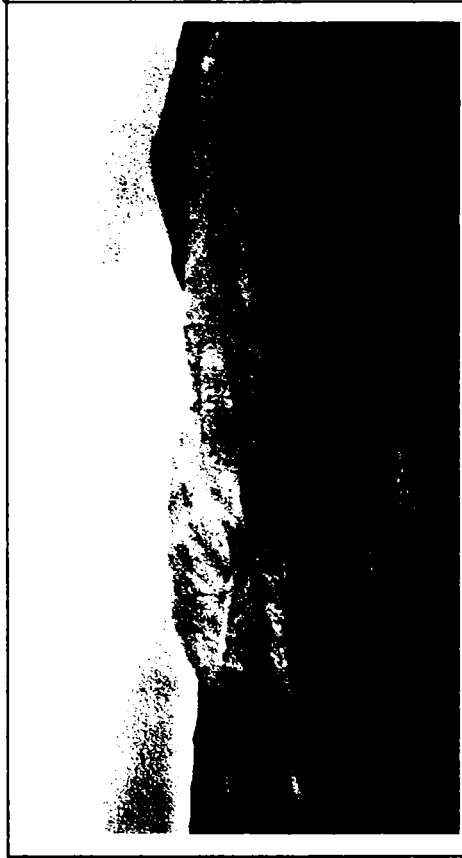


Fig. 5.2. Localitatea Mestecaniș



EM GĂLIMANI

5.1.3. Cadrul specific fizico-geografic al Munților Călimani

Munții Călimani aparțin lanțului vulcanic ce căptușește latura vestică a Carpaților Orientali din România, situat în zona de contact a munților de cutare cu marile depresiuni de prăbușire ale Transilvaniei și Panoniei, la 47^o latitudine nordică, 25^o longitudine estică și între 1300-2100 m altitudine. Acest lanț se extinde de dincolo de granița de nord a țării și se continuă cu munții Oaș-Gutâi-Țibleș-Bârgău-Călimani-Gurghiu-Harghita.

Intensa activitate vulcanică în decursul erelor geologice a dus la apariția unor imense acumulări de lavă, desfășurate pe o lungime de 450 km, dintre care 375 km pe teritoriul României.

Elementul caracteristic important al Munților Călimani îl constituie Caldera Călimani. Masivul este caracterizat prin prezenta celor mai mari altitudini (Pietrosul Călimanilor 2102 m, Gurghiul 1770 m, Harghita 1800m) care coboară treptat spre Tușnad.

În acest sector apar aliniate numeroase conuri vulcanice distruse parțial de eroziune și de numeroase prăbușiri care au dus la deschiderea unor cratere (caldere) imense (în Călimani 10 km diametru).

Vulcanismul de vârstă neogenă care a dat naștere acestor munți a fost determinat de procesele geotectonice ce au dus la ridicarea edificiului muntos al Carpaților Orientali [81].

Manifestările vulcanice eruptive din vestul Carpaților Orientali, așa cum arată determinările de vârstă prin metoda radioactivă, s-au desfășurat într-o lungă perioadă de timp, de peste 6 milioane de ani (în Miocenul mediu – Badenian) și s-a încheiat acum cca 4 milioane de ani spre sfârșitul Pliocenului în România [101].

Activitatea postvulcanică se manifestă până în zilele noastre, dovadă sunt degajările componentilor gazoși, în special CO₂, care mineralizează apele subterane din zonă [88].

La începutul activității postvulcanice, degajările de gaze erau mult mai intense. Printre gazele care proveneau din adâncime se găseau din abundență SO₂ și H₂S [101].

Zăcămintele de sulf s-au format după încheierea erupțiilor de lave, din emanații reci de gaze, în urma unor reacții chimice între gazele vulcanice emanate și apele

subterane ce au circulat prin depozitele afânate. Principalele reacții chimice ce au avut ca rezultat depunerea sulfurii, în condițiile de presiune și temperatură specifice, pot fi redată astfel [12]:



Reacțiile au avut loc în apropiere de suprafață, în zona de circulație a apelor subterane încărcate cu H_2S .

Grosimea formațiunii vulcanogeno - sedimentare din Munții Călimani este cuprinsă între 100-500 m. Formațiunea este alcătuită din material piroclastic acumulat subaerian sau subacvatic, în alternanță cu material terigen (material erodat și adus de pe uscat) [109].

Morfologic elementul principal în munții Călimani îl constituie caldera (căldare limba spaniolă) situată în partea nordică a masivului și având un diametru de cca 10 km, aceasta este bine conservată, cu excepția părții nordice unde este deschisă de Pârâul Neagra la marginea estică a acesteia; între vârful Cerbuc și Călimani Izvor se află un crater din a doua generație cu diametrul de 1 km.

Munții Călimani reprezintă singurul loc din țară unde s-au acumulat zăcăminte de sulf exploatabile, sulfurii fiind prezent ca impregnații, cuiburi și filonașe [15].

Când acestea apar la suprafață, se întâmplă ca în zilele călduroase de vară, sulfurii să ia foc prin autoaprindere, fenomen care a fost observat în timpul când se exploata zăcămintul.

Acumulările de sulf apar sub forma unor corpuri lenticulare suprapuse, de dimensiuni diferite cu aspect sinuos și dantelat.

Găsirea unor cuiburi de sulf nativ într-o apofiză de andezit cu biotit și cuarț din Pietricelu au pus în discuție geneza sulfurii prin degazefierea magmei, care a generat ulterior andezite cu biotit și cuarț. Potrivit acestei ipoteze existau premisele de a fi identificate alte acumulări în vecinătatea aparatului vulcanic din vârful Drăgușul (5 km sud de Pietricelul) ceea ce nu s-a confirmat.

Minereul de sulf conține și alte componente cum ar fi [88,109]:

- Sulfuri de fier (pirită = FeS_2 cubică și marcasit = FeS_2 rombic)

- Sulfăți (alunit $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, trigonal
- Ghips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
- Mică (silicați; caolinit – $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, feldspat calcic – $CaAl_2Si_2O_8$
feldspați sodici – $NaAlSi_3O_8$
- Limonit (amestec de hidroxizi de fier, hidroxizi de aluminiu, sulfăți,
carbonați)
- Hematit (Fe_2O_3).

Sulfur preponderent în stare nativă se găsește în asociație cu silice – SiO_2 , pirita – FeS_2 , alunit – $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ în concreșcențe intime, ceea ce obligă la o măcinare mai fină.

În ceea ce privește geologia zăcământului de sulf, în ansamblu, acesta este format din corpuri lentiforme orientate spre nord-sud, cu înclinări generale spre est prezentând numeroase dizlocații de diferite grosimi [90].

Lungimea corpurilor este de sute de metri, înălțimea cunoscută atinge 300 m, iar grosimea până la 120 m.

Roca gazdă este de obicei intens transformată, alcătuită preponderent din silice.

În perimetrul Negoiiul Românesc, roca cu sulf este constituită din silice și sulf subordonat apărând sulfuri de fier (pirita, marcasit).

Raportul steril/util crește în general de la nord spre sud, de la Negoiiul Românesc spre Pietricelu, determinat de creșterea mai accentuată a pantei reliefului față de zăcământ.

În perioada 1977-1991 au fost efectuate determinări chimico-mineralogice calitative și cantitative a probelor de minereu brut din cariera Negoiiul Românesc [143,86]. Compoziția mineralogică cantitativă a fost stabilită prin corelarea datelor roentgendifracțometrice, chimice și optico-microscopice. Compoziția chimică a minereului de sulf analizat este prezentată în tabelul 5.3. probele fiind recoltate din trepte situate la altitudini diferite.

Tabel 5. 3. Compoziția chimică procentuală a minereului de sulf

Nr.crt.	Denumire compus chimic	Compoziție %
1	SiO ₂	57,28-74,16
2	Al ₂ O ₃	1,76-12,18
3	CaO	0,28-0,66
4	MgO	0,12-0,71
5	Fe ₂ O ₃	2,95-13,15
6	K ₂ O	0,52-1,34
7	Na ₂ O	0,12-0,38
8	TiO ₂	1,1-1,42
9	Seleniu	8-32,7
10	S _{Sulfat}	0,7-3,31
11	S _{pirita}	1,22-7,8
12	S _{total}	9,8-43,0

➤ Apa de suprafață

◆ Izvorând de sub vârfurile Rețițiș, Pietrosu și Negoiful Românesc, (1700 m) apele curgătoare din Munții Călimani se unesc și formează pârâul Neagra.[76]. Debitul acestui pârâu este mărit prin afluența pâraielor Rețițiș, Pinului și Dumitrelu, iar în aval de EM Călimnai, de pâraiele Haitei, Călimănel și Sărișor, ultimele trei fiind curate, cu o ușoară tendință spre PH acid și un conținut puțin mărit în fier datorită straturilor geologice străbătute.

◆ Pârâul Neagra are o lungime totală de 33 km și un bazin de 302 km². Din datele hidrologice pe cursurile de apă rezultă că la confluența pârâului Neagra cu râul Bistrița volumul de apă scurs anual este cuprins între 84 milioane m³/an (pentru un an secetos 95%), și 177 milioane m³/an (pentru un an ploios 5%), volumul mediu pe un an fiind de 130 milioane m³.

◆ De pe platforma industrială a exploatării minereului de sulf Călimani și după sistarea activității sunt deversate cantități însemnate de ape impurificate cu suspensii, ioni de hidrogen și metale care provin din spălarea haldelor de steril de către precipitații și cursurile izvoarelor care le traversează. Cursurile de apă sunt puternic poluate prin dizolvarea acestor impurificatori foarte toxici care au un puternic impact asupra biocenozelor [122].

5.2. Cercetarea condițiilor de poluare a factorilor de mediu din arealul E.M.Călimani și Mestecăniș

Exploatarea minieră s-a întins pe o suprafață de 325 ha, între confluența pârâului Dumitrului cu Neagra Șarului (1260 m) și vârful Negoitul Românesc (1880 m) în interiorul craterului vulcanic Călimani pe versantul nordic.

Amplasarea în zona presubalpină și subalpină a unui obiectiv economic, indiferent de amplasare reprezintă în toate cazurile o adevărată breșă, de natură antropică a dezechilibrelor ecologice, cu consecințe uneori imprevizibile și cu efecte propagate în cascadă, asupra tuturor ecosistemelor aflate în zona respectivă și chiar în zone mai îndepărtate.[115].

Factorii favorizanți care amplifică efectele acțiunii antropogene în această zonă sunt [6]:

- de natură *orografică* (versanți lungi, pante accentuate)
- de natură *climatică* (temperaturi scăzute, cantități mari de precipitații, strat de zăpadă cu durată mare, viteze mari ale vântului)
- de natură *edafică* (soluri cu activitate biologică redusă, cu parametri fizico-chimici nefavorabili, profunzime scăzută, conținut ridicat de schelet [73,142].

În acest context amplasarea în căldarea principală a masivului vulcanic Călimani a unei lucrări de mare anvergură, cum a fost exploatarea zăcământului de sulf și prepararea lui în “situ” nu putea să nu aibă consecințe grave de natură ecologică asupra ecosistemelor din zonă.

La proiectarea acestei activități antropice nu s-a ținut seama nici că obiectivul se află amplasat într-un parc național fiind afectată întreaga biocenoză terestră, nici că în apele curgătoare de suprafață (specifice creșterii păstrăvului și lostriței) va dispărea viața, sau că în atmosferă pe un areal întins (inclusiv stațiunea Vatra Dornei) va crește semnificativ caracterul acid al precipitațiilor.

Arealul ocupat de E.M. Călimani este redat în fig.5.2.

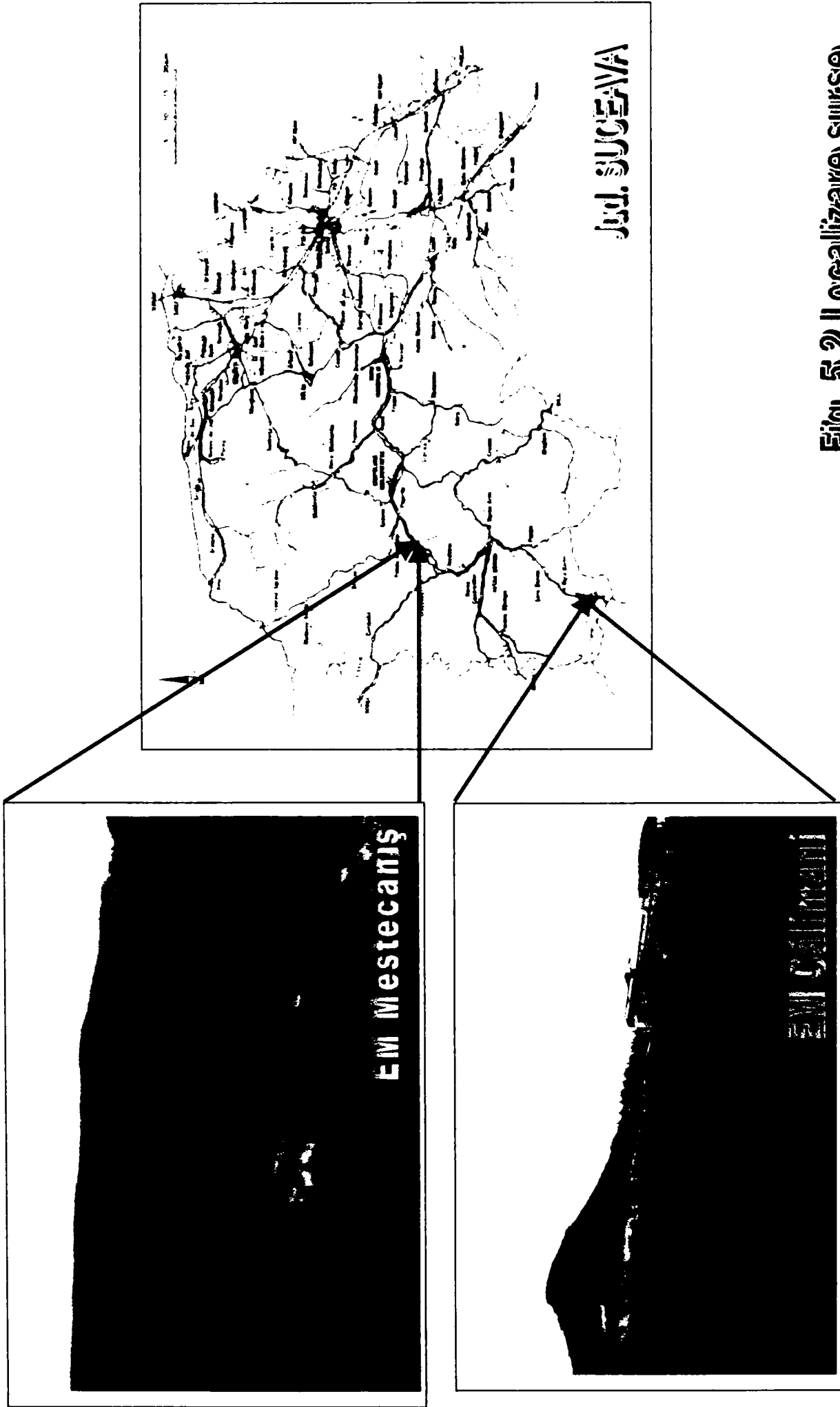


Fig. 5.2 Localizare surse

Dacă poluarea atmosferei se manifestă pe o arie care nu este bine definită, în schimb ecosistemele acvatice au fost afectate pe distanțe de peste 50 km și ecosistemele terestre pe o suprafață de peste 350 km.

În urma sistării activității în anul 1997 s-au stabilit măsurile generale de reconstrucție ecologică a arealului afectat, măsuri care din păcate nu au fost finalizate, negăsindu-se resursele financiare necesare găsirii celor mai bune soluții tehnice de refacere [110].

Întrucât condițiile prezente în arealul Călimani s-au schimbat radical prin sistarea activității de exploatare, timpul scurs fiind destul de mare pentru modificarea caracteristicilor fizico-chimice a calității aerului apei și solului, ne-am propus să realizăm un studiu plecând de la rezultatele avute în perioada de funcționare pentru a încerca să înțelegem reacțiile de oxidare fotochimică și biochimică a sulfului care în prezența metalelor grele în exces în această zonă măresc aciditatea apei și a solului.

Dorim să tragem un semnal de alarmă, pentru a înțelege că refacerea ecologică a zonei distrusă de om nu poate fi lăsată pe seama naturii.

Întrucât până în prezent studii referitoare la arealul afectat din zona Călimani nu au mai fost efectuate considerăm că este important înțelegerea fenomenelor complexe care au loc în zonă pentru a putea interveni în ajutorul naturii și a ajuta prin înțelegerea, măcar în parte a efortului pe care îl face natura pentru a șterge efectele distrugătoare ale acțiunii umane.

În ceea ce privește zona Mestecăniș ca urmare a lucrărilor de ecologizare care s-au realizat în zonă după încetarea activității în subteran gradul de poluare se găsește limite foarte scăzute neregăsindu-se nici una din problemele din zona EM Călimani.

□ Concluzii

Prezentul capitol face o sinteză din punct de vedere a evoluției în timp a surselor de poluare pe care le reprezintă zonele geografice corespunzătoare exploatărilor miniere Călimani și Mestecăniș. De asemenea se scot în evidență factorii de poluare care vor fi utilizați în construirea modelului matematic de analiză a emisiei de dioxid de sulf și a modului în care apa și solul sunt afectate de deșeurile rezultate în urma activităților de exploatare. Concluziile rezultate sunt următoarele:

-
- o Mineralele componente ale minereului exploatat de la Mestecăniș sunt pirita, calcopirita, blenda, galena, bornitul – în ganga de cuarț, iar ca minerale epigenetice provenite din alterarea sulfurilor primare se mai găsesc calcozina, covelina și foarte rar cupritul, malachitul și azuritul.
 - o Obiectul de activitate în perimetrul Mestecăniș l-a constituit extracția minereului de polisulfuri metalice din subteran
 - o Rețeaua hidrografică din perimetrul Mestecăniș este reprezentată de pârâul Puciosu și Valea Fierului care confluează în amonte de Iacobeni cu râul Bistrița Aurie.
 - o Suprafața haldelor de steril este de 15.200 m² din care 5 400 m² reprezintă taluze.
 - o În urma lucrărilor de ecologizare s-a realizat înierbarea prin îmbrăcarea taluzelor cu pământ vegetat de 10 cm. grosime și plantarea de puiți de arbori de foioase.
 - o S-a estimat un timp de cca 2 ani necesar pentru a fi spălate de precipitații metalele care au fost solubilizate.
 - o În iulie 1997 întreaga activitate de pe platforma Călimani a fost întreruptă pe considerente economice și de mediu. Amprenta acestei activități antropice asupra calității ecosistemelor acvatice și terestre pe un areal de 350 ha se resimte în prezent și va rămâne și în viitor pe o perioadă de zeci de ani.
 - o *Sulfur* preponderent în stare nativă se găsește în asociație cu silice – SiO₂, pirita – FeS₂, alunite – KAl₃(SO₄)₂(OH)₆ în concreșcențe intime.
 - o Izvorând de sub vârfurile Reșițiș, Pietrosu și Negoitul Românesc, (1700 m) apele curgătoare din Munții Călimani se unesc și formează pârâul Neagra.[76], care are o lungime totală de 33 km și un bazin de 302 km².
 - o după sistarea activității sunt deversate în pârâul Neagra cantități însemnate de ape impurificate cu suspensii, ioni de hidrogen și metale care provin din spălarea haldelor de steril de către precipitații și cursurile izvoarelor care le traversează, puternic poluate prin dizolvarea acestor impurificatori foarte toxici
 - o În urma sistării activității în anul 1997 s-au stabilit măsurile generale de reconstrucție ecologică a arealului afectat, măsuri care din păcate nu au fost finalizate, negăsindu-se resursele financiare necesare găsirii celor mai bune soluții tehnice de refacere.
 - o În ceea ce privește zona Mestecăniș ca urmare a lucrărilor de ecologizare care s-au realizat în zonă după încetarea activității în subteran gradul de poluare se găsește limite foarte scăzute neregăsindu-se nici una din problemele din zona EM Călimani.

CERCETĂRI PRIVIND IDENTIFICAREA ȘI CARACTERIZAREA COMPONENTILOR POLUANȚI DIN ATMOSFERĂ

6.1. Modelarea dispersiei poluanților atmosferici

Dispersia și transportul poluanților în atmosferă reprezintă procese complexe dificil de studiat. Studiul interacțiunii poluantului cu mediul în care are loc imprastierea se face având în vedere toți factorii care influențează major evoluția acestuia în timp și în spațiu [38].

Cercetările efectuate în domeniul modelării fizico-matematice a proceselor de difuzie și transport al poluanților în atmosferă sunt deosebit de importante deoarece prin modelare se poate stabili impactul asupra mediului al unor obiective poluatoare înainte ca acestea să fie construite.

Categoriile principale de date necesare pentru modelarea procesului de difuzie sunt: caracteristicile surselor; date meteorologice și caracteristici ale rugozității zonei studiate.

Influența atmosferei terestre se introduce în modele prin date meteorologice - ca date de intrare, necesare pentru reproducerea structurii stratului limită atmosferic în care evoluează poluantul.

Principalele variabile meteorologice care permit estimarea concentrației la nivelul solului la o anumită distanță de sursă sunt direcția și viteza vântului precum și structura turbulentei în zonă.

Din punct de vedere meteorologic – direcția vântului – este definită ca fiind direcția dinspre care bate vântul. În consecință, pana de poluant se va deplasa în direcția opusă față de direcția vântului astfel definită.

Dispersia poluanților în atmosferă este un fenomen care face obiectul a numeroase cercetări teoretice și experimentale.

Deși au fost elaborate numeroase modele pentru evaluarea dispersiei poluanților, există multe incertitudini privind alegerea parametrilor de dispersie și a formulelor de suprainaltare.

În studiul difuziei poluanților atmosferici la distanțe mari, pentru calculul concentrațiilor de poluanți trebuie să se țină cont de relațiile complexe ce au loc între: viteza și direcția vântului, stabilitate, adâncimea stratului de amestec, procesele de depunere uscată și umedă, reacții chimice etc. [150].

În momentul actual exista o paleta larga de modele fizico-matematice pentru tratarea dispersiei poluanților în atmosfera specifice diverselor aplicatii. O clasificare a acestor modele se poate face functie de scara la care se trateaza aceste fenomene, de complexitatea datelor de intrare, metodele de abordare a acestor fenomene etc. Ceea ce trebuie subliniat este faptul ca rezultatele modelelor utilizate trebuie interpretate functie de limitele de aplicabilitate indicate pentru acestea [92].

Este de subliniat faptul ca informatiile obtinute în urma rularii modelelor de dispersie completeaza suportul informational necesar pentru fundamentarea deciziilor în ceea ce priveste problemele de mediu.

În probleme de poluarea aerului exista cinci procese fizice majore care trebuie simulate:

- advecția poluantului,
- difuzia,
- depunerea,
- reacțiile de transformare (reacții chimice în atmosfera)
- emisia.

Aceste procese necesar a fi simulate depind de scara de transport a fenomenelor, cele mai multe fenomene aparand în partea joasa a atmosferei acolo unde au loc emisiile de poluanți.

Fenomenele de transport, difuzie, depunere și transformare în atmosfera a poluanților sunt determinate de caracteristicile fizico-chimice ale mediului aerian.

Modelele de poluarea aerului reprezintă expresia simulării proceselor fizico-chimice care fac legatura între sursa de poluare (emisia) și câmpurile concentrațiilor de poluanți.

Modelele pot fi clasificate în doua categorii:

- modele deterministe
- modele statistice

Modelele deterministe sunt cele care calculeaza concentrațiile de poluanți, în spațiu și în timp, în functie de anumite variabile independente ca: emisiile în atmosfera, variabilele meteorologice și parametrii care descriu procesele de reducere și de transformare a poluanților.

Modelele deterministe, mai mult sau mai puțin sofisticate, calculeaza concentratia de poluant în aerul ambiant, folosind o solutie a diferitelor ecuatii care descriu procese fizice și chimice fundamentale. Acestea necesita, desigur cunoasterea parametrilor ce definesc sursa și principalele variabile meteorologice.

Modelele statistice calculeaza concentratiile folosind relatii statistice empirice stabilite între parametri meteorologici și concentratiile masurate. Pentru acest tip de modele nu sunt necesare date privind sursa de emisie.

Modelele deterministe sunt cele mai potrivite pentru rezolvarea unei serii mari de probleme legate de poluarea atmosferei. Sunt ieftine, operative și sunt cele mai potrivite pentru luarea deciziilor.

În momentul actual exista o paleta larga de modele fizico-matematice, pentru tratarea dispersiei poluanților in atmosfera, specifice diverselor aplicatii. O clasificare a acestor modele se poate face functie: de scara la care se trateaza aceste fenomene, de complexitatea datelor de intrare, de modul în care se trateaza dispersia etc. Considerand scara la care se studiaza fenomenul exista modele pentru scara locala cu aplicabilitate în intervalul 0-20 (30) km, mezoscara (~ 100-200 km) și scara mare (~ 5000 km).

La nivel international se urmareste standardizarea [63] inputului pentru modelele fizico-matematice ce trateaza dispersia poluanților în atmosfera, tocmai pentru ca un model de acest gen odată validat să poată fi aplicat cu mai multa ușurință în orice țară. De asemenea se urmareste și standardizarea outputului pentru ca modelele create pentru scopuri similare sa poata fi comparate între ele.

În cazul unei atmosfere stationare și omogene ca masa și temperatura, poluantul s-ar imprastia prin difuzie moleculara, distributia concentratiei cu distanta de la centrul norului la periferie fiind normala (*clopot Gauss*).

Aceasta distribuție este o funcție de forma:

$$f(x) = A \exp(-Bx^2) \quad (6.1)$$

Pe măsura depărtării norului de locul emisiei, volumul acestuia crește iar deviația standard a distributiei crește, curba (clopotul Gauss) aplatizandu-se.

Marimea σ este dependentă de difuzibilitatea atmosferei. Ea este o funcție de timp, crescătoare și este numită **parametru de dispersie**.

Pentru a putea caracteriza complet variatia concentratiei poluantului ce se imprastie prin difuzie turbulenta se folosesc trei parametri de dispersie care caracterizeaza intensitatea turbulenței:

σ_x de-a lungul directiei de deplasare a norului (directia vantului mediu),

σ_y perpendicular în plan orizontal pe directia de deplasare,

σ_z în plan vertical.

Măsura celor trei parametri, deci a intensității turbulenței este dată de fluctuațiile la scară mică ale vântului (*direcție și viteză*) în cele trei dimensiuni.

Observațiile asupra penelor de poluant au confirmat faptul că forma Gaussiană este o descriere satisfăcătoare pentru distribuția poluantului în pană, pe direcțiile perpendiculare pe direcția vântului, de aceea modelele de tip pană Gaussiană [69] sunt cel mai des utilizate pentru scopuri operative. Reprezentarea distribuției poluantului în pană este ilustrată în figura 6.1. Distribuția spațială a concentrației de poluant în pană este exprimată cu ajutorul mărimilor σ_y (transversal) și σ_z (vertical) numite parametri de dispersie.

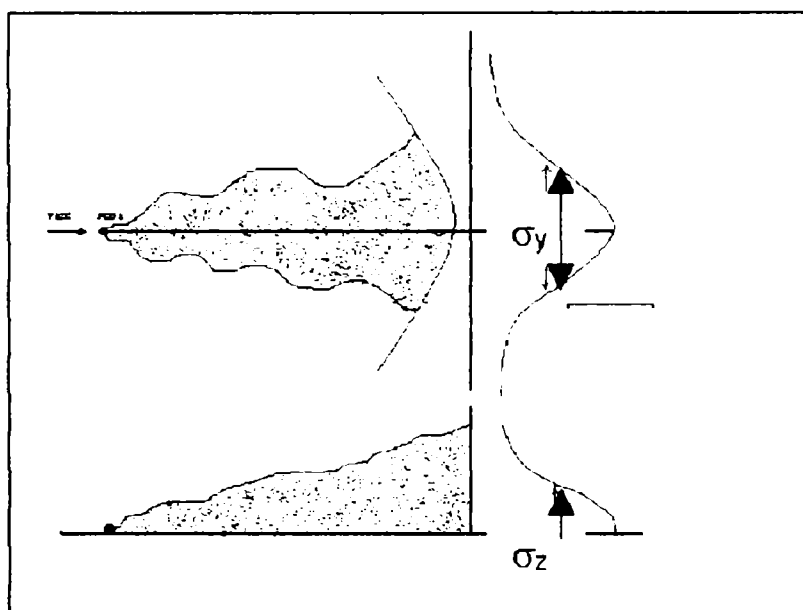


Figura 6.1. Reprezentarea schematică a imbrăstierii într-o pană de poluant

Briggs [19] propune determinarea parametrilor de dispersie σ_y și σ_z funcție de mediul *rural sau urban* în care are loc difuzia poluanților în atmosferă.

Parametrii de dispersie σ_y și σ_z sunt funcții importante ce depind de distanța pe direcția vântului, stabilitate și de rugozitate.

Pentru determinarea claselor de stabilitate se utilizează **metoda Pasquill**, care ține seama de o serie de parametri meteorologici : viteza vântului, intensitatea radiației solare, nebulozitate.

Pasquill a definit șase clase de stabilitate după cum urmează [83]:

- **A** – foarte instabilă ;
- **B** – instabilă ;
- **C** – ușor instabilă ;

- D – neutră ;
- E – stabilă ;
- F – foarte stabilă

Tabelul 6.1. Stabilitatea atmosferei funcție de viteza vântului și radiația solară după Pasquill [83].

Viteza vântului m/s	Ziua			Noaptea	
	Radiația solară incidentă			Nebulozitatea	
	Intensă (600 w/m ²)	Moderată (600-300w/m ²)	Slabă (300w/m ²)	4/8 – 7/8	3/8
< 2		A-B	B	F	F
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5		B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D
> 6	C	D	D	D	D

În cadrul schemei prezentate de Pasquill se face o diferențiere între noapte și zi, iar în cursul zilei între o *radiație puternică, moderată și slabă*. Prin noapte se înțelege intervalul de timp cuprins între o oră înainte de apusul soarelui și o oră după răsăritul soarelui.

Pasquill a definit “radiația puternică” ca fiind radiația din mijlocul zilei în mijlocul verii pentru cer senin, iar “radiația slabă” ca fiind radiația din mijlocul zilei în mijlocul iernii la Londra pentru cer senin.

Gifford [43] a făcut unele precizări pentru ca această schemă să poată fi aplicată și în alte zone astfel: “radiația puternică” se definește ca fiind cea corespunzătoare unei înălțimi a soarelui mai mare de 60⁰C cu cer senin, “radiația moderată” corespunde unei înălțimi a soarelui cuprinsă între 35-60⁰C, iar “radiația slabă” unei înălțimi a soarelui mai mică de 35⁰C.

Turner a clasificat radiația solară incidentă astfel:

- ✦ radiația puternică > 600 w/m²
- ✦ radiația moderată între 600-300w/m²
- ✦ radiația slabă < 300w/m² [117].

Nebulozitatea totală reprezintă gradul de acoperire al bolții cerești cu nori în momentul observației. Nebulozitatea totală se exprimă în zecimi sau optimi. Astfel, bolta cerească se împarte imaginar în zece sau opt părți egale și apoi se apreciază câte din acestea sunt acoperite cu nori.

6.2. Modelul de dispersie MESOPUFF II

6.2.1. Ecuațiile gaussiene de bază ale emisiei

MESOPUFF II [39] este un model gaussian destinat calcului dispersiei spatiale in timp a unui agent poluant, in care se tine cont de variația spațială și temporală din mecanismele de advecție, difuzie, transformare și îndepărtare. Sursa poluanta are o forma de pană fiind simulată ca o serie de emisii discrete. Traiectoria fiecărei emisii este determinată independent de emisiile premergătoare sau următoare [94]. Fiecare emisie este corelata cu distanta față de sursa ca si cu transformarile pe care le suporta in timp datorate depunerilor ca si transformărilor chimice. Ecuația care guvernează o emisie simetrică orizontală cu o distribuție gaussiană este:

$$C(s) = \frac{Q(s)}{2\pi \sigma_y^2(s)} g(s) \exp \left[-\frac{r^2(s)}{2\sigma_y^2(s)} \right] \quad (6.2)$$

$$g(s) = \frac{2}{\sqrt{2\pi} \sigma_z} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(H_e + 2nz_i)^2}{\sigma_z^2(s)} \right] \quad (6.3)$$

unde,

- C(s) este concentrația la nivelului solului;
- s este distanța parcursă de către o emisie;
- g(s) este termenul vertical, <distribuția gaussiană verticală>;
- Q(s) este masa (g) a poluantului;
- $\sigma_y(s)$ este deviația standard (m) a distribuției gaussiene pe orizontală;
- $\sigma_z(s)$ este deviația standard (m) a distribuției gaussiene pe verticală;
- r(s) este distanța radială de la centrul emisiei;
- z_i este înălțimea stratului de amestec
- H_e este înălțimea efectivă (m) a centrului sursei poluante.

Seria infinită din ecuația (6.3) converge rapid pentru valori ale lui $T = (\sigma_z/z_i)^2 < 0.6$; de obicei sunt necesari mai puțin de 3-4 termeni pentru convergență.

Pentru $T > 0.6$, ecuația (6.3) este exprimată într-o formă echivalentă folosind o serie Fourier care converge rapid la valori mari ale lui T [93].

Termenul vertical, $g(s)$, dispare pentru $\sigma_z/z_i \geq 1.6$. În general, emisiile din stratul mixt de pe parcursul zilei satisfac acest criteriu la aproximativ o oră sau două după eliberare. Utilizatorului i se permite să specifice o distribuție gaussiană verticală inițială (6.3) sau o distribuție verticală uniformă imediată ($g(s) = 1/z_i$) pentru noile emisii..

Parametrii de dispersie, σ_y și σ_z sunt calculați pentru distanțe de deplasare a emisiei de până la 100 km, cu funcții de corectie a frontului poluant date de curbilor lui Turner [117].

Aceste funcții sunt de forma:

$$\sigma = a x^b \quad (6.4)$$

unde:

- a, b sunt coeficienții dependenți de clasele de stabilitate
- x este distanța totală parcursă.

Ecuația (6.4) este valabilă, numai dacă clasa de stabilitate nu se schimbă în timpul deplasării emisiei. Variațiile clasei de stabilitate sunt permise prin folosirea unei distanțe virtuale x_v , în locul unui lui x [69].

$$(\sigma_y)_t = a_y \left[(x_v)_y + \delta x \right]^{b_y} \quad (6.5)$$

$$(\sigma_z)_t = a_z \left[(x_v)_z - \delta x \right]^{b_z} \quad (6.6)$$

$$(x_v)_y = \left[\frac{(\sigma_y)_{t-1}}{a_y} \right]^{1/b_y} \quad (6.7)$$

$$(x_v)_z = \left[\frac{(\sigma_z)_{t-1}}{a_z} \right]^{1/b_z} \quad (6.8)$$

unde,

- $(\sigma_y)_{t-1}$, $(\sigma_z)_{t-1}$ sunt valorile lui σ_y , σ_z (m) la pasul anterior de timp
- δx este distanța incrementală parcursă (m).

Valorile a_y , b_y , a_z , b_z în ecuațiile (6.5) până la (6.8) sunt cele pentru clasa curentă de stabilitate. Astfel, x_v reprezintă distanța pe care emisia se extinde pentru a-și atinge dimensiunea la timpul $t-1$ dacă condițiile curente de stabilitate au fost îndeplinite de-a lungul drumului parcurs. Distanța incrementală, δx , este evaluată față de punctul din mijloc al traiectoriei pasului de timp anterior și până la punctul din mijloc al traiectoriei curente.

Ecuațiile de extensie a emisiei în funcție de timp folosite pentru distanțe mai mari de 10 km sunt cele date de către Heffter [47]:

$$(\sigma_y)_t = (\sigma_y)_{t-1} - 0.5 \delta t \quad (6.9)$$

$$(\sigma_z)_t = (\sigma_z)_{t-1} - \frac{a_{zt} \delta t}{\sqrt{t}} \quad (6.10)$$

$$a_{zt} = 0.5 (2 K_z)^{1/2} \quad (6.11)$$

unde,

δt este timpul incremental (s),

t este timpul total de emisie (s)

K_z este difuzivitatea turbionară verticală (m^2/s).

Valorile implicite ale lui K_z (și a_{zt}) sunt conținute în Tabelul 6.2. Opțiunea este asigurată în MESOPUFF II pentru a putea schimba oricare din parametrii implicați ai coeficientului de dispersie, inclusiv distanța de intersecție în raport cu creșterea în timp (ecuațiile 6.9 până la 6.11).

MESOPUFF II permite trei opțiuni de determinare a ratelor de creștere a emisiilor deasupra stratului de separație: (1) clasa de stabilitate E; (2) clasa de stabilitate F sau (3) clasa de stabilitate a stratului de separație. Instrucțiunile implicite urmează să stabilească curbele de creștere a stabilității E pentru emisii peste stratul de separație

Tabel 6. 2. Coeficienții ratei de creștere a emisiei a_x, b_y, a_z, b_z [Scire(1984b)]

Clasă de Stabilitate	a_x	b_y	a_z	b_z
A	0.36	0.9	0.00023	2.10
B	0.25	0.9	0.058	1.09
C	0.19	0.9	0.11	0.91
D	0.13	0.9	0.57	0.58
E	0.096	0.9	0.85	0.47
F	0.063	0.9	0.77	0.42

Tabel 6. 3. Difuzivitate verticală (K_z) și coeficienții ratei de creștere a emisiei (a_{zt})

Clasă de Stabilitate	K_z (m^2/s)	a_{zt}
A	50	5.0
B	30	3.873
C	15	2.739
D	7	1.871
E	3	1.225
F	1	0.707

➤ **Reprezentarea suprafeței pe care se extinde emisia**

În modelul MESOPUFF II se folosește un sistem de referință cartezian definit printr-o grila prin intermediul careia se reprezintă suprafața de extindere a emisiei poluante ca și impactul condițiilor meteorologice asupra emisiei. La cele două tipuri de grile se mai adaugă o grila de eșantionare.

Grila meteorologica este reprezentata printr-un sistem de puncte în care parametrii meteorologici (componentele vântului, înălțimile de amestecare) sunt cunoscute. Grila de calcul determină zona de calcul pentru o execuție a modelului MESOPUFF II, prin aceea că emisiile sunt luate în considerare numai cât timp se află în grilele de calcul. Când centrul unei emisii depășește limitele grilei de calcul, se procedează la eliminarea acesteia în următorul pas de eșantionare. Prin urmare, toate sursele și receptorii trebuie să fie localizați în grila de calcul. Pentru a evita efectele posibile de limită, receptorii trebuie să fie localizați în afara marginilor graficului de calcul [136].

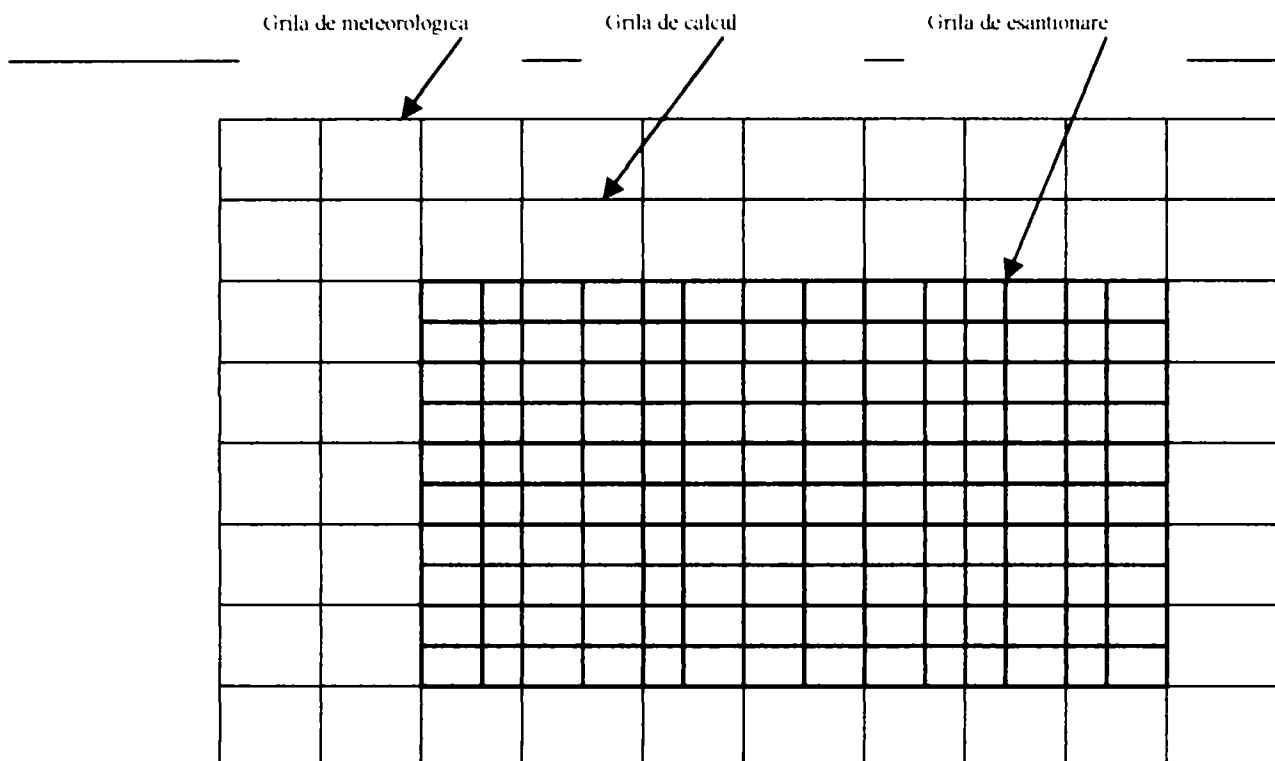


Figura 6. 2. Grile de eşantionare

Grila de calcul este de marime 10 x 8 în cadrul grilei meteorologice 11 x 9. Grila de eşantionare se extinde de la coordonatele (3.0, 2.0) la (10.0,7.0) și are o rezoluție de două ori mai bună decât a celorlalte grile. În acest exemplu, dimensiunea grilei de eşantionare este 15 x 11.

