



**ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL DE SPEOLOGIE "EMIL RACOVIȚĂ"**

Contract Nr. 4/25.10.2011

**APLICAREA TEHNICILOR DGT/DET ÎN STUDIUL MIGRĂRII UNOR
ELEMENTE ÎN ZONA AMPLASAMENTULUI VIITORULUI DEPOZIT DE
DEȘEURI RADIOACTIVE SALIGNY**

ETAPA II

**BENEFICIAR: Unitatea Executivă Pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării,
Dezvoltării și Inovării – UEFISCDI**

Director Proiect: dr. Alin TUDORACHE

≈ București 2012 ≈

CUPRINS

Obiectivele Etapei a II-a	1
Metodologie chimico-analitică.....	1
Evidențierea rolului jucat de suspensii în migrarea analiților și caracterizarea speciației unor elemente de interes	3
Concluzii.....	6
Bibliografie.....	7
Diseminare	7

ETAPA II DE EXECUȚIE A PROIECTULUI

1. OBIECTIVELE ETAPEI A-II-A

Etapa a II-a de realizare a proiectului vizează îndeplinirea următoarelor obiective:

- a) Elaborarea metodologie de utilizare a tehnicii DGT în situațiile concrete existente în amplasamentul DFDSMA Saligny;
- b) Caracterizarea speciației elementelor de interes în *porewater* din zona nesaturată și în acviferele locale și Berriasian;
- c) Determinarea gradului de complexare a cationilor de către substanța organică dizolvată și evidențierea rolului jucat de suspensii și materialul coloidal în migrarea analiților.

În continuare se vor prezenta cât mai succint rezultatele corespunzătoare obiectivelor mai sus enumerate.

2. METODOLOGIE CHIMICO-ANALITICĂ

Prelevarea pasivă reprezintă acea tehnică de prelevare care se bazează pe transferul liber al analitului de la mediul de probat către o fază de recepție (*receiving phase*) dintr-un dispozitiv de prelevare, transfer datorat diferenței dintre potențialele chimice ale analitului în cele două medii. Transferul analitului de la un mediu către celălalt continuă până când se stabilește echilibrul în sistem, sau până când perioada de prelevare este oprită de către operator. Între tehnicile de prelevare pasivă un loc deosebit, pentru capacitatea sa de a determina specii labile în ape naturale, sedimente sau soluri, îl ocupă tehnica gradientilor de difuzie în filme subțiri [*the diffusive gradients in thin films (DGT) technique*], introdusă de Davison & Zhang (1994). Tehnica DGT are ca fundament teoretic prima lege a difuziei dată de Fick. Din punct de vedere constructiv, pentru determinări în sisteme apoase naturale, dispozitivul de prelevare pasivă constă dintr-o piesă de plastic având forma unui piston peste care se aranjează două discuri de gel și o membrană filtrantă (figura 1). Primul gel, impregnat cu un material de fixare (*binder material*), are rolul de a reține analiții. Al doilea disc de gel, cu o porozitate controlată, are rolul de a asigura un gradient de concentrație constant în timpul difuziei analitului între soluție și materialul de fixare. Materialul de fixare tipic este rășina Chelex-100, iar ca material pentru controlul difuziei se utilizează hidrogelul acrilamidă/agaroză.

În cazul situațiilor concrete existente în amplasamentul DFDSMA Saligny, dispozitivele DGT au fost introduse în coloana de apă a fiecărui foraj piezometric cu ajutorul unei linii de pescuit (figura 2). Astfel, pe un fir de pescuit, au fost montate 5 dispozitive DGT, iar la capatul firului (pentru a asigura o buna coborâre și ședere în coloana de apă) a fost atașat un dispozitiv din plumb introdus într-o capsulă inertă din teflon (pentru a evita contaminarea cu plumb a apei subterane).



Figura 1. Componentele dispozitivului DGT (1- disc de difuzie; 2-disc de fixare; 3- dispozitive DGT).

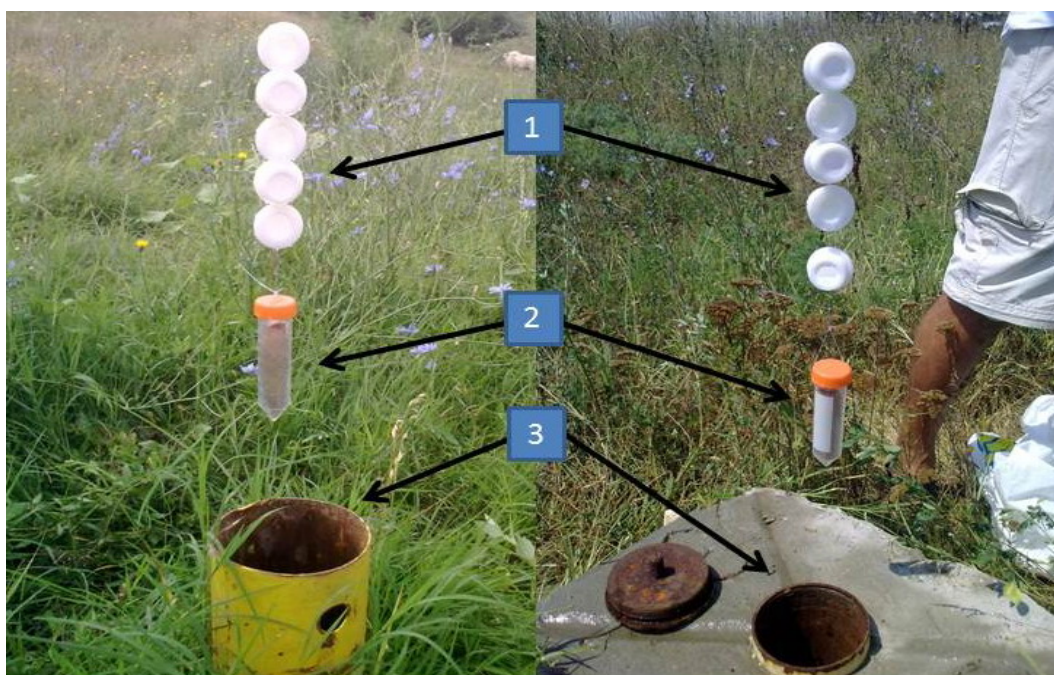


Figura 2. Amplasarea dispozitivelor DGT în forajele piezometrice din arealul DFDSMA Saligny (1- dispozitive DGT; 2- capsulă inertă din teflon; 3- foraje piezometrice)

Înainte de introducere, dar și după extragerea dispozitivelor DGT din foraje, au fost măsurate parametri fizico-chimici ai apei subterane, în speță temperatura, pH și potențialul redox. După 24 de ore de imersie în apa subterană, dispozitivele DGT au fost spălate cu apă ultrapură, introduse apoi în pungi de polietilenă și transportate în laborator pentru analize. În laborator, extragerea gelului de fixare din dispