

Etapă nr. 3. Elaborarea soluției inovative de tratare biologică pe sit sau în afara sitului - a solurilor contaminate cu metale grele, dioxid de sulf, hidrocarburi

Prezenta etapă este o etapă deosebit de complexă iar activitățile s-au desfășurat pe 5 mari direcții.

Analiza critică a soluțiilor tehnice de tratare biologică a solurilor contaminate cu dioxid de sulf, hidrocarburi, aplicate lucrărilor de reabilitare a solurilor este structurată pe două capitole mari: **A. Analiza critică a metodelor de bioremediere și B. Identificarea posibilităților de valorificare a deșeurilor identificate pe haldele de deșuri industriale provenite din activitățile metalurgice.**

A. Pentru aplicarea biotratamentelor în vederea decontaminării solurilor este important să se cunoască modul de interacțiune al poluanților cu solul precum și comportamentul poluanților în sol. Parte a reacțiilor de oxido-reducere petrecute în sol, reprezintă o componentă esențială a proceselor metabolice și respiratorii, putând fi utilizate cu succes în reducerea toxicității și tratarea unor contaminanți ai solului. Reacțiile redox, sunt foarte importante în procesele naturale din mediu, multe dintre procesele biologice de degradare a contaminanților, implicând reacții de transfer electronic. În acest caz, oxigenul este electronul acceptor (dacă procesul este aerob și există un aport suficient de oxigen). În procesele microbiale anaerobe, nitrații, ionul feric, Fe^{3+} , sulfații sau dioxidul de carbon pot fi acceptorii de electroni. Variația, respectiv dominanța microorganismelor aerobe este evidențiată de modificarea nivelului de oxigen dizolvat. La scăderea concentrațiilor de oxigen dizolvat, bacteriile anaerobe vor prevala în degradarea contaminanților organici. Transferul electronic va evidenția care dintre microorganisme va primi energie din „hrana” avută la dispoziție, respectiv contaminantul organic. Multe dintre bacteriile din sol sunt heterotrofe, adică, necesită o sursă externă de energie și de nutrienți pentru metabolismul propriu, respectiv pentru creșterea numărului acestora. Sursa de energie poate fi materia organică produsă de comunitatea plantelor care cresc pe sol, de degradarea altor microorganisme și țesuturi organice, dar poate proveni și din substanțele poluante care ajung pe sol. Principalele metode de bioremediere a solurilor contaminate cu metale grele țin cont de posibilitatea migrării acestora în mediu în condiții de aciditate crescută și se bazează în principal pe biostabilizarea și solidificare, pe reacțiile biochimice de oxidoreducere, proprietatea metalelor de se biocumula, respectiv prin fitoextracție.

B. Datele privind compoziția solurilor și însușirile lor chimice și fizice, sunt de mare utilitate în definirea solurilor și evaluarea lor. Calitatea solului este determinată de o serie de procese fizice, chimice și biologice și de intensitatea dezvoltării lor (ca de exemplu alterarea, levigarea, humificarea, capacitatea de schimb de substanțe, eroziunea, etc.). Din activitățile specifice industriei metalurgice (metalurgia feroasă și neferoasă), au rezultat/sau rezultă și cantități mari de deșuri industriale care sunt depozitate în halde de depozitare amplasate *in situ* sau *ex-situ* amplasamentelor contaminate. Aceste halde industriale fac parte din categoria de mari halde industriale istorice, și au apărut și s-au dezvoltat ca urma a funcționării de cca. 70 de ani în diferite etape de dezvoltare a unităților de profil din industria metalurgică fiind constituite pe

terenuri aflate în proprietatea societăților comerciale sau a autorităților locale, fără a se lua măsuri suplimentare și speciale de impermeabilizare a suprafeței solului, considerându-se ca suficient din punct de vedere al barierei naturale stratul de argilă situate în zona subsolului. S-au identificat categoriile de deșeuri existente pe haldele de deșeuri industriale provenite din activitățile metalurgice precum și compoziția deșeurilor de pe haldele metalurgice în vederea valorificării lor. S-a propus o tehnologie de extracție / exploatare / valorificare a haldelor existente cu accent asupra ♦Determinarea înălțimii și înclinării treptelor ♦s-au prezentat relațiile de calcul ale înălțimii treptelor de lucru din exploatarea la zi ♦s-a determinat lățimea bermei de lucru, lățimea bermei de transport precum și ♦dimensionarea bermei de siguranță. S-a analizat modalitățile de procesare a deșeurilor de zgură și nisipuri și s-a propus o tehnologie de formare/depunere a deșeurilor– într-un depozit/ temporar – principii de bază.