➤ Reprezentarea zonei poluate

Extinderea suprafeței poluante, Δh , a fiecărei emisii este calculată de către ecuațiile Briggs [19] de reprezentare a evoluției în timp și spațiu a zonei poluate. Pentru condiții instabile și neutre când centrul zonei poluate nu crește peste partea de sus a stratului de separație, Δh este dat de ec. (6.12) și (6.13)

$$\Delta h = 1.6 F^{1/3} X_F^{2/3} / u_m \quad (6.12)$$

$$X_F = \begin{cases} (3.5)(14 F^{5/8}) & F \leq 55 \text{ m}^4 \text{ s}^{-3} \\ (3.5)(34.49 F^{2/5}) & F > 55 \text{ m}^4 \text{ s}^{-3} \end{cases} \quad (6.13)$$

unde,

- F este capacitatea inițială de dezvoltare a sursei poluante (m^4/s^3),
- X_F este distanța până la care poate expanda sursa poluanta (m)
- u_m este viteza vântului stratului de separație (nivelul inferior) (m/s) sau 1,37 m/s.

Dacă emisiia penetrează în stratul stabil ridicat deasupra stratului de separație, ecuația Briggs (1975) de creștere a penetrării parțiale este folosită pentru a oferi o estimare secundară a dezvoltării emisiei poluante. Creșterea reală a emisiei este considerată ca minimum din cele două estimări ale creșterilor emisiei

$$\Delta h = \text{minimum} \left\{ \begin{array}{l} 1.6 F^{1.3} X_F^{2.3} u_m \\ [1.8 z_b^2 - 18.75 F (u_m S)]^3 \end{array} \right. \quad (6.14)$$

unde,

z_b este distanța de la vârful dezvoltării zonei plate, la partea superioară a stratului de separație z_i ,

S este parametrul de stabilitate $(g/T)(\partial\theta/\partial z)$.

În cadrul modelului se presupune că rata de diminuare în inversiunea elevată este 0.02° K/m , care este în conformitate cu recomandările EPA (U.S.Environmental Protection Agency) pentru stabilitatea E. Aceasta produce o valoare a lui S de $6.93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [137].

Pentru condiții stabile, Δh este dată de ecuația (6.15).

$$\Delta h = \begin{cases} 2.6 F^{1.3} (uS)^3 & u \geq 1.37 \text{ m s} \\ 5.0 F^{1.4} S^{3.8} & u < 1.37 \text{ m s} \end{cases} \quad (6.15)$$

În contextul de existența a unor condiții stabile, se presupune că rata de diminuare previzibilă este 0.02° K/m și 0.035° K/m pentru stabilitatea E, respectiv pentru stabilitatea F. Aceasta produce valori ale lui S de $6.93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ și respectiv $1.21 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

➤ Funcția traiectoriei emisiei

Centrul emisiei poluante este deplasat în fiecare pas de eșantionare, în conformitate cu traiectoria funcției Lagrange. Schimbarea poziției unui centru al emisiei într-un interval de timp Δt este:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \Delta x = \int_t^{t+\Delta t} u [t'; x(t'), y(t')] dt' \quad (6.16)$$

$$y(t + \Delta t) = y(t) + \Delta y = \int_t^{t+\Delta t} v [t'; x(t'), y(t')] dt' \quad (6.17)$$

unde,

$[x(t), y(t)]$ și $[x(t + \Delta t), y(t + \Delta t)]$ sunt coordonatele centrului emisiei la momentul t și respectiv $t + \Delta t$; Δx , Δy sunt incrementele variațiilor x și y parcurse de către emisie; u și v sunt componentele estice și vestice ale vântului.

În ecuațiile (6.16) și (6.17), integralele sunt aproximate printr-o interpolare biliniară în două etape în spațiu și timp. Coordonatele centrului unei emisii la momentul $t + \Delta t$ sunt aflate prin evaluarea vectorului mediu în doi pași de esantionare anteriori. Figura 6.3 ilustrează algoritmul de calcul a centrului emisiei într-un pas de calcul

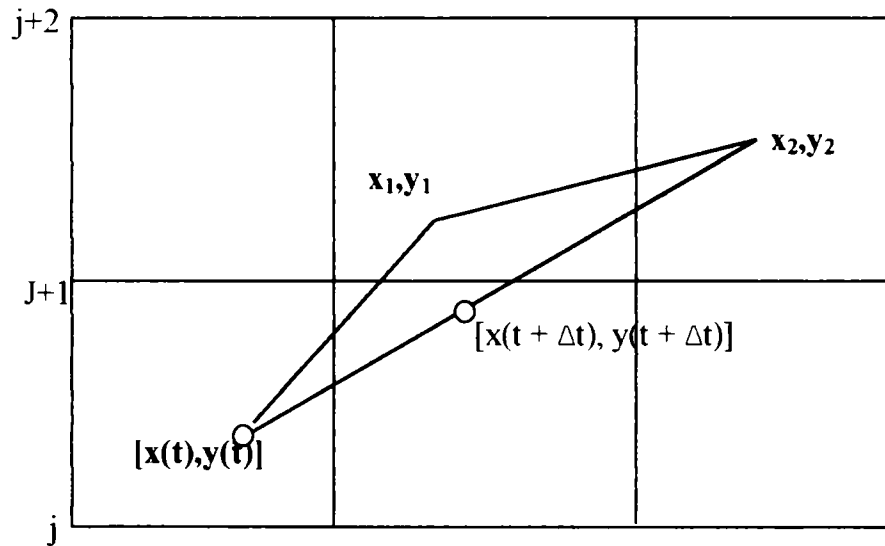


Fig. 6. 3. Calculul traiectoriei centrului unei emisii

Primul increment este evaluat pe baza presupunerii că componentele vântului la $[x(t), y(t)]$ sunt constante pentru pasul de calcul Δt . Astfel,

$$x_1 = x(t) + (\Delta x)_1 \quad (6.18)$$

$$y_1 = y(t) + (\Delta y)_1 \quad (6.19)$$

$$(\Delta x)_1 = u [t; x(t), y(t)] \Delta t \quad (6.20)$$

$$(\Delta y)_1 = v [t; x(t), y(t)] \Delta t \quad (6.21)$$

Cu toate acestea, deoarece vântul se schimbă atât în spațiu cât și în timp, se calculează un al doilea increment folosind (x_1, y_1) ca început al traiectoriei și componente ale vântului pentru momentul $t + \Delta t$ la (x_1, y_1) Presupunând că aceste componente sunt constante pentru un interval de timp Δt , punctul final al acestui increment devine (x_2, y_2) . Ecuațiile(6.22) până la (6.25).

$$x_2 = x_1 + (\Delta x)_2 \quad (6.22)$$

$$y_2 = y_1 + (\Delta y)_2 \quad (6.23)$$

$$(\Delta x)_2 = u [t - \Delta t; x_1, y_1] \Delta t \quad (6.24)$$

$$(\Delta y)_2 = v [t - \Delta t; x_1, y_1] \Delta t \quad (6.25)$$

Evaluând în mod egal fiecare increment, noua poziție a emisiei $[x(t + \Delta t), y(t + \Delta t)]$ este punctul situat pe mijlocul liniei de la $[x(t), y(t)]$ la (x_2, y_2) . Astfel, vânturile în două puncte din spațiu și din timp sunt folosite pentru a evalua traiectoria emisiei.

$$x(t - \Delta t) = x(t) - 0.5 [(\Delta x)_1 + (\Delta x)_2] \quad (6.26)$$

$$y(t - \Delta t) = y(t) - 0.5 [(\Delta y)_1 + (\Delta y)_2] \quad (6.27)$$

Componentele vântului u și v sunt definite numai în punctele de pe grafic la intervale orare. Componentele efective ale vântului în centrul emisiei la momentul t sunt obținute prin următoarea schemă biliniară de interpolare:

$$\begin{aligned} u [t; x(t), y(t)] = & t_1 \delta y_2 \delta x_2 u [t_n; i, j] + t_2 \delta y_2 \delta x_2 u [t_{n+1}; i, j] \\ & - t_1 \delta y_2 \delta x_1 u [t_n; i-1, j] + t_2 \delta y_2 \delta x_1 u [t_{n+1}; i-1, j] \\ & - t_1 \delta y_1 \delta x_2 u [t_n; i, j-1] + t_2 \delta y_1 \delta x_2 u [t_{n+1}; i, j-1] \\ & + t_1 \delta y_1 \delta x_1 u [t_n; i-1, j-1] + t_2 \delta y_1 \delta x_1 u [t_{n+1}; i-1, j-1] \end{aligned} \quad (6.28)$$

unde,

$$t_2 = \frac{t - t_n}{t_{n+1} - t_n} \quad t_n \leq t \leq t_{n+1} \quad (6.29)$$

$$t_1 = 1.0 - t_2 \quad (6.30)$$

t_n, t_{n+1} sunt momentele cele mai apropiate în timp de momentul t la care este definit câmpul vântului. Variabilele $\delta x_1, \delta x_2, \delta y_1, \delta y_2$ sunt distanțele fracționale x și y (în unități de grila), de la patru puncte învecinate de pe grafic față de centrul emisiei.

Componenta nordică a vântului $v[t, x(t), y(t)]$ este calculată într-un mod asemănător.

6.2.2. Modelarea ratei de transformare fotochimică

Procesele chimice modelate în MESOPUFF II sunt transformarea dioxidului de sulf (SO_2) în sulfat (SO_4^{2-}) și conversia oxidului de azot ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) în aerosol nitrat (NO_3^-). Formarea nitraturii aerosol implică atât reacții fotochimice cât și considerații legate de

echilibrul chimic. NO_x este oxidat în mare măsură fotochimic în acid azotic gazos (HNO_3) și nitrat organic (RONO_2) cum ar fi peroxiacetilnitrat (PAN). În prezența amoniacului, se atinge un echilibru chimic între HNO_3 gazos, NH_3 gazos și nitratul de amoniu aerosol [20]:



Constanta de echilibru pentru această reacție depinde puternic de umiditatea relativă și de temperatură (Stelson și Seinfeld, 1982). Nu se crede că nitrații organici formați din NO_x ar forma anumiți aerosoli fini [91].

Expresiile ratei de transformare au fost dezvoltate pentru a fi folosite în MESOPUFFII prin analizarea statistică a ratelor de transformare orară produse de un model de celulă fotochimică. Modelul a folosit mecanismele chimice RHC/ NO_x / SO_x ale lui Atkinson și alții [2]. Anvergura SO_x / NO_x dispersându-se în aerul înconjurător ce conține ozon și hidrocarburi reactive (RHC) a fost simulată pe o gamă largă de condiții reprezentând diferite intensități ale radiației solare, temperaturi, condiții de dispersie, conținut de ozon în mediu și nivele de RHC, concentrații de NO_x ale emisiei și număr de emisii. Următoarele ecuații reprezintă curba care se potrivește ratelor de conversie orară (în timpul zilei) prevăzute pentru modelul fotochimic:

$$k_1 = 36 R^{0.55} [\text{O}_3]^{0.71} S^{-1.29} - 3 \times 10^{-8} \text{RH}^4 \quad (6.32)$$

$$k_2 = 1206 [\text{O}_3]^{1.5} S^{-1.41} [\text{NO}_x]^{0.33} \quad (6.33)$$

$$k_3 = 1261 [\text{O}_3]^{1.45} S^{-1.34} [\text{NO}_x]^{0.12} \quad (6.34)$$

unde,

- k_1 este rata transformării SO_2 în SO_4^{2-} (procent pe oră),
- k_2 este rata transformării NO_x în $\text{HNO}_3 + \text{PAN}$ (procent pe oră),
- k_3 este rata transformării NO_x to HNO_3 (numai) (procent pe oră),
- R este radiația solară totală (Kw m^2),
- $[\text{O}_3]$ este concentrația de ozon din mediu (ppm),
- S este factorul de stabilitate, care variază între 2 și 6 (PGT clasa A și B=2, C=3, D=4, E=5; F=6),
- RH este umiditatea relativă (procente),
- $[\text{NO}_x]$ este concentrația NO_x (ppm).

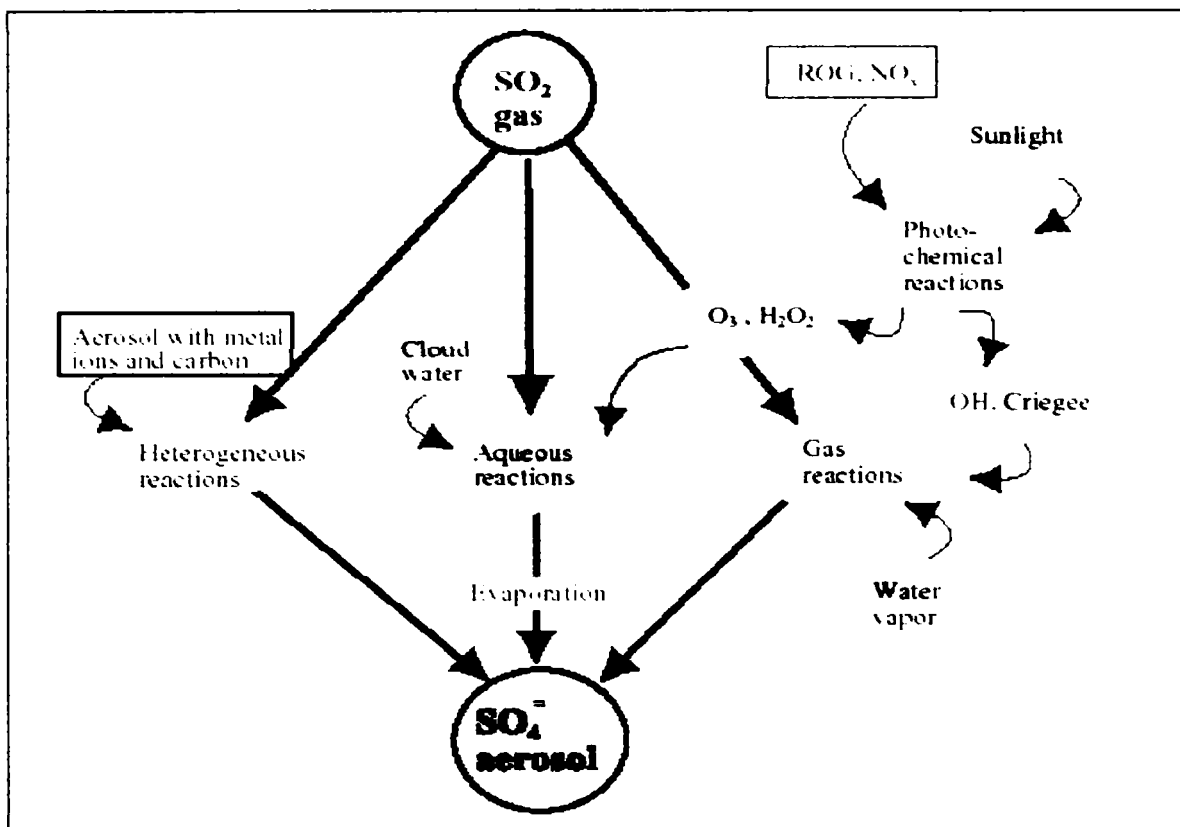


Fig. 6. 4. Transformări fotochimice ale dioxidului de sulf (Scire și alții 1984 b)

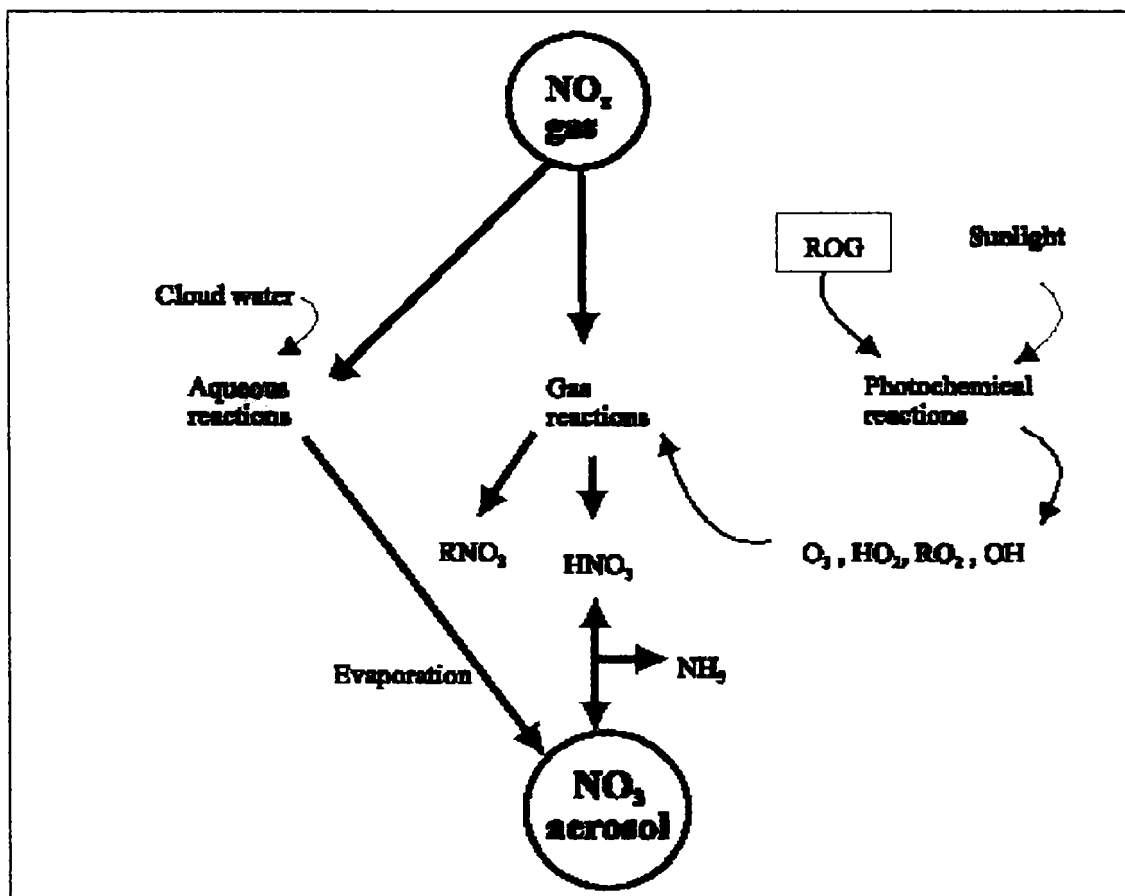


Fig. 6.5. Transformări fotochimice ale oxizilor de azot (Scire și alții 1984 b)

Un termen de conversie ($k_1(aq) \approx 3 \times 10^{-8} \text{ RH}^f$) determinat empiric pentru faza apoasă a SO_2 este inclus în ecuația de transformare a SO_2 în SO_4^{2-} . Termenul fazei apoase are o valoare minimă de 0.2% pe oră. Rate constante de transformare de 0.2 și 2% pe oră pentru SO_2 și respectiv NO_x sunt folosite ca valori implicite pentru perioadele din timpul nopții.

Modelul oferă trei opțiuni pentru specificarea concentrațiilor de ozon din mediu:

- (1) se pot introduce date orare despre ozon obținute de la o rețea de stații;
- (2) se poate specifica o singură concentrație a ozonului din mediu sau;
- (3) se poate folosi valoarea implicită de **80 ppb**. Concentrația de amoniac din mediu cerută de calcularea echilibrului $\text{HNO}_3/\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ poate fi specificată de către utilizator sau se poate folosi valoarea implicită de 10 ppb.

Rata de oxidare parametrizată a NO_x depinde de concentrația NO_x . În situațiile în care emisiile se suprapun, ar fi incorect să calculăm rata de oxidare a NO_x , bazându-ne numai pe concentrația de NO_x din emisie.

În mod asemănător, echilibrul nitratului nu va presupune că tot NH_3 din mediu este disponibil pentru o emisie. Prin urmare, concentrațiile totale (media locală) de SO_4^{2-} , NO_x , TNO_3 (total nitrat = $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$) datorită tuturor emisiilor și amoniacului disponibil (amoniacul total minus sulfatul) sunt calculate. Mai întâi, concentrația medie a emisiei, C , în intervalul $\pm 1.5 \sigma_y$ și $\pm 1.5 \sigma_z$ al centrului emisiei este calculată pentru fiecare emisie.

Pentru o emisie gaussiană ridicată, \bar{C} (presupunând că nu există nici o reflexie a solului) este:

$$\bar{C} = \frac{0.38 Q}{(2\pi)^{3/2} \sigma_y^2 \sigma_z} \quad (6.35)$$

Pentru o emisie uniform amestecată pe verticală, \bar{C} este:

$$\bar{C} = \frac{0.52 Q}{(2\pi) \sigma_y^2 \sigma_z} \quad (6.36)$$

Concentrația medie locală totală este concentrația proprie a emisiei plus cea a emisiilor din vecinătate (în intervalul $1.5 \sigma_y$ față de centrul emisiei). Concentrațiile medii

sunt calculate separat pentru emisii în cadrul stratului mixat și pentru cele de deasupra stratului mixat.

Deși utilizarea ecuațiilor (6.32) → (6.34) este recomandată, modelul MESOPUFF II oferă și câteva alternative. Modelul permite specificații opționale ale utilizatorului la rate orare de transformare pentru k_1 , k_2 , k_3 (3 zone de 24 valori fiecare), sau următoarele expresii alternative pentru rata de oxidare a SO_2 [44]:

$$k_1 = 0.03 R h [O_3] \quad (6.37)$$

unde: h este adâncimea zonei poluate (m) luată ca minimum de $3 \sigma_z$ sau z_1 ,
 R este radiația solară (kw/m^2).
 Henry și Hidy (1982) bazându-se pe datele din St. Louis [46]:

$$k_1 = 34. [O_3] \quad (6.38)$$

Henry și Hidy (1981) – bazându-se pe datele din Los Angeles:

$$k_1 = 85. [O_3] \quad (6.39)$$

6.2.3. Îndepărtarea umedă

Numeroase studii [99,104] au arătat că precipitațiile contribuie în mod eficient în cadrul mecanismului de eliminare a poluantului, în special pentru anumiți poluanți cum ar fi SO_4^{2-} . În timpul precipitațiilor, îndepărtarea umedă poate domina cu ușurință depunerea uscată în îndepărtarea poluantului. MESOPUFF II folosește următoarea parametrizare simplă a proceselor de îndepărtare umedă:

$$Q(t+1) = Q(t) \exp[-\Lambda \Delta t] \quad (6.40)$$

unde: $Q(t)$, $Q(t+1)$ este masa (g) poluantului din emisie la începutul și la sfârșitul unui interval de timp
 Λ este coeficientul de spălare (s^{-1}),
 Δt este intervalul de timp (s).
 Maul (1980) exprimă Λ ca :

$$\Lambda = \lambda (R / R_i) \quad (6.41)$$

unde,
 R este rata căderilor de precipitații (mm/hr),

- R_1 este rata de referință a precipitațiilor de 1 mm/oră
 λ este coeficientul de spălare (s^{-1}).

Tabelul 6.4 conține valorile implicite ale coeficientului de spălare utilizate de modelul MESOPUFF II. Rata căderilor de precipitații folosită în ec. 6.41 este cea observată la stația cea mai apropiată de centrul emisiei.

Tabel 6.4. Valori implicite ale coeficientului de spălare, λ (s^{-1})

Poluant	Ploi (Precipitații lichide)	Zăpezi (Precipitații înghețate)
SO ₂	3×10^{-5}	0.0
SO ₄ ²⁻	1×10^{-4}	3×10^{-5}
NO _x	0.0	0.0
HNO ₃	6×10^{-5}	0.0
NO ₃ ⁻	1×10^{-4}	3×10^{-5}

6.2.4. Funcția de eșantionare a emisiei poluante

MESOPUFF II simulează o extindere continuă a zonei poluate cu o serie de emisii discrete. Concentrația totală este calculată prin însumarea contribuțiilor fiecărei emisii învecinate (în intervalul $3 \sigma_y$ al receptorului). Contribuția unei singure emisii integrate pe distanța pe care o parcurge emisia, Δs , în timpul pasului de eșantionare este:

$$C(r, \Delta s) = \frac{1}{\Delta s} \int_s^{s+\Delta s} \frac{Q(s) g(s)}{2\pi \sigma_y^2(s)} \exp\left[\frac{-r^2(s)}{2\sigma_y^2(s)}\right] ds \quad (6.42)$$

unde $g(s)$ este termenul vertical dat de ecuația 2. Dacă se presupune că dependența cea mai semnificativă a lui s în timpul pasului de eșantionare este în termenii $r(s)$ și $Q(s)$, integrala poate fi evaluată și exprimată ca:

$$C(r, s) = \frac{g(s)}{2\pi \sigma_y^2} [Q_o I_1 + (Q_n - Q_o) I_2] \quad (6.43)$$

$$I_1 = \sqrt{\frac{\pi}{2a}} \exp\left[\frac{1}{2}(b^2/a - c)\right] \left\{ \operatorname{erf}\frac{(a+b)}{\sqrt{2a}} - \operatorname{erf}\frac{b}{\sqrt{2a}} \right\} \quad (6.44)$$

$$I_2 = \frac{-b}{a} I_1 + \frac{1}{a} \exp\left[\frac{1}{2}(b^2/a - c)\right] \left\{ \exp\left[\frac{-1}{2}(b^2/a)\right] - \exp\left[\frac{-1}{2}(a + 2b - b^2/a)\right] \right\} \quad (6.45)$$

$$a = (\Delta x^2 + \Delta y^2) \sigma_y^2 \quad (6.46)$$

$$b = [\Delta x (x_i - x_r) - \Delta y (y_i - y_r)] \sigma_y^2 \quad (6.47)$$

$$c = [(x_i - x_r)^2 - (y_i - y_r)^2] \sigma_y^2 \quad (6.48)$$

unde;

Q_o, Q_n masa poluantului (g) in emisie la inceputul si la sfarsitul pasului de esantionare.

(x_r, y_r) coordonatele receptorului (m),

(x_i, y_i) coordonatele emisiei (m) la inceputul si sfarsitul pasului de esantionare,

$\Delta x, \Delta y$ sunt distantele parcurse de emisie pe directia x si y de emisie in intervalul unui pas de esantionare.

Modificarea lui Q de tip exponențial datorata depunerilor si transformarilor chimice este exprimata ca o functie liniara pe intervalul de esantionare. Traectoria emisiei este presupusa a fi o linie dreapta. Mai multe detalii sunt prezentate în [94].

6.2.5. Modelul PhotoCHEM

În modelul MESOPUFF II sursa poluantă este considerată punctuală. Acest aspect constituie o restricție importantă atunci când se pune problema reprezentării unei surse de poluare de suprafață întinsă care nu poate fi asimilată unui singur punct de emisie. Este cazul haldelor de steril cu deșeuri toxice (halda și terenul decopertat care a constituit sursa de poluare studiată în prezenta teză cu o suprafață de circa 150 hectare) cât și a zonelor de pădure incendiate care emit fum.

Pentru a putea modela astfel de situații zona de emisie este reprezentată printr-un număr de patru surse de emisie – fiecare având aceleași caracteristici – obținute prin intesecția limitelor zonei de emisie cu cele 4 direcții geografice Nord, Est, Sud, Vest corespunzătoare grilei de calcul utilizate. Această modalitate de abordare a constituit un compromis între complexitatea pe care o induce un număr mare de surse de poluare și acuratețea reprezentării dispersiei în timp și spațiu a zonei poluante.

Fiecare din cele 4 surse punctiforme de poluare contribuie la crearea unei pene de poluare care se deplasează pe direcția vântului, în contextual caracteristicilor terenului peste care se trece și a condițiilor meteo existente. Caracteristicile penei de poluare se calculează conform modelului MESOPUFF II.

Problema care apare în acest moment se referă la faptul ca cele patru pene vor interacționa între ele – prin cumularea de efecte – ceea ce impune ca în cadrul fiecărei grile de calcul cât și a grilelor de eșantionare prezente, să se țină seama de acest efect. În plus apare un efect suplimentar datorat suprafeței mari a sursei de emisie, care se concretizează prin aceea că pana a una sau mai multe surse punctuale se deplasează peste zona sursei de emisie, aspect care adaugă o contribuție suplimentară la concentrația poluantului. Un prim rezultat important al acestei stări de fapt îl constituie apariția unor zone în care datorită însumărilor succesive concentrația poluantului să o depășească pe cea a sursei de emisie. Aceste aspecte sunt prezentate în fig. 6.6a în care se prezintă principiul de însumare a efectelor și în fig. 6.6b în care se arată deosebirea fundamentală între rezultatul asimilării sursei poluante printr-o singură sursă de emisie și respectiv cazul în care aceasta este definită prin 4 surse, pentru care efectele se însumează corectate de emisia zonei de poluare dacă deplasarea se face pe deasupra acesteia.

Aspectele care diferențiază cele două modele se referă la faptul că în PhotoCHEM se introduc:

- calculul emisiilor de dioxid de sulf provenit din oxidarea fotochimică a sulfului existent în sterilul de suprafață aplicând metode stoechiometrice;
- calculul ratei transformărilor fotochimice ale dioxidului de sulf în sulfat, (k_1) a NO_2 în NO_x , HNO_3 și PAN (k_2 , k_3), prin utilizarea concentrației de ozon și intensitatea radiației solare incidente obținute prin măsurători;
- calculul mediei orare diurne a cantităților de dioxid de sulf, rămas netransformat fotochimic, care constituie emisia orară ce intră în modelarea dispersiei gaussiene;
- utilizând parametrii meteorologici locali s-a realizat o rețea virtuală de monitorizare pe patru direcții de vânt la distanța de 45 km. față de sursa de poluare;
- utilizarea parametrilor Pasquill – Gifford pe clase de stabilitate și dispersia σ_y – dispersia laterală și σ_z – dispersia verticală pentru mediul rural și teren complex, conform teoriei modelului de dispersie ISC (Industrial Source Complex);
- export de date în Microsoft Office Excel pentru reprezentarea grafică a rezultatelor obținute, ca și în Golden Software Inc. SURFER pentru reprezentarea izoconcentrațiilor pe patru direcții de vânt în două variante de reprezentare a rețelei virtuale în metri (sursa având coordonatele 0) ca și în coordonate GIS (coordonatele sursei fiind de $47^\circ 10'$ latitudine nordică și $25^\circ 15'$ longitudine estică – $x_{\text{GIS}} = 2805,79$ km long.est., $y_{\text{GIS}} = 5249,96$ km lat.nord.);

Ca urmare, modelul creat (numit PhotoCHEM), este mai exact, reprezentând o îmbunătățire substanțială față de MESOPUFF II.

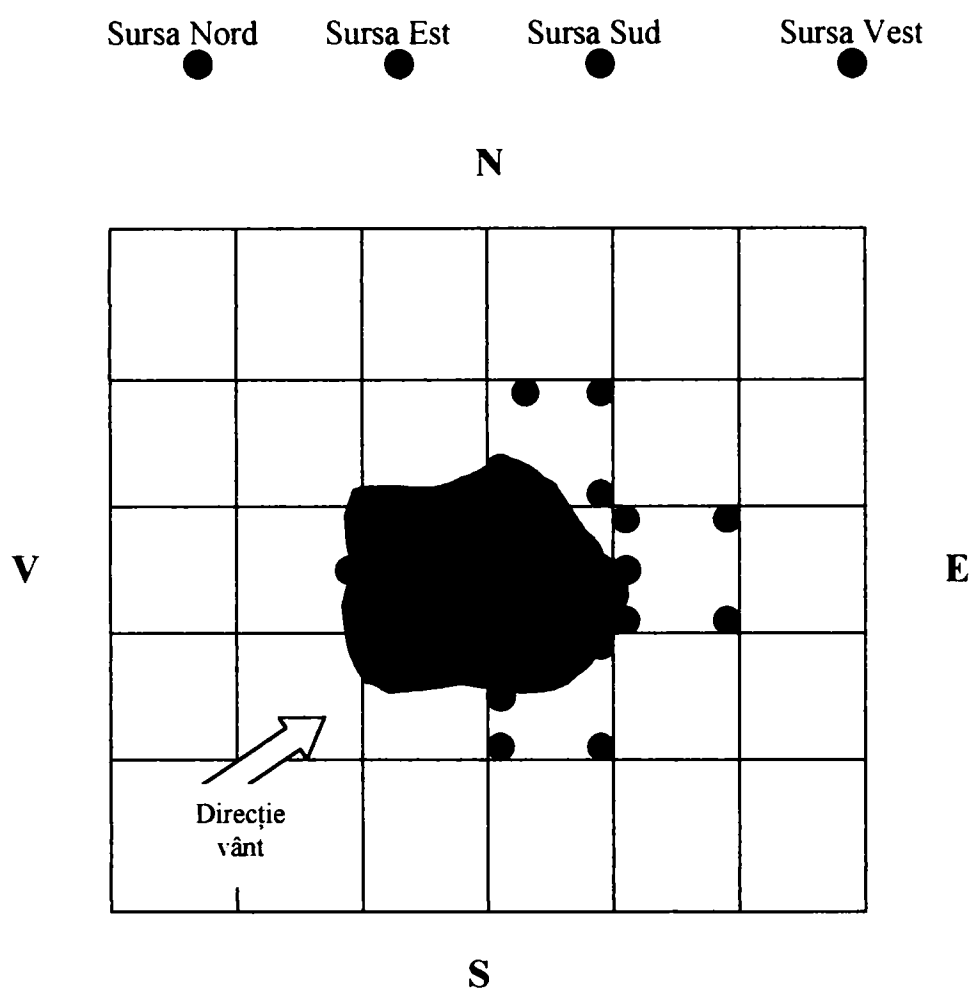
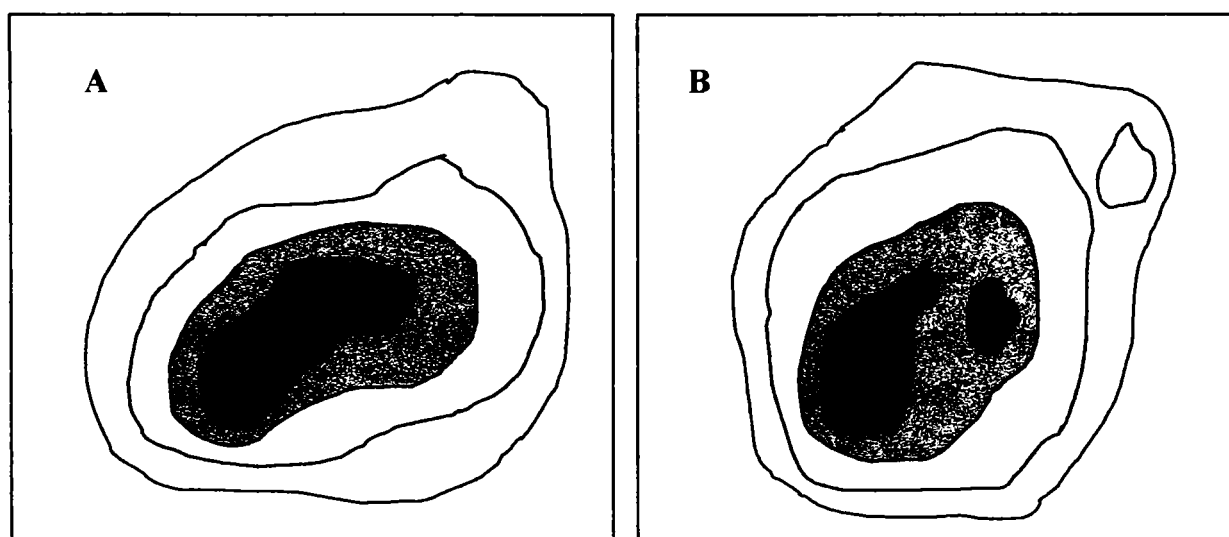


Fig. 6.6.a Principiul de însumare a efectelor în modelul PhotoCHEM



**Fig. 6.6 b Izoconcentrații de poluant pentru: (A) o sursa de emisie punctuală (MESOPUFF II)
(B) surse multiple de poluare (PhotoCHEM)**

6.3. Programul PhotoCHEM

Programul **PhotoCHEM** dezvoltat în mediul de programare Microsoft ® *Visual FoxPRO*, care folosește modelul MESOPUFF II prezentat în paragraful 6.2., a fost implementat pentru modelarea transformărilor fotochimice (a sulfului în dioxid de sulf și a dioxidului de sulf în sulfat) și calcularea concentrațiilor dispersiei SO₂ rezultat din emisiile de suprafață provenite de pe haldele de steril de la E.M.Călimani, pe 4 direcții de vânt.

Programul permite:

- ◆ Calcularea cantităților de SO₂ rezultat din reacțiile de oxidare fotochimică ale sulfului;
- ◆ Calcularea ratelor de transformare a SO₂ în SO₄²⁻ și a oxizilor de azot în acid azotic, *validate prin compararea acestora cu rezultatele modelării oferite de programul de “firmă” CALPUFF* (fig.6.9 - 6.11).
- ◆ Dispersia gaussiană a SO₂ netransformat fotochimic simulând o *rețea virtuală* pe 4 direcții de vânt, la diferite distanțe față de sursa de poluare (fig.6.15 - 6.16):
 - până la 2.000 m de sursă din 100 în 100 m;
 - între 2.000 → 5.000 m din 250 în 250 m;
 - între 5.000 → 10.000 m din 500 în 500 m;
 - între 10.000 → 15.000 m din 1000 în 1000 m;
 - între 15.000 → 25.000 m din 2250 în 2250 m;
 - între 25.000 → 50.000 m din 5000 în 5000 m.
- ◆ Calculul concentrațiilor de SO₂ pe 4 direcții de vânt, coeficienții profilului de vânt pe clase de stabilitate pentru mediu rural și coeficienții de stabilitate Pasquill-Gifford.
- ◆ Export de date în Microsoft ® EXCEL pentru prezentarea grafică a valorilor estimate.
- ◆ Calculul coordonatelor GIS (Sistem Informatic Geografic) x_i, y_i, pentru punctele rețelei virtuale pe cele 4 direcții de vânt și atașarea concentrațiilor c_i corespunzătoare pentru formarea tripletelor (x_i, y_i, c_i), necesare reprezentării de izoconcentrații .
- ◆ Export de date în Golden Software ® SURFER pentru reprezentarea izoconcentrațiilor de dioxid de sulf (fig.6.17 – 6.18).

In continuare sunt prezentate intrările (datele necesare calculului concentrațiilor noxelor la diferite distanțe de surse), prelucrările și ieșirile programului PhotoCHEM.