Activitatea dedicată cercetărilor asupra posibilității de utilizare a microorganismelor la extracția biologică a metalelor grele și a produselor petroliere din solul contaminat de asemenea, este structurată în două mari părți: A. **Posibilități de utilizare a microorganismelor la extracția biologică a metalelor grele** și B. **Posibilități de utilizare a microorganismelor la extracția biologică a produselor petroliere din solul contaminat.**

A. **Posibilități de utilizare a microorganismelor la extracția biologică a metalelor grele.** Lucrarea prezintă o evaluare a variabilității spațio-temporale a principalilor parametri pedo-climatici și tendința de evoluție a acestora la nivelul ariilor țintă contaminate cu dioxid de sulf și metale grele în zona fostei exploatare miniere din Masivul Călimani. Activitățile de cercetare au vizat aspecte privind evoluția paleogeografică și alcătuirea geologică. De asemenea, au fost investigate aspecte morfometrice și morfografice, tipurile generice de relief, aspectele climatice generale, precum și rețeaua hidrografică.

Din punct de vedere fizic, solurile din Călimani, cu excepția celor hidromorfe, se prezintă ca fiind ușoare, prăfoase, neconsistente și bine aerate, iar din punct de vedere chimic, acestea prezintă o mare varietate de combinații trofice, pe de o parte, datorită substratului bogat de minerale și pe de altă parte datorită climatului aspru și umed care favorizează levigația.

Pe baza informațiilor din teren s-a realizat cartarea substraturilor din zona carierei cu sulf și a haldelor de steril din zona fostei exploatare miniere.

Pentru determinarea unor parametri fizici (textura, densitatea aparentă, structura și indicii hidrofizici) s-au făcut determinări de pH și Eh , iar rezultatele analizelor chimice au permis caracterizarea unor probe reprezentative din deponiile rezultate din minerit și din soluri considerate martor.

Modelarea experimentală a procesului de drenaj acid s-a realizat cu ajutorul unor experimente de laborator. Rezultatele acestor experimente sunt descrise pe larg în cadrul raportului.

Determinarea parametrilor chimici au vizat conținuturile de metale (Cu, Fe, Cr, Pb, Zn, Ni, Mn), folosind spectroscopia de absorbție atomică, pH , conținutul total și mobil de N, K, Ca, Mg.

Analiza probelor din lunile iunie și septembrie 2010 au permis evidențierea unui număr maxim de microorganisme în deponiile miniere de pe Halda Dumitreleul (29×10^6 UFC / g sol) la adâncimea de 0-6 cm, în timp ce numărul minim a fost evidențiat în Halda Puturosul (172×10^3 UFC / g sol) la adâncimea de 0-10 cm.

Studiul interacțiunii fungilor relevă în cazul probelor de *Salix caprea* + *Deschampsia cespitosa* (Halda Dumitreleul) și *Picea abies* (Halda Pinul) un număr de microorganisme rizosferice este mai mare în comparație cu cele prezente în solul liber. Diferența dintre cele două populații de microorganisme poate fi explicată prin efectul benefic pe care îl exercită rădăcinile plantelor asupra microorganismelor din rizosferă, efect datorat exudatelor radiculare. Haldele investigate sunt la începutul perioadei de colonizare cu organisme edafice și de aceea considerăm că, în condițiile unei evoluții naturale, procesul de instalare a biotei cu rol hotărâtor în fazele incipiente ale pedogenezei, este unul foarte îndelungat.

B. Posibilități de utilizare a microorganismelor la extracția biologică a produselor petroliere din solul contaminat. Pentru a efectua un studiu al soluțiilor tehnice de tratare biologică a solurilor contaminate cu hidrocarburi în scopul reabilitării acestor soluri și a le aduce la starea de fertilitate anterioară contaminării și pentru a cerceta posibilitățile de utilizare a microorganismelor în remedierea solurilor poluate cu hidrocarburi s-au efectuat lucrări atât în teren cât și în casa de vegetație a I.C.P.A. Cercetarea sitului contaminat s-a efectuat în trei faze: ♦faza de teren, ♦faza de laborator, ♦faza de birou. Experiența din casa de vegetație se va efectua de asemenea în trei faze: ♦faza de identificare, recoltare și caracterizare a sitului de recoltare a materialului de sol pentru experiență, ♦faza de montare a experienței, ♦faza de derulare a experienței și de interpretare a rezultatelor. Pentru a putea identifica cât mai corect, din punct de vedere științific și economic, soluția cea mai fezabilă pentru remedierea solurilor contaminate cu produse petroliere s-a urmărit cercetarea metodelor vizate pentru un caz real, o poluare accidentală cu țiței a unui teren în zona Ianca Perișoru, Județul Brăila. Perimetrul în care a fost amplasat studiul de caz a fost ales datorită poluării masive cu țiței provenit din fisurarea unei conducte a CONPET. Țițeiul deversat a infestat solul în proporții diferite, la adâncimea de 80-100 cm, constituindu-se o pânză de țiței curgător cu o grosime de aproximativ 30 cm. În teren s-au făcut observații asupra unui teren poluat accidental cu țiței în zona Ianca Perișoru, Județul Brăila.

Metodologia aplicată pentru *faza de teren*: Terenul a fost cercetat imediat după poluare: s-a efectuat un profil magistral și sondaje pedologice în zonă, s-au recoltat probe care au fost analizate conform metodologiei de caracterizare a solurilor poluate cu țiței, s-au studiat factorii ecopedologici din zona în care s-au format aceste soluri. În paralel s-a efectuat un profil magistral în același tip și subtip de sol din zonă nepoluată limitrof zonei contaminate. S-a făcut o caracterizare pedologică a zonei: s-au descris profilele și sondajele, s-au încadrat rezultatele analizelor în clasele de încărcare ; s-au făcut comparații între solurile poluate și solurile nepoluate. După trei luni s-au recoltat din nou din teren probe pe două adâncimi pentru a observa modificările aduse asupra caracteristicilor chimice ale solurilor, și asupra gradului de încărcare cu țiței. De asemenea, s-au efectuat observații asupra teritoriului.

Faza de laborator . Conform SR ISO 11464:1998 s-a condiționat fiecare probă, s-au uscat și mojarat și s-au pregătit pentru analiză: au fost îndepărtate resturile organice și scheletul. Pentru probele recoltate din profilele magistrale în vederea determinării caracteristicilor mecanice ale solului, s-a efectuat analiza granulometrică, minimum șapte fracțiuni fără oxidarea materiei organice: metoda prin cernere și sedimentare, după SR ISO 11277. S-au determinat fracțiunile granulometrice. La încadrarea în clase și subclase texturale s-a folosit sistemul utilizat la noi în țară din “*Metodologia Elaborării Solurilor Pedologice*”, ICPA, 1987. **Analize chimice:** probele de sol au fost supuse următoarelor analize chimice, determinări efectuate conform metodologiei I.C.P.A: pH-ul; Carbon organic; Azot total (Nt%); Raportul C/ N; Fosforul accesibil (P mobil); Potasiu accesibil (mobil); Total hidrocarburi petroliere; Conținut total de săruri. S-a montat o experiență montată Hala *modele sol* cu scopul de a cerceta posibilitatea de utilizare a microorganismelor la extracția biologică a produselor petroliere dintr-un sol contaminat. Schema experimentală a constat în montarea a 19 variante, fiecare în trei repetiții. Pentru a elucida condițiile ecopedologice în care s-au format tipurile și subtipurile de sol localizate în zona studiului de caz s-a efectuat o cercetare asupra factorilor: geologie, litologie, relief, clima, hidrologie, vegetație, fauna.

Acești factori au fost studiați atât pe baza bibliografiei existente cât și pe observațiile efectuate în teren asupra reliefului (microreliefului), solurilor din teritoriu și vegetației și faunei native. În zona martor au fost efectuate 2 profile de sol. Pentru caracterizarea învelișului de soluri în special a orizontului superior ale acestora s-au recoltat probe pe 2 adâncimi (0-20 cm și 20-40 cm), care acoperă cu mici variații adâncimea orizontului superior Am (tabel 5). Pentru caracterizare fizică și chimică s-au efectuat analize fizico-chimice.

Fenomenul de poluare cu țiței determină modificări importante la nivelul chimismului solului, fitosferei și zoosferei, precum și a microorganismelor determinând scăderea fertilității solului, cea mai importantă proprietate a acestuia, care permite susținerea vieții vegetale și animale, și implicit a omului. Pentru decelarea și caracterizarea fenomenului de poluare s-a efectuat un profil magistral până la adâncimea de 120 cm din care s-au recoltat 5 probe, în funcție de aspectul organoleptic al suprafeței de recoltare, 0-20 cm, 20-40 cm, 55-75 cm, 75-95 cm și 100-120 cm. Profilul de sol s-a descris din punctul de vedere al poluării. Probele recoltate s-au analizat conform STAS-ului pentru solurile poluate cu țiței, iar încadrarea în grade de încărcare a fost făcută conform scării de încadrare.

Țițeiul provenit de la conductele de transport au condus la acoperirea solului cu o peliculă, care a bălțit la suprafața acestuia și a format o crustă. La suprafața solului au rămas asfaltenele formând crusta, iar celelalte hidrocarburi cu o masă moleculară mai mică au pătruns și au obturat complet porii solului determinând stoparea circulației aerului. Lipsa oxigenului implică stoparea procesului de biodegradare al hidrocarburilor din țiței. Acest fenomen, comparabil cu hipoxia organismelor animale (lipsa de oxigenare a celulelor) a dus la instalarea unui regim de anaerobioză în sol, care duce mai repede sau mai lent la moartea microorganismelor obligat aerobe și a celulelor perişorilor radiculari, cu consecința imposibilității rădăcinilor de a prelua seva și de a susține metabolismul plantelor.