Microsoft Visual FoxPro

File Edit View Tools Program Table Window Help

☰ Surse

Sursa	Tip	Poluant	Lung_m	Lat_m	Altit_m	Q_gram
Hada	S	SO2	1500	1000	1600	181.124968

☰ Meteo

Sezon	Stabă	Vant	Frec_v	U_ref
Vara	B	E	12.50	5.00
Vara	D	S	12.50	5.00
Vara	C	V	10.00	5.00
Vara	D	V	10.00	5.00
Vara	A	N	13.00	2.00
Vara	F	N	13.00	2.00
Vara	B	E	4.50	3.00
Vara	E	E	4.50	3.00
Vara	A	CALM	10.00	1.00
Vara	F	CALM	10.00	1.00

Meteo (c:\vmp\meteo.dbf) Record: 1/10 Exclusive

Start Microsoft Visual FoxPro

Fig. 6.7. Intrări program PhotoCHEM

Microsoft Visual FoxPro

File Edit View Tools Program Table Window Help

Actualizare OZON.dbf

Nr_crt	Zua	Ora	Temp_gr	Umid	Rad_solara	Ozon
			Temp_gr C	%	Rad_Solara_w/m2	Ozon_mg/m3
1	28.05	00:00	11,6	96,40		0,041
2	28.05	01:00	11,3	97,39		0,041
3	28.05	02:00	11,2	97,09		0,037
4	28.05	03:00	10,9	96,96		0,033
5	28.05	04:00	10,5	95,73		0,030
6	28.05	05:00	10,1	95,57		0,032
7	28.05	06:00	9,8	93,05		0,030
8	28.05	07:00	10,1	91,96	77,420	0,030
9	28.05	08:00	11,2	86,96	199,500	0,043
10	28.05	09:00	13,4	79,49	315,500	0,056
11	28.05	10:00	19,1	56,90	275,100	0,090
12	28.05	11:00	22,4	46,83	514,800	0,118
13	28.05	12:00	23,0	42,96	873,900	0,126
14	28.05	13:00	23,2	42,51	688,500	0,123
15	28.05	14:00	23,7	38,92	847,200	0,128
16	28.05	15:00	24,0	37,39	753,500	0,129
17	28.05	16:00	21,3	45,25	805,500	0,124
18	28.05	17:00	18,3	59,49	92,680	0,103
19	28.05	18:00	18,0	61,58	81,580	0,100
20	28.05	19:00	18,5	59,70	46,000	0,088
21	28.05	20:00	17,1	67,98		0,079
22	28.05	21:00	13,9	86,36		0,109
23	28.05	22:00	13,3	92,52		0,072
24	28.05	23:00	12,7	95,06		0,073
25	29.05	00:00	12,4	94,72		0,072
26	29.05	01:00	12,0	95,53		0,063

Temp_gr_c 22,4
Umid_proc 46,83
Rad_solara 514,800
Ozon 0,118

Nr_crt 13
Zua 28,05
Ora 12:00
Temp_gr_c 23,0
Umid_proc 42,96
Rad_solara 873,900
Ozon 0,126

Nr_crt 14
Zua 28,05
Ora 13:00
Temp_gr_c 23,2
Umid_proc 42,51
Rad_solara 688,500
Ozon 0,123

Nr_crt 15
Zua 28,05
Ora 14:00
Temp_gr_c 23,7
Umid_proc 38,92
Rad_solara 847,200
Ozon 0,128

Nr_crt 16
Zua 28,05
Ora 15:00
Temp_gr_c 24,0
Umid_proc 37,39

Start | Microsoft Visual F... | 14:16

Fig. 6. 8. Intrări program PhotoCHEM

X Km	A Nord	F Nord	B Est	E Est	B Sud	D Sud	C Vest	D Vest
1	105.9	1739.1	288.9	674.5	177.1	466.4	320.5	466.4
1.1	79.2	1537.1	236.9	594.6	145.3	402.7	267.4	402.7
1.2	60.7	1373.3	197.6	529.9	121.2	352.2	226.7	352.2
1.3	47.6	1238.2	167.2	476.7	102.6	311.3	194.6	311.3
1.4	38.0	1125.1	143.3	432.3	88.0	277.7	169.0	277.7
1.5	30.9	1029.1	124.1	394.6	76.2	249.7	148.2	249.7
1.6	25.4	946.8	108.5	362.4	66.6	226.1	131.0	226.1
1.7	21.2	875.6	95.6	334.6	58.7	205.9	116.7	205.9
1.8	17.8	813.3	84.8	310.3	52.2	188.5	104.7	188.5
1.9	15.2	758.6	75.8	289.0	46.6	173.5	94.4	173.5
2	13.0	710.0	68.1	270.1	41.9	160.3	85.6	160.3
2.25	9.2	607.6	53.2	230.8	32.8	133.4	68.3	133.4
2.5	6.7	530.9	42.7	201.0	26.3	113.5	55.8	113.5
2.75	5.1	469.9	35.0	177.4	21.6	98.0	46.5	98.0
3	4.0	420.4	29.2	158.3	18.0	85.8	39.4	85.8
3.25	3.4	379.5	24.7	142.6	15.3	75.9	33.8	75.9
3.5	3.1	345.1	21.2	129.4	13.1	67.7	29.4	67.7
3.75	2.9	316.0	18.4	118.3	11.3	60.9	25.8	60.9
4	2.7	290.9	16.0	108.7	9.9	55.2	22.8	55.2
4.25	2.5	269.2	14.1	100.4	8.7	50.3	20.3	50.3
4.5	2.4	250.3	12.6	93.2	7.8	46.1	18.2	46.1
4.75	2.2	233.5	11.2	86.8	6.9	42.4	16.4	42.4
5	2.1	218.7	10.1	81.2	6.2	39.2	14.9	39.2
5.5	1.9	193.4	8.3	71.6	5.1	33.8	12.4	33.8
6	1.7	173.1	6.9	64.0	4.3	29.6	10.5	29.6
6.5	1.6	156.3	5.8	57.6	3.6	26.2	9.0	26.2
7	1.5	142.2	5.0	52.3	3.1	23.4	7.8	23.4
7.5	1.4	130.2	4.3	47.8	2.7	21.1	6.9	21.1
8	1.3	119.9	3.8	44.0	2.4	19.1	6.1	19.1
8.5	1.2	111.0	3.3	40.6	2.1	17.4	5.4	17.4
9	1.1	103.2	3.0	37.7	1.9	15.9	4.8	15.9
9.5	1.1	96.3	2.7	35.2	1.7	14.7	4.4	14.7
10	1.0	90.2	2.4	32.9	1.5	13.6	4.0	13.6
11	0.9	79.0	2.0	28.8	1.2	11.7	3.3	11.7
12	0.8	70.8	1.6	25.8	1.0	10.2	2.8	10.2
13	0.8	63.9	1.4	23.2	0.9	9.0	2.4	9.0
14	0.7	58.2	1.2	21.1	0.7	8.1	2.1	8.1
15	0.7	53.3	1.0	19.3	0.6	7.3	1.8	7.3
17.5	0.6	43.9	0.7	15.8	0.5	5.8	1.4	5.8
20	0.5	37.0	0.6	13.3	0.4	4.7	1.1	4.7
22.5	0.4	31.9	0.4	11.4	0.3	3.9	0.8	3.9
25	0.4	27.9	0.4	10.0	0.2	3.3	0.7	3.3
30	0.3	22.1	0.2	7.9	0.2	2.5	0.5	2.5
35	0.3	18.2	0.2	6.4	0.1	2.0	0.4	2.0
40	0.2	15.4	0.2	5.4	0.1	1.6	0.3	1.6
45	0.2	13.2	0.1	4.6	0.1	1.4	0.2	1.4

Tabel 6. 5. Dispersia SO₂ pe direcții de vânt și clase de stabilitate (ieșiri din PhotoCHEM)

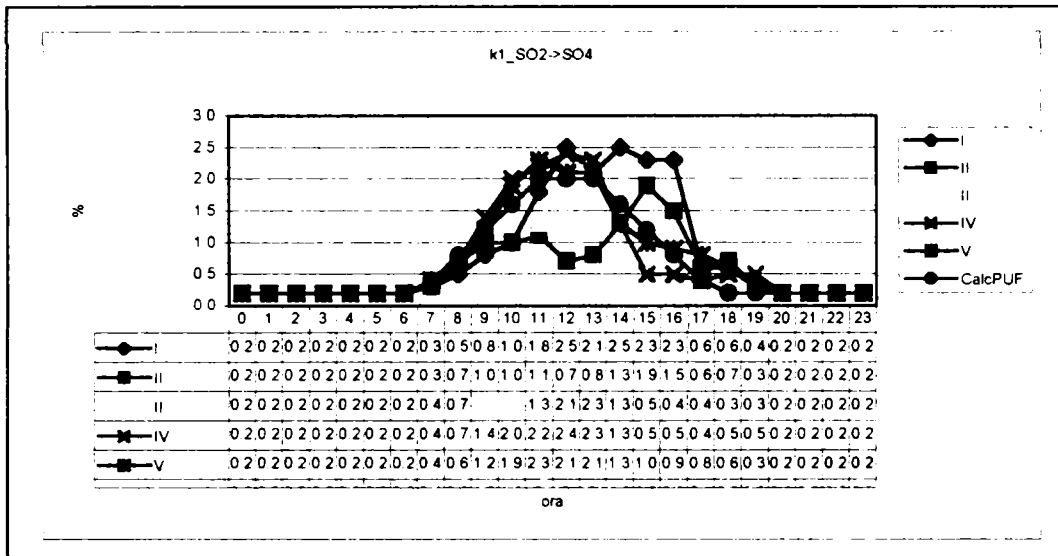


Fig. 6. 9. Rata transformării SO₂ în SO₄²⁻ în zilele:
 I= 28.05 II= 29.05 III= 30.05 IV= 31.05 V= 01.06

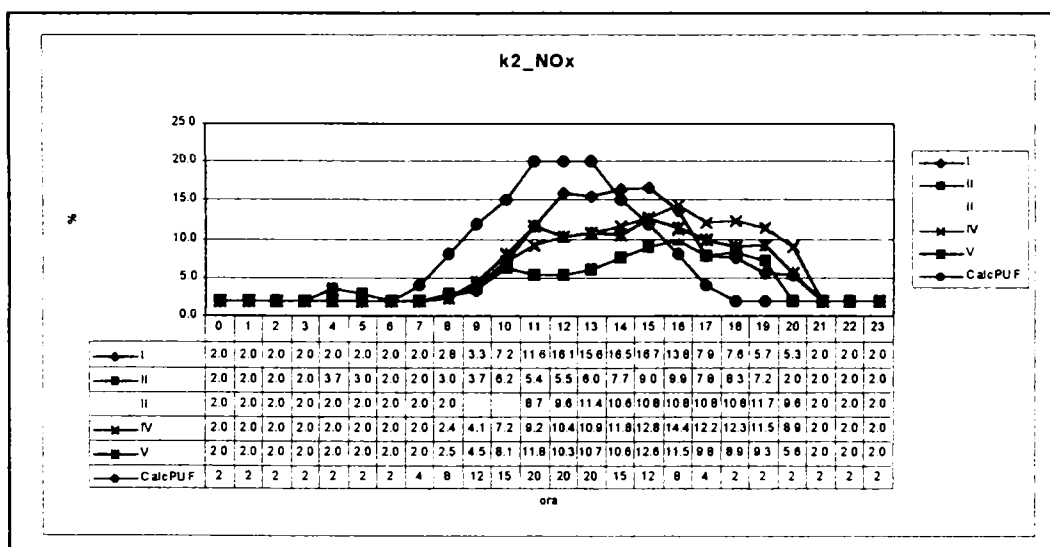


Fig. 6. 10. Rata transformării NO_x -> HNO₃ + PAN în zilele:
 I= 28.05 II= 29.05 III= 30.05 IV= 31.05 V= 01.06

6.4. Cercetări privind punerea în evidență a reacțiilor fotochimice în aer

Așa cum s-a prezentat în paragrafele anterioare, dioxidul de sulf poate suferi reacții omogene în fază gazoasă, oxidări fotochimice, reacții radicalice și reacții eterogene pe suprafețele unor particule solide sau picături lichide, conducând la formarea trioxidului de sulf, acid sulfuric, acid sulfinic. Trioxidul de sulf format prin oxidarea dioxidului de sulf în atmosferă, sub acțiunea oxigenului atmosferic și a radiațiilor solare, reacționează imediat cu apa, formând acid sulfuric care contribuie la formarea ploilor acide.

Particulele solide poluante sunt formate atât din aerosoli de acid sulfuric și sulfati, cât și din particule solide ce conțin silicați, metale, sulf etc. Aceste particule favorizează condensarea apei, acționând ca niște nuclee de condensare în cazul formării norilor. Acestea pot fi cauza formării nebulozității pronunțate și a precipitațiilor frecvente din zonele industriale. Unele particule adsorb gaze corosive ca dioxidul de sulf, hidrogen sulfurat, acid sulfuros și acid sulfuric care, depuse pe frunzele plantelor, opresc fotosinteza acestora sau le distrug.

Rezultatele obținute prin modelarea matematică a ratei de transformare fotochimică a dioxidului de sulf în sulfat, respectiv acid sulfuric (k_1), a oxizilor de azot în azotați, acid azotic și PAN (k_2 și k_3), precum și dispersiei dioxidului de sulf netransformat fotochimic, furnizează date corespunzătoare privind nivelul de poluare prezent într-un areal afectat prin activități antropice.

Modelul poate fi aplicat cu o exactitate destul de mare dacă sunt cunoscute datele privind: inventarul emisiilor de poluanți, caracteristicile sursei de poluare, datele meteorologice (viteza vântului, frecvența vântului pe diferite direcții, temperatura aerului, intensitatea radiației solare incidente, nebulozitatea) și formele de relief.

În lucrare s-a considerat drept sursă de poluare a aerului haldele de steril și cariera de minereu de sulf decopertată (cu o suprafață de circa 150 ha) de la fosta exploatare minieră Călimani amplasată în Caldera Călimani din județul Suceava.

S-a considerat că sterilul de pe halde și de pe cariera decopertată are un conținut de circa 9% sulf activ expus radiațiilor solare.

Din calculele făcute se pot desprinde următoarele concluzii:

- Cunoscându-se incidența radiației solare prin măsurătorile făcute în zona respectivă cu o stație meteorologică mobilă automată în perioada 28.05-1.06 ale anului (tabel 6.5), rezultă o emisie medie de dioxid de sulf provenit prin oxidarea

fotochimică a sulfului de 184,3 g/oră. (fig.6.12). Din această figură se observă că valorile maxime ale cantităților de dioxid de sulf emis în atmosferă are loc între orele 12-16 când radiația incidentă are valori cuprinse între 753,5-873,9 W/mp și există valori mici ale vitezei vântului.

- De asemenea și rata maximă de transformare fotochimică a dioxidului de sulf în sulfat are loc în același interval de timp (fiind cuprinsă între 2,3-2,5 %).(fig.6.9.) Întrucât în zona respectivă nu există surse semnificative de oxizi de azot, ratele de transformare fotochimică pentru oxizii de azot (k_2 și k_3) nu au fost analizate în detaliu în această lucrare.(fig. 6.10 - 6.11)
- După aplicarea ratei de transformare fotochimică k_1 la dioxidul de sulf emis de pe suprafețele respective afectate, s-a obținut, conform figurii 6.13, o cantitate medie de circa 3,8 g/oră de SO_2 transformat în sulfat. Din figura 6.14, rezultă o cantitate medie de sulfat de circa 4 g/oră, valorile maxime ale ratei de transformare realizându-se în aceleași intervale orale cu radiații solare puternice. Astfel, la rate maxime de transformare de circa 25% s-au obținut cantități de SO_2 transformat în SO_4^{2-} de 12 g/oră și 14 g/oră de sulfati.
- Prin modelarea matematică a dispersiei gaussiene a dioxidului de sulf rămas netransformat în sulfat, conform figurilor 6.15 și 6.16, pe 4 direcții de vânt și pentru situația de calm atmosferic, se constată că valorile concentrațiilor de dioxid de sulf care depășesc limita admisă pentru ecosisteme terestre (conform *Directivelor Uniunii Europene și a Ordinului 592 2002* fiind de 125 $\mu\text{g}/\text{mc}/24$ ore) se înregistrează la distanțe de circa 8 km de sursa de poluare.
- Cantitățile de sulfat formate prin reacții fotochimice și calculate cu ajutorul programului PhotoCHEM, au fost validate prin măsurătorile de laborator a sulfatilor din precipitațiile căzute în punctul de monitorizare Gura Haitii, unde s-au înregistrat, în aceeași perioadă mai-iunie, ploi acide.

Depunerile umede sunt tratate în următorul paragraf

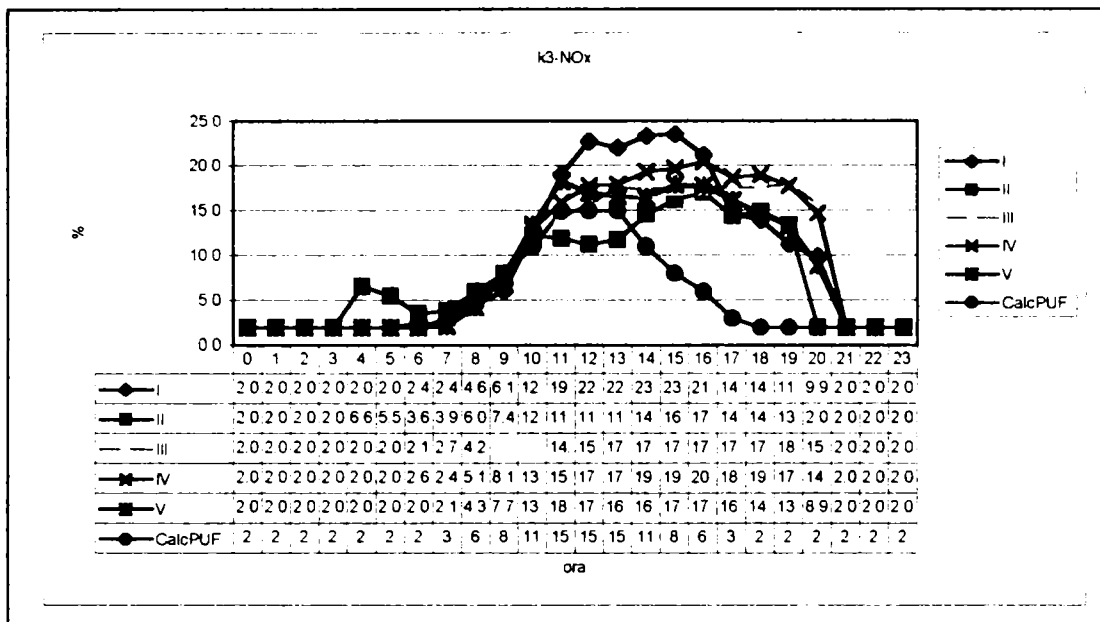


Fig. 6. 11. Rata transformării NO_x -> (numai) HNO₃ în zilele:
I= 28.05 II= 29.05 III= 30.05 IV= 31.05 V= 01.06

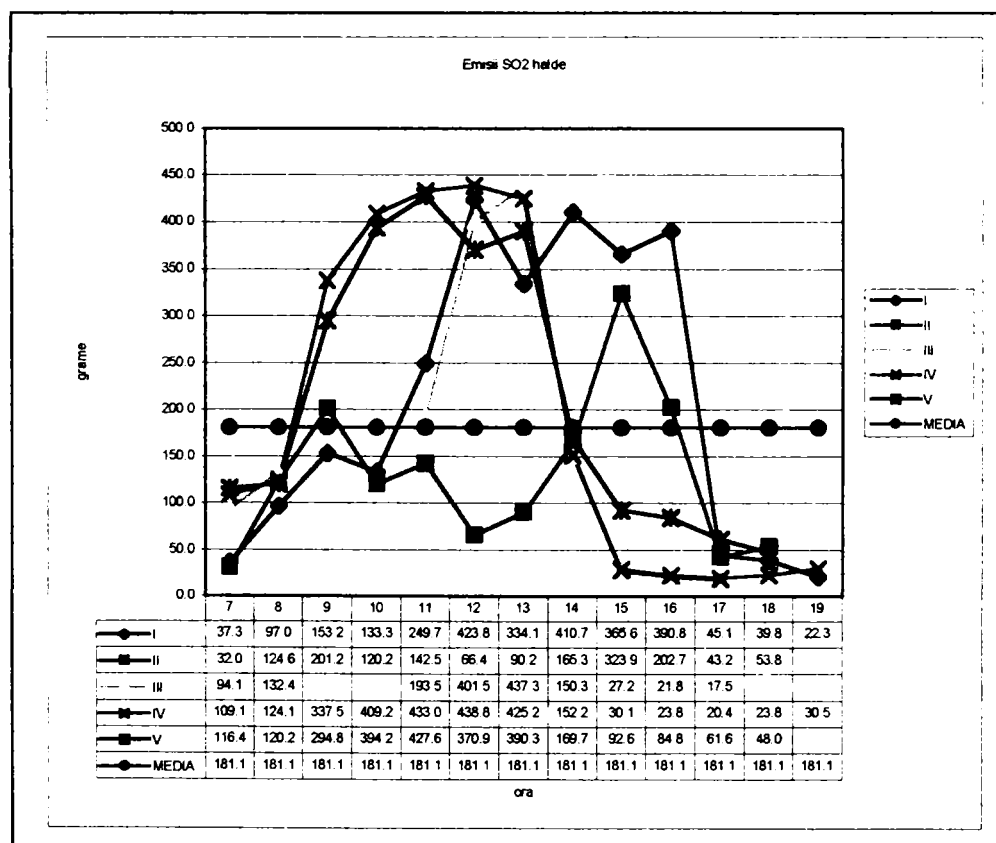


Fig. 6. 12. Emisii SO₂ de pe halde în zilele:
I= 28.05 II= 29.05 III= 30.05 IV= 31.05 V= 01.06

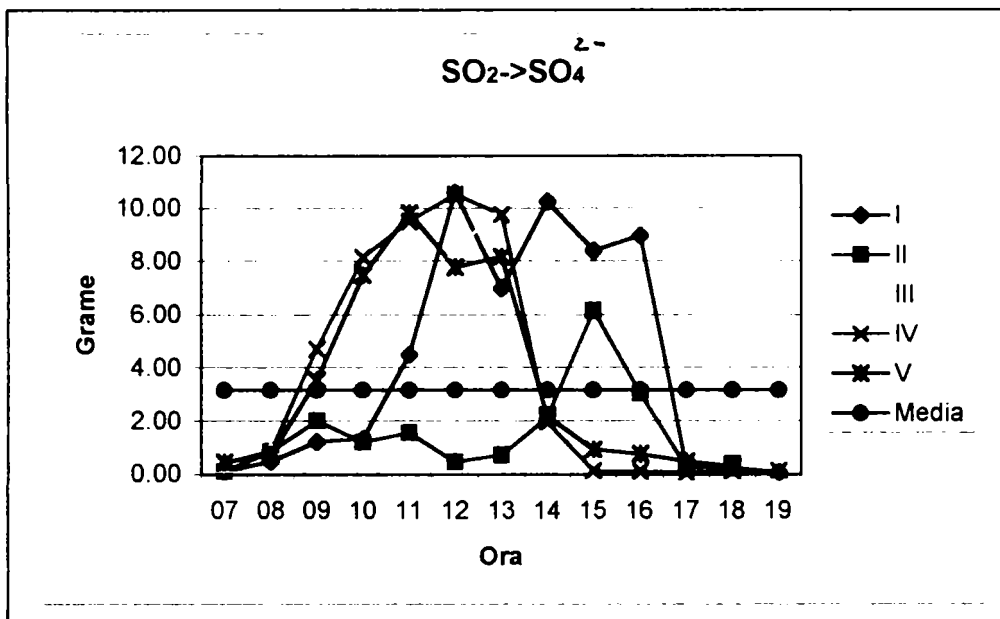


Fig. 6. 13. Graficul cantităților de SO₂ care trec în SO₄²⁻ în zilele:
I= 28.05 II= 29.05 III= 30.05 IV= 31.05 V= 01.06

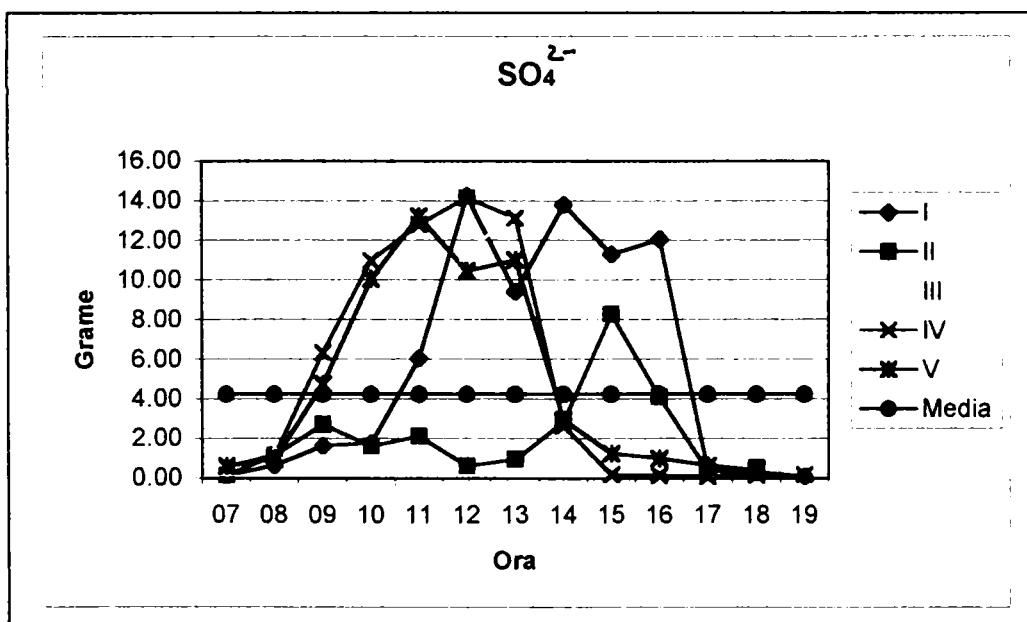


Fig. 6. 14. Graficul cantităților de SO₄²⁻ în zilele:
I= 28.05 II= 29.05 III= 30.05 IV= 31.05 V= 01.06

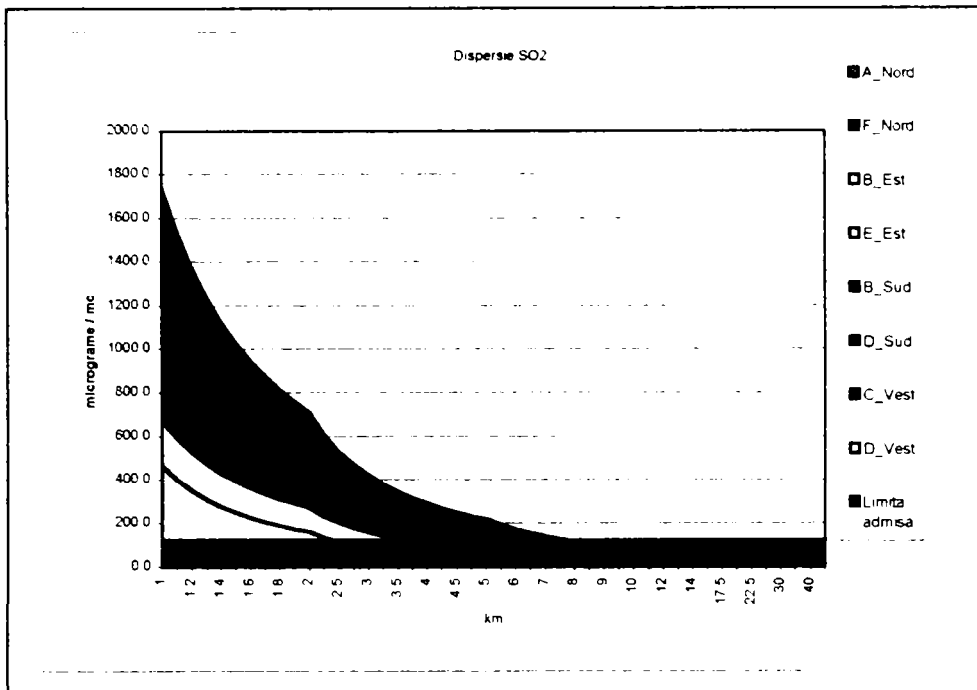


Fig. 6. 15. Dispersia SO₂ pe direcții de vânt și clase de stabilitate

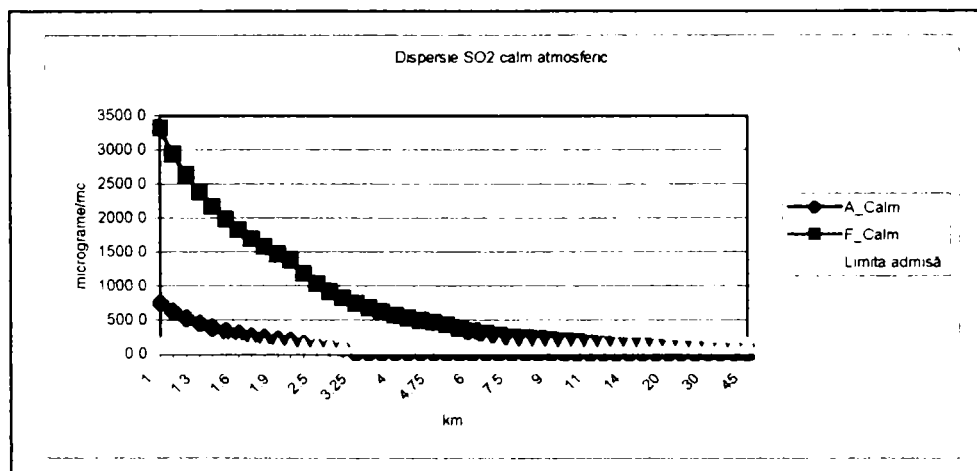


Fig. 6. 16. Dispersia SO₂ pentru calm atmosferic

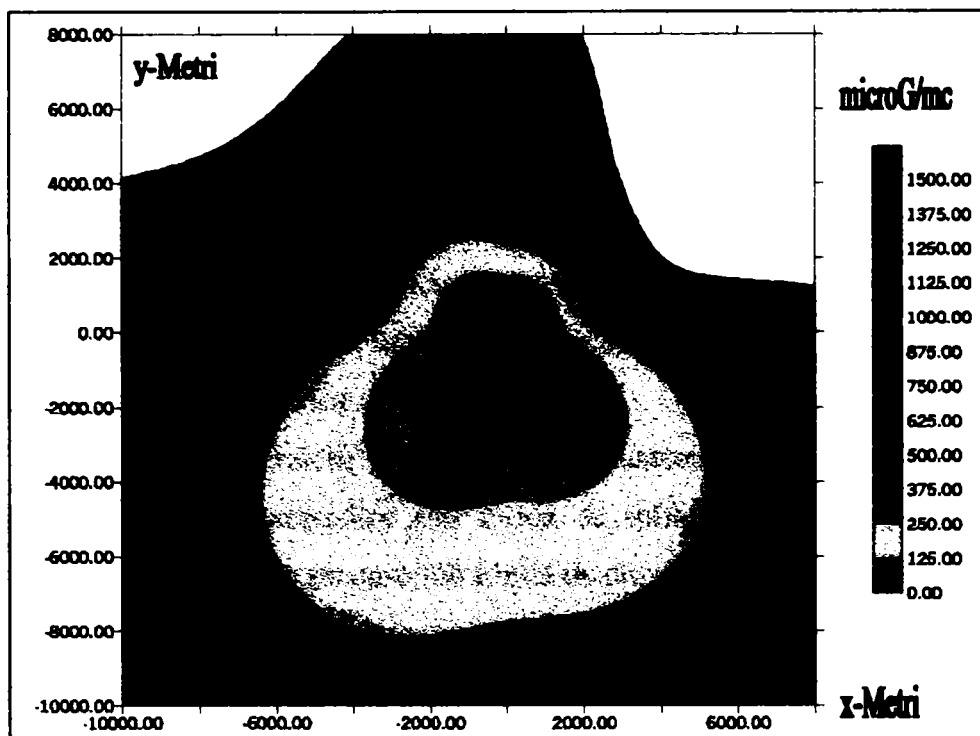


Fig. 6.17. Dispersia SO₂ – Izoconcentrații în metri față de sursă

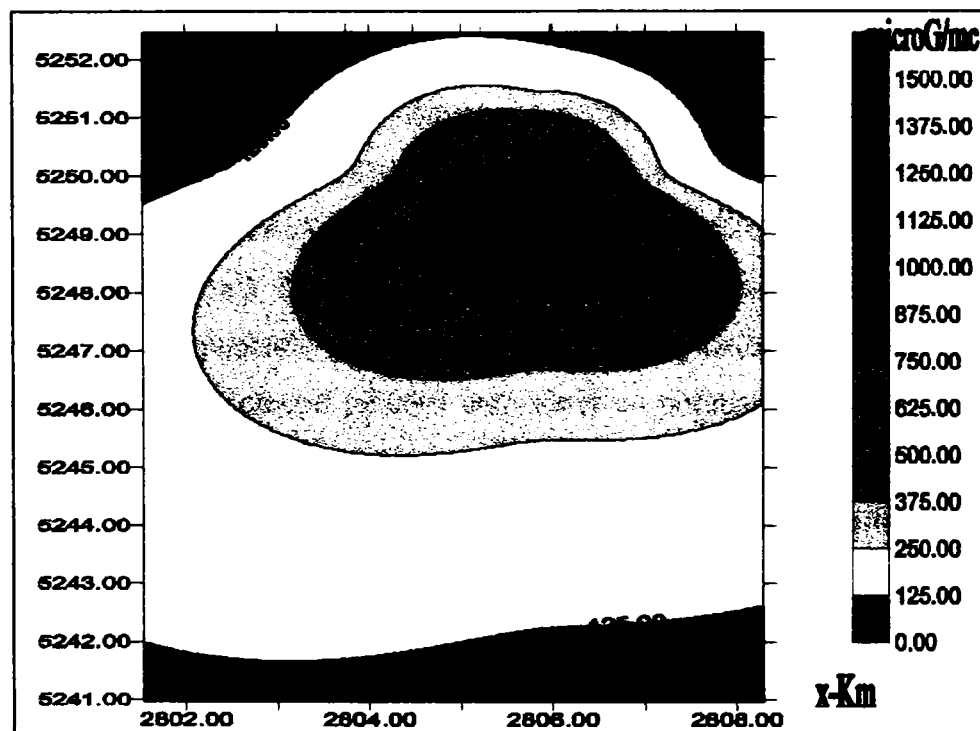


Fig. 6.18. Dispersia SO₂ – Izoconcentrații în Coordonate GIS

6.4.1. Validarea experimentală a modelului PhotoCHEM. Depuneri umede

În acest paragraf sunt analizate rezultatele determinărilor fizico-chimice ale precipitațiilor căzute sub formă lichidă, în zona de impact a masivului muntos Călimani și în Depresiunea Dornelor, în perioada mai-iunie 2002, analizată în lucrarea prezentă, după sistarea activității de preparare a sulfului.

Cu toate că activitatea de exploatare și preparare a sulfului Călimani a fost sistată în anul 1997, datorită suprafețelor terestre foarte extinse acoperite cu steril, în această zonă există și în prezent emisii importante de oxizi de sulf, formați prin oxidarea fotochimică continuă a sulfului conținut de steril și a sulfului existent natural în filioanele de natură vulcanică.

Astfel, așa cum reiese și din modelarea matematică a dispersiei gausiene a oxidului de sulf și a compușilor sub formă de sulfați, în acest geosistem există cantități însemnate de noxe gazoase sub formă de dioxid de sulf și aerosoli de sulfat și acid sulfuric care au ca efect micșorarea pH-lui precipitațiilor până la valori de 4,95 pe timp de vară. Ținându-se seama de caracteristicile meteorologice ale zonei respective (prezența inversiunilor termice de-a lungul văii pârâului Neagra Șarului și a Depresiunii Dornelor, a prezenței nucleelor de ceață, a temperaturii scăzute) precum și a formelor de relief favorizante acumulării noxelor, frecvența anuală a ploilor acide în această zonă depășește uneori 30-40% din totalul precipitațiilor căzute.

- În zona Exploatării Miniere Mestecăniș nu a fost monitorizată calitatea precipitațiilor întrucât nu există surse locale de emisii de oxizi de sulf și azot care să producă acidifierea precipitațiilor în această zonă.

Zona principală de impact local din arealul Călimani este valea pârâului Neagra Șarului (în punctele de observație Gura Haitii, Ortoaia și Vatra Dornei), în care se resimte direct efectul poluării atmosferei cu poluanți gazoși emiși. Prezența precipitațiilor cu caracter acid datorate aceleiași surse de poluare se resimte însă și în celelalte direcții și anume în direcția nord-vest de sursă și Vatra Dornei, amplasat în direcția nord.

- Prin calculul matematic al dispersiei poluanților atmosferici aplicat în paragraful anterior, rezultă că oxizii de sulf ajung la distanțe de până la 50 km de sursă. Prezența ploilor cu caracter puternic acid, cu valori foarte mici ale pH-lui și frecvență crescută, certifică corectitudinea modelului matematic de calcul al dispersiei.

Cercetările experimentale au constat din recoltarea precipitațiilor căzute în perioada menționată în punctele de monitorizare formate din punctele de observație de mai sus.

Analiza precipitațiilor s-a făcut prin metode fizico-chimice recomandate de Organizația Meteorologică Mondială și adaptate de Institutul de Cercetări pentru Ingineria Mediului București [122]. Probele colectate în recipiente din sticlă sau material plastic au fost recoltate săptămânal cu măsurarea cantității de precipitații căzute (mm).

Pentru fiecare punct de observație și ion poluant, în lucrare, se calculează concentrațiile medii ponderate lunare, raportate la cantitățile de precipitații căzute, după ecuația [123]:

$$C_{\text{mediu}} (\text{mg/l}) = \frac{\sum P \cdot C}{\sum P} \quad (6.49)$$

unde: P = cantitatea de precipitații căzută și analizată, mm
 $\sum P$ = cantități de precipitații pentru întreaga perioadă de observație
 C = concentrația indicatorului analizat în proba de precipitație, mg/l

Pe baza concentrației medii a fiecărui ion mineral măsurat pentru fiecare perioadă de recoltare și a cantității de precipitație căzută în perioada respectivă, s-au calculat intrările de ion în mg/m^2 .

Ecuțiile de calcul sunt : $\text{mg/m}^2 = \text{l/m}^2 \times \text{mg/l}$ (6.50)

Concret, s-au înmulțit cantitățile de precipitații înregistrate pentru o perioadă de un an (circa 700 l/m^2) cu concentrațiile medii determinate lunar (mg/l) tabel 6.6..

Cantitatea lunară de ioni pătrunși în ecosisteme s-au exprimat în kg/ha (tabel 6.6.):

$$\text{kg/ha} = \text{mg/m}^2 : 100 \quad (6.51)$$

Pentru ionii de hidrogen s-a făcut conversia pH-lui fiecărei probe de precipitație în ioni de hidrogen, prin implementarea unui program pe calculator, aplicând formula (6.50).

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg [\text{H}^+] \\ [\text{H}^+] &= 10^{-\text{pH}} \end{aligned} \quad (6.52)$$

Prin modelarea matematică a formulei (6.52),[68] s-au obținut valorile concentrațiilor ionilor de hidrogen conform figurii 6.19.

Tabel 6.6. Cantități lunare de ioni pătrunși în ecosistem în zonele cercetate

Punct prelevare	pH	[H ⁺]	SO ₄ ²⁻ mg/l	S-SO ₄ ²⁻ mg/l	S-SO ₄ ²⁻ kg/ha	NO ₃ ⁻ mg/l	N-NO ₃ ⁻ mg/l	N-NO ₃ ⁻ kg/ha
Gura Haitii	4,95	11,22018	13,780	4,596	15,32367	1,713	0,386	0,87385
Ortoaia	5,92	1,20226	11,60	3,867	12,89871	3,427	0,773	1,74769
V.Dornei	6,24	0,57544	8,868	2,956	9,85461	2,399	0,541	1,22338

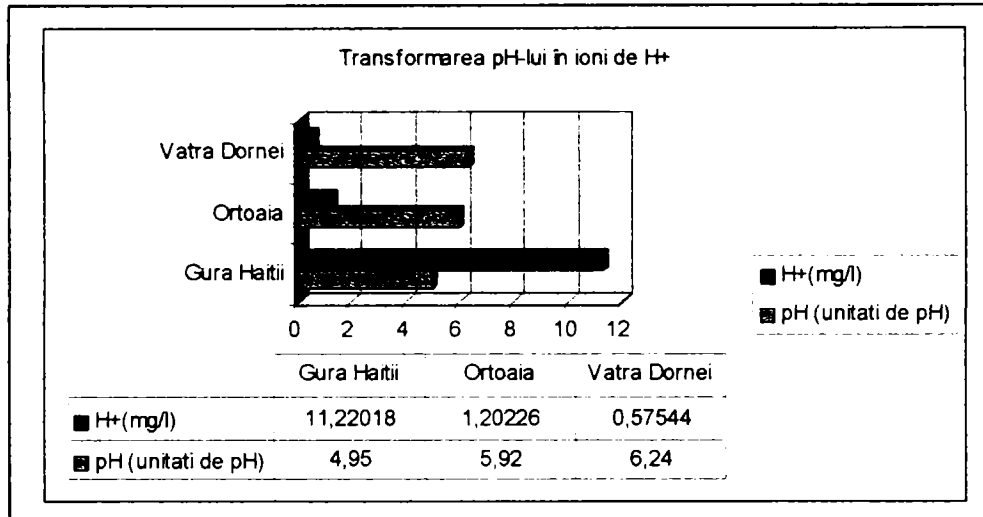


Fig. 6.19. Transformarea pH-ului în ioni de hidrogen

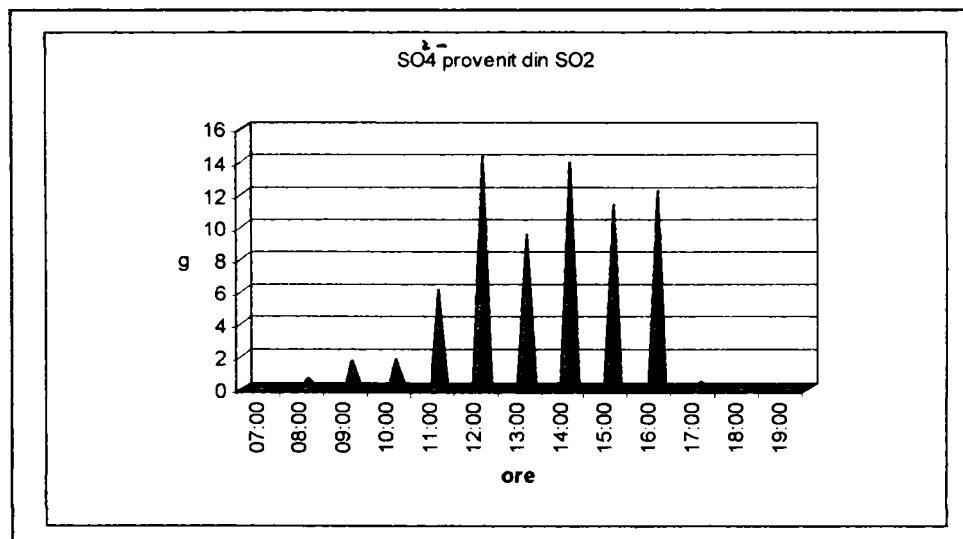


Fig.6.20. Concentrații diurne de SO₄²⁻ provenite din H₂SO₄ obținute prin transformări fotochimice ale SO₂ în Călimani

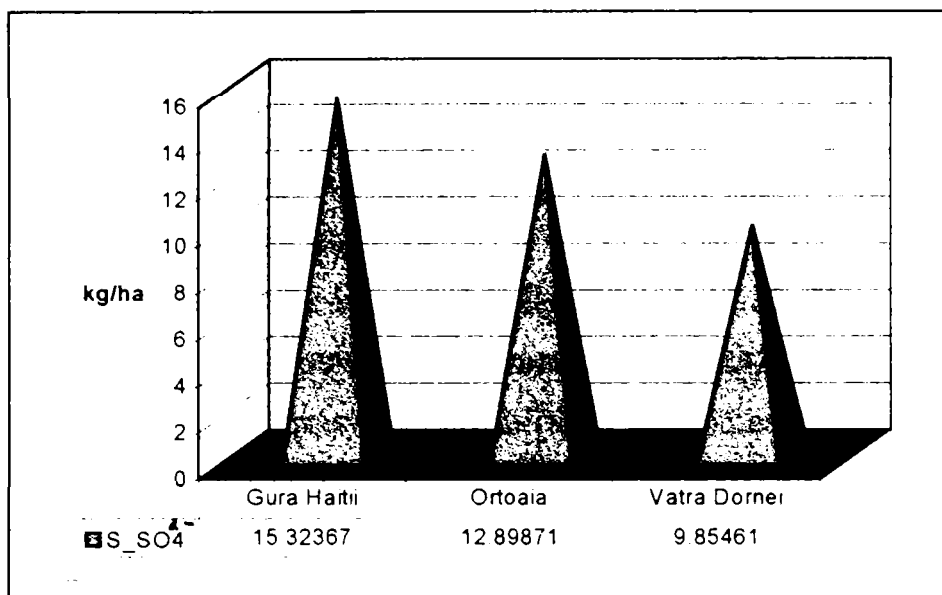


Fig. 6. 21. Depunerile de sulfati (proveniți din acidul sulfuric) exprimați în sulf

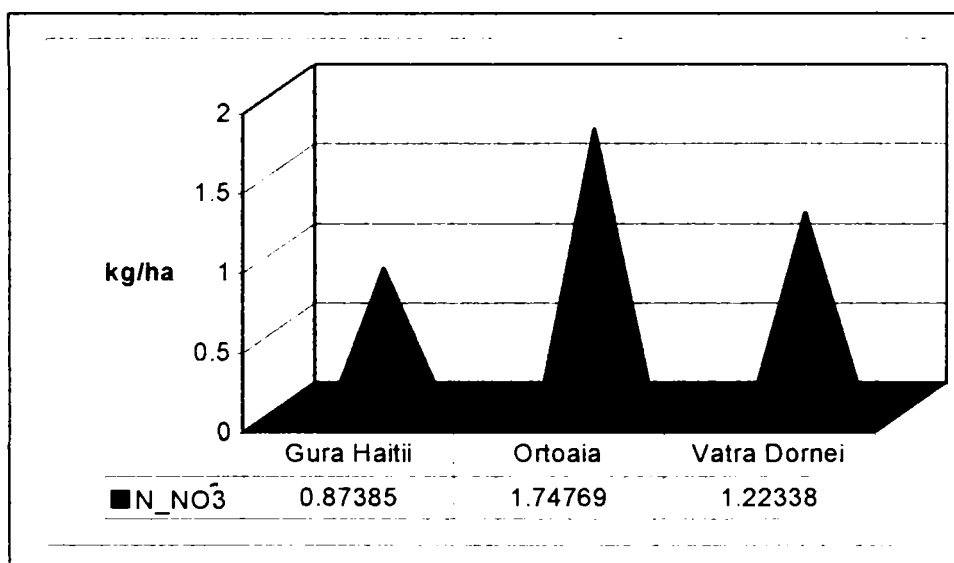


Fig. 6. 22. Depunerile de azotați (proveniți din acid azotic), exprimați în azot

Aplicând formulele de calcul prezentate mai sus, pentru perioada de vară analizată (perioadă pentru care s-au făcut și măsurători ale parametrilor meteorologici), s-a realizat conversia rezultatelor de laborator ale pH-ului, sulfatilor (exprimați în mg/l) și azotaților (exprimați în mg/l) în ioni de hidrogen (exprimați în mg/l), sulfati (exprimați în kg/ha sulf) fig.6.21 și respectiv azotați (exprimați în kg/ha azot) fig.6.22.

➤ Din figura 6.19 rezultă cantități mai mari de acid sulfuric (ioni de

hidrogen de 11,220 mg/l) emiși în punctul Gura Haitii (amplasat la o distanță de circa 9 km de sursă), față de 1,202 mg/l ioni de hidrogen care ajung în punctul de control Ortoaia (amplasat la o distanță de circa 20 km de sursă) și față de 0,575 mg/l ioni de hidrogen care ajung în orașul Vatra Dornei (amplasat în direcția nord-est la o distanță de circa 40 km de sursa de poluare).

➤ Variațiile pH-lui sunt redată în figura 6.19 în care se observă o acidulare a probelor de precipitații tot mai mare cu cât distanța de sursa de poluare este mai mică, astfel încât precipitațiile din punctul de observație Gura Haitii au caracter puternic acid cu pH de 4,95 (fiind considerate ploi acide cele cu $\text{pH} < 5,6$ unități de pH).

➤ De asemenea s-a calculat conversia sulfatului determinat în mg/l din probele de precipitații în kg sulf /ha aplicându-se formula 6.51 de mai sus.

Valorile obținute s-au comparat cu o grilă utilizată la nivel european pentru cantitățile de depuneri pe sol de sulf și azot provenite din sulfații și azotații dizolvați în apele de precipitații (conf. tabel 6.7)

Pentru evaluarea intensității depunerilor înregistrate în teren liber pentru S-SO_4^{2-} și N-NO_3^- , pe plan european se folosește o scală de apreciere, prezentată în tabelul 6.10. [125].

Tabelul 6. 7. Scala intensității depunerilor atmosferice

Intensitatea depunerii	S-SO₄²⁻ kg/ha/an	N-NO₃⁻ kg/ha/an
Depuneri foarte reduse	< 4	<3,5
Depuneri reduse	4-8	3,5-7
Depuneri mijlocii	8-12	7-10,5
Depuneri mari	12-16	10,5-14
Depuneri foarte mari	> 16	> 14

➤ Comparând rezultatele depunerilor de sulfați, exprimate în sulf, (fig.6.21) obținute cu grila europeană din tabelul 6.10, rezultă că în punctul de observare Gura Haitii, aplatată în zona cea mai apropiată de sursa de poluare care emite oxizi de sulf, cantitățile de depuneri sunt “foarte mari”, în punctul de monitorizare Ortoaia (amplasat la o distanță de circa 20 km de sursă) depunerile se încadrează în categoria “mari”, iar zona orașului turistic vatra Dornei se încadrează în categoria depunerilor “mijlocii”.

➤ Depunerile de azotați, exprimate în azot, (fig.6.22) în toate punctele de monitorizare se încadrează în clasa depunerilor “foarte reduse, întrucât în zona respectivă nu există surse semnificative de emisie ale compușilor cu azot (excepție face traficul rutier).

Aceste măsurători validează datele obținute prin modelarea matematică care calculează constantele de transformare fotochimice ale oxizilor de sulf în sulfatați și acid sulfuric (k_1), precum și transformarea oxizilor de azot în azotați și acid azotic (k_2).

➤ Comparând aceste rezultate cu cantitățile de sulfatați rezultați prin transformările fotochimice ale emisiilor de dioxid de sulf de pe haldele de steril (obținute prin modelare matematică fig.6.13 se observă că în ambele cazuri (prin modelare matematică și prin măsurători ale conținutului de sulfatați din precipitații) în cea mai apropiată zonă locuită față de sursa de poluare (Gura Haitii) există valori mari atât pentru oxizii de sulf cât și pentru sulfatați (rezultați din reacții fotochimice și prin măsurători).

6.5. Analiza regresională a emisiei SO₂

În cadrul acestui capitol ne propunem o altă abordare a emisiei SO₂ și a compușilor care rezultă în timpul procesului de extensie a factorului poluant. Ca și suport matematic vom utiliza analiza corelațională, datorită modului simplu de utilizare a acesteia și mai ales datorită formațiilor suplimentare furnizate de un model corelațional, legate în principal de ponderea pe care o au factorii chimici și de mediu asupra modului în care se dispersează SO₂ plecând de la o sursă de emisie (în cazul studiat acesta este reprezentat de halda de steril cu un conținut ridicat de apă).

Analiza corelațională în acest caz, prezintă un aspect specific prin aceea că în procesul de emisie intervin factori care țin de :

- chimia procesului de formare a SO₂ ;
- factori care descriu terenul pe care se dispersează poluantul ;
- factorii meteorologici (vânt, umiditate, temperatura, radiație solară, etc).

urmare a acestor aspecte este greu de construit un model corelațional, care să înglobeze toate efectele menționate anterior. Din aceste considerente propunem :

- un model care ține cont de factorii meteorologici și de chimia care intervine în procesul de formare. În cadrul acestui tip se vor construi modele pentru SO₂ cât și pentru fiecare din compușii care rezultă în urma procesului de emisie. Valorile obținute sunt medii în cadrul zonei care se extinde.

6.5.1. Modelarea corelațională a emisiei SO₂ funcție de factorii meteorologici și de chimia procesului de transformare a SO₂.

Studiul se va face pentru emisia de SO₂, pentru care se va utiliza un model corelațional multiliniar de forma:

$$Y = a \cdot x_1 + b \cdot x_2 + c \cdot x_3 + d \cdot x_4 + e \cdot x_5 + f$$

unde:

- y - cantitate SO₂ [g/ora]
- x₁ - ora la care se face măsurătoarea [h.min]
- x₂ - temperatura [°C]
- x₃ - concentrația de ozon [ppm]

- x_4 - radiația solară [kw/m^2]
 x_5 - RH - umiditate [%]

Analiza s-a făcut pe un eșantion reprezentativ de 4 zile (28-31.06) în cadrul căruia la intervale orare fixe cuprinse între 7 și 19 s-au cules informațiile meteo. Pentru fiecare model se va face o analiză din punctul de vedere a coeficientului de corelație cât și din cel al coeficienților parțiali de corelare. Caracteristicile setului de date utilizate pentru construirea modelelor sunt prezentate în tabelul 6.8:

Tabel 6. 8. Caracteristicile setului de date

Variable	X1	X2	X3	X4	X5	Y
Valoare maxima	19.6	24.4	55.5	0.905	97.01	438.7879
Valoare minimă	7	5.2	13.1	0.021	28.39	10.18182
Valoare medie	13.444	18.59	43.474	0.3389	53.9776	164.3152
Deviație standard	3.788121	4.984722	12.17344	0.303787	19.25493	147.2908

6.5.2. Modelul matematic al emisiei dioxidului de sulf

Concentrație $\text{SO}_2 = f(\text{ora, temperatura, concentrație ozon, radiație solară, umiditate})$

Modelul încearcă să determine o ecuație în care să fie surprinsă legătura dintre factorii de mediu și cantitatea de SO_2 .

În urma efectuării regresiei s-a obținut pentru coeficienții ecuației valorile (tabel 6.9):

Tabel 6. 9. Valoarea coeficienților ecuației

Variabile	Valoare	Eroare standard	t-ratio	Prob(t)
a	1.33524E-08	2.30711E-08	0.578751585	0.56571
b	3.20341E-08	1.67166E-08	1.916303967	0.06184
c	-1.13002E-08	1.15475E-08	-0.978584505	0.33314
d	484.8484848	1.90585E-07	2543995871	0.0
e	-1.03057E-09	3.90319E-09	-0.264033634	0.79299
f	-2.53604E-07	4.57995E-07	-0.55372755	0.58257

Tabel 6. 10. Calitatea modelului

Model	StdError	R ²	Ra ²
$a \cdot x_1 + b \cdot x_2 + c \cdot x_3 + d \cdot x_4 + e \cdot x_5 + f$	2.74E-06	0.946	0.946

Se observă din tabelul 6.13 că avem o corelare foarte bună, acesta fiind dată de un coeficient de corelare de valoare 0.946, aspect care relevă o legatură stransă între variabila dependentă cantitatea de SO₂ și variabilele independente ce cuantifică influența factorilor de mediu și chimici aferenți procesului de emisie.

Un aspect important care este necesar a fi discutat este cel legat de contribuția pe care o prezintă în fenomenul de emisie factorii implicați în acesta. În acest sens o discuție se impune relativă la :

- coeficienții de corelare parțială (care definesc contribuția fiecărui factor luat în discuție), tabelul 6.11;
- cât și relativ la coeficienții de intercorelare, care vor defini cum se interinfluențează factorii care concură la extinderea zonei poluate (cum se modifica aceștia ca urmare a poluării cu SO₂).

Tabelul 6. 11. Coeficienți de corelare parțială și de intercorelare

Matricea coeficienți de corelare						
	X1	X2	X3	X4	X5	Y
X1	1	0.581205	0.758697	-0.40023	-0.52958	-0.40023
X2	0.581205	1	0.862815	0.186989	-0.64984	0.186989
X3	0.758697	0.862815	1	0.089026	-0.8217	0.089026
X4	-0.40023	0.186989	0.089026	1	-0.2373	1
X5	-0.52958	-0.64984	-0.8217	-0.2373	1	-0.2373
Y	-0.40023	0.186989	0.089026	0.952	-0.2373	1

Discuția în acest moment poate să se desfășoare după cum urmează:

(1) analiza coeficienților de corelare parțială

La stabilirea cantității de SO₂, ca valoare medie în zona de emisie, care se formează pe o suprafață în condiții meteo curente, apar următoarele observații

- cea mai mare influență o are:
 - Radiația solară (variabila x₄ coeficient de corelare 0.952)**
- cea mai mică influență o are :
 - Concentrația de ozon (variabila x₃ coeficient 0.089)**
- este interesant de remarcat faptul ca RH-umiditate are o influența mică asupra cantității de SO₂, însă se observă că atunci când RH-umiditate scade crește concentrația de SO₂.

(2) analiza coeficienților de intercorelare

Per ansamblu, acești coeficienți prezenți în tabelul de mai sus pot releva legături care se creează între variabilele independente în contextul procesului modelat. *Cu alte cuvinte în procesul de emisie al SO₂ se modifică nu numai cantitatea de SO₂ ca urmare a aspectelor meteo și chimice, dar mai mult, acești factori, repet meteo și chimici, sunt la rândul lor modificați de extinderea zonei poluate. Deci emisia SO₂ este datorată unui ansamblu de factori, care la rândul lor sunt schimbați ca urmare a modificării zonei poluate, cât și ca urmare a interacțiunii între ei.*

Se pot face următoarele observații :

- *concentrația de ozon este dependentă de momentul în care se fac observațiile (x_1 - ora este corelat cu x_3 - concentrația de ozon cu un coeficient de intercorelare de 0.758*
- *concentrația de ozon (variabila x_3) este dependentă de temperatură (variabila x_2) legătura fiind descrisă de un coeficient de intercorelare de 0.862. Deci cei doi factori sunt legați între ei, modificarea unuia, atrăgând modificarea celui de al doilea în cursul procesului de modificare a cantității de SO₂ ca urmare a zonei întinse de emisie.*
- *RH-umiditate (variabila x_5) este legat de radiația solară (variabila x_4) printr-un coeficient de intercorelare de -0.821. Este de remarcat că în procesul de modificare a cantității de SO₂ creșterea umidității depinde de radiația solară, creșterea acesteia conducând la scăderea umidității.*

Este necesar de făcut precizarea, că rezultatele care apar din analiza coeficienților de intercorelare pot reprezenta fenomene chimice normale ce pot avea loc și în lipsa SO₂, însă acesta din urmă poate accentua aceste fenomene, fie le poate diminua, aspecte care apar în modelul matematic.

Din analiza coeficienților de corelare parțială, luând în considerare variabilele independente cele mai semnificative, modelul poate fi simplificat de forma :

$$z = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3 + e \cdot y$$

unde :

- z - cantitatea SO₂ [g/ora]
- x - ora la care se face măsuratoarea [h.min]
- y - radiația solară [kw/m²]

Facem precizarea că s-a ales o variație polinomială pentru radiația solară și ora la care se face determinarea datorită modului în care acestea se modifică într-un interval de 24 ore.

Calculând din nou această ecuație regresională și reprezentând grafic această variație se va obține suprafața de mai jos în contextul unui coeficient de corelare foarte bun (egal cu 0.952)

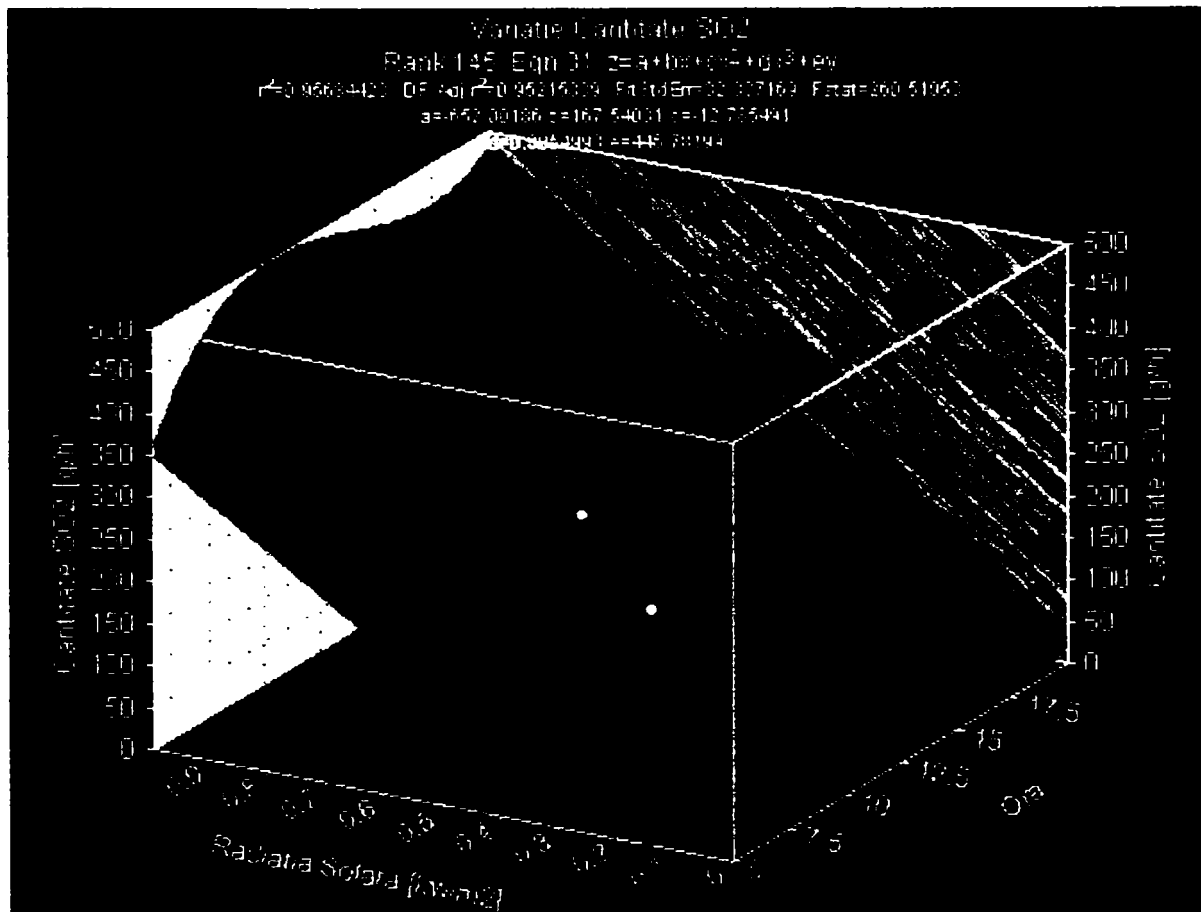


Fig. 6.23. Variația cantității de SO₂ funcție de oră și de radiația solară

❖ Concluzii

- ◆ În lucrare s-a considerat drept sursă de poluare a aerului haldele de steril și cariera de minereu de sulf decopertată (cu o suprafață de circa 150 ha) de la fosta exploatare minieră Călimani amplasată în Caldera Călimani din județul Suceava.
- ◆ S-a considerat că sterilul de pe halde și de pe cariera decopertată are un conținut de circa 9% sulf activ expus radiațiilor solare.
- ◆ Cunoscându-se incidența radiației solare prin măsurătorile făcute în zona respectivă cu o stație meteorologică mobilă automată rezultă o emisie medie de dioxid de sulf provenit prin oxidarea fotochimică a sulfului de 184,3 g/oră.

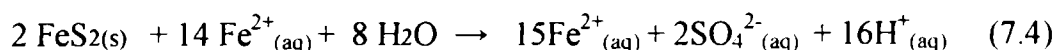
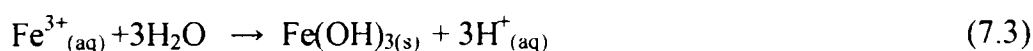
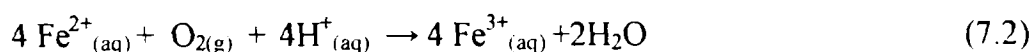
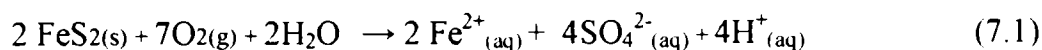
-
- ◆ Datorită faptului că zona de emisie a poluantului nu este punctuală ci de suprafață, s-a procedat la o modificare a modelului matematic gaussian MESOPUFF II . A rezultat un model matematic mai complet, care a fost implementat prin intermediul programului PhotoCHEM
 - ◆ Viteza maximă de transformare fotochimică a dioxidului de sulf în sulfat are loc în același interval de timp (fiind cuprinsă între 2,3-2,5 %).
 - ◆ Întrucât în zona respectivă nu există surse semnificative de oxizi de azot, vitezele de transformare fotochimică pentru oxizii de azot (k_2 și k_3) nu au fost analizate în detaliu în această lucrare
 - ◆ După aplicarea vitezei de transformare fotochimică k_1 la dioxidul de sulf emis de pe suprafețele respective afectate, s-a obținut o cantitate medie de circa 3,8 g/oră de SO_2 transformat în sulfat.
 - ◆ Prin modelarea matematică a dispersiei gaussiene a dioxidului de sulf rămas netransformat în sulfat, se constată că valorile concentrațiilor de dioxid de sulf care depășesc limita admisă (125 $\mu\text{g}/\text{mc}$) pentru ecosisteme terestre se înregistrează la distanțe de circa 8 km de sursa de poluare.
 - ◆ Cantitățile de sulfat formate prin reacții fotochimice și calculate cu ajutorul programului PhotoCHEM, au fost validate prin măsurătorile de laborator a sulfaților (proveniți din acidul sulfuric) din precipitațiile căzute în punctul de monitorizare Gura Haitii, unde s-au înregistrat, în aceeași perioadă mai-iunie, ploi acide.
 - ◆ Pentru a pune în evidență influența factorilor meteorologici în procesul de emisie a dioxidului de sulf s-a construit un model regresional pe baza căruia s-a analizat comparativ modul în care se influențează reciproc factorii de mediu și factorii chimici implicați.

CAPITOLUL 7.

CERCETĂRI PRIVIND IDENTIFICAREA ȘI CARACTERIZAREA COMPONENTILOR POLUANȚI FORMAȚI PRIN REACȚII FOTOCHIMICE DIN APA DE SUPRAFAȚĂ

7.1. Caracteristicile apelor uzate provenite de la extracția minereurilor de sulfuri polimetalice și a minereurilor de sulf în amestec cu sulfuri polimetalice

Apele uzate provenite de la extracția și prepararea minereurilor de sulfuri polimetalice și a celor de sulf în amestec cu sulfuri polimetalice sunt impurificate atât cu suspensii minerale cât și cu substanțe chimice dizolvate. În apele uzate provenite de la extracția minereurilor de sulfuri polimetalice sunt favorizate procesele de oxidare și levigare a unor minerale constituente. Astfel, în contact îndelungat cu apa și în prezența oxigenului din aer și a luminii, pirita este oxidată cu formarea acidului sulfuric liber și a hidroxidului feric după reacțiile:



Se observă că oxidarea sulfurii din pirită la sulfat este însoțită de eliberarea în apă a fierului feros și a ionilor de hidrogen. Ulterior, ionul feros suferă oxidarea la ion feric, iar acesta prin hidroliză, eliberează ioni de hidrogen. Ionul feric este redus de către pirită la fier feros, reacția conducând la oxidarea sulfurii (S^{2-}) și la creșterea acidității; ionul feros rezultat poate relua ciclul de reacții [108].

Datorită solubilității reduse a Fe(III), acest proces de transformare a piritei se situează printre reacțiile de alterare cele mai acide. Fierul feric nu poate exista în contact cu aglomerările de pirită deoarece este redus rapid la Fe(II). Lipsa oxigenului inhibă regenerarea Fe(III) prin oxidare

Oxidarea sulfurilor de fier este accelerată de prezența unor bacterii. În acest mod se formează apele acide de mină cu pH cuprins între 2-3 unități de pH, care devin foarte agresive pentru celelalte formațiuni de roci mineralizate

Acidul sulfuric dizolvă o serie de elemente cum ar fi: fierul, manganul, zincul, cuprul, plumbul, aluminiul, cobaltul etc. din sărurile întâlnite și acestea trec în soluție sub formă de sulfati. Așa se explică pH-ul de 2,53 a apei la ieșirea din mina Mestecăniș.

Conținutul mărit în fier (+3) și mangan (+4) al acestor ape determină formarea precipitatelor de hidroxizi de fier și mangan care colmatează albiile râurilor și malurile acestor ape cu efect distrugător asupra biocenozelor acvatice și asupra materialelor cu care vin în contact (ca în cazul pâ râului Puciosu și Neagra Șarului).

Poziția în sistemul periodic a unora din elementele frecvente în subsolul și în apele acestor zone (sulf, fier, mangan, seleniu etc.) conferă posibilitatea trecerii prin mai multe valențe, după mediul oxidant sau reducător în care se găsesc.

Astfel sulfurile solubile și hidrogenul sulfurat în mediu apos, în contact cu aerul și lumina și în prezența unor substanțe oxido-reducătoare sau microorganisme, vor cunoaște următoarele situații limită (conf.r.3.1 și 3.2)

În timp ce hidrogenul sulfurat este un acid foarte slab, acidul sulfuric este un acid tare, foarte solubil în apă care crește foarte mult aciditatea acesteia și în același timp crește solubilitatea metalelor aflate în apa respectivă.

De aceea neutralizarea apelor acide de mină și tehnologice din domeniul minier este o problemă importantă care preocupă numeroși cercetători și aceasta trebuie realizată în funcție de compoziția chimică a apelor de mină, în scopul reducerii acidității și conținutului de metale grele [52].

De obicei în industrie se practică mai multe **procedee de epurare** a apelor de mină acide care conțin metale și acid sulfuric, dintre care pot fi enumerate :

- **Neutralizarea apelor de mină cu lapte de var sau dolomită calcinată** la pH>9,5 unități de pH pentru precipitarea cationilor astfel:

- cationii de mangan precipită la pH = 9,5 unități, cationii de zinc la 7,5 și cationii de fier la pH = 4,5.
- cationii de cupru se elimină prin trecerea apelor de mină prin vase de reacție unde împreună cu fierul formează micropile galvanice în care fierul se oxidează și trece în soluție, iar cuprul se reduce la metal și se depune prin cementare, datorită faptului că are tensiune electrochimică mai mică decât fierul. Cementarea este un proces electrochimic în care fierul are rol de catod pe care se depune cuprul (anod) conform reacțiilor :



- **Epurarea cu rășini schimbătoare de ioni**, se aplică în special pentru îndepărtarea

ionilor de fier, mangan, zinc și cupru prezenți în apele de mină în concentrații ridicate prin utilizare de cationiți și îndepărtarea ionilor sulfat prin utilizare de anioniți [80].

▪ **Epurarea prin procedee biologice** Apele de mină cu conținuturi ridicate de fier și sulfatați se pot epura în mediu anaerob cu ajutorul bacteriilor sulfato-reducătoare.

Sulfatii sunt reduși la hidrogen sulfurat care intră în interacțiune cu sărurile de fier și precipită sulfura de fier de forma $FeS \cdot H_2O$. Procesul decurge lent și se poate aplica în cazurile în care în apropierea minelor se găsesc lacuri sau mlaștini naturale.

Implementarea metodei de epurare biologică cu ajutorul unor macrofite, ce utilizează în procesul de fotosinteză și metalele grele, este o metodă mult utilizată în Anglia [23].

În acest caz în iazurile biologice trebuie adăugați și nutrienți cu N, P și K care sunt necesari proceselor metabolice ale plantelor.

7.2. Considerații privind prezența transformărilor fotolitice și biochimice în apele de suprafață din arealele Mestecăniș și Călimani

7.2.1. Caracteristicile hidrologice ale receptorilor și caracteristicile optice ale componentelor apei.

Pentru calculul vitezelor de transformare fotochimică a compușilor de sulf, fier și mangan prezenți în apele pârâului Puciosul și Neagra Șarului trebuie să se țină seama de caracteristicile hidrologice ale acestor receptori și de densitățile optice ale acestor metale existente în apă, de intensitățile medii ale razei incidente măsurate în arealele respective pe timp de vară, atât pe cer senin cât și înnourat (considerând că intensitatea razelor ultraviolete din radiația solară este de 70 % între orele 10 - 14, pe timp senin și de câteva ori mai mică pe timp înnourat), conform tabelelor 7.1- 7.3.

Pentru sulful și sulfurile antrenate în apă nu se pot calcula întrucât acești compuși sunt instabili în mediul acid sau trec rapid în forma de sulfat [119].

Tabel 7.1. Adâncimile receptorilor și caracteristicile optice ale componentelor apei

Nr. crt.	Denumire receptor	Adncime medie receptor (m)	$\epsilon_\lambda - Fe/ \lambda$ (nm)	$\epsilon_\lambda - Mn/ \lambda$ (nm)
1	Puciosu	0,568	4,935	0,4168
2	Neagra Șarului	1,029	4,685	0,177

Tabel 7.2. Concentrațiile elementelor din apă

Nr. crt	Denumire receptor	c-Fe (mg/l)	c-Mn (mg/l)
1	Puciosu	86,075	2,914
2	Neagra Șarului	81,35	2,549

Tabel 7.3. Intensitățile radiației solare incidente în și ale razelor UV în zona Vatra Dornei în intervalul orelor 10-18

Nr. crt.	Interval de timp	Intensitatea radiației UV (KW/mp)	Intensitatea radiației solare incidente (KW/mp)
1	7-8	0,035	0,065
2	8-9	0,194	0,257
3	10	0,290	0,415
4	11	0,192	0,275
5	12	0,359	0,514
6	13	0,611	0,873
7	14	0,481	0,688
8	15	0,592	0,847
9	16	0,527	0,753
10	17	0,563	0,805
11	18	0,032	0,092
12	19	0,027	0,081
13	20	0,018	0,046

Pe baza acestor date pot fi aplicate modelări matematice de calcul al vitezelor de absorbție a cuantelor de lumină de către substanțele poluante din apă și a vitezelor de transformare fotochimică prin reacții de oxido-reducere a ionilor metalici prezenți în apă.

7.2.2. Cercetări experimentale privind stabilirea transformărilor compușilor reziduali cu sulf și metale grele prin reacții de oxido- reducere catalizate fotochimic și biochimic din zonele Mestecăniș și Călimani

Prezența reacțiilor fotochimice și biochimice în apele receptorilor impurificați cu apă de mină și steril din zonele Mestecăniș și Călimani, ce conțin un procent ridicat de sulfuri, sulf și ioni metalici, a fost confirmată printr-o serie de cercetări în laborator.

Aceste cercetări au avut ca scop urmărirea dinamicii pH-lui apelor de suprafață neutralizate inițial cu hidroxid de sodiu și lapte de var, măsurarea conductivităților electrice ale apelor, ale sulfatilor și metalelor grele din apă, ca urmare a reacțiilor continue de oxido-reducere catalizate fotochimic și biochimic a compușilor dizolvați, precum și găsirea unor soluții optime de înlăturare a acestor impurificatori din ape.

Încercările de laborator au avut la bază procedeul de neutralizare a pH-lui și de precipitare a metalelor prezente în apele de mină cu lapte de var, procedeu utilizat în România, care se dovedește, în cazul prezenței sulfului nativ și a metalelor din minereu, ca inefficient din cauza reacțiilor de oxido-reducere puternice, catalizate fotochimic și biochimic.

Mai eficientă ar fi metoda chimică de tratare cu o bază tare care ar distruge și bacteriile care accelerează reacțiile redox, metodă în urma căreia transformările biochimice din apă nu ar mai avea loc cu aceeași intensitate.

Au fost prelevate următoarele tipuri de eșantioane:

- A. **Apă de mină** de la ieșirea din Mina Mestecăniș, mină care a exploatat minereu de sulfuri polimetalice (fier, cupru, zinc, mangan etc.)- (P₁)
- B. **Apă din pârâul Puciosu** – aval Exploatarea Minieră Mestecăniș (P₂)
- C. **Apă din Pârâul Neagra Șarului** – aval E.Minieră Călimani (P₃), care a exploatat minereu de sulf nativ în amestec cu rocă de sulfuri polimetalice.

Mod de lucru

La probele de apă prelevate, inițial s-au făcut următoarele analize fizico-chimice : pH, conductivitatea electrică, sulfatii, metalele totale și dizolvate (fier, cupru, zinc, mangan, cobalt, nichel). Apoi probele de apă recoltate din pârâul Puciosu și Neagra Șarului au fost transvazate în câte 2 recipiente de sticlă (cristalizoare cu diametru de 30 cm fiecare).

Măsurătorile pH-lui s-au efectuat cu un pH-metru de laborator cu electrod combinat, determinarea sulfatilor s-a făcut prin metoda spectrofotometrică la un spectrofotometru cu membrană lichidă tip CECIL, conductivitatea electrică s-a măsurat cu ajutorul unui conductometru HACH, iar metalele s-au determinat cu ajutorul unui spectrofotometru cu absorbție atomică prin flacără tip VARIAN.

- ◆ Din proba de apă de mină P₁, prin măsurători instrumentale, s-au determinat pH-ul, conductivitatea electrică, sulfatii și metalele totale și cele dizolvate, conform tabelului 7.6. rezultând valori foarte mici ale pH-lui de 2,53 și conținut foarte mare de metale totale. Aceste ape sunt deversate în pârâul Puciosu care este apoi puternic impurificat datorită aportului acestor ape uzate (conform măsurătorilor probei P₂).

Tabel 7. 4 Compoziția apei de mină Mestecăniș

Mina Mestecăniș									
pH	Fe tot. mg/l	Zn tot mg/l	Cu tot mg/l	Cd tot. mg/l	Mn tot mg/l	Co tot mg/l	Ni tot. mg/l	Pb tot. mg/l	cond.el. μS/cm
2,53	104.4	7,35	77,2	0,031	7,52	5,35	1,54	0	3565

- ◆ **Proba P2** provenită din pârâul Puciosu (aval EM Mestecăniș) din **vasul a, (P2-a)** a fost adusă la pH 10,12 cu hidroxid de sodiu și **proba P2 din vasul b (P2-b)** a fost adusă la pH 9,89 cu lapte de var, în vederea precipitării metalelor în mediu puternic alcalin (pH>9,5).
- ◆ La fel s-a tratat cu hidroxid de sodiu și lapte de var și **proba P3**, recoltată din pârâul Neagra Șarului, pârâu care subtraversează halda de steril minier Reșițiș și adună apele din precipitații ce spală cele 200 ha teren ocupat cu steril (ce conține circa 9 % sulf) și teren decopertat. Astfel **proba P3 din vasul c**, a fost adusă la pH 10,61 cu NaOH (**P3-c**) și proba din **vasul d** a fost adusă la pH 9,98 cu lapte de var (**P3-d**). Odată cu modificarea pH-lui a avut loc precipitarea metalelor și decantarea precipitatelor
- ◆ Din cele 2 vase cu probe tratate cu **hidroxid de sodiu** s-au filtrat probe de apă și s-au determinat imediat metalele dizolvate, obținându-se rezultatele din figura 7.3. Vasele cu cele 4 probe de apă neutralizată au fost expuse apoi la lumină și soare o perioadă de circa 3 săptămâni. În această perioadă probele au fost omogenizate zilnic, la aceeași oră, înainte de măsurarea pH-ului și a celorlalte componente. Din rezultatele obținute (conf. fig. 7.3) se observă micșorări foarte mari ale concentrațiilor de metale dizolvate la pH-uri alcaline și precipitarea acestora și anume:

I. Pentru proba P2 din pârâul Puciosu neutralizată cu NaOH s-a constatat:

- așa cum reiese din figurile 7.1.- 7.5. la proba de apă adusă la un pH = 10,12 s-au constatat scăderi ale pH-lui în primele 14 zile până la 7,61 unități de pH, datorate prezenței reacțiilor de oxido-reducere ale sulfurilor, sulfurii și metalelor oxido reducătoare (fier, cupru, mangan etc.), reacții catalizate fotochimic.

După a 14-a zi de expunere a probelor la lumină, pH-ul probelor tratate cu NaOH au început să crească până la 8,02 unități de pH, demonstrând terminarea reacțiilor redox, prin tratare cu o bază tare și stabilizarea soluției.

- **fierul total** inițial de la 100,8 mg/l a fost găsit sub formă dizolvată în concentrație de 86,7 mg/l, în urma precipitării la pH de 4,5, a scăzut imediat la 0,016 mg/l (la un pH de 10,61); apoi, la expunerea probelor la lumină, prin scăderea pH-lui datorită reacțiilor redox catalizate fotochimic, fierul dizolvat a înregistrat o ușoară creștere în a 14-a zi de 0,022 mg/l (la pH de 8,74);

- **manganul total** inițial de la 4,15 mg/l a fost găsit sub formă dizolvată în concentrație de 2,91 mg/l; în urma precipitării la pH de 9,5, a scăzut imediat la 0,001 mg/l (la un pH de 10,61), ca apoi datorită reacțiilor de redox catalizate fotochimic a înregistrat o creștere în a 14-a zi de 1,96 mg/l (la pH de 8,74);

- **cupru total** de la 8,5 mg/l a fost găsit sub formă dizolvată în concentrație de 7,72 mg/l; în urma reducerii la metal și depunerii prin cementare a scăzut imediat la 0 mg/l, aceeași valoare înregistrându-se și în a 14-a zi;

- **zincul total** inițial de la 1,43 mg/l a fost găsit sub formă dizolvată în concentrație de 0,96 mg/l; în urma precipitării la pH de 7,5, a scăzut imediat la 0,014 mg/l (la un pH de 10,61), valoare foarte mică înregistrându-se și în a 14-a zi.

- **nicheul total** de la 0,81 mg/l a fost găsit sub formă dizolvată în concentrație de 0,46 mg/l; în urma precipitării la pH alcalin, a scăzut imediat la 0,004 mg/l (la un pH de 10,61), aceeași valoare înregistrându-se și în a 14-a zi;

I. Proba P3 din pr. Neagra Șarului

- **fierul total** de la 108 mg/l a fost găsit sub formă dizolvată în concentrație de 81,35 mg/l; în urma precipitării la pH de 4,5, fierul dizolvat a scăzut imediat la 0,016 mg/l (la un pH de 10,61), ca apoi datorită reacțiilor de redox catalizate fotochimic a înregistrat o ușoară creștere în a 14-a zi la 0,022 mg/l (la pH de 8,74);

- **manganul total** de la 4,15 mg/l a fost găsit sub formă dizolvată în concentrație de 2,91 mg/l; în urma precipitării la pH de 9,5, a scăzut imediat la 0,001 mg/l (la un pH de 10,61), ca apoi datorită reacțiilor de oxido-reducere catalizate fotochimic să înregistreze o creștere în a 14-a zi la 1,96 mg/l (la pH de 8,74);

- **cupru total** de la 8,5 mg/l a fost găsit sub formă dizolvată în concentrație de 7,72 mg/l; în urma reducerii la metal și depunerii prin cementare a scăzut imediat la 0 mg/l, aceeași valoare înregistrându-se și în a 14-a zi;

- **zincul total** de la 1,43 mg/l a fost găsit sub formă dizolvată în concentrație de 0,96 mg/l, iar în urma precipitării la pH de 7,5, a scăzut imediat la 0,014 mg/l (la un pH de 10,61), valoare foarte mică înregistrându-se și în a 14-a zi.

- **nicheul total** de la 0,81 mg/l a fost găsit sub formă dizolvată în concentrație de 0,46 mg/l, iar în urma precipitării la pH alcalin, a scăzut imediat la 0,004 mg/l (la un pH de 10,61), aceeași valoare înregistrându-se și în a 14-a zi;

Concluzia acestor 2 experimente este aceea că la neutralizarea probelor de apă P2-a și P3-a utilizându-se o bază tare (NaOH), cu efect agresiv asupra organismelor acvatice (care probabil a distrus și toate microorganismele care accelerează aceste reacții: sulfobacterii și ferobacterii), demonstrează că scăderea pH-lui se datorează doar **prezenței reacțiilor fotochimice**, fără aportul reacțiilor biochimice.

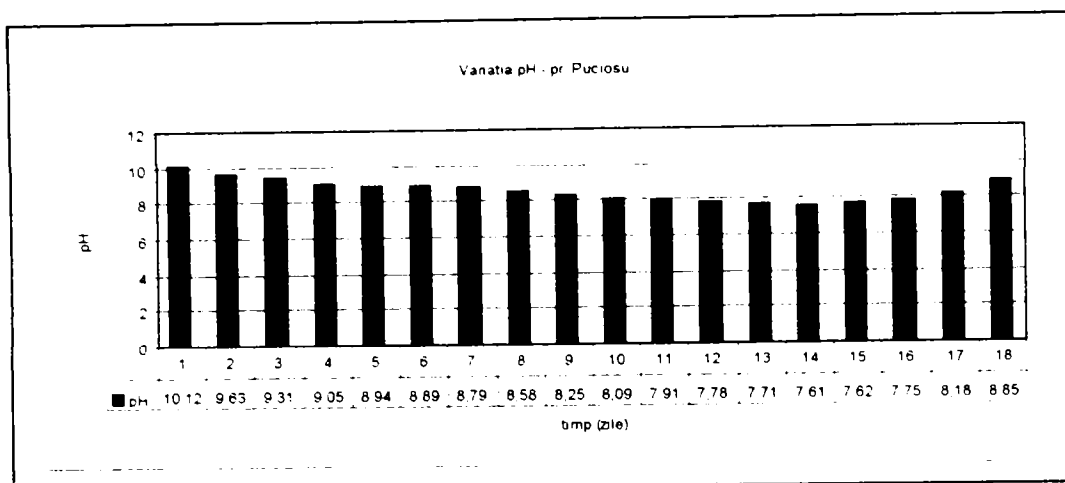


Fig.7.1. Dinamica pH-ului apelor provenite din pârâul Puciosu

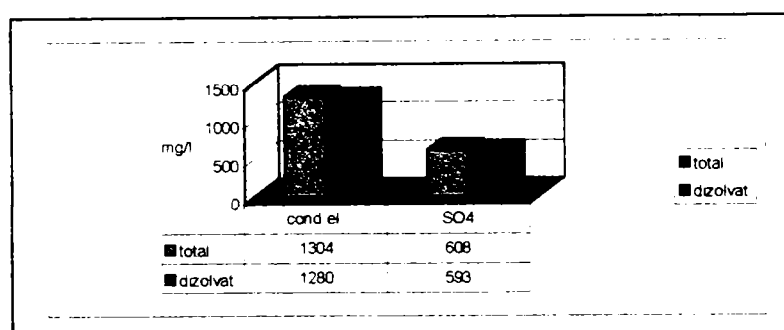


Fig.7.2. Conținutul de săruri totale și sulfatți dizolvate în apa provenită din pârâul Puciosu

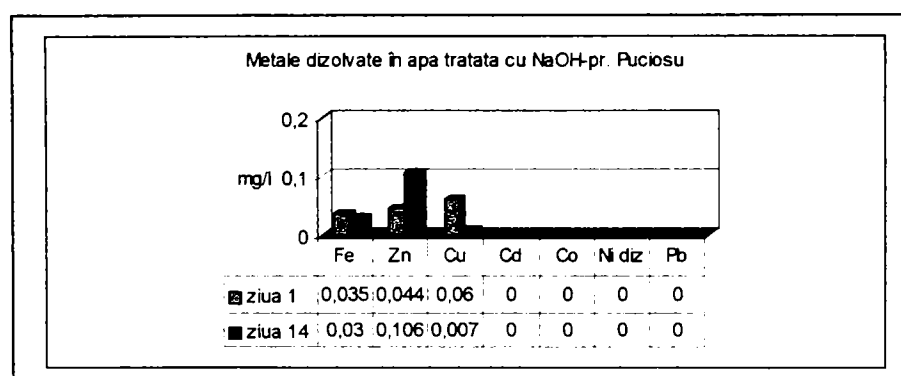


Fig. 7.3. Dinamica conținutului de metale dizolvate din apa tratată cu NaOH a pârâul Puciosu

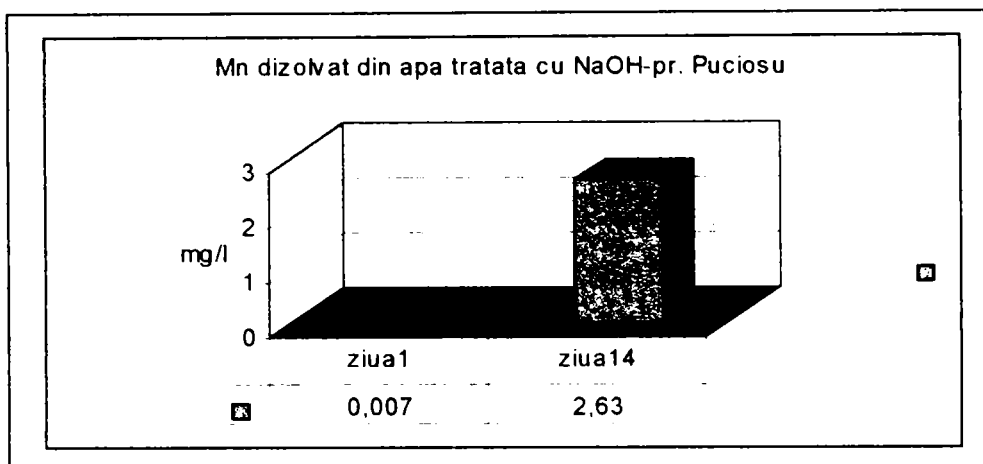


Fig.7.4. Dinamica conținutului de mangan dizolvat din pârâul Puciosu

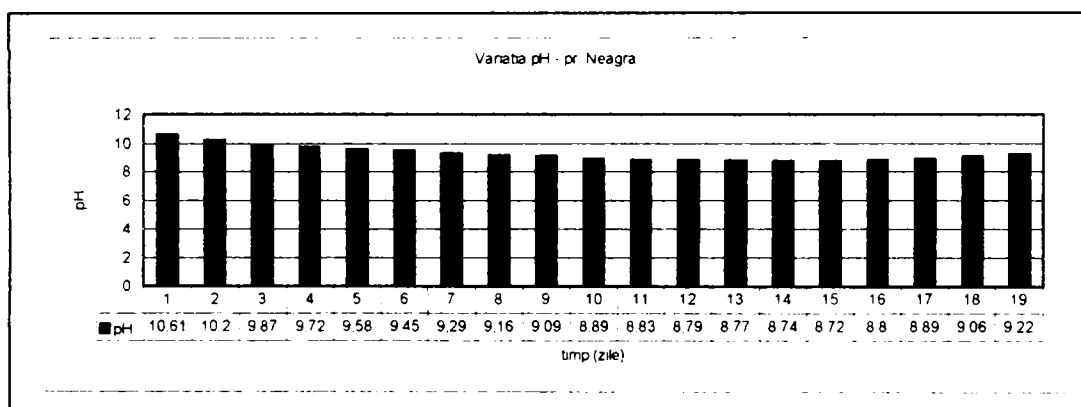


Fig.7. 5. Dinamica pH-lui apelor provenite din pârâul Neagra Șarului

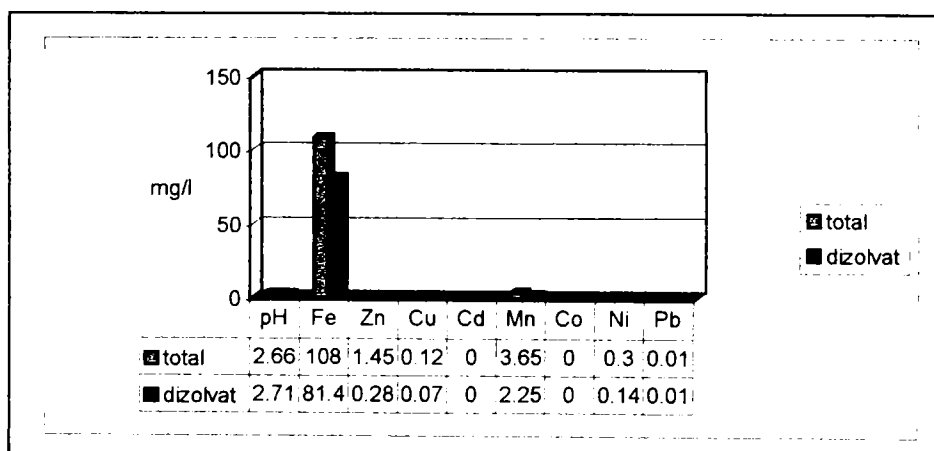


Fig.7. 6. Conținutul de metale totale și dizolvate în apa provenită din pârâul Neagra Șarului

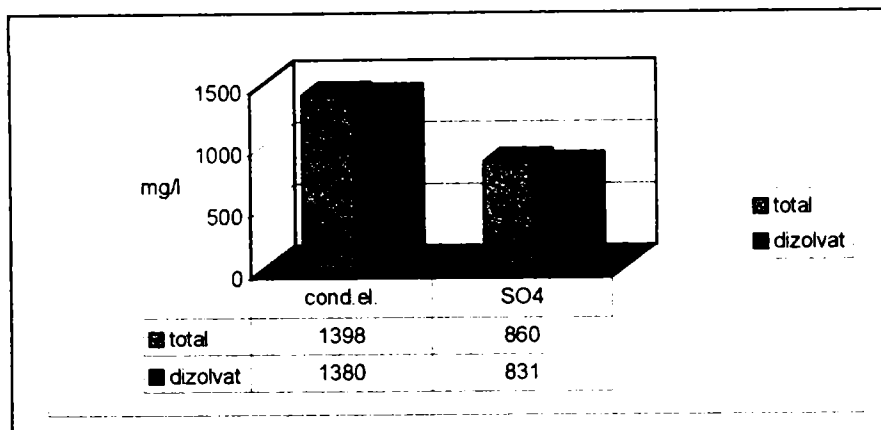


Fig.7. 7. Conținutul de săruri totale și sulfatiz dizolvate în apa provenită din pârâul Neagra Șarului

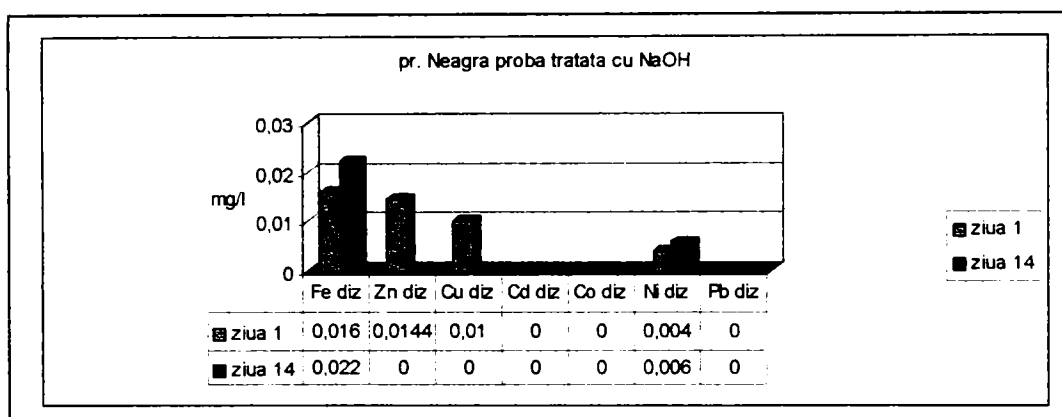


Fig.7. 8. Dinamica conținutului de metale dizolvate din apa tratată cu NaOH a pârâul Neagra Șarului

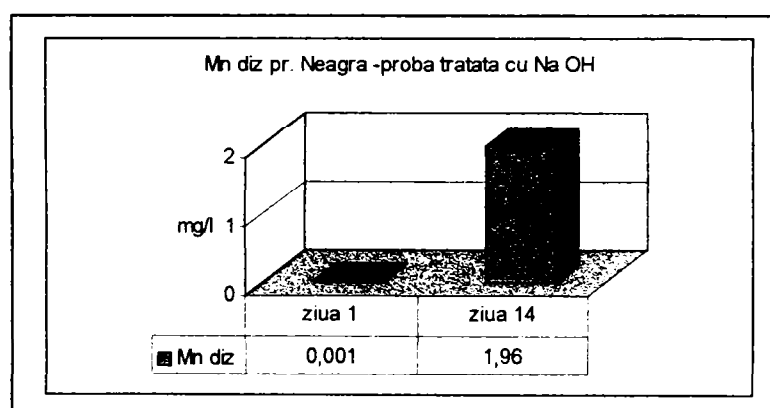


Fig.7. 9. Dinamica conținutului de mangan dizolvat din pârâul Neagra Șarului

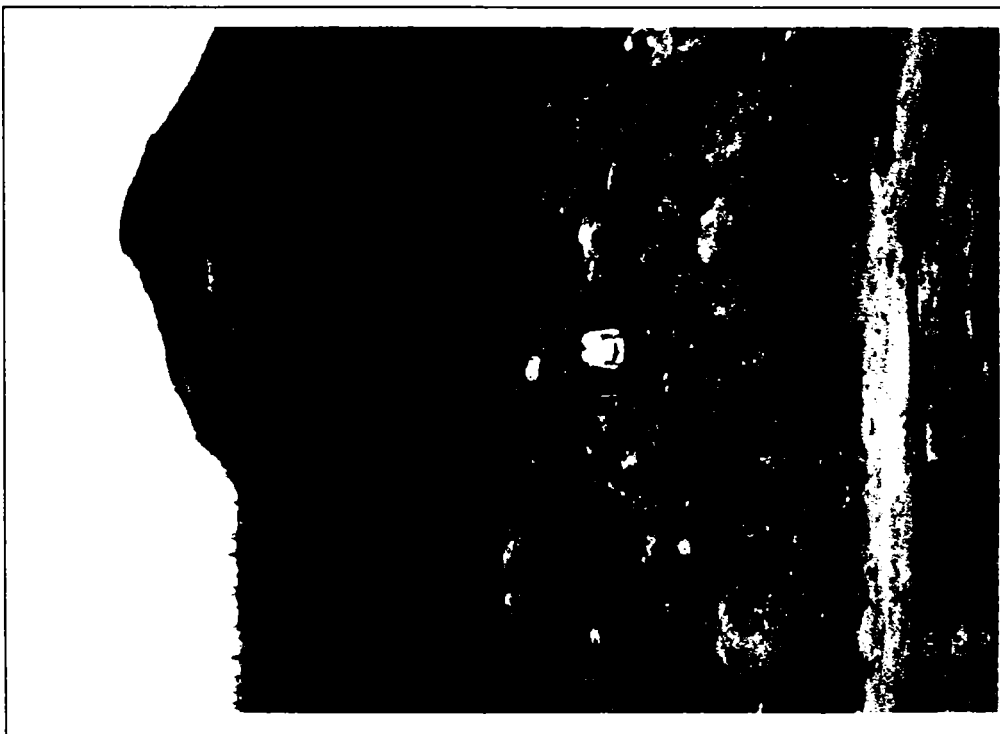


Fig. 7 .16 Aspecte ale zonelor de prelevare



Fig. 7. 17 Aspecte ale zonelor de prelevare

-
- Cele 2 probe **P2-b** și **P3-d**, provenite din pr. Puciosu și pr. Neagra Șarului, **tratate cu lapte de var Ca(OH)_2** la pH 9,89 și respectiv la 9,98 s-au filtrat după care imediat s-au determinat metalele dizolvate, obținându-se rezultatele din figurile 7.13. și 7.15.

Apoi și cele 2 vase de apă neutralizată cu lapte de var au fost expuse de asemenea la lumină și soare o perioadă de circa 3 săptămâni. În această perioadă probele au fost de asemenea omogenizate zilnic, la aceeași oră, înainte de măsurarea pH-ului și a celorlalte componente.

Măsurătorile au indicat următoarele :

I. pentru proba P2 -b din pârâul Puciosu

Urmărind dinamica pH-lui apei pârâului Neagra Șarului, **neutralizată cu lapte de var**, în cele 3 săptămâni s-a observat scăderea continuă a acestui indicator până la valoarea acidă de 4,32 unități pH în primele 14 zile, menținându-se la această valoare și perioada următoare de 7 zile (fig 7.11 și 7.12). Comparând variațiile pH-lui probelor P2 - a neutralizată cu NaOH și P2- b neutralizată cu Ca(OH)_2 se observă în cel de al doilea caz micșorarea mai pronunțată a pH-ului, care se datorește probabil atât reacțiilor catalizate fotochimic și cât și celor catalizate biochimic (întrucât laptele de var fiind o bază slabă, nu are efect agresiv asupra biocenozelor acvatice din care fac parte și microorganismele care condiționează reacțiile biochimice.

De asemenea din rezultatele obținute (conf. fig. 7.13) se observă în prima zi micșorări foarte mari ale concentrațiilor de metale dizolvate la pH-uri alcaline cu precipitarea acestora, iar după 14 zile s-a constatat creșterea concentrațiilor metalelor dizolvate din apă ca urmare a scăderii pH-lui, astfel:

- ◆ **manganul dizolvat** în apă înregistrează o creștere de la 0,007 mg/l (la pH 9,89) la 2,01 mg/l în a 14-a zi;
- ◆ **zincul dizolvat** în apă înregistrează o creștere de la 0,044 mg/l (la pH 9,89) la 0,612 mg/l în a 14-a zi;
- ◆ **fierul dizolvat** în apă înregistrează o creștere de la 0,035 mg/l (la pH 9,89) la 10,21 mg/l în a 14-a zi;
- ◆ **cupru dizolvat** în apă înregistrează o creștere de la 0,03 mg/l (la pH 9,89) la 1,02 mg/l în a 14-a zi;
- ◆ **nichelul dizolvat** în apă înregistrează o creștere de la 0 mg/l (la pH 9,89) la 0,23 mg/l în a 14-a zi;
- ◆ celelalte metale fiind în concentrații sub limita de detecție nu au putut fi decelate.

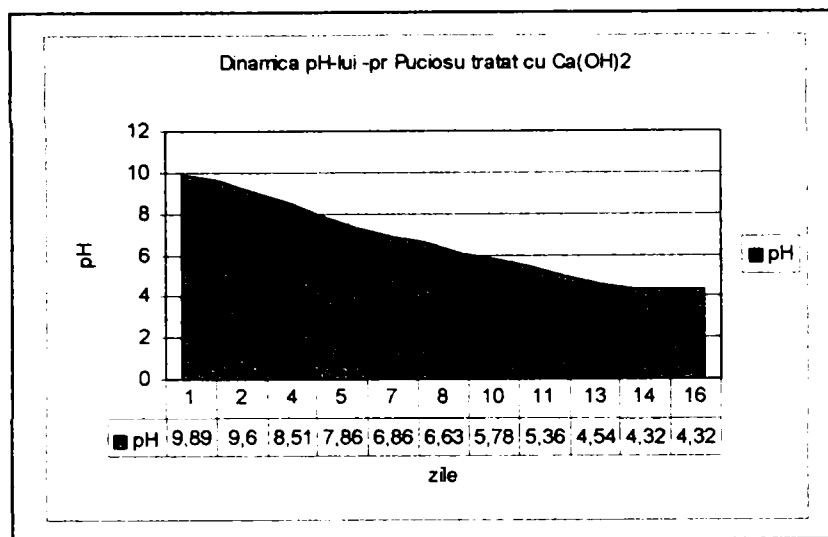


Figura 7. 11. Dinamica pH-ului apei pârâului Puciosu tratată cu lapte de var

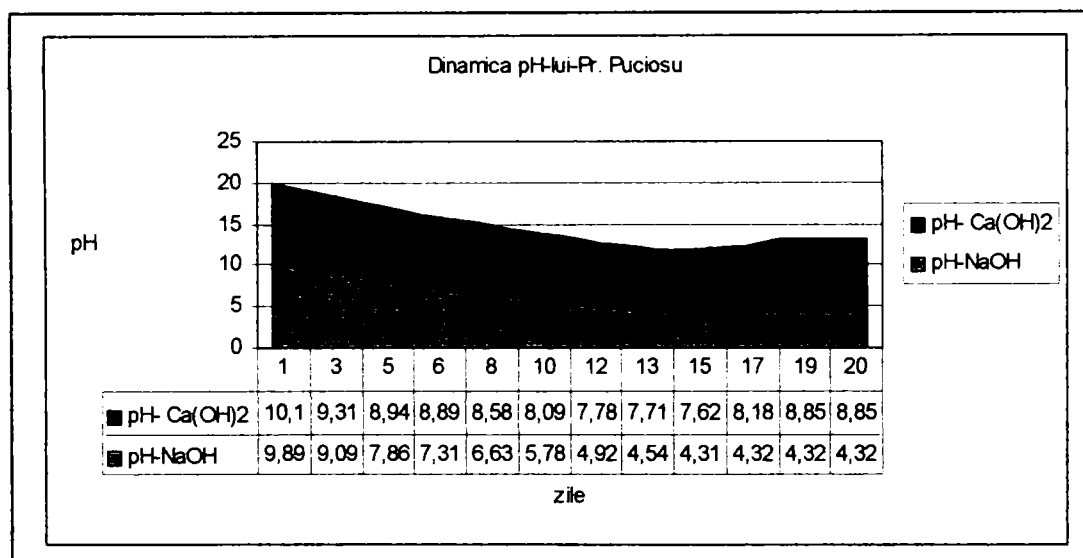


Fig. 7.12. Dinamica pH-ului apei pârâului Puciosu tratată cu NaOH, comparativ cu lapte de var

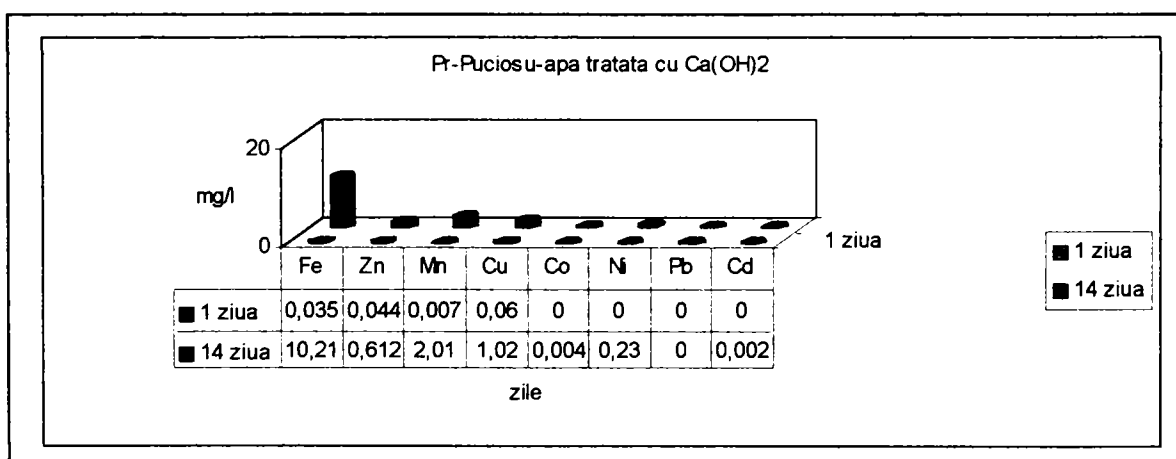


Fig. 7.13. Dinamica conținutului de metale dizolvate din apa tratată cu Ca(OH)₂ a pârâului Puciosu

II. pentru proba P3 -d din pârâul Neagra Șarului

Urmărind dinamica pH-lui apei pârâului Neagra Șarului, neutralizată cu lapte de var, în cele 3 săptămâni s-a observat scăderea continuă a acestui indicator până la valoarea acidă de 3,02 unități pH în primele 14 zile, menținându-se la aceeași valoare și perioada următoare de 7 zile (fig 7.14). Comparând variațiile pH-lui probelor P3 - c neutralizată cu NaOH și P3-d neutralizată cu Ca(OH)₂ se observă în cel de al doilea caz o micșorarea mai pronunțată a pH-ului, care se datorește probabil atât reacțiilor catalizate fotochimic și cât și celor catalizate biochimic.

Dacă se compară valorile minime ale pH-lui pentru cele două cursuri de apă receptoare Puciosu și Neagra Șarului, se constată că apa pârâului Neagra Șarului înregistrează scăderi mai mari de pH datorită prezenței sulfurului nativ (S⁰) din pr. Neagra Șarului și a oxidării mai energice a acestuia (față de S⁻² prezent în polisulfurile provenite din apele de mină Mestecăniș care deversează în pârâul Puciosu, și care trece mai greu în starea de oxidare (+6))

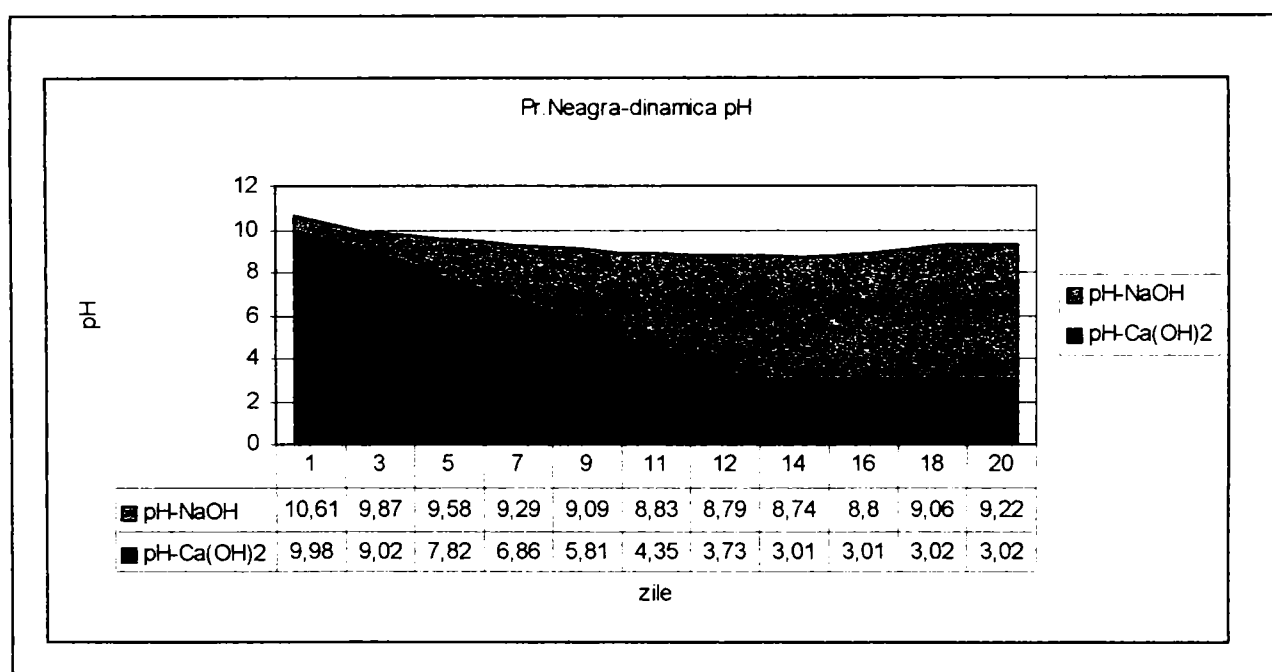


Fig.7. 14. Dinamica pH-lui apei pârâului Neagra Șarului tratată cu NaOH, comparativ cu lapte de var

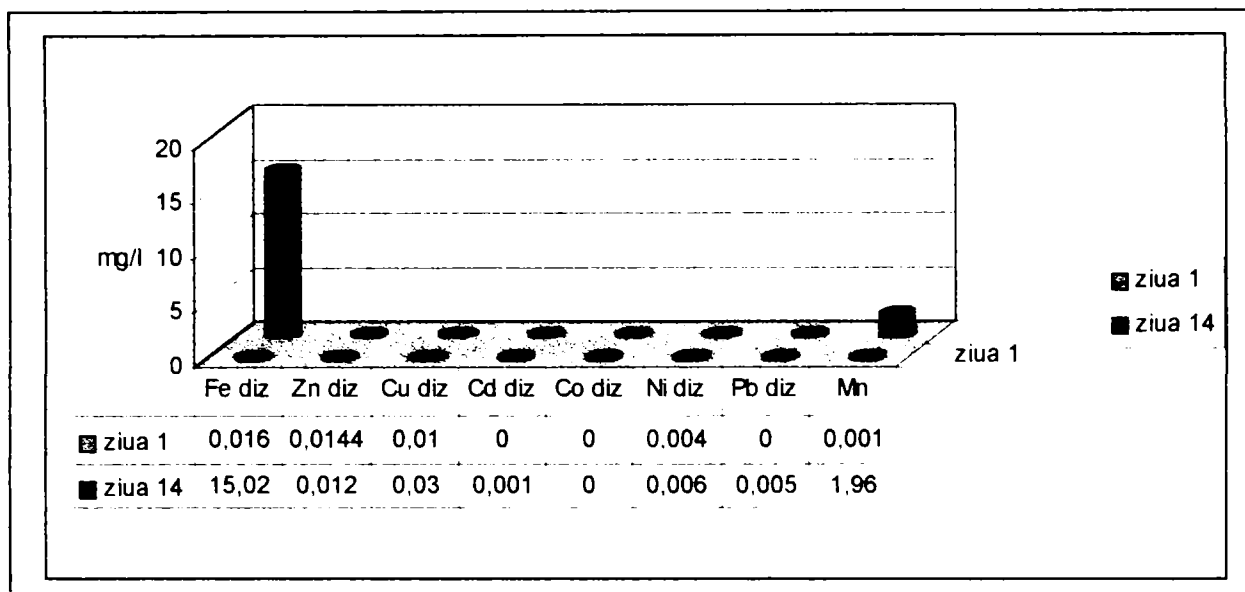


Fig.7.15. Dinamica conținutului de metale dizolvate din apa tratată cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a pârâului Puciosu

7.2.3. Efecte ale acțiunii poluanților asupra biocenozei în zona E.M.Mestecăniș

În urma studiilor efectuate asupra vegetației și faunei acvatice în aval de stația de epurare s-au observat următoarele [141]:

- râul Puciosu prezintă valori reduse ale indicelui de diversitate algală, ceea ce atestă o calitate slabă a apei;
- sub incidența apei de mină netratată cu var, flora algală este slab dezvoltată ca număr și masă;
- din amonte în aval scade ponderea speciilor indicatoare pentru ape încărcate cu hidrogen sulfurat;
- s-a remarcat prezența unui indicator de ape feruginoase *Lophacaris salpina*;
- s-a remarcat absența efemeropterelor și gamaridelor, ceea ce denotă reacția acidă a apei și în amonte și în aval, aceste organisme fiind intolerant la reducerea pH-ului;
- formațiunea algală este dominată de diatomee și euglenofile, alge ce au o toleranță și o rezistență mare la poluare.

Studiile efectuate asupra calității apei a vegetației și faunei după închiderea minei și punerea în funcțiune a stației de epurare modernizate au pus în evidență următoarele:

- ✓ în urma tratamentelor în stația de epurare s-a constatat o reducere a fierului de cca 60 de ori. La unele prelevări s-a constatat o reducere de peste 100 de ori, probabil în condițiile unor tratamente cu var de calitate mai bună;
- ✓ s-a constatat o micșorare de cca 6-10 ori a concentrațiilor de mangan;

- ✓ s-a redus de 10 ori valorile de cupru și zinc;
- ✓ plumbul scade ca valoare de cca 2 ori;
- ✓ scade de aproape 10 ori cantitatea de sulfati și încărcarea cu săruri minerale.

În ceea ce privește efectul asupra biotopului acvatic acesta este mai puțin spectaculos și anume:

- s-au redus substanțial numărul bacteriilor specifice acestor ape, diminuarea fiind de cca 10 ori pentru Thiobacili și de 100 de ori în cazul Ferobacililor. Reducerea se datorează atât creșterii valorii pH-ului cât și scăderii valorii concentrației substratului energetic (sursele de Fe și S). S-a estimat că prin atingerea unui pH cuprins între 7,5 –8,5 aceste populații acidofile să se reducă astfel încât treptat să se intre în normalitate.

Datele prezentate mai sus reprezintă valori obținute pentru perioada de activitate a exploatării miniere, ca și estimări teoretice și experimente practice efectuate pentru argumentarea necesității menținerii în funcțiune și modernizarea stației de epurare.

Menționăm că prezenta lucrare utilizează pentru analiză apă provenită din pârâul Puciosu în aval de stația de epurare care conform prevederilor prevăzute în acordul de mediu nr. 199/31.08.99 ar fi trebuit să funcționeze 24 de ore/zi, 7 zile pe săptămână dar care nu funcționa în momentul efectuării sondajelor.

❖ Concluzii :

În urma analizelor de laborator efectuate pe probe prelevate în perioada de vară din apele pârâului Puciosu și Neagra Șarului au rezultat următoarele concluzii :

- În apele pârâului Neagra Șarului, impurificate cu produși reziduali proveniți de la prepararea sulfului din minereu de sulf și polisulfuri din Călimani, au loc reacții de oxido-reducere a elementelor componente mai pronunțate decât în apele pârâului Puciosu, contaminat cu apa de mină impurificată doar cu sulfuri polimetalice, reacțiile fiind catalizate fotochimic sau de prezența bacteriilor, cu formare de acid sulfuric (formarea ionilor de hidrogen și scăderea pH-lui) și dizolvarea metalelor.
- Aceste reacții pot avea loc și în apele afluenților (a râului Bistrița în care se varsă cele 2 pâraie Puciosu și Neagra Șarului), contracarând parțial procesul de autoepurare prin diluție. De menționat că aceste ape fiind de munte, cu adâncime mică, sunt bine aerate și ușor pătrunse de razele solare, deci se realizează condiții optime pentru astfel de reacții fotochimice și biochimice.
- Dacă durata de oxidare a sulfului și de formare a acidului sulfuric în condiții de laborator este de 10 -15 zile, atunci în condiții naturale (unde are loc aerarea continuă, iar razele solare pătrund direct în apă, la care se adaugă și aportul bacteriilor) aceste reacții au loc cu viteze mult mai mari și într-un timp mult mai scurt. Astfel se explică menținerea pH-

lui acid al apei pârâului Neagra până la confluența cu râul Bistrița, contracarându-se parțial procesul de autoepurare prin diluție.

- Din aceste experimente de laborator rezultă că epurarea chimică prin tratare cu lapte de var a apelor uzate de la exploatarea zăcămintelor cu sulf trebuie revizuită, așa încât să fie implementate doar *procedee chimice și/sau biologice* de eliminare totală a tuturor substanțelor existente în apă (sulf, metale oxido-reducătoare) înainte ca aceste ape să fie deversate în emisar.
- La proba **P3- a** cu pH inițial alcalin de 9,98, reacțiile de oxidare a sulfurii și formarea acidului sulfuric, în condiții de laborator, au loc până la atingerea valorii pH- lui de 4,32 unități de pH. Acest lucru demonstrează faptul că laptele de var nu stopează oxidarea sulfurii și formarea acidului sulfuric, ci neutralizează doar protonii de hidrogen existenți deja în apă în momentul tratării și precipită o serie de metale, iar reacțiile de fotooxidare au loc în continuare într-un timp de circa 14 zile .
- Fenomenul de scădere a pH-lui s-a observat mai puternic la proba P2-d provenită din pr. Neagra Șarului neutralizată cu lapte de var la pH 9,09 (care este o bază slabă cu efecte mai blânde asupra bacteriilor (care catalizează oxidările sulfurii și metalelor din apă) la care valoarea pH-lui minim după 14 zile a fost de 3,02 unități de pH. Experimentul demonstrează atât prezența reacțiilor fotochimice cât și a celor biochimice din această apă.

CAPITOLUL 8

CERCETĂRI PRIVIND ÎNCĂRCAREA CU METALE A SOLULUI DIN AREALUL EXPLOATĂRII MINIERE CĂLIMANI ȘI MESTECĂNIȘ

8.1. Date experimentale privind gradul de poluare a solului în zona Exploatării Miniere Călimani

Cercetările au urmărit analiza nivelului de afectare a solului în zona Exploatării Miniere Călimani, unde prin decopertarea minereului de sulf însoțit de sulfuri polimetalice a fost afectat un areal extins de circa 50 ha, iar sterilul, cu un conținut de circa 9% sulf, a acoperit o suprafață de circa 100 ha.

Modelarea matematică privind difuzia poluanților în sol nu a constituit a prioritate în prezenta lucrare, care a urmărit pentru solul afectat de activitățile miniere Mestecăniș și Călimani doar măsurătorile fizico-chimice pentru pH și metale grele ca și efectele asupra vegetației din zonă.

Metalele grele pot deveni toxine când acumularea lor în sol sub formă mobilă depășește o anumită limită.

Aciditatea solului și a apei este unul din factorii principali de transformare a metalelor în ioni mobili, care apoi sunt ușor absorbiți de flora terestră și acvatică.

Învelișul de soluri din arealul Călimani la altitudini de 1600-1800 m, aparține în majoritate tipului andosol [7], puternic marcate de amprenta andică (prezența andezitelor, și piroxenilor de natură vulcanică).

În partea superioară în condiții particulare pot apare și alte tipuri de sol: brune acide, brune podzolice, podzolice.

O caracteristică a solurilor neafectate de poluare din Călimani este marea lor porozitate, asociată cu o capacitate de reținere a apei și aerului deosebită. Sunt soluri ușoare, foarte stabile structurat, de tip grăunțos mijlociu, neomogene ca structură fiind friabile și foarte friabile.

Din punct de vedere chimic, datorită substratului bogat în minerale și climatului aspru și umed care favorizează levigrarea, prezintă o aciditate de nivel moderat spre acid, cu o capacitate mare de schimb ionic.

Materialul organic (humus) azot tratat și fosfor apar în cantități mijlocii, însă cantitatea de cationi mobili cu rol de tamponare (calciu, magneziu) este deficitară, iar cationii agresivi (Al, Mn, Cu, Zn) sunt în exces [33].

În aceste condiții rezultă că există deja condiții limitative pentru productivitatea speciilor lemnoase din Călimani și anume: climatul aspru care se accentuează cu altitudinea, surplusul de cationi liberi agresivi și aciditatea mult mai crescută datorită fenomenului de oxidare a sulfului până la acid sulfuric.

Apele din precipitații au un caracter puternic acid, datorită oxizilor de sulf prezenți în atmosferă în aceste zone, sau ca urmare a spălării haldelor de steril bogate în metale grele și sulf. Toxicitatea metalelor grele crește în mediu acid, datorită trecerii în forma mobilă fiind în exces pentru nevoile plantelor .

În zona fostei exploatări miniere unde există 150 ha teren decopertat sau acoperit de steril, calitatea solului este puternic afectată de prezența metalelor în concentrații mari și pH-uri puternic acide cuprinse între 2,02 – 3,05 la adâncimea de 0-20 cm [28,34].

În lucrare sunt analizate rezultatele măsurătorilor pentru sol în zona fostului iaz de decantare Dumitreleu, la distanța de 1 km de halda de steril Reșițiș și 1,5 km de halda Pinu, pentru steril s-au prelevat probe din halda Reșițiș, iar martorul s-a prelevat din localitatea Gura Haitii.

Probele pentru zona Călimani au fost recoltate pe o singură adâncime 0-20 cm., iar determinarea metalelor totale s-a făcut după metodele implementate de laboratoarele de pedologie. Interpretarea rezultatelor s-a făcut ținând cont de limitele admise în ordinul MAPM 756/1997 cu unele observații din literatura de specialitate

Cercetările au urmărit mai amănunțit analiza nivelului de afectare a solului în zona Exploatării Miniere Călimani, pentru zona Exploatării Miniere Mestecăniș (la care exploatarea minereurilor de sulfuri polimetalice s-a făcut în subteran, fără a fi afectat solul la suprafață) s-a determinat doar conținutul de metale și pH-ul, această zonă fiind ecologizată în prezent (prin lucrări de stabilizare a haldelor, adaus de amendamente și înierbare).

În lucrare sunt prezentate rezultatele următoarelor cercetări :

- I. măsurătorile obținute în urma analizelor spectrofotometrice prin absorbție atomică a metalelor totale și forma dizolvată pentru fier, din **probe de steril, probe de sol**

afectat și din probe de sol neafectat (probă martor) din zona Călimani și Mestecăniș :

II. cercetările de laborator pentru zona Călimani (haldele din zona Mestecăniș fiind ecologizate nu mai necesită studii amănunțite) pentru urmărirea prezenței reacțiilor de oxido-reducere catalizate fotochimic, funcție de conținutul de sulf din: **steril, sol afectat cu steril** din zona limitrofă haldelor de steril și **sol neafectat**. Aceste probe au fost amestecate cu apă bidistilată, lipsită de elemente chimice (conductivitatea electrică a apei este de 2 $\mu\text{S/cm}$) în raport de 1/5 și apoi neutralizate cu hidroxid de sodiu.

❖ În tabelul 8.1. sunt prezentate măsurătorile efectuate la spectrofotometrul de absorbție atomică după mineralizarea prealabilă a probelor, a metalelor totale și forma dizolvată pentru fier, din **probe de steril, probe de sol afectat și din probe de sol neafectat** (probă martor) din zona Călimani . Rezultatele obținute arată valori foarte mari pentru majoritatea metalelor totale, analizate la valori foarte mici ale pH-ului pentru probele de pe halda de steril și solul poluat cu ape din precipitații care au antrenat particule de minereu de pe halde.

Tabel 8.1. Compoziția solului și a sterilului de pe haldele Călimani

Denum. probă	pH	Sulf elem. (%)	Fe total (ppm)	Fe disoc. (ppm)	Mn tot. (ppm)	Zn tot. (ppm)	Cu tot. (ppm)	Cd tot. (ppm)	Ni tot. (ppm)	Co tot. (ppm)	Cr tot. (ppm)
Haldă steril	2,02	8,9	43087		1323	97,24	30,14	0,545	19,38	19,96	36,54
Sol afectat	3,05		33658	918	138,1	22,27	17,21	0,24	10,02	3,15	19,29
Martor	6,75		8579		9,2	9,79	9,79	0,154	20,78		17,07

➤ Cupru

În solurile acide mobilitatea metalelor grele este mai mare decât în solurile neutre. Astfel, la un pH mai mic de 6,0 toxicitatea cuprului mobil se manifestă la o concentrație de 100 ppm, la un pH mai mic de 5,0 toxicitatea cuprului se manifestă la 50 ppm iar la pH-uri puternic acide toxicitatea acestuia se manifestă la concentrații de 25 ppm din sol [89,25].

Se observă că în zonele limitrofe haldelor de steril concentrația cuprului variază între 9.79-30,14 ppm (în Călimani) și între 52,3-2487,5 ppm (la Mestecăniș).

Metoda utilizată pentru combaterea cuprului este amendarea solurilor acide cu amendamente dolomitice sau calcaroase până la realizarea unei reacții a pH-ului între 6,0-6,5.

Concentrațiile crescute de cupru influențează negativ creșterea plantelor de ovăz, orz, morcov și sfecla de zahăr, plante cu pondere mare pentru zonele cercetate (Gura Haitii, Panaci, Ortoaia, amplasate la circa 8-30 km de sursa de poluare pe direcția NE).

➤ Zinc

Din determinările efectuate reiese că în zonele limitrofe haldelor de steril, zincul depășește cu mult valorile normale. Deși toxicitatea determinată de excesul de zinc sub formă mobilă nu a fost încă semnalată la culturile de câmp ci doar în plantațiile de pruni se consideră că limita normală în sol este de 100 ppm conform Ordinului MAPM 756/1997.

Acumularea în sol în cantități excesive provoacă modificarea proprietăților fizice și fizico-chimice a solului, reducând activitatea biologică a microorganismelor telurice.

Este absorbit ușor de plante, se acumulează în organele verzi având o toxicitate relativ redusă pentru animale. În plante devine toxic la valori mai mari de 400 ppm prin împiedicarea absorbției altor elemente.

Pentru om, se consideră că în alimente limita admisă este de 50 ppm.

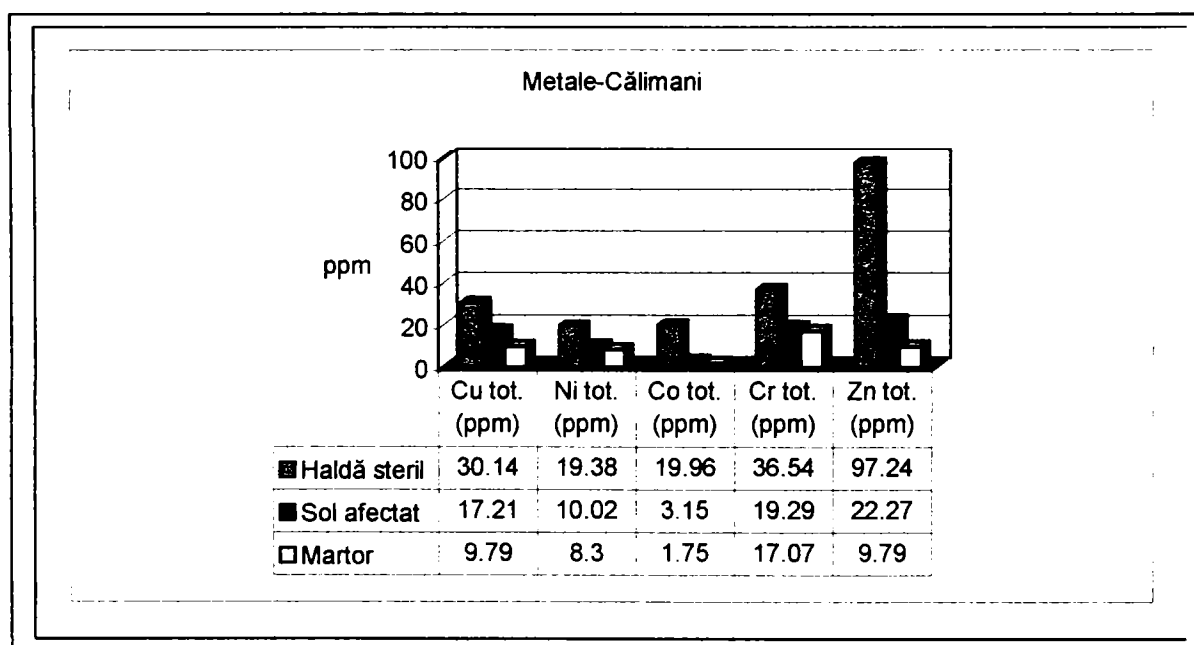


Fig. 8.1. Conținutul în cupru, nichel, cobalt, crom și zinc pentru steril, sol afectat și martor

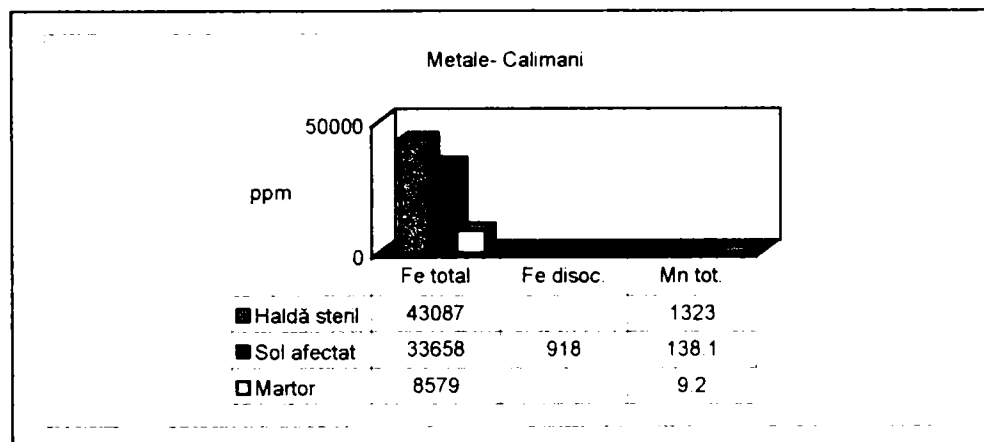


Fig. 8. 2. Conținutul în mangan, fier total și disociat pentru sol afectat, steril și martor

➤ Cadmiul

Cadmiul poate fi considerat alături de plumb unul dintre cele mai toxice metale prezente în zonă. Din măsurătorile efectuate se observă concentrații cuprinse într 0,545 – 0,154 față de valoarea normală (1 ppm), pentru Călimani și între 2,1-1,5 pentru Mestecăniș..

Tietfeu propune ca limita tolerabilă pentru cadmiu din sol să fie de 5 ppm, astfel că acest element în zona Călimani s-ar încadra în limitele admise [112]. Excepție face zona Mestecăniș, unde valoarea în zona haldei în perioada când mina era activă a fost de 71,67ppm., ulterior după închiderea minei haldele de steril din această zonă au fost ecologizate astfel încât vegetația din zonele limitrofe acestor halde, în prezent, nu mai este afectată.

În prezent cadmiul este considerat unul dintre cele mai periculoase metale grele, fiind extrem de toxic pentru animale și aer. Cadmiul poate înlocui zincul dintr-o serie de enzime importante. Raportul zinc-cadmiu este foarte important deoarece toxicitatea cadmiului și înmagazinarea va crește puternic o dată cu deficiența în zinc.

În plante limita admisă stabilită este de 0,4 ppm. Cereale precum grâul și orezul concentrează cadmiul din sol în miezul structurii în timp ce zincul se găsește mai ales în germeni și tărâțe. Făina rafinată, orezul și zahărul prelucrat au cel mai ridicat raport cadmiu-zinc dintre alimente.

➤ Plumbul

Este cel mai abundent contaminant al mediului înconjurător.

Din datele experimentale obținute pentru zona Mestecăniș se observă valori crescute de 1,6-10 ori (valoarea normală pentru sol fiind de 20 ppm).

Limita tolerabilă pentru plumbul din sol propusă de Tietfeu este de 100 ppm față de 20 ppm care este limita normală.

Rauță (1983) arată că plumbul influențează negativ activitatea biologică a solului, inactivând fermenții, afectând procesele de respirație și de înmulțire a celulelor plantelor.

Reducerea riscurilor intoxicațiilor cu plumb se poate realiza prin asigurarea unei diete corespunzătoare bogate în fructe și legume, eliminarea alimentelor rafinate și introducerea în dietă de minerale care vor reduce substanțial nivelul absorbției plumbului în organism (calciu, magneziu, fier, cupru și zinc).

➤ pH-ul

Urmărind variația pH-ului pentru probele de sol prelevate din cele două zone studiate (Călimani și Mestecăniș) se observă extrem de clar efectul favorabil pe care le-au avut lucrările de ecologizare efectuate în zona Mestecăniș, ceea ce nu se poate afirma despre zona Călimani atât datorită particularității exploatarei (de suprafață) cât și datorită prezenței sulfului de pe haldele de steril.

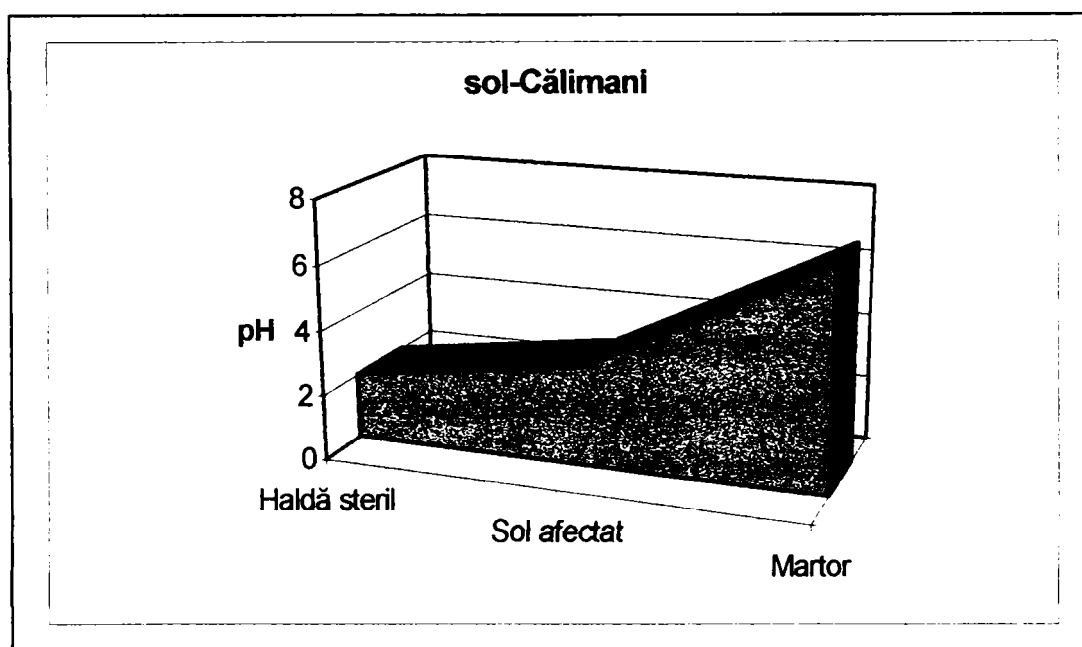


Fig. 8. 3. Variația pH-ului pentru probele de sol și steril din zona Călimani

Se observă că pH-ul solului se menține extrem de acid pe toată perioada studiului efectuat, aspect care denotă efectele negative pe care le au exploatarea miniere chiar dacă au fost sistate, activitățile de minerit din zonă, și în același timp faptul că solul din zona respectivă este puternic degradat [53].

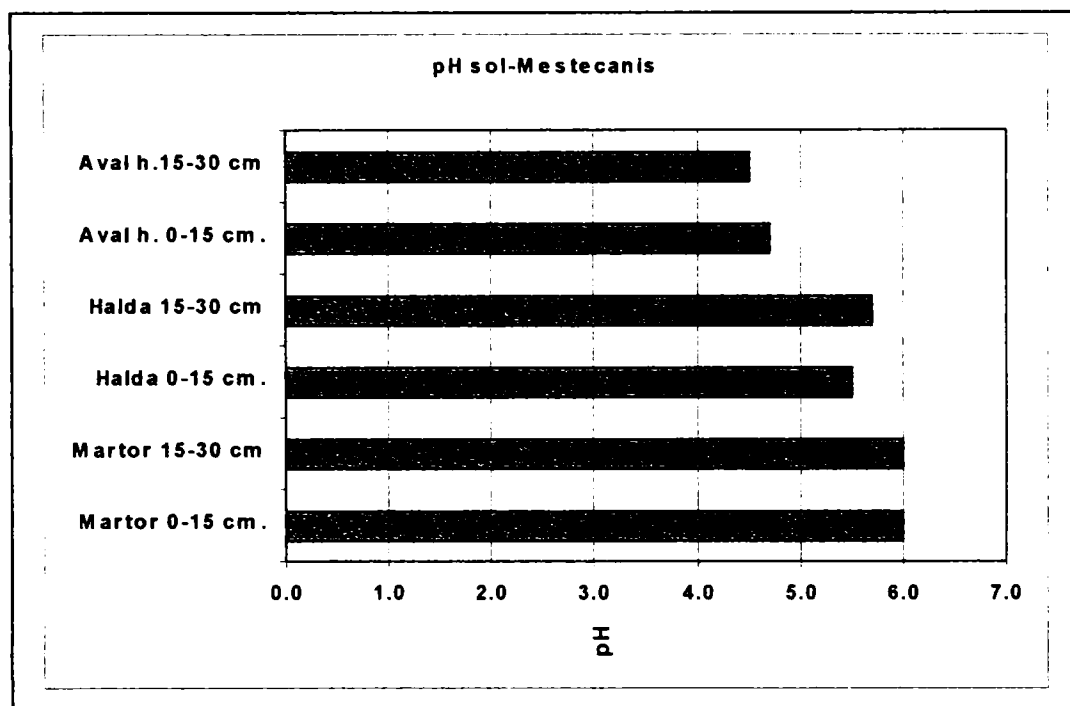


Fig. 8.4. Variația pH-ului pentru probele de sol și steril din zona Mestecăniș

Încărcarea în spațiu mai mare a plantelor comestibile cu metale grele provenite din activitățile miniere pot avea urmări grave asupra sănătății animalelor și populației umane.

Astfel, prin utilizarea vegetației ca hrană de către animale (pământ) metalele grele sunt acumulate în carne, lapte și ouă, care apoi sunt transferate la om prin alimente.

Întrucât în zonele de munte ocupația de bază a populației este creșterea animalelor (care se hrănesc cu vegetația contaminată) sau valorificarea fructelor de pădure și a ciupercilor precum și cultivarea solului cu legume, fructe (ce acumulează cantități însemnate de metale) activitățile de exploatarea miniere ale sulfului și sulfurilor polimetalice prezintă un risc major pentru sănătatea populației atât din zonele afectate cât și din cele mai îndepărtate.

Acumularea de metale grele în organismul uman peste limitele normale, poate avea ca urmare apariția unor maladii greu de vindecat sau incurabile. De aceea este nevoie să se acorde o atenție deosebită zonelor afectate printr-o monitorizare continuă atât a factorilor de mediu cât și a produselor alimentare.

❖ Pentru urmărirea prezenței reacțiilor de oxido-reducere catalizate fotochimic ale sulfului și metalelor pentru zona Călimani, sau efectuat încercări de laborator pentru următoarele probe: steril, sol afectat cu steril din zona limitrofă haldelor de steril și sol neafectat (probă martor).

S-au cântărit câte 40 g sol din fiecare probă care au fost amestecate cu apă bidistilată, lipsită de elemente chimice (conductivitatea electrică a apei este de 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$) în raport de 1/5.

Compoziția elementelor solubile care s-au determinat din soluția filtrată sunt redate în tabelul 8.2 din care rezultă că valorile concentrațiilor tuturor metalelor dizolvate în soluția apoasă pentru steril sunt de 2 ori mai mari decât în solul afectat și de circa 10 ori mai mari decât în proba martor.

La fel pentru totalitate sărurilor dizolvate determinate prin măsurarea conductivității electrice a soluțiilor amestecurilor de sol-apă se constată valori mai mari la steril și sol afectat comparativ cu solul martor datorită prezenței acidului sulfuric exprimat în sulfat.

Tabel 8.2. Conținutul de metale pentru amestecul de steril, sol afectat, martor cu apă bidistilată

Denumire probă	pH	Fe dizolv. ppm	Zn diz. ppm	Mn diz. ppm	Cr diz. ppm	Cond $\mu\text{S}/\text{cm}$	SO ₄ ppm	Dil
Sol afectat	3,19	811,87	11,875	1,75	0	1184	460	1/5
Steril	2,52	1506,25	29,875	1,15	0	2870	821,25	1/5
Martor	6,80	198,30	2,68	0,09	0	150,4	280,12	1/5

Amestecurile sol-apă, cu pH-uri puternic acide (steril pH-ul 2,52, sol afectat pH 3,19), neutru pentru proba martor (pH-ul 7,15), au fost neutralizate cu hidroxid de sodiu astfel:

- steril pH 8,28
- sol afectat 8,42
- martorul nu a mai fost tratat având pH-ul neutru

Probele formate din amestecul sol-apă bidistilată au fost expuse la lumină și soare

timp de 28 zile. Probele au fost omogenizate zilnic și din 2 în 2 zile s-au făcut măsurători de pH cu un pH-metru digital.

Datele obținute sunt redate în tabelul 8.3.

Tabel 8. 3. Dinamica pH-lui pentru amestecuri de steril, sol afectat, martor cu apă bidistilată tratate cu hidroxid de sodiu

Nr. crt.	Perioada urmărită (zile)	pH-steril	pH- sol afectat	pH-sol neafectat (martor)
1	Probă netratată	2,52	3,19	7,15
2	Ziua 1	8,28	8,42	7,15
3	Ziua 3	8,02	8,10	7,02
4	Ziua 5	7,93	7,97	6,94
5	Ziua 7	7,64	7,62	6,84
6	Ziua 9	7,23	7,10	6,95
7	Ziua 11	7,02	7,05	7,05
8	Ziua 13	6,35	6,54	7,24
9	Ziua 16	6,11	6,32	7,24
10	Ziua 18	5,82	6,08	-
11	Ziua 20	5,34	5,76	-
12	Ziua 21	4,81	5,02	-
13.	Ziua 22	5,44	5,88	-
14.	Ziua 23	6,22	6,11	-
15	Ziua 24	6,47	6,74	-
16	Ziua 25	6,92	6,82	-
17	Ziua 26	7,07	6,94	-
18	Ziua 27	7,47	7,12	-
19	Ziua 28	7,50	7,62	-

Din cercetările făcute se pot trage următoarele concluzii :

♦ așa cum reiese din tabelul 8.3.și figura 8.5, la proba de steril (cu un conținut de circa 9% sulf , cu pH-ul de 2,52 și un conținut mărit de metale) adusă la un pH de 8,28 cu o bază puternică s-au constatat scăderi ale pH-lui în primele 21 zile până la 4,81 unități de pH, datorate prezenței reacțiilor de oxido-reducere ale sulfurilor, sulfului și metalelor oxido reducătoare (fier, cupru, mangan etc.), reacții catalizate fotochimic. După a 21-a zi de expunere a probelor la lumină, pH-ul probelor tratate cu NaOH a început să crească până la 7,50 unități de pH, demonstrând terminarea reacțiilor redox, ceea ce a condus la stabilizarea pH-ului soluției.

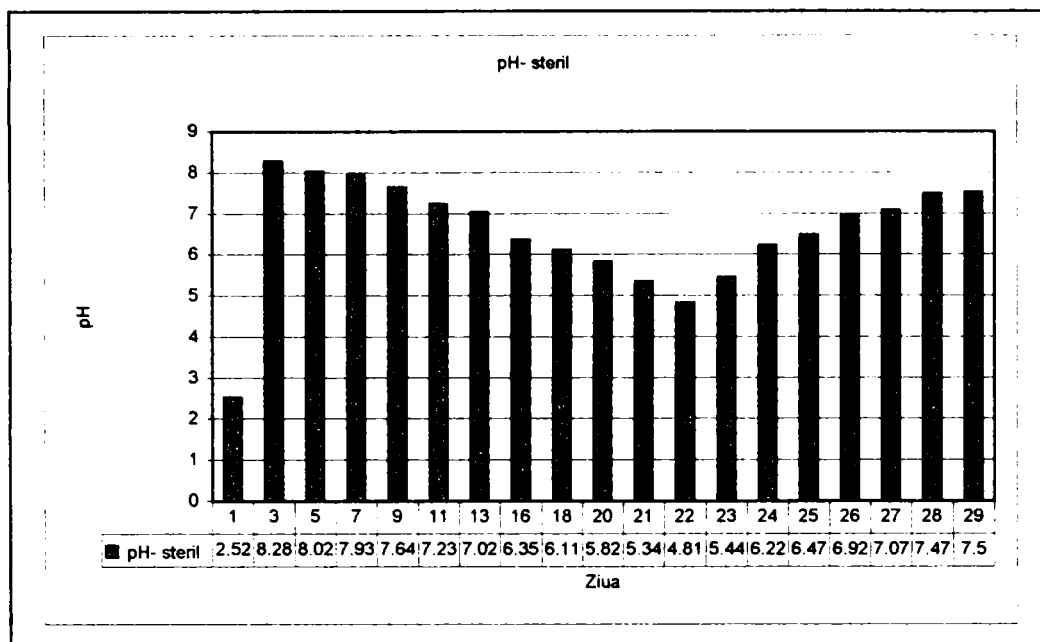


Fig. 8. 5. Dinamica pH-ului pentru amestecul steril - apă bidistilată

◆ pentru proba de sol (probă recoltată din imediata vecinătate a haldei de steril), cu un conținut mai mic în metale și pH mai ridicat (3,19 unități de pH) față de proba de steril, care a fost neutralizată la pH 8,42 cu Na OH s-au constatat scăderi ale pH-lui în primele 21 zile până la 5,02 unități de pH, datorate prezenței reacțiilor de oxido-reducere ale sulfurilor, sulfului și metalelor oxido reducătoare (fier, cupru, mangan etc.), reacții catalizate fotochimic. După a 21-a zi de expunere a probelor la lumină, pH-ul probelor tratate cu NaOH a început să crească până la 7,62 unități de pH, stabilizându-se în jurul acestei valori fig. 8.6.

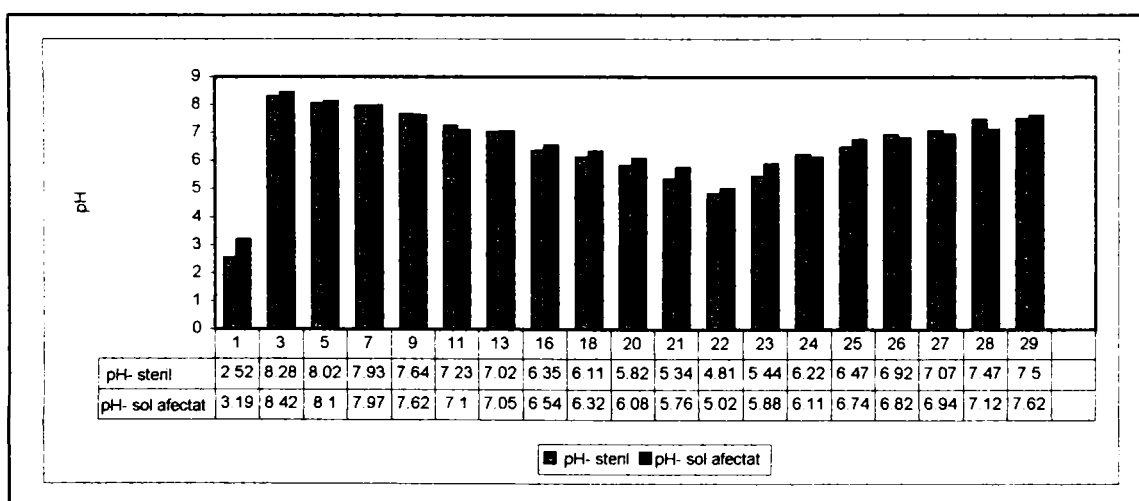


Fig. 8. 6. Dinamica pH-ului comparativ pentru amestecul steril-apă, sol afectat-apă

În apa impurificată cu produși reziduali proveniți din minereul de sulf, au loc reacții de oxido-reducere a elementelor componente, reacții catalizate fotochimic sau de prezența bacteriilor, cu formare de acid sulfuric și scăderea pH-ului. Așa se explică pH-ul extrem de scăzut al soluției solului. Întrucât neutralizarea s-a realizat cu o bază agresivă, considerăm că în soluție au avut loc numai reacții catalizate fotochimic, bacteriile fiind distruse de hidroxidul de sodiu, astfel încât stabilizarea pH-ului constituie un indiciu al terminării reacțiilor redox catalizate fotochimic.

◆ pentru proba martor, care nu conține sulf și conține o cantitate mică de metale datorită compoziției naturale a scoarței specifice zonei respective și un un pH inițial neutru, prin amestec cu apă distilată în raport 1 :5 nu se remarcă modificări de pH semnificative fig.8.7. în perioada studiată, în a 10-a zi soluția stabilizându-se în jurul valorii de 7,24 unități de pH.

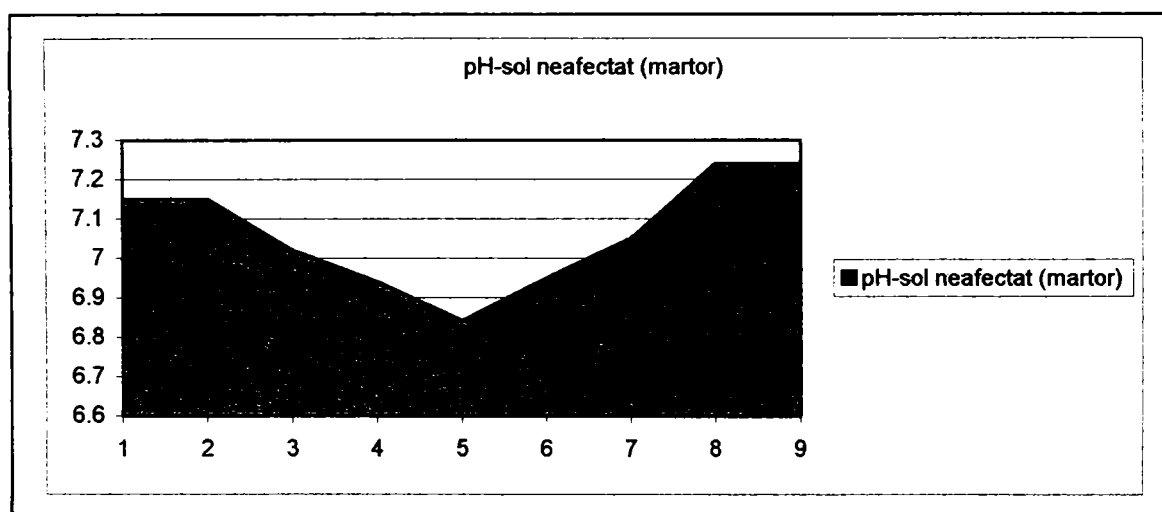


Fig. 8. 7. Dinamica pH-ului pentru amestecul martor - apă bidistilată

Rezultatele măsurătorilor indică prezența mai accentuată a reacțiilor de oxido-reducere catalizate fotochimic în probele de steril cu conținut mai ridicat în sulf și metale comparativ cu solul afectat și martor fig.8.8.

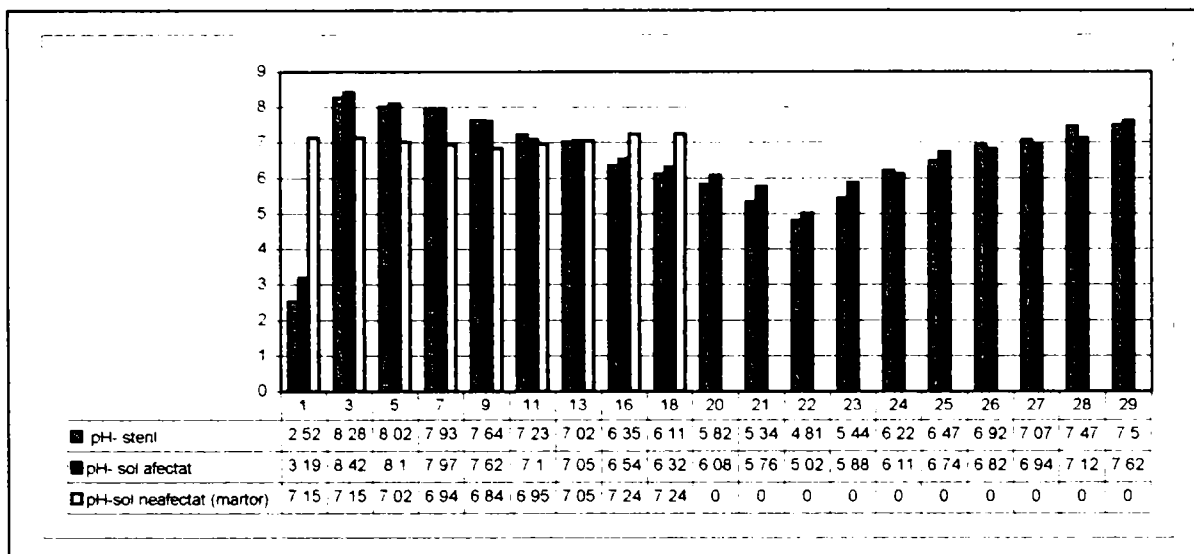


Fig.8. 8. Dinamica pH-ului comparativ pentru amestecul steril, sol afectat, maritor-apă

◆ În concluzie reacții de oxido-reducere catalizate fotochimic, puse în evidență prin experimente de laborator, au loc și pe haldele de steril sau pe solul poluat cu steril când acestea sunt umezite de apele din precipitații. Așa se explică caracterul puternic acid al apelor provenite din precipitațiile care spală haldele de steril și solul afectat, ape care pot ajunge apoi pe solul neafectat (cărui îi modifică caracteristicile) sau în apele de suprafață (pe care le acidulează).

În fig.8.8.-8.9. se observă scăderea mai lentă a pH-ului la solul afectat comparativ cu sterilul, fenomen care poate fi explicat prin conținutul mai mic de sulf prezent în sol comparativ cu sterilul

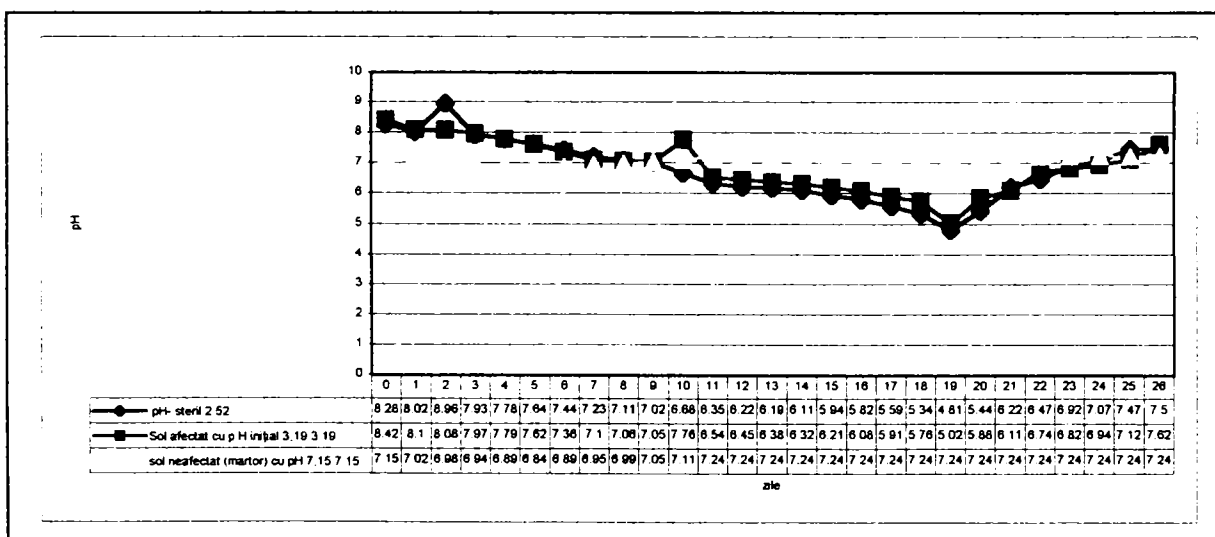


Fig.8. 9. Dinamica zilnică a pH-ului comparativ pentru amestecul steril, sol afectat, maritor-apă

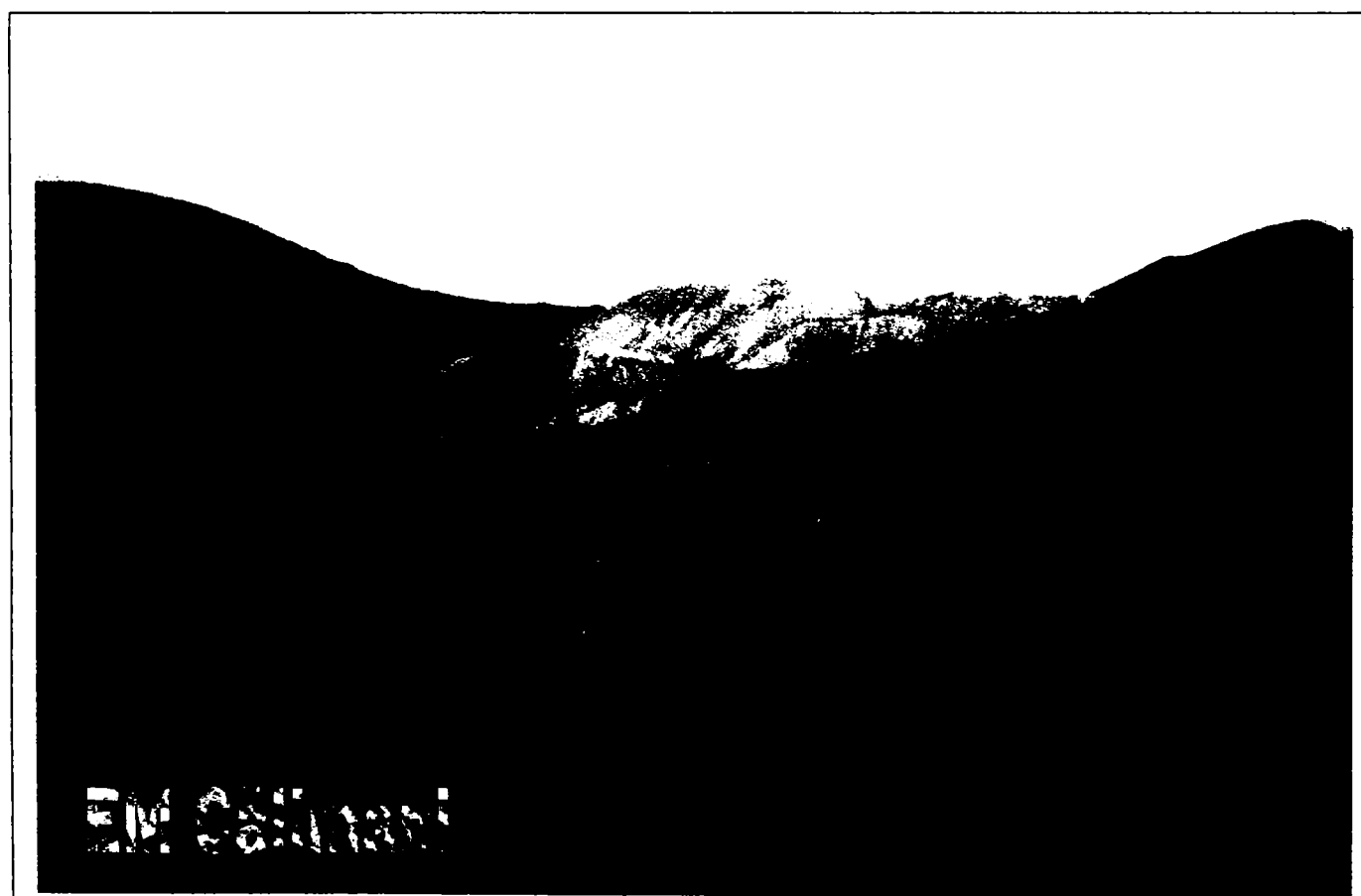
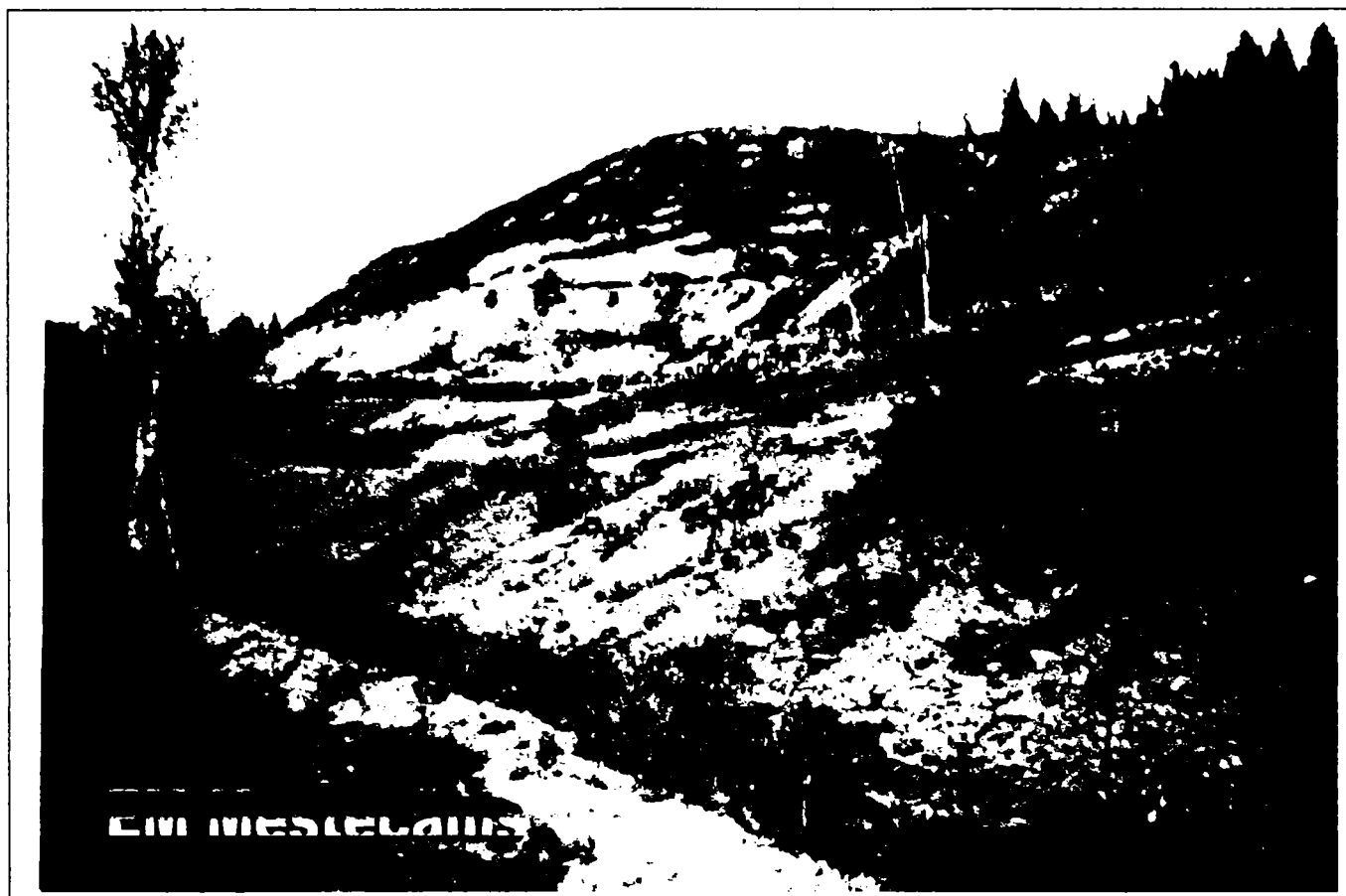


Fig.8.3. Sursele de poluare

8.1.1. Date experimentale privind gradul de poluare a solului în zona Exploatării Miniere Mestecăniș

Pentru zona Mestecăniș probele au fost recoltate pe două adâncimi 0-15 cm, 15-30 cm, în zona haldei, aval haldă și sol neafectat. Determinările s-au făcut în aceleași condiții ca și pentru zona Călimani. Datele experimentale avute la dispoziție cuprind perioada 1994-2000 și sunt realizate numai pe sol, fără a se urmări și mobilitatea metalelor grele funcție de pH-ul acestuia. Menționăm că încărcarea cu metale a solului analizată în tabelul 8.4. este realizată în anul 2000 când deja s-au realizat lucrări de ecologizare a zonei.

Tabel 8.4. Compoziția solului în metale din zona EM Mestecăniș

Mestecăniș	pH	Cu ppm	Cd ppm	Zn ppm	Ni ppm	Mn ppm	Pb ppm	Cr ppm	Fe tot.ppm
Martor 0-15 cm.	6.0	156.6	1.5	67.88	47.1	1250	75.4	106.4	32830
Martor 15-30 cm	6.0	52.2	1	45.3	33.3	415	57.9	29.4	33435
Halda 0-15 cm.	5.5	2487.5	2.1	109.84	114.4	525	142	327	84090
Halda 15-30 cm	5.7	2445.0	1.8	101.17	80	290	118.5	200.6	71350
Aval h. 0-15 cm.	4.7	965.0	0	3.02	29.5	105	112	61.5	3229
Aval h.15-30 cm	4.5	362,5	0	27.32	33.8	140	208.5	57.8	42125

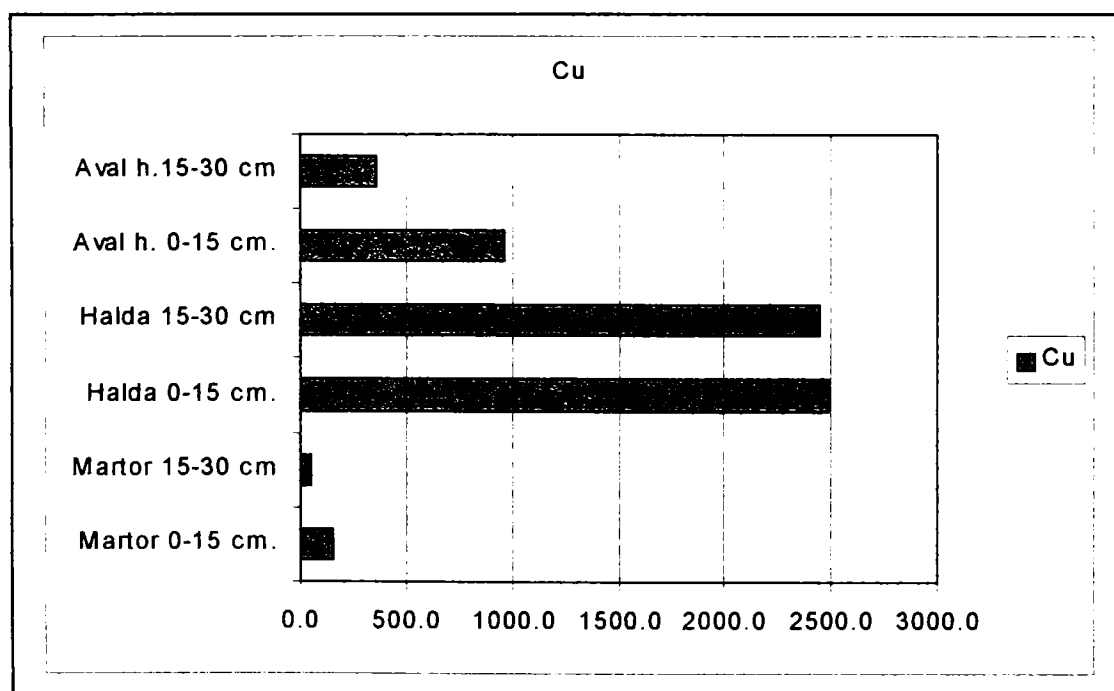


Fig. 8. 10. Conținutul în cupru pentru sol, steril și martor în zona Mestecăniș

Analiza s-a realizat pe două adâncimi 0-15cm.și 15-30 cm.

Se remarcă conținutul în cupru care depășește de circa 4 ori pragul de intervenție (500 ppm) în zona haldelor.

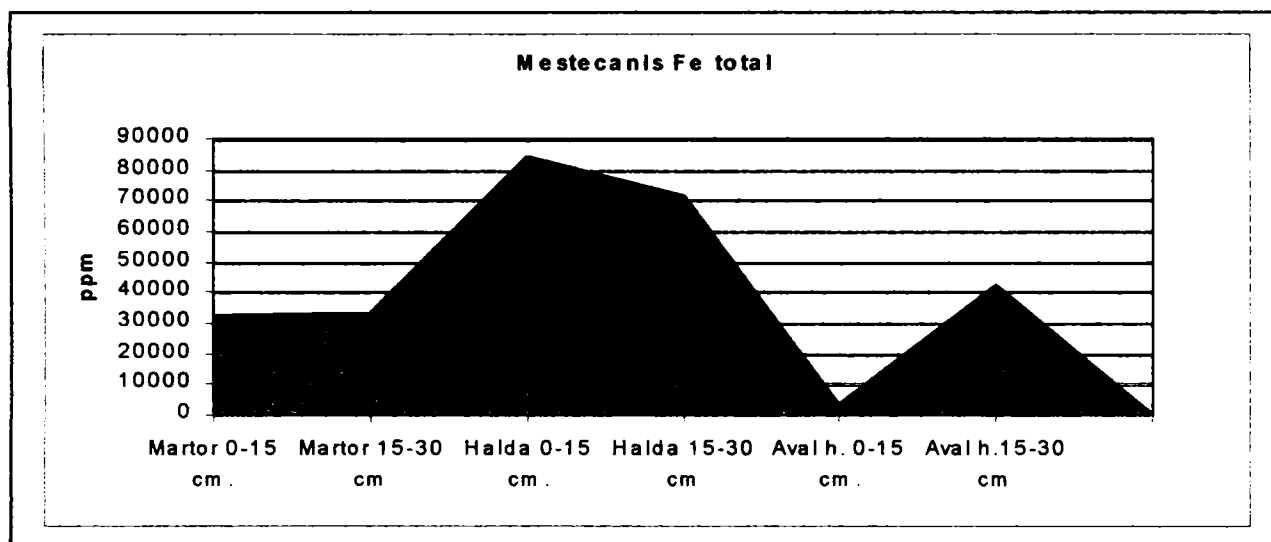


Fig. 8. 11. Conținutul în fier total pentru sol, steril și martor în zona Mestecăniș

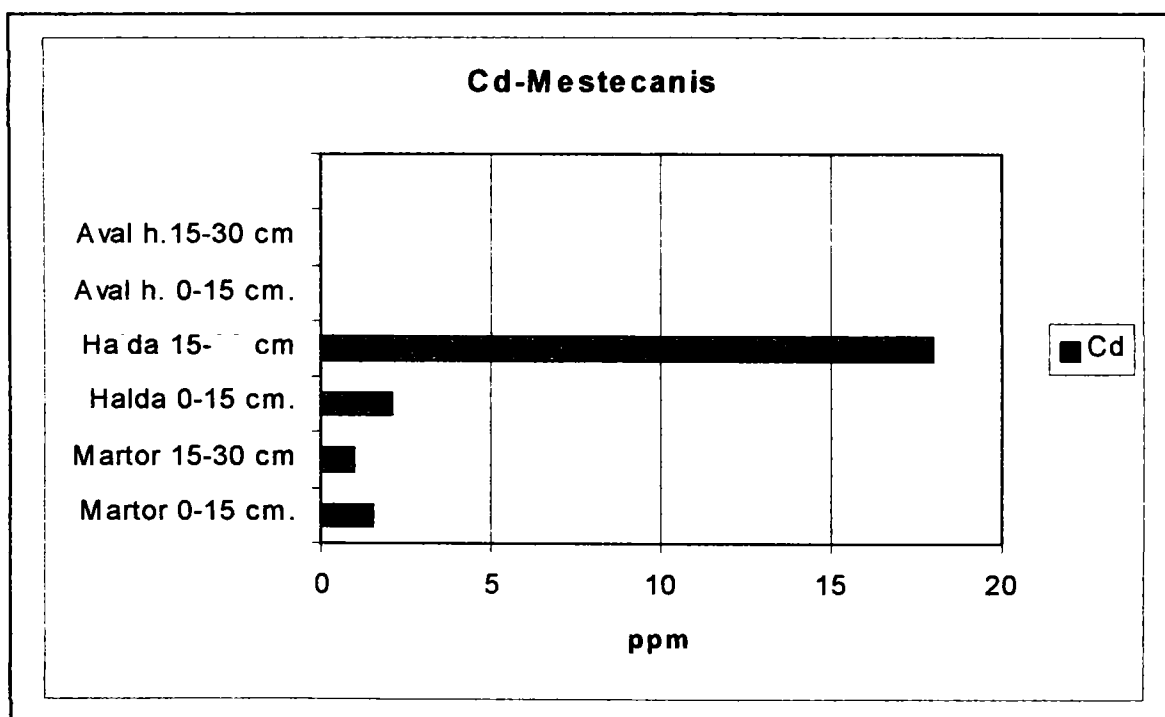


Fig. 8.12. Conținutul în cadmiu pentru sol, steril și martor în zona Mestecăniș

Se remarcă (fig. 8.11-8.12) conținutul ridicat de fier și cadmiu în zona haldei și extrem de mic, comparativ cu martorul pentru zona aval haldă, fenomen datorat spălării de către precipitații.

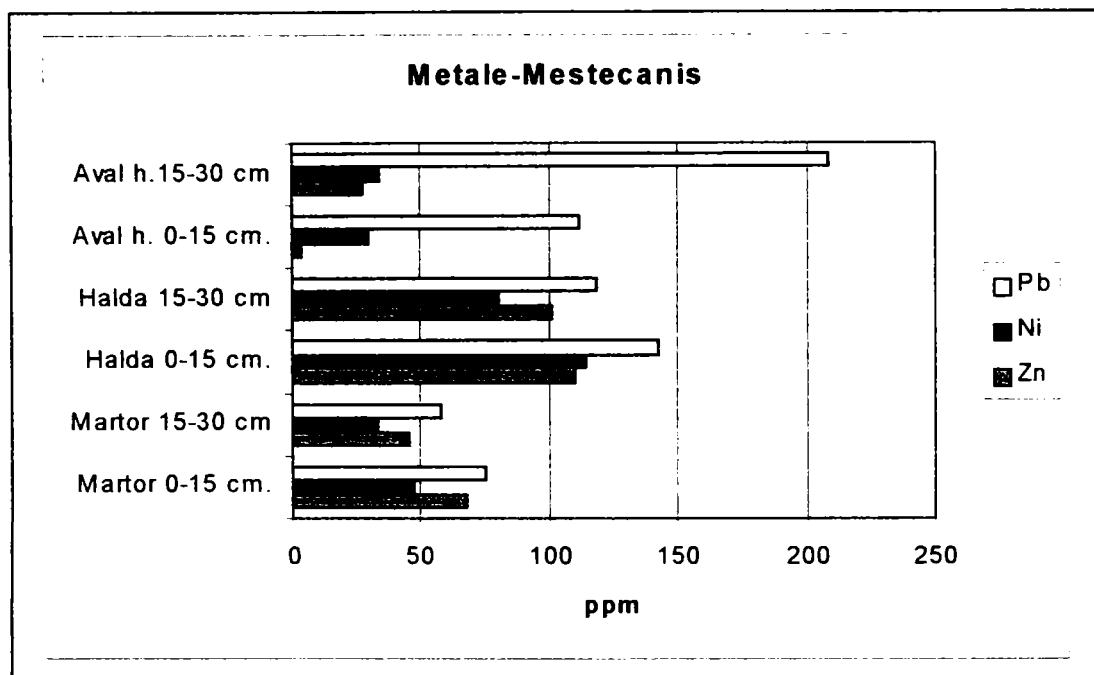


Fig. 8. 13. Conținutul în plumb, nichel și zinc, pentru sol, steril și martor în zona Mestecăniș

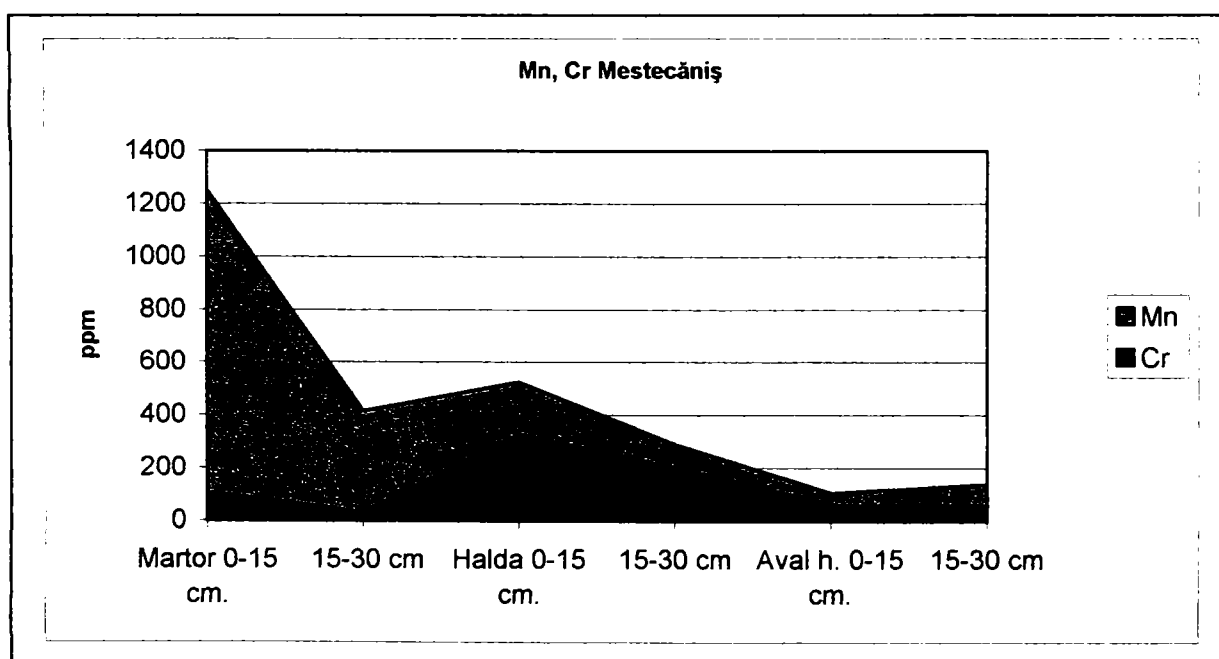


Fig. 8. 14. Conținutul în mangan și crom, pentru sol, steril și martor în zona Mestecăniș

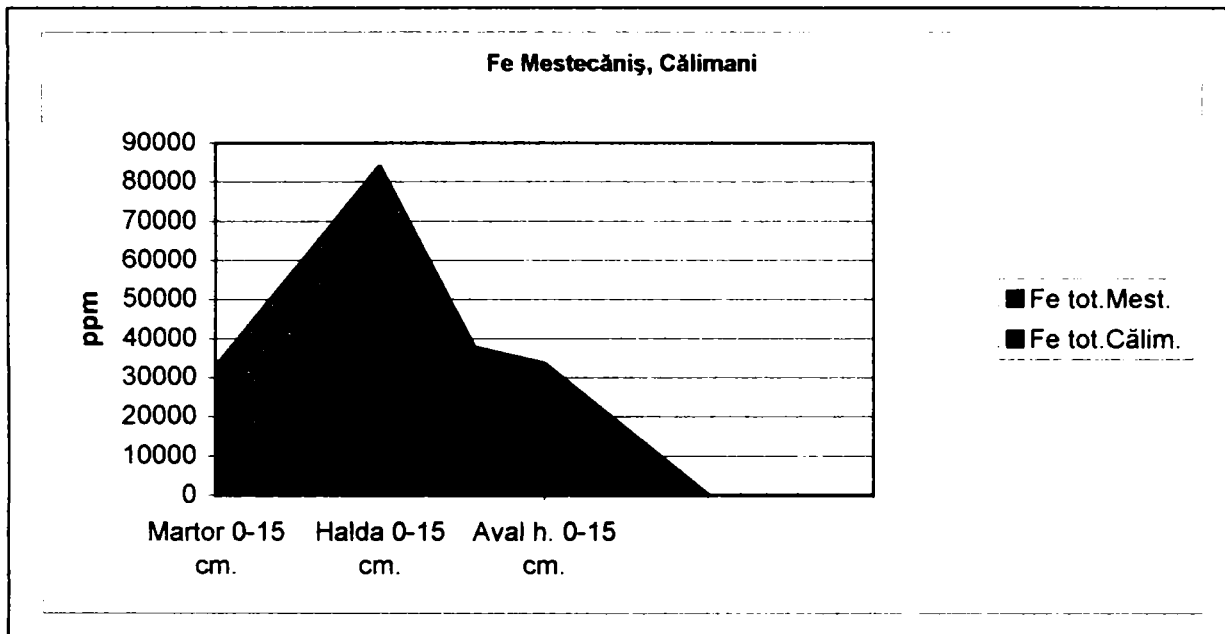


Fig.8.15. Variația conținutului în fier total pentru solul din zona Mestecăniș și Călimani

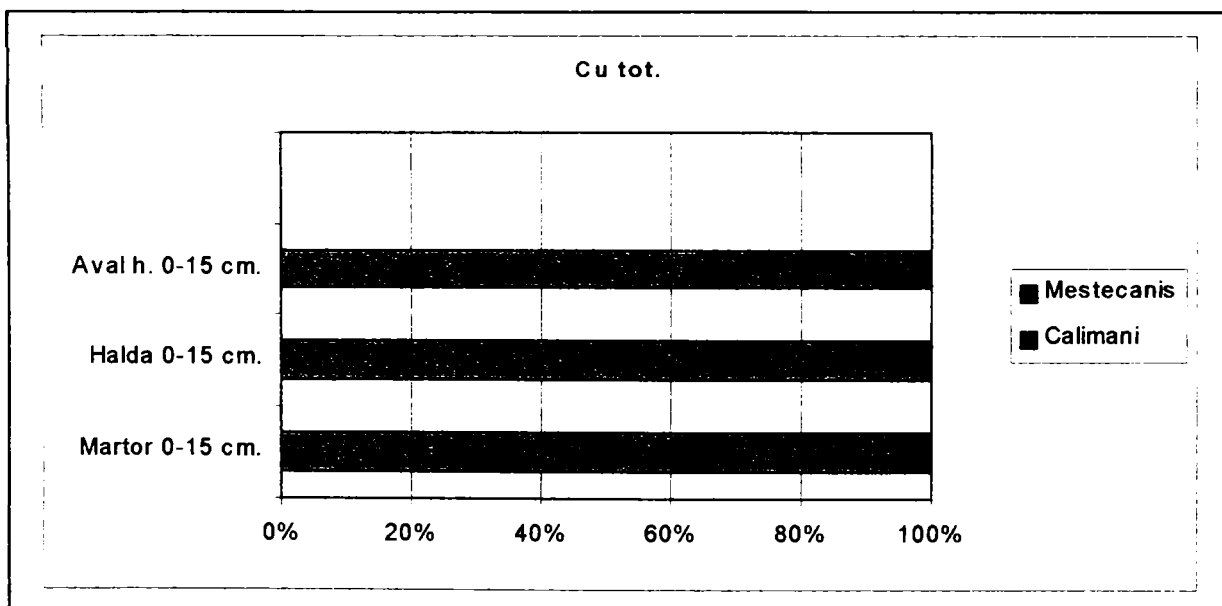


Fig.8.16. Variația conținutului în cupru total pentru solul din zona Mestecăniș și Călimani

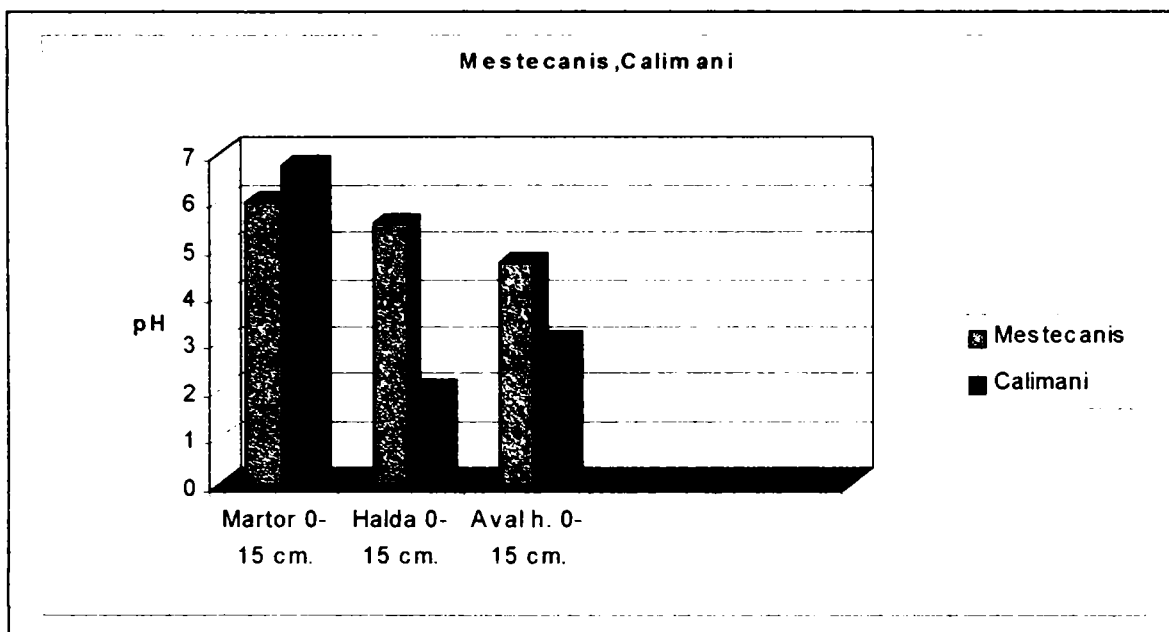


Fig.8.17. Variația pH-ului solului comparativ pentru solul din zona Mestecăniș și Călimani

Din analiza comparativă a variației pH-ului pentru solul afectat, martor și steril (fig.8.17.) din arealele Mestecăniș și Călimani rezultă că menținerea extrem de scăzută a valorii acestuia în zona EM Călimani se datorește prezenței sulfului și a reacțiilor de oxidare a acestuia, reacții cu impact direct în transformarea metalelor în ioni mobili, după cum rezultă din fig.8.15 – 8.16.

Solul contaminat cu metale grele ca urmare a activităților miniere, industriale și urbane constituie sursa principală de poluare a vegetației implicit a alimentației umane, motiv pentru care s-au impus elaborarea unor norme care să cuprindă limitele maxime admise pentru diferite substanțe poluante (metale, substanțe organice, anorganice, pesticide) și a căror depășire conduce la modificări irecuperabile ale ecosistemului, cu grave repercursiuni asupra stării de sănătate a populației.

8.2. Efecte ale acțiunii poluanților asupra vegetației în arealul E.M. Călimani

Parcul Național Călimani ocupă o suprafață de 24.041 ha, ceea ce reprezintă 3,76% din suprafața totală de 640.000 ha ale Munților Călimani conform Legii 5/2000.

Pe raza județului Suceava, Parcul Național Călimani ocupă o suprafață de 15.449,3 ha din care 4803,4 ha rezervație integrală și 10.645,9 ha zonă tampon [147].

În cadrul parcului în județul Suceava este constituită rezervația naturală forestieră "Jnepenis cu Pinus Cembra" cu suprafața de 382,2 ha și rezervația geologică "12 Apostoli" cu suprafața de 200 ha [97,17].

Rezervația naturală Călimani a fost înființată prin Decizia Consiliului Popular al județului Suceava în anul 1971 fiind inclusă în Legea 9/1973 înainte de începerea activității de exploatare și preparare a sulfului.

Rezervația este amplasată pe versantul estic al munților Călimani, cuprinde pădurile și jnepenișurile situate la obârșia pârâului Neagra Șarului înspre vârful Retițiș și este separată de zona fostei exploatare miniere doar de șoseaua Vatra Dornei – E.M. Călimani [76].

Rezervația prezintă o importanță științifică deosebită prin prezența unui arboret natural de limită, unic în țară un amestec între molid și zâmbru (Pinus Cembra). Speciile rare, întâlnite aici, considerate monumente ale naturii sunt [95,82,96]:

- zâmbru (Pinus Cembra)
- aninul de munte (Alnus Viridis)
- scorușul de munte (Sorbus Aucuparia)
- larice (Larix Europea)
- smârdarul (Rododendron Kotschyi)
- Liliu Martagon
- Gețiana Punctata
- Gețiana Lutea
- Soldanela Montan
- Primula minima

Fauna este reprezentată prin diferite specii de animale [31]:

- ◆ urs (Ursus arctos)
- ◆ vulpe (Canes vulpis)
- ◆ cocoșul de mesteacăn (Lyrurus tetrix)

Vegetația forestieră a suferit atât direct prin defrișarea, înlăturarea vegetației forestiere și dezgolirea suprafețelor cât și unul indirect nominalizat prin:

- ◆ efecte distrugătoare asupra vegetației aflate la baza taluzelor haldelor, datorită apelor puternic acide ce spală haldele ($\text{pH} = 2,0$). Ca urmare vegetația forestieră situată într-o bandă de lățime diferite (5-25m) este uscată. Cele mai vizibile efecte sunt pe partea estică a haldei Ilva unde atât molidișul cât și jnepenișul sunt uscate [9].
- ◆ Efecte de uscare totală în zonele afectate de scurgerile de steril de pe halde, ca urmare a modificărilor continue a pantei taluzelor.
- ◆ Ca urmare a propagării în atmosferă a pulberilor și noxelor gazoase din halde și fosta carieră, randamentul fotosintetic cunoaște o diminuare și se resimte și asupra vegetației forestiere din zone mai îndepărtate, astfel la molid, zâmbru și jneapăn este o diminuare de 255 precum și o micșorare a lățimii medii a nivelului anual cu 9,3% în raport cu perioada 1960-1970
- ◆ Conținutul mărit de sulf din vegetația lemnoasă din parcul Călimani este un indicator asupra influenței poluanților asupra arborilor, astfel conținutul de sulf din acele coniferelor depășește de 2,5-3 ori limitele considerate normale.
- ◆ Afectarea fondului silvic pe o suprafață de circa 1500-2000 ha, în ultimii 20 de ani constatându-se pierderi de creștere ale arborilor în procent de 20-50% cu o rată anuală de 0,5-3% la distanțe de 2-5 km de sursă [1].

❖ Concluzii

În urma analizelor de laborator efectuate pe probe prelevate din haldele de steril, solul afectat și solul neafectat pentru ambele zone analizate au rezultat următoarele concluzii :

- Aciditatea solului și a apei este unul din factorii principali de transformare a metalelor în ioni mobili, care apoi sunt ușor absorbiți de flora terestră și acvatică.
- Metalele grele pot deveni toxine când acumularea lor în sol sub formă mobilă depășește o anumită limită.

-
- Climatul aspru care se accentuează cu altitudinea, pentru zona Călimani, surplusul de cationi liberi agresivi și aciditatea mult mai crescută datorită fenomenului de oxidare a sulfului până la acid sulfuric au condus la accentuarea efectelor negative asupra mediului.
 - În zona fostei exploatare miniere Călimani unde există 150 ha teren decopertat sau acoperit de steril, calitatea solului este puternic afectată de prezența metalelor în concentrații mari și pH-uri puternic acide cuprinse între 2,02 – 3,05 la adâncimea de 0-20 cm.
 - Reacții de oxido-reducere catalizate fotochimic, puse în evidență prin experimente de laborator, au loc pe haldele de steril sau pe solul poluat cu steril când acestea sunt umezite de apele din precipitații. Așa se explică caracterul puternic acid al apelor provenite din precipitațiile care spală haldele de steril și solul afectat, ape care pot ajunge apoi pe solul neafectat (cărui îi modifică caracteristicile) sau în apele de suprafață (pe care le acidulează).
 - Din analiza comparativă a variației pH-ului pentru solul afectat, martor și steril din arealele Mestecăniș și Călimani rezultă că menținerea extrem de scăzută a valorii acestuia în zona EM Călimani se datorește prezenței sulfului și a reacțiilor de oxidare a acestuia, reacții cu impact direct în transformarea metalelor în ioni mobili.

CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

Complexitatea poluării fotochimice a aerului și a apei a impus combinarea cercetărilor de laborator și a studiilor de modelare pe calculator în vederea determinării vitezelor și mecanismelor reacțiilor ce implică îndeosebi compuși organici, oxizi de azot și oxizi de sulf.

Scopul lucrării reprezintă o încercare de punere în evidență prin mijloacele simple ale analizelor chimice și ale modelării matematice a fenomenului oxidării fotochimice ale poluanților, în aer și în mediul acvatic.

Verificarea corectitudinii rezultatelor teoretice obținute s-a făcut în contextul unei aplicații extrem de tentante reprezentată de zonele exploatărilor miniere, cu minereuri conținând polisulfuri metalice și sulf. Cele două zone miniere care au fost analizate sunt reprezentate de Exploatarea Minieră Călimani, de tip suprafață (unică în țară, datorită caracteristicilor zăcămintului), rezultatele obținute fiind analizate comparativ cu Exploatarea Minieră Mestecăniș de tip subteran.

În dezvoltarea lucrării am avut în vedere:

- ◆ O sinteză bibliografică cu referire la :
 - o Proprietățile fizico-chimice cele mai reprezentative ale compușilor poluanți din zonele cercetate;
 - o Caracterizarea chimico-mineralogică a zăcămintelor din zonă;
 - o Caracterizarea surselor de poluare a factorilor de mediu în zonele prezentate:
 - Emisii în atmosferă;
 - Emisii în apele de suprafață (pârâul Neagra Șarului și Puciosu);
 - Emisii pe sol (pentru zona Călimani și Mestecăniș).

- ◆ Cercetări cu privire la caracterizarea componenților poluanți din zona Călimani și Mestecăniș, rezultați prin reacții de oxido-reducere catalizate fotochimic:
 - o Am stabilit nivelul de poluare al atmosferei cu produși rezultați prin reacții catalizate fotochimic prin:
 - Colectarea de date legate de nivelul de poluare din zonă și de informații relative la caracteristicile fizico-chimice ale celor două zăcăminte. Datele au fost obținute prin intermediul unui laborator mobil de monitorizare a aerului.
 - Modelarea dispersiei în atmosferă a dioxidului de sulf;
 - Modelarea corelațională a emisiei de dioxid de sulf funcție de factorii meteo și de chimia procesului de formare a dioxidului de sulf.

-
- Validarea veridicității datelor obținute prin modelare matematică s-a realizat prin măsurători ale cantităților de SO_4^{2-} antrenate pe sol de precipitații, care prezintă caracter acid în zonele afectate de poluare.
 - o Am determinat gradul de poluare a apelor de suprafață prin:
 - Cercetări experimentale cu referire la stabilirea nivelului de poluare a apelor de suprafață. Am efectuat prelevări de probe de apă din zonele studiate și am efectuat analize fizico-chimice ale acestora;
 - Am pus în evidență prezența reacțiilor de oxido-reducere catalizate fotochimic și biochimic prin cercetări experimentale de laborator;
 - Am analizat efectul poluant al compușilor reziduali cu sulf formați prin reacții de oxido-reducere.
 - o Utilizând datele experimentale și teoretice obținute, am putut stabili nivelul de poluare a solului în zona Călimani (cel mai mare parc național) și am explicat influența factorilor poluanți asupra modificărilor suferite de biocenoză.

Contribuțiile originale aduse de această lucrare sunt :

1. Analiza complexă a zonelor studiate atât din punct de vedere a cadrului specific fizico-geografic al Munților Călimani și a zonei Mestecăniș cât și al istoricului exploatărilor miniere din această zonă. Această analiză a fost impusă de complexitatea fenomenului analizat cât și de influența acestuia asupra mediului ambiant.
2. Am determinat care sunt sursele de poluare pentru zonele cercetate și am arătat că aceste surse sunt formate din:
 - Haldele de steril, de unde se degajă pulberi, oxizi de sulf, formați prin oxidarea fotochimică a sulfului prezent în cantitate destul de mare (9%) în steril.
 - Suprafața decopertată prin exploatarea sulfului la suprafață, de unde se degajă în atmosferă pulberi și oxizi de sulf.
 - Haldele de steril spălate de ploi care favorizează antrenarea unor cantități însemnate de suspensii cu conținut mărit de sulf, sulfăți, metale, impurificând apele de suprafață, solul și vegetația.
 - Suprafața decopertată pentru zona Călimani.

3. Cercetările pe care le-am efectuat pentru punerea în evidență a reacțiilor redox catalizate fotochimic ale compușilor cu sulf din atmosferă s-au realizat prin următorii pași:

- modelarea matematică originală a vitezei de transformare fotochimică a dioxidului de sulf în sulfat, respectiv acid sulfuric (k_1), a oxizilor de azot în azotați, acid azotic și PAN (k_2 și k_3), precum și a dispersiei dioxidului de sulf netransformat fotochimic, considerând o sursă de emisie de suprafață și nu punctiformă;
- pentru calculul făcut s-a considerat activ numai 20 cm. adâncime din sterilul de pe halde (nemaexistând alte surse prin sistarea activității);
- cunoscând că oxidarea sulfului la dioxid de sulf are loc cu o degajare de 297 kw.s/mol și incidența radiației solare prin măsurători făcute în zona respectivă cu o stație meteorologică mobilă automată, considerând conținutul de sulf în steril de 9%, prin calcul, s-a obținut o emisie medie de dioxid de sulf provenit prin oxidarea fotochimică a sulfului de 184,3 g/oră;
- după aplicarea vitezei de transformare fotochimică k_1 la dioxidul de sulf emis de pe suprafețele respective afectate, s-a obținut, o cantitate medie de circa 3,8 g/oră de SO_2 transformat în sulfat. Astfel, la viteze maxime de transformare de circa 25% s-au obținut cantități de 12 g/oră SO_2 transformat în SO_4 rezultând 14 g/oră de sulfați;
- prin modelarea matematică a dispersiei gaussiene a dioxidului de sulf rămas netransformat în sulfat, pe 4 direcții de vânt și pentru situația de calm atmosferic, s-a constatat că valorile concentrațiilor de dioxid de sulf care depășesc limita admisă pentru ecosisteme terestre (conform *Directivelor Uniunii Europene și a Ordinului 592/2002* fiind de 125 $\mu\text{g}/\text{mc}/24\text{ore}$) se înregistrează la distanțe de circa 8 km de sursa de poluare;
- prezența ploilor cu caracter puternic acid, cu valori foarte mici ale pH-ului și frecvență crescută, măsurate în perioada respectivă prin analize de laborator certifică corectitudinea modelului matematic de calcul al dispersiei :

- am calculat conversia sulfatului determinat în mg/l din probele de

precipitații în kg sulf /ha, iar valorile obținute s-au comparat cu o grilă utilizată la nivel european;

- comparând rezultatele oferite de modelul matematic cu cantitățile de

sulfați rezultați prin transformările fotochimice ale emisiilor de dioxid de sulf de pe haldele de steril, prin măsurători ale conținutului de sulfați din precipitații, am validat modelul matematic. Ca și rezultat imediat, am arătat că modelul matematic poate fi utilizat pentru determinarea nivelului de

apropiată zonă locuită față de sursa de poluare (Gura Haitii) pentru care au rezultat valori mari atât pentru oxizii de sulf cât și pentru sulfați, regăsiți în precipitații care au un caracter acid;

- pentru implementarea modelului matematic propus, s-a utilizat un program original (care îmbunătățește modelul MESOPUFF II) pe care l-am numit **PhotoCHEM**. Acesta efectuează:
 - calculul emisiilor de dioxid de sulf provenit din oxidarea fotochimică a sulfului existent în stratul de suprafață aplicând metode stoechiometrice;
 - calculul ratei transformărilor fotochimice ale dioxidului de sulf în sulfat, (k_1) a NO_2 în NO_x , HNO_3 și PAN (k_2 , k_3), prin utilizarea concentrației de ozon și intensitatea radiației solare incidente obținute prin măsurători;
 - calculul mediei orare diurne a cantităților de dioxid de sulf, rămas netransformat fotochimic, care constituie emisiile orare ce intră în modelarea dispersiei gaussiene;
 - utilizând parametrii meteorologici locali s-a realizat o rețea virtuală de monitorizare pe patru direcții de vânt la distanța de 45 km. față de sursa de poluare;
 - utilizarea parametrilor Pasquill – Gifford pe clase de stabilitate și dispersia σ_y – dispersia laterală și σ_z – dispersia verticală pentru mediul rural și teren complex, conform teoriei modelului de dispersie ISC (Industrial Source Complex);
 - export de date în Microsoft Office Excel pentru reprezentarea grafică a rezultatelor obținute, ca și în Golden Software Inc. SURFER pentru reprezentarea izoconcentrațiilor pe patru direcții de vânt în două variante de reprezentare a rețelei virtuale în metrii (sursa având coordonatele 0) ca și în coordonate GIS (coordonatele sursei fiind de $47^{\circ} 10'$ latitudine nordică și $25^{\circ} 15'$ longitudine estică);
- 4. Cercetările de laborator pe care le-am efectuat pentru punerea în evidență a reacțiilor redox catalizate fotochimic și biochimic în apele de suprafață din zonele cercetate au constat din:
 - evidențierea prezenței reacțiilor fotochimice și biochimice în apele de suprafață impurificate cu steril, din Călimani, ce conține un procent ridicat de sulf și ioni metalici, le-am confirmat printr-o serie de experimentări originale de laborator prin care s-a urmărit pe o perioadă de trei săptămâni, zilnic, dinamica pH-ului;
 - evidențierea prezenței reacțiilor fotochimice și biochimice în receptorii impurificați cu ape de mină de la EM Mestecăniș;
 - s-a urmărit dinamica pH-ului apelor de suprafață neutralizate inițial cu hidroxid de sodiu și lapte de var ; s-a măsurat conductivitatea electrică, conținutul în sulfați și metale grele totale și dizolvate (fier, cupru, zinc, mangan, cobalt, nichel) din apă ;

- am propus (justificând-o printr-o serie de experimente efectuate pe apele din zona poluată) o soluție optimă de înlăturare a acestor impurificatori din ape, prin înlocuirea tratamentului clasic cu lapte de var cu o bază mai agresivă. Experiențele de laborator efectuate au avut la bază procedeul clasic utilizat în industrie de neutralizare a pH-ului la apele de mină și de precipitare a metalelor prezente în apele impurificate, la care s-a adăugat ca și contribuție originală neutralizarea acestora cu o bază puternică, hidroxidul de sodiu ;
- în urma experimentelor efectuate s-au constatat pentru probele provenite din pârâul Neagra Șarului, tratate cu hidroxid de sodiu scăderi ale pH-ului în primele 14 zile cu 2,51 unități de pH, datorate prezenței reacțiilor de oxido-reducere ale sulfurilor, sulfului și metalelor oxido reducătoare (fier, cupru, mangan etc.), *reacții catalizate numai fotochimic*, iar după a 14-a zi de expunere a probelor la lumină, s-a remarcat terminarea reacțiilor redox, prin creșterea pH-ului cu 0,4 unități de pH. și stabilizarea soluției ;
- urmărind dinamica pH-ului apei pârâului Neagra Șarului, neutralizată cu lapte de var, în cele 3 săptămâni s-a observat scăderea continuă a acestui indicator cu 5,57 unități pH în primele 14 zile, menținându-se la această valoare și perioada următoare de 7 zile. Comparând variațiile pH-ului probelor tratate cu NaOH, cu cele tratate cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ considerăm că în cel de al doilea caz micșorarea mai pronunțată a pH-ului, care se datorește probabil atât reacțiilor catalizate fotochimic și cât și celor catalizate biochimic (întrucât laptele de var nu are efect agresiv asupra biocenozelor acvatice din care fac parte și microorganismele care condiționează reacțiile biochimice).
- pentru apele de suprafață ale pârâului Puciosu în care deversează apele de mină ce conțin dizolvate doar sulfuri polimetalice (ce conferă un caracter puternic acid și un conținut mărit în metale) s-au realizat în aceleași condiții aceleași experimente prin tratare cu lapte de var și hidroxid de sodiu ;
- comparând cele două șiruri de rezultate (pârâul Neagra Șarului și Puciosu) se constată prezența reacțiilor de oxido-reducere catalizate fotochimic și biochimic mai puternice în pr. Neagra Șarului (scăderea pH-ului este mai accentuată) datorită aportului adus de cantitățile de sulf antrenate de pe haldele de steril
- **concluzia acestor experimente este aceea că este necesar ca în procesul de epurare a apelor de mină prin neutralizarea pH-ului cu lapte de var odată cu precipitarea metalelor în procesul de epurare să fie înlăturat și sulful prin reducere la sulfură insolubilă sau oxidare la un sulfat insolubil deoarece**

acesta prin reacțiile de oxidare fotochimică și biochimică va continua procesul de acidifiere a apelor și în receptori.

5. În ceea ce privește gradul de poluare a solului și vegetației, experimentele pe care le-am efectuat au constatat din :

- măsurătorile conținutului în metale grele și ale pH-ului, în solul afectat, steril și zonele limitrofe haldelor a căror valori le-am analizat comparativ pentru cele două zone miniere, demonstrează că solul este puternic afectat ca urmare a faptului că pH-ul puternic acid a dus la creșterea solubilității metalelor și a toxicității acestora :
- măsurătorile conținutului în metale grele și ale pH-ului, în soluția sol afectat, steril, martor – apă bidistilată și zonele limitrofe haldelor a căror valori le-am analizat comparativ pentru cele două zone miniere
- am demonstrat că în apa impurificată cu produși reziduali proveniți din minereul de sulf, au loc reacții de oxido-reducere a elementelor componente, reacții catalizate fotochimic sau de prezența bacteriilor, cu formare de acid sulfuric și scăderea pH-ului. Așa se explică pH-ul extrem de scăzut al soluției solului:
- reacții de oxido-reducere catalizate fotochimic, puse în evidență prin experimente de laborator, au loc și pe haldele de steril sau pe solul poluat cu steril când acestea sunt umezite de apele din precipitații. Așa se explică caracterul puternic acid al apelor provenite din precipitațiile care spală haldele de steril și solul afectat, ape care pot ajunge apoi pe solul neafectat (cărui îi modifică caracteristicile) sau în apele de suprafață (pe care le acidulează).

BIBLIOGRAFIE

1. AACES *The Analyst. Issue. I. Advanced Analytical Center for Environmental Sciences, Aiken, SC 1995.*
2. Atkinson, R., A.C. Lloyd and L. Wings *A new chemical mechanism for hydrocarbon NO₂SO₂ photo oxidations suitable for inclusion in the atmospheric simulation models. Atmos. Environ., 16, 1982 ,p.1341*
3. Alexa L.,Gavăț C. *"Curs de igienă" litografiat, Univ.de Medicină și Farmacie "Gr.T.Popa" Iași,1994.*
4. Amacher M.C., H. M. Selim, I.K. Iskandar *Kinetics of chromium (VI) and cadmium retention in soils a nonlinear multireaction model. Soil. Sci. Soc. Am. J. 52,1988, p.398 – 408*
5. Apăvăloaie M., Apostol L. *Caracteristicile inversiunilor termice în Depresiunea Dornelor, Seminar D. Cantemir, Fac. Biologie- Geografie - Geologie Iași, nr. 4, 1984, pg. 80-87*
6. Apostol L., Părvulescu I. *Rolul factorilor climatologici în poluarea și depoluarea atmosferei în Munții Călimani, Analele Univ. Oradea, Facultatea de Geografie,nr.6 1993, pg.163-167*
7. Bându C, Cenușă R, Seghedin T.G. *Cercetări ecologice în Munții Călimani. Memoriile Secțiilor Științifice Ed. Academia Română, București, seria XII nr.1,1989, pg 190 - 195, 215-217*
8. Banu C. Preda N. Vasu S.S. *Produsele alimentare și inocuitatea lor, Editura Tehnică, București, 1998.*
9. Barbu I. *Moartea bradului, Ed. Ceres, București, 1996.*
10. Blaga G.,Rusu I.,Udrescu S.,Vasile D *„Pedologie”,Ed.Didactică și Pedagogică R.A.,București 1996.*
11. Beral Edith, Zapan Mihai *Chimie anorganică, Editura tehnică, 1977.*
12. Berbeleac I. *Zăcămintele de plumb și zinc, Editura Tehnică , București, 1998.*
13. Blake G.I.E., Koeppe D.E. & Miller, R. J *Sorption of heavy metal cationus by corn mitochondria and the effects on electron and energy transfer reactions, Physiol. Plant, 30, 1974, pg. 226-230*
14. Bodnariuc D., Bojoi I., Seghedin T.,Iosep I. *Monografie Suceava, Ed. Sport- Turism , București ,1980.*
15. Bojoi N, Brânduș C. *Consideration sur la morphodinamique actuelle du Masif des Călimani (Carpates Orientales), Analele Univ. „Ștefan cel Mare” Suceava secțiunea. b, Geologie - Geografie XXXI, 1985, pg.370-374*
16. Borlan Z., Bogaci R., Răuță C. *Metode de analiză chimică a solurilor, Institutul de cercetări pentru pedologie și agrochimie București ,1981.*
17. Brega P. *Noi tipuri de pădure identificate în masivele forestiere ale județului Suceava, Studii și comunicări de ocrotirea naturii, Academia RSR, Cluj 1973.*
18. Briggs G.A. *Diffusion Estimation for Small Emission, In ERL, ARL USAEC Report ATDL-106, U.S Atomic Analyses of Plume Rise Observation ,1974.*
19. Briggs, G.A. *Plume rise predictions. Lectures on Air Pollution and Environmental Impact Analyses. American Meteorological Society, Boston, MA, 1975, pg. 59-111*
20. Brost, R.A., J.C. Wyngaard, *A model study of the stably stratified planetary boundary layer. J. Atmos. Sci., 35, 1978, pg.1427-1440*

21. Buxton G. V.,
Salmon G. A. *Model Development for the Chemistry of the Atmospheric Aqueous Phase with Particular Reference to Sulfur Chemistry and the Influence on it of Organic Pollutants.*, The University of Leeds, 2000.
22. Burden D.S. *Kinetics of chromate and Phosphate Sorption by Oxide Minerals and Soils*, Ph.D. Dissertation, Louisiana State University, Baton Rouge, LA., 1989.
23. Burkinshaw S.J.,
Johnson M.S. *Creating Conservation Interest in Restored Grasslands on Mine Tailings*, University of Liverpool England , 2000, pg.48-69,
24. Buxton G.V.,
Salman G.A. *Model Development for the Chemistry of the Atmospheric Aqueous Phase with Particular Reference to sulfur Chemistry and the Influence of the organic Pollutants*, University of Leeds ,1999.
25. Carlson R.W.,
Barra F.A. *The effect on heavy metals on plants*. Env. Res. Londra ,1975.
26. Chumbley C.G.
Urwin R. J *Cadmium and lead content of vegetable crops grown on land with history of sewage sludge application*. Environmental Pollution Series B, 4, 1982, pg. 231 – 237
27. Ciobanu C., Răuță C.,
Mihăilescu A. *Modificări ale solurilor forestiere produse de poluarea cu dioxid de sulf și metale grele*, Revista pădurilor 105, 1990, pg. 1, 17-25
28. Ciobanu D,
Dițoiu V. *The influence of the heavy metals resulting from the Călimani mine working on the quality of the food production*, Conf. Națională "25 de ani de Învățământ Politehnic Univ. Bacău ,2001, pg. 123-128
29. Cojocaru Ioan *Surse, procese și produse de poluare*, Editura Junimea, 1995.
30. Cotrău M și colab. *Toxicologie*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1991.
31. Cristea V. Denaeyer
S, Herremans J.P.,
Goia I. *Ocrotirea naturii și protecția mediului în România*, Ed. Cluj University Press, Cluj – Napoca ,1996.
32. Dambrine E.,
Ranger J *Influence relative des depots acides et de la sylviculture sur l'acidification d'un sol forestier Vosgien*, Journees de Travail . (1991)
33. Dițoiu Valeria *Contribuții privind stabilirea impactului produs de activitățile miniere asupra ecosistemelor din zona Călimani*, Teză de doctorat Univ. Iasi, 2002.
34. Dițoiu V.,
Ursul G. *Evoluția gestionării deșeurilor din industria minieră în județul Suceava, 1990-1999 și impactul asupra solului și vegetație*, a XVI Conferință Națională 'Utilizarea durabilă a resurselor de sol și a terenurilor și calitatea mediului în Bucovina' Suceava, Analele Univ. Ștefan cel Mare,6, 2000, pg.225-227
35. Domnica Ciobanu,
Nina Holban,
Valeria Dițoiu *Contamination of the alimentary products with heavz metals, derived from the mining exploitation* , al II-lea Colocviu Franco-Român de chimie COFRROCA, Bacău ,2002, pg.201-203
36. Donderoff P.,
Katz M. *Critical Review on the Toxicity of Industrial Wastes and their Components to Fich.II*. The Metals as Salts Sew. Ind. Wastes, 1953.
37. Duca Gh., Macoveanu
M., Surpățeanu M, *Chimie ecologică*, Editura Matrix Rom, București, 1999.
38. Draxler, R.R. *Modeling the results of two recent mesoscale dispersion experiments*, Atmos. Environ., 13, 1979, pg.1523-1533.
39. EPA-454/B-94-025 *A revised user's guide to MESOPUFF II (V5. 1)* , U.S. Environmental Protection Agency Technical Support Division (MD-14) Research Triangle Park, North Carolina 27711
40. France M. *Etude des processus d'acidification des mages et precipitations au dessus d'un relief*, Journees de Travail DEFORA, Le Bilan Pulnoy, 54 ,1991, pg.20-28
41. Furon R. *Problema apei în lume*, Ed. Științifică, București ,1967.

42. Ganev S., Kalitchova T. *On the problem of cation exchange mechanisms of the acidic sensitivity and tolerance of plants.* Plant Physiol. 18, 1992, pg. 21-29
43. Gifford F.A. *Turbulent Diffusion - Typing Schemes,* A Rewiev, Nucl. Saf. 17, 1976, pg 68-86
44. Gillani, N.V., S. Kohli W.E. Wilson, *Gas-to-particle conversion of sulfur in power plant plumes: I. Parameterization of the gas phase conversion rates for dry, moderately polluted ambient conditions.* Atmos. Environ., 15, 1981, pg. 2293-2313
45. Grecu Ioan, Goina Teodor *Chimie anorganică,* Ed. Didactică și pedagogică, 1982.
46. Henry, R.C. Hidy G.M. *Discussion of multivariate analysis of particulate sulfate and other air quality variables. Part I. Annual data from Los Angeles and New York.* Atmos. Environ., 15, 1981, pg.424.
47. Hefter, J.L., *The variations of horizontal diffusion parameters with time for travel periods of one hour or longer.* J. Appl. Meteorol., 4, 1965, pg.153-156.
48. Hermann H., Erves B., Nowaki P. Zellner *A chemical Aqueous Phase Radical Mechanism for Tropospheric Chemistry* 38, no.6, 1999, pg. 1223-1232
49. Henry R.C., G.M. Hidy *Multivariate analysis of particulate sulfate and other air quality variables by principle components II.* Salt Lake City, Utah and St. Louis, Missouri. Atmos. Environ., 16, 1982, pg.929-943.
50. Holban Nina, Valeria Dițoiu *Impactul produs de exploatarea sulfului de natură vulcanică din masivul Călimani, asupra activităților turistice din zonă, Simpozionul National „Turismul rural, prezent și perspective” Suceava iulie 2003,* pg.312-314
51. Holban Nina, Valeria Dițoiu *Dezvoltarea lumii moderne pe baze ecologice, Simoziionul National „Turismul rural, prezent și perspective” Suceava iulie 2003,* pg.316-317
52. Holban Nina Dițoiu Valeria *Tratamentele fitosanitare reflectate în produsele finite “alimentele”, Simpozionul International “Euro-Aliment 2003” oct. Galați, 2003,* pg.470-474
53. Holban Nina *Metode analitice de supraveghere și control al apelor rezultate din activitatea minieră.* Analele Univ. “Stefan cel mare Suceava” ,2003, in press.
54. Holban Nina *Studiul metalelor tranzitionale prezente în produsele alimentare și a homeostaziei biochimice.* Analele Univ. Suceava, nr.1, 2000, pg.53-60
55. James B.R., R.J. Bartlett *Behavior of chromium in soils. VII Adsorption and reduction of hexavalent forms.* J. Environ. Qual 12, 1983, pg.177-181
56. John M.K. *Cadmium uptake by light food crops as influenced by varions soil levels of cadminum* Environmental Pollution 4,1973, pg. 7-15
57. Jones J.R.E *Fish and River Pollution,* Buterworths, Londra ,J.Exp.Biol.15 ,1964,pg.58
58. Jonhson M.S. *Environmental impact of old metal mines,* Univ. of Liverpool for the Developement Agency, Liverpool ,1978, pg. 104 -120
59. Keller Th *Auswirkungen der Luft verunreinigung auf die Vegetation,* Shutz unseres Lebensraumes ,197.
60. Kinniburgh D.G., M.L.Jackson *Cation adsorbtion by hidrans metal oxides and clay* In Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces. M. A. Anderson and A. J. Rubin. (Eds). Amn. Arbor Science. Ann Arbor M. I.,1981, pg. 91-160.
61. Klein L. *River Pollution II : Causes and Effects* Londra ,1962.
62. Lalkey, J.B *The Flora and Fauna of Surface Waters Polluted Acid Mine by Drainage,* Publ. Health Rep. 53, 1938, pg.212-220
63. Ludwig, F.L., L.S. Gasidrek , R.E. Ruff *Simplification of a Gaussian puff model for real-time minicomputer use,* Atmos. Environ., 11, 1977, pg.431-436.
64. Lazăr Gh. Gheorghe *Cercetări privind influența unor poluanți întâlniți în zona Gorj asupra unor procese fiziologice și modificări de ultrastructură la Solanum lycopersicum.* Teza de doctorat Univ. Cluj ,1998.

65. Lăcătușu R., Răuță C., Ciobanu C. *Degradarea solurilor prin poluarea industrială cu metale grele*, a -V-a Conferință Națională de Ecologie Cluj - Napoca , iunie 1992, pg.245-249
66. Lăcătușu R., Răuță C., Neda C., Medrea N. *Efectul poluării cu metale grele asupra sistemului sol - plantă - animal din unele zone ale României*, Mediul înconjurător, vol. II, nr. 1,2, 1991, pg. 31-34
67. Liebmaun H. *Influența autoepurării naturale a Dunării prin ape reziduale menajere și industriale*, București, Rev. Hidrobiologia nr.6 ,1965, pg.25-27
68. Liteanu C. Hopirtean E. *Chimie analitică cantitativă, Volumetria*, Ed.Didactică și Pedagogică București , 1972.
69. Ludwig, F.L., L.S. Gasidrek, R.E. Ruff *Simplification of a Gaussian puff model for real-time minicomputer use*, Atmos. Environ., 11, 1977, pg. 431-436.
70. Lumley J.J., Panofsky H.A. *The Structure of Atmospheric Turbulence* Interscience Publishers, John Wiley and sons, New York, 1964, pg. 175
71. Magdi Selim H., Michael C.Amacher *Reactivity and Transport of Heavy Metals in Soils*, Lewis Publishers, 1996.
72. Mălăcea I. *Biologia apelor impurificate*, Editura Academiei RSR.,1969.
73. Mohan G., Ardeleanu A. *Ecologia și protecția mediului*, Editura Scaiul, București ,1993.
74. Mureșan Liana *Chimie ecologică - Cluj Napoca* , 1997.
75. Naum Tr. *Tipuri de relief vulcanic*, Analele Universității București, Seria Șt. Naturii, Geol. Geogr., nr.2, București . (1984)
76. Naum Tr., Butnaru E. *Monografia montane - Munții Călimani*, Ed. Sport și Turism, București, 1989.
77. Neamu G. și colab. *Cazuri de inversiuni termice în depresiunile intracarpătice Petroșani, Brașov și Câmpulung Moldovenesc*, București, Hidrotera nr.5, 1968, pg.16-18
78. Negoiu D., Kriza A. *Poluanți anorganici în aer*, Ed. Academiei RSR, București, 1977.
79. Neusüß, C., Pelzing, M., Plewka, A. și Herrmann H. *A new analytical approach for size-resolved speciation of organic compounds in atmospheric aerosol particles: Methods and first results*, J. Geophys. Res., 105, 2000, pg. 4513-4527.
80. Nilu H. *EMEP, Manual for Sampling and Chemical analysis*. Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway ,1995.
81. Oncescu N. *Geologia României*, Ed. Tehnică , București ,1965.
82. Pascal P. *Flora și vegetația din bazinul Bistrița Aurie (Jud. Suceava)*, Teză de doctorat, Univ. București, Fac. de biologie, București ,1973.
83. Pătroescu C., Gănescu I. *Analiza apelor*, Ed. Scrisul românesc, Craiova, 1980.
84. Pasquille F., Smith F.B. *Atmospheric Diffusion Third Edition*, Ellis Horwood Ltd.Chichester England, 1983, pg.473
85. Popa I. *Toxicologie*, Ed. Medicală, 1978.
86. Popp N., Josep I., Păunescu D. *Județul Suceava*, Ed. Academiei RSR , București, 1973.
87. Prodea V. *Apa sursă inepuizabilă*, Ed. Tehnică, București, 1991.
88. Rădulescu D. *Petrologie magmatică și metamorfică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București ,1981.
89. Răuță C., Cârstea S. *Poluarea și protecția mediului înconjurător*, Ed. Științifică și enciclopedică, București ,1979.
90. Răuță C., Lăcătușu R., Cârstea S. *Poluarea cu metale grele a solului din România*, Revista Mediului înconjurător, vol. III, nr. 4, 1992, pg 33-40

91. Stelson, A.W., J.H. Seinfeld *Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. Atmos. Environ., 16, 1982, pg. 983-992*
92. Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seefeld, S., *A new mechanism for regional atmospheric chemistry modelling, J. Geophys. Res. D22, 102, 1997, pg.25847-25879.*
93. Schulman, L.L., J.S. Scire *Buoyant Line and Point Source (BLP) dispersion model user's guide. Environmental Research & Technology, Inc., Concord, MA., Document P-7304B, 1980.*
94. Scire J.S., F. Lurmann, A. Bass, S.Hanna *User's guide to the MESOPUFF II model and related processor programs, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC., EPA-600/8, 1984, pg.84-013,*
95. Seghedin T.G *Rezervațiile naturale din Bucovina, Editura Sport - Turism, București 1983.*
96. Seghedin T.G *Flora și vegetația Munților Bistriței, Teză de doctorat, Institutul Agronomic "Ion Ionescu de la Brad", Iași, 1985.*
97. Seghedin T.G., Răducu A. *Rezervațiile naturale din ținuturile Sucevei, C.I.C.A. București, 1970.*
98. Shilnikov I.S., Lebedeva L.A., Lebedev S.N & all *Factors influencing uptake of heavy metals by plants Agrochimia 10, 1994, pg. 95 -101*
99. Slinn, W.G., L. Hasse, B. Hicks, A. Hogan, D. Lal, P. Liss, K. Munnich, G. Sehmel and O. Vittori *Some aspects of the transfer of atmospheric trace constituents past the air-sea interface. Atmos. Environ., 12, 1978, pg.2055-2087.*
100. Smeykal G *Pădurea și poluarea industrială, Ed. Ceres, București, 1982.*
101. Someșan L. *Considerațiuni geomorfologice asupra munților Călimani, Lucrare a Institutului Geografic VIII Cluj, 1987.*
102. Sposito G. *The Surface Chemistry of Soils. Oxford University press., New York 1984.*
103. Sposito G *Distinguishing adsorption from Surface precipitation In: Geochemical Processes at Mineral Surfaces, J. A. Danis and K. F. Hayes (Eds) ACS Symp. Ser 323. American Chemical Society, Washington D.C., 1986, pg. 217 - 228 .*
104. Scott B.C. *Sulfate washout ratios in winter storms. J. Appl. Meteorol., 20, 1981, pg. 619-625.*
105. Stătescu F., Măcărescu B *Elemente ale complexului ecologic din sol, Editura SAM SON'S, 1997.*
106. Steines E. *Impact of long range atmospheric transport of heavy metals to the terrestrial environment in Norway in lead, mercury, cadmium and arsenic. In the environment, Hutchinson. T. C. and Meema K. M. Ed. New York, John Wiley&Son, 1987, pg.107 - 117 .*
107. Stull R.B., Hasegawa T. *Transilient Turbulence Theory Part II, Turbulent Adjustment Journal of the Atmospheric Sciences 41, 23, 1984, pg. 3368 -3379*
108. Surpățeanu Mioara *Chimia mediului. Univ. Tehnică Gheorghe Asachi Iași, 1999.*
109. Șeclăman M., Gunnesch K.I. *Determinator pentru rocile magmatice și metamorfice, Ed. Tehnică București, 1975.*
110. Teacă Mihaela *Sisteme și Instrumente de Management de mediu, Programul de instruire de mediu ETP, București, 2000, pg 36-52*
111. Thomas M.D. *Efects of air pollution on plants Air Pollution de l'air, OMS, Geneve, 1956.*
112. Tietfen C. *The admissible rate of application to land regard to high efficiency in*

- crop production and soil abatement, land as a Waste Management Alternative*, Publishers Inc., 1976.
113. Turner, D.B. *A diffusion model for an urban area. J. Applied Meteorol.*, 3, 1964, pg.83-91.
114. Tschya K *CEC - EPA - WHO International Symposium Environment and Health, Paris, 1974.*
115. Tufescu V. Tufescu M *Ecologia și activitatea umană*, Editura Albatros, București ,1981.
116. Tumanov S. *Calitatea aerului* Editura Tehnică, București ,1989.
117. Turner, D.B. *Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates. U.S. Dept. of H.E.W., Public Health Service, Pub. 999-AP-26, 1970, pg.88 .*
118. Ulrich E. *Depots atmosferiques, Vol. Les Recherches en France sur les ecosystemes forestieres*, Ed.Landmann, Ministere de l'Agriculture et de la Foret. ,1992.
119. Valeria Ditoiu
Nina.Holban *Modificarea echilibrului ecologic al ecosistemelor acvatice din zona Calimani* Sesiunea internationala de comunicari tehnico-stiintifice Braila iunie 2001,pg.113-118.
120. Valeria Ditoiu
Nina Holban *Managementul deșeurilor* Sesiunea internationala de comunicari tehnico-stiintifice Braila ,vol.2, iunie 2001, pg.119-120.
121. Valeria Ditoiu
Nina Holban *Gestiunea deșeurilor în județul Suceava. Analele Univ. "Stefan cel Mare"*, Suceava nr.1, 2000, pg.20-34.
122. Valeria Ditoiu
NinaHolban *Studiu privind reziduurile de pesticide din produsele de origine animala din județul Suceava. Alimentele si Sanatatea la Inceputul Mileniului III-Galati*, noemb.2001,pg.599-604.
123. Vaicum Lydia,
Muntean V. *Epurarea apelor uzate industriale*,Ed.Tehnica, vol.2, 1996, pg. 202-206
124. Valeria Dițoiu
Domnica Ciobanu
Nina Holban *Moyens d'evaluation de l'impact produit sur le milieu par l'activite d'exploitation et de preparation du sulfre Calimani* al III-lea Colocviu Franco-Român de chimie COFRROCA, Bacău ,2003, pg.205-214.
125. Vries D.W., Reids G.J *Strategy plan for the validation and evaluation of data FIMCI Heerenveen, Olanda ,1996*
126. Venkatram, A., *Estimation of turbulence velocity scales in the stable and the unstable boundary layer for dispersion applications. In Eleventh NATO-CCSM International Technical Meeting on Air Pollution Modeling and its Application, 1980, pg. 54-56.*
127. Walcek, C.J., R.A.
Brost, J.S. Chang
M.L., Wesely *SO₂, sulfur, and HNO₃ deposition velocities computed using regional land use and meteorological data. Atmos. Environ.*, 20, 1986, pg. 949-964.
128. Wesely, M.L., B.B.
Hicks *Some factors that affect the deposition rates of sulfur dioxide and similar gases on vegetation. J. Air Poll. Control Assoc.*, 27, 1977,pg. 1110-1116.
129. Zachara J.M.,
D.C.Girvin,
R.L.Schmidt , C.T.
Resch *Chromate adsorption on amorphous iron hidroxide in presence of major groundwater ions. Environ Sci. Technol.* 21,1987, pg. 589-594
130. Zasorski R.J.,
R.G.Buran *A technigue for studying the Kinetics of adsorption in suspensions. Soil Sci. Soc. Amn J.* 42, 1978, pg. 372-374
131. Zhang P. , D.L. Sparks *Kinetics and mechanisms of sulfate adsorption / desorption on goethite using pressure - jump relaxation. Soil. Sci. Am. J.*54, 1990, pg.1266 – 1273
132. Zhang P. , D.Sparks *Kinetics of selenate and selenite adsorption / desorption at the goethite water interface. Environ.Sci.Technol* 24, 1990, pg.1848- 1856
133. *** *Surfer for Windows, Surface Mapping System (HELP & Tutorial), Golden Software, Inc, Colorado, Version 6.01/95,*
134. *** *Romania (Harta)*

135. ***
<http://www.geostrategies.ro>
U.S. EPA Models
<http://www.epa.gov/scram001>
<http://www.lakes-environmental.com/lakeepa.html>
136. ***
Air Dispersion Modeling Worksshop
<http://www.weblakes.com>
<http://atmos.nmsu.edu>
137. ***
California Photochemical Grid Model (CALGRID)
<http://www.arb.ca.gov/listserv/calgrid/calgrid.htm>
138. ***
Atlas climatologic al RSR, CSA, I.M. București
139. ***
STAS 12574 Condiții de calitate a aerului în zone protejate ,1965.
140. ***
Waste Management - The Swedish Experience Ministry for Foreign,
Affairs ,Stokolm ,1991,pg. 14-19,
141. ***
Studiu de impact pentru închiderea perimetrului minier Mestecăniș din
cadrul E. M. Fundu Moldovei - Baia- Mare. Institutul de Cercetări și
Proiectări miniere ,1993.
142. ***
Studiul de reconstrucție ecologică a zonei Exploatării Miniere Călimani
Institutul de Cercetări și Amenajare Silvică, Câmpulung Moldovenesc,
1993.
143. ***
Monografia Exploatării Miniere Călimani Studiu întocmit de specialiștii
Exploatării Miniere Călimani, Vatra Dornei ,1995.
144. ***
Directiva UE 30-EC Directiva privind calitatea aerului ,1999.
145. ***
Monitorizarea calității aerului - elemente metodologice privind
elaborarea inventarelor de emisii și modelarea dispersiei poluanților în
atmosfera, Manual elaborat în cadrul activității "Întărirea capacității de
monitorizare a calității aerului în România din proiectul EAPS, finanțat de
USAUD, vol. II. ,2000, pg 3-21
146. ***
ISO 5667-6 Recoltarea probelor de apa din rauri ,1999.
147. ***
Anuar privind calitatea mediului în jud.Suceava, APM Suceava,1990-
2000.
148. ***
Lakes Environmental –ISCCST3 User’s Guide
149. ***
Experimentări Industriale pentru obținerea sulfului tehnic la E.M.
Călimani Instit. de Cercetări Min. Cluj ,1991.
150. ***
Protecția mediului,Buletin de informare curentă,nr.3/4,1996,pg.1-5

ANEXA

```

pul prg - Microsoft Visual Basic
File Edit View Format Tools Program Window Help
[Icons]
Procedure SignaY
*****
Parameters deltaX,Sy,sYt,Xvy
XDom*x*0.001
! 1-30 TH
TH=0.017453293*(c-d*log(XDom))
! 1-30 Sigma - Dispersia laterala
Sy=465.11620*XDom*tan(TH)
sYt=Sy*X*B
Xvy=(sY/AY)^(1/Bz)
sYt=sYt*(Xvy+deltaX)^Bz
! 1 XDom=10
sYt=sYt+0.5*deltaT
endif
*****
Procedure SignaZ
Parameters deltaX,Sz,sZt,Xvz
! DeltaT timpul incremental
XDom*x*0.001
! 1-30 Sigma z - Dispersia verticala
Sz=a*XDom*b
! Dispersia pentru teren - WPLEN
! 1-30 sr=5000 and (Stabil='A' or Stabil='B' or Stabil='C')
sr=5000
endif
sZt=Az*X*Bz
Xvz=(sZ/Az)^(1/Bz)
sZt=Az*(Xvz+deltaX)^Bz
! 1 XDom=10
! 1-30 deltaT - 0.5 sec
! 1-30 virsta actuala a emisiei - 15
! 1-30 difuzivitatea turbulenta verticala - 0.01
! 1-30 Tabla 1 Valori ale impozitelor p, q, r, qy
sZt=sZ+Az*deltaT/sqrt(z)
endif
! Dispersia pentru teren - WPLEN
! 1-30 sr=5000 and (Stabil='A' or Stabil='B' or Stabil='C')
sr=5000
endif
-----
Size (c:\vb1_0\kasma.dbl) Record 1/1 Exclusive
[Icons] pul prg - Microsoft Vi... Microsoft Word 2:27 PM
    
```

```

pul prg - Microsoft Visual Basic
File Edit View Format Tools Program Window Help
[Icons]
Procedure Rural
*****
Parameters X,a,b,c,d,pu,pr,py,qy
do case
case stabl_ = 'A'
do case
case x/1000<0.10
a=122.800 b=0.94470
case x/1000>=0.10 and x/1000<0.16
a=158.080 b=1.05420
case x/1000>=0.16 and x/1000<0.21
a=170.220 b=1.09320
case x/1000>=0.21 and x/1000<0.25
a=179.520 b=1.12620
case x/1000>=0.26 and x/1000<0.31
a=217.410 b=1.26440
case x/1000>=0.31 and x/1000<0.41
a=258.890 b=1.40940
case x/1000>=0.41 and x/1000<0.51
a=346.750 b=1.72830
case x/1000>=0.51
a=453.850 b=2.11660
endcase
c=24.167 d=2.5334
pr=0.07
pu=0.15
py=209.14
qy=0.890
case stabl_ = 'B'
do case
-----
Size (c:\vb1_0\kasma.dbl) Record 1/1 Exclusive
[Icons] pul prg - Microsoft Vi... Microsoft Word 2:28 PM
    
```

Corecții pentru teren complex

Procedure A_DBF

Creare/Actualizare BAZA de DATE: SURSE.dbf
 METEO.dbf
 OZON.dbf

Actualizare INP.dbf cu datele METEO ale zonei

Procedure K < Calcule >

Calcul: SULF_grame
Actualizare: OZON.dbf
 Calcul OZON_ppm
 Calcul Rad_Solara < KW / m2 >
 Calcul k1,k2,k3,klaq < % / ora >

* k1 rata transformarii SO₂ -> SO₄²⁻
* k2 rata transformarii NOx -> HNO3 + PAN
* k3 rata transformarii NOx -> (numai) HNO3
* R radiatia solara totala (Kw/m2)
* Klaq termen conversie (pt.faza apoasa a SO2)

*6_40 k1=36*R^{.55}*[O3]^{.71}*S^(-1.29)+3*10⁽⁻⁸⁾*RH⁴
* klaq=3*10⁽⁻⁸⁾*RH⁴
6_41 k2=1206[O3]^{1.5}*S^(-1.41)*[NOx]^(-0.33)
6_42 k3=1261[O3]^{1.45}*S^(-1.34)*[NOx]^(-0.12)
 K1_noapte = 0.2
 K2_noapte = 2.0
 K3_noapte = 2.0
 Klaq_min = 0.2 < % / ora >

Calcul: SO₂_grame
 SO₂ ce trece in SO₄²⁻ <g>
 SO₄²⁻ <g>

* SO2_grame = Sulf_g x R_KW_m2 x 2 / 297

Calcul: Media SO₂_g
 Media SO₂_SO₄_g
 Media SO₄²⁻_g
Calcul: Emisie SO₂ Halde < grame >
 Actualizare SURSE.dbf

Interfata cu produsul software Microsoft Office EXCEL

Creare: SO₂.XLS
 SO₂_SO₄.XLS
 SO₄²⁻.XLS

Prelucrări (1) program PhotoCHEM

```

*****
Procedure GRID_X
*****
*   Do Grid_X
*****
*           < RETEA VIRTUALĂ pe 4 direcții de vânt : Nord,Sud,Est,Vest >

Xdx(1)      =100 m      Pas = 100 m
Xdx(2)      =200 m
...
Xdx(20)     =2000 m     Pas = 250 m
Xdx(21)     =2250 m
...
Xdx(32)     =5000 m     Pas = 500 m
Xdx(33)     =5500 m
...
Xdx(42)     =10 km      Pas = 1000 m
Xdx(43)     =11 km
...
Xdx(47)     =15 km      Pas = 2250 m
Xdx(48)     =17.5 km
...
Xdx(51)     =25 km      Pas = 5000 m
Xdx(52)     =30 km
...
Xdx(55)     =45 km

*****
Procedure INIT           < Inițializare Variabile >
*****

a_   = 0.0      && Parametru Pasquill-Gifford
b_   = 0.0      && Parametru Pasquill-Gifford

DeltaT = 3600      && Secunde

NOx   = 10      && [NOx] concentratia NOx (ppm)
                    valoarea implicita = 10 ppb
O3    = 80      && [O3] concentratia de ozon din mediu (ppm)
                    valoarea implicita = 80 ppb

RI    = 3.0     && Radiation Index (=3 pentru ROMANIA)

ss    = 2.0     && factor de stabilitate, variaza intre 2 si 6
                    (PGT clasa A si B=2, C=3, D=4, E=5; F=6)

VonK  = 0.4     && von Karman constant
*****

```

Prelucrări (2) program PhotoCHEM

```

*****
Procedure Stab_C < Coeficienți/Clase de Stabilitate >
*****

```

```

* DO Stab_C with ss,Ay,By,Az,Bz,Kz,Azt
*****

```

Tab.6-1 Valori implicite ale coef. Ay, By, Az, Bz

Clasa_Stab	Ay	By	Az	Bz
A	0.36	0.9	0.00023	2.10
B	0.25	0.9	0.058	1.09
C	0.19	0.9	0.11	0.91
D	0.13	0.9	0.57	0.58
E	0.096	0.9	0.85	0.47
F	0.063	0.9	0.77	0.42

Sursa: Scire(1984b)

Tab.6-2 Valorile implicite ale lui Kz, Azt

Kz difuzivitatea turbionara verticala (m2/s)
Azt coef. rata crestere

$$Azt = 0.5 * (2Kz)^{(1/2)} \quad \&\& \quad (6-10)$$

Clasa_Stab	Kz (m2/s)	Azt
A	50	5.0
B	30	3.873
C	15	2.739
D	7	1.871
E	3	1.225
F	1	0.707

```

*****
Procedure RURAL < Coeficienti/Clase de Stabilitate >
***** < Mediul RURAL >

```

```

* DO Rural with X,a,b,c,d,pu,pr,py,qy
*****

```

```

DO CASE
case stabil_='A'
do case
case x/1000<0.10
a=122.800
b=0.94470
...

```

Prelucrări (3) program PhotoCHEM


```

        case x/1000>=0.51
            a=453.850
            b=2.11660
        endcase
        c=24.167
        d=2.5334
        pr=0.07
        pu=0.15
        py=209.14
        qy=0.890

        ...

    case stabil_='F'
        do case
            case x/1000<0.20
                a=15.209
                b=0.81558
            ...

            endcase
            c=4.1677
            d=0.36191
            pr=0.55
            pu=0.30
            tetaz=0.035
            py=33.92
            qy=0.919
        endcase
    * End Procedure RURAL

*****
Procedure CALCULE    < Calcule din FORMULE >
*****

*      fCoriol      parametrul Coriolis
*      Omega         angular speed of the Earth

      fCoriol = 2 * Omega * sin (fi)

*      NB           frecventa Brunt-Vaisala in stratul stabil
*      d_teta      discontinuitatea temperaturii in stratul de
                       mixaj (amestec)

      NB = (G / Theta * d_teta) ^ (1/2)

```

Prelucrări (4) program PhotoCHEM

```

        if Stabil='A' or Stabil='B' or Stabil='C' or Stabil='D'
*          Zi    inaltimea stratului de amestec;
* (5-26)      Zi = B2 * u_ / (Coriol * NB ) ^ (1/2)
        else
* (5-27)      Zi = 2400 * u_ ^ (3/2)
        Endif

        Zi=max(Zi_5_26,Zi_5_27)

* End Procedure CALCULE

*****
FOR J=1 to 55

    x=Xdx(J)    && Xdx = 100,..1000..5000,..10000,..45000

    *****
    *DO SigmaY with deltaX,Sy,sYt,Xvy    && 1-32,1-33 ISC
    *****
    Procedure SigmaY < Dispersia laterala Sy >
    *****

        TH=0.017453293*(c-d*log(Xkm))

        Sy=465.11628*Xkm*tan(TH)

        sYt=Ay*X^By    && 2-70 CALPUFF

* (6-6)
        Xvy=(sY/Ay)^(1/By)

* (6-4)
        sYt=Ay*(Xvy+deltaX)^By

        if Xkm>10
* (6-8)
            sYt=sY+0.5*deltaT
        endif

```

Prelucrări (5) program PhotoCHEM

```

*****
Do SigmaZ with deltaX,Sz,sZt,Xvz    &&    1-34 ISC
*****
Procedure SigmaZ < Dispersia verticala Sz >
*****
      Sz=a*Xkm^b
      sZt=Az*X^Bz
      if Xkm>10
*      (6-9)
          sZt=sZ+Az*deltaT/sqrt(t)
      endif
*      Corectii pentru Teren COMPLEX
if sz>5000 and (Stabil='A' or Stabil='B' or Stabil='C')
      sz=5000
endif
if sZt>5000 and (Stabil='A' or Stabil='B' or Stabil='C')
      sZt=5000
endif
*****
Procedure COMPLEX
*****
*      Corectii pentru Teren COMPLEX
Hteren=zTr-zTs
hle=h_e-(1-fTeren)*Hteren
*      Sigma Ze - Dispersia verticala efectiva
dH=hle-hs
sZe=(sz^2+((dH)/3.5)^2)^(1/2)
*****
Procedure Co_Med
*****
*      Calcul CONCENTRATII < microGrame >
*      (6-1)
C_sol=Q_s/[2*pi*sY^2]*g(s)*exp[-rr^2/2*sY^2]    && (g/m^3)
*      (6-2)
g(s)=2/[sqrt(2*pi)*sZ]*Suma_n(exp[-1/2*(He+2*n*Zi)^2/sZ^2])
*
*      Concentratia medie a emisiei, CoMed
*      (6_43)
CoMed=10^6*0.38*Q/((2*pi)^(3/2)*sYt^2*sZt)
*      (6-44)
CMed=10^6*0.52*Q/(2*pi*sY^2*Zi)
ENDFOR    && Xdx = 100,..1000..5000,..10000,..45000m
*****

```

Prelucrări (6) program PhotoCHEM

```
*****
Procedure O_DBF
*****

    use OUT_O.dbf
        Actualizare OUT_O.DBF

    use OUT_I.dbf
        Actualizare OUT_I.DBF

*****
Procedure EXPORT
*****

    Interfata cu produsul software Microsoft Office EXCEL
        < prelucrari & grafice pe 4 directii de vant >

        Creare: Dispersie_SO2.XLS

****

    Interfata cu produsul Golden Software, Inc. SURFER v6.01
        < IzoConcentratii pe 4 directii de vant >

        Creare: SO2_SRF.dat    < distante in metri >
                SO2_GIS.dat    < distante in coordonate GIS >

STOP_Program
*****
```

Prelucrări (7) program PhotoCHEM

GLOSAR

*	a, b	coeficienți dependenți de clasele de stabilitate
*	Ay, By,	pentru clasa curenta de stabilitate
*	Az, Bz	pentru clasa curenta de stabilitate
*	Azt	$=0.5*(2*Kz)^{(1/2)}$
*	alfa	constanta de utilizare a terenului (~ 0.3)
*	AlfaS	factor de aliniere al coeficientului de pondere
*		$AlfaS = 1-0.5 \sin(Fi_s) $
*	B2	este o constanta $B2 = \text{SQRT}(2)$
*	beta	factorul de reducere a radiatiei datorita prezentei norilor
*	C	acoperirea opaca de nori (in zeci)
*	CoMed	concentratia medie a emisiei
*	Cp	caldura specifica a aerului la presiune constantă
*		$(996 \text{ m}^2/(\text{s}^2 \text{ deg}))$
*	d	ziua dupa calendarul Julian
*	deltaH	Cresterea anvergurii
*	deltaT	variatiia timpului (3600 s)
*	deltaT	timpul incremental (s)
*	deltaT	intervalul de timp (s).
*	deltaX	distanța incrementală parcursă (m)
*	d_teta	discontinuitatea temperaturii in stratul de mixaj (amestec)
*	E	o constanta (~0.15)
*	F	forta ascensionala initiala (m^4/s^3) ,
*	Fb	= 0 && Flux portanta
*	Fm	= 0 && Flux impuls
*	fCoriol	parametrul Coriolis
*	fi	latitudinea (radiani)
*	Fi_s	unghiul dintre directia observata a vintului si linia de la
*		suprafata statiei la punctul graficului
*	fil	rata potentiala de scadere a temperaturii in stratul de
*		deasupra Zi
*	g_s	termenul vertical dat de ec. 6-2
*	h_m	adincimea anvergurii (m)
*	h_m	$= \min(sZ, Zi)$
*	H	fluxul sensibil de caldura (W/m2)
*	He	inaltimea efectiva (m) la centrul penei.
*	Ho	fluxul de caldura in absenta radiatiei solare incidente (W/m2)
*	Klaq	termen conversie (pt.faza apoasa a SO2) <determinat empiric>
*	Klaq	$\text{min}=0.2\%/ora$
*	k1	rata transformarii SO2 -> SO42- (%/ora),
(*	K1	Gillani= $0.03*R*h*[O3]$
*	k2	rata transformarii NOx -> HNO3 + PAN (%/ora),
*	k3	rata transformarii NOx -> (numai) HNO3 (%/ora),
*	K1	noapte = 0.2
*	K2	noapte = 2.0
*	K3	noapte = 2.0
*	Kz	difuzivitatea turbionara verticala (m2/s)
*	Lambda	coeficient de spalare (s-1),
*	Lambda	$=\text{lambda}*(R_precip/R1_Ref)$
*	lamda	longitudinea (radiani)
*	L_Monin	Monin-Obukhov length
*	L_Venk	is given by Venkatram (1980a)
*	NB	frecventa Brunt-Vaisala in stratul stabil
*	[NOx]	concentratia NOx (ppm)
*		valoarea implicita = 10 ppb
*	[O3]	concentratia de ozon din mediu (ppm),
*		valoarea implicita = 80 ppb
*	Qo	is the product w'*teta' ($^{\circ}\text{K m/s}$),
*	Q_s	masa (g) a poluantului;
*	Q_t	masa poluantului din emisie la inceput interval (g)
*	QtPlus1	masa poluantului din emisie la sfirsit interval (g)
*	R_prec	rata caderilor de precipitatii (mm/hr)
*	R1_ref	rata de referinta a precipitatiilor de 1 mm/ora

GLOSAR

* r_o	densitatea aerului	(kg/m ³)
* rr	dianta radiala de la centrul emisiei;	
* R	radiatia solara	(Kw/m ²),
* R	radiatia solara incidenta	(W/m ²)
* RI	Radiation Index (=3 pentru ROMANIA)	
* RH	umiditatea relativa	(%),
* Rs	dianta de la statie pina la punctul (i,j)	
* s	dianta parcursa de catre o emisie;	
* SS	factorul de stabilitate, variaza intre 2 si 6	
* Stb	parametrul de stabilitate <d_teta/dZ>	(g/T).
	functii Turner	
* sigma	=a_*x^b_	
* sY	deviatiia standard (m) a distributiei gaussiene pe orizontala;	
* sZ	deviatiia standard (m) a distributiei gaussiene pe verticala;	
* sY_t_1, sZ_t_1	sunt valorile lui sY, sZ (m) la pasul anterior de timp	
* t	virsta totala a emisiei (s)	
* T_o	temperatura aerului	
* tau	durata/timpul zilei (ore GMT)	
* u_	viteza de frecare a suprafetei (m/s)	
	is the surface friction velocity (m/s),	
* uk, vk	componenta estica si nordica a vintului la sol la statia k	
* um	viteza vantului (m/s) masurata la inaltimea Zms (m)	
* Um	viteza vintului stratului de separatie (nivelul inferior)	
	(m/s) sau 1.37 m/s.	
* us, vs	componenta estica si nordica a vintului la sol intr-un punct	
	al graficului (i,j)	
* v	unghiul de elevatie solara	
	is the solar elevation angle	
* vonK	constanta von Karman (0.4)	
* w_	is the convective velocity	
* w_	=(g/T_o*Qo*Zi)^(1/3)	
* x	dianta totala parcursa.	
* Xf	dianta pina la cresterea finala a anvergurii (m)	
* Xv	diante virtuale, in locul unui lui x	
* Zo	marimea rugozitatii suprafetei (m)	
* Zb	dianta de la stack top, Hs, la partea superioara a stratului	
	de separatie Zi,	
* Zi	inaltimea stratului de amestec;	
* Zi	the mixed layer height	

PUF_txt