Pentru a monta experiența în Hala modele sol s-au efectuat cercetări în teren în urma cărora s-a recoltat solul necesar experimentării. Solul utilizat a fost un Aluviosol eutric cu textură luto-nisipoasă de la Ciorogârla-Lunca Sabarului. Experiența în Hala modele sol s-a montat conform metodologiei de lucru. După poluarea cu țiței, cu dozele menționate în metodologie și aplicarea tratamentelor (doze diferențiate de NPK), la 7 zile s-a aplicat inoculul bacterian tip I.C.P.A. După încă 7 zile s-a efectuat o recoltare de probe pentru analize microbiologice în scopul de a observa modul cum stresul poluării cu țiței a afectat populația de microorganisme din sol. De la această evaluare se va pleca în următoarea etapă de experimentare

Elaborarea soluției inovative de tratare biologică a solurilor contaminate cu metale grele, dioxid de sulf, hidrocarburi prin studiile efectuate s-a identificat soluția optimă de aplicat pentru bioremedierea unui sol contaminat atât cu metale grele, dioxid de sulf și hidrocarburi (zone poluate istoric de industrie metalurgică, sau garaje ale marilor flote de transport). Studiile efectuate au urmărit identificarea consorțiului bacterian care va trebui aplicat care să asigure prin complexitatea compoziției lui bioremedierea complexă vizată.

Soluția inovativă de tratare a solurilor contaminate cu metale grele se bazează pe studiile documentare efectuate în primele două etape ale proiectului și pe experimentările preliminare efectuate în cadrul parteneriatului proiectului RESOLMET. Astfel, s-a desprins concluzia că **biolixivierea** (sau bio-extracția) este o metodă de tratare care permite extracția biologică a poluanților anorganici țintă, inițial prezenți în forme insolubile, și dacă este aplicată în condiții controlate poate fi **soluția inovativă de tratare a solurilor contaminate cu metale grele ca urmare a activităților metalurgice**.

Tot în cadrul prezentei etape s-au stabilit metodele de analiză calitativă și cantitativă a solurilor contaminate cu dioxid de sulf, hidrocarburi. În acest scop lucrarea prezintă principiile de bază ale prelevării probelor de sol, etapele generale implicate în prelevarea probelor de sol: metodele de recoltare a probelor de gaze din sol; instrumente pentru prelevarea probelor de gaze de sol; modul de pregătire a probelor și formarea mostrelor pentru laborator. S-au stabilit metodele de determinare a proprietăților solului: metoda de determinare a umidității din sol; metoda de determinare a granulozității solului; metoda de determinare a densității solurilor; metoda de determinare a limitelor de plasticitate a solurilor; metoda de determinare a permeabilității solurilor și metode de mineralizare/separare a probelor de sol. Sunt prezentate principiile care stau la baza alegerii unei metode de măsurare a caracteristicilor fizico-chimice precum și avantajele și dezavantajele metodelor chimice și instrumentale. S-au stabilit metodele de analiza calitativă și cantitativă a solurilor contaminate cu dioxid de sulf pentru: determinarea dioxidului de sulf din aer; determinarea concentrației masice de dioxid de sulf prin metoda spectrofotometrică; determinarea concentrației masice de dioxid de sulf prin fluorescența în ultraviolet; determinarea sulfului elementar din sol și determinarea conținutului de sulfati din sol. S-au stabilit metodele de analiza calitativă și cantitativă a solurilor contaminate cu hidrocarburi: determinarea uleiurilor minerale prin analiza FTIR conform metodei standardizate SR ISO/TR 11046:1997 și determinarea conținutului total de hidrocarburi din sol. Metoda gravimetrică conform standardului SR 13511:2007

Rezultatele obținute până în prezent au fost diseminate astfel:

1. articole/studii publicate în reviste de specialitate de circulație internațională recunoscute (cotate / indexate ISI sau indexate în baze de date internaționale): 5
2. articole/studii publicate în reviste din țară recunoscute CNCSIS: 4
3. lucrări publicate în volumele unor manifestari științifice internaționale recunoscute din străinătate: 2
4. lucrări publicate în volumele unor manifestari științifice internaționale recunoscute din țară: 6
5. organizare conferință internațională (Conferința internațională „Legislație de Mediu, Ingineria Siguranței și Managementul Dezastrelor” ELSEDIMIA, 21 – 23 octombrie 2010, Cluj-Napoca): 1
6. organizare seminar național (Organizare SEMINAR PROGRESE ÎN GESTIONAREA SITURILOR CONTAMINATE ÎN ROMÂNIA, Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Știința și Ingineria Mediului, Amfiteatrul Iustinian Petrescu, 24 – 25 Iunie 2010, Cluj-Napoca): 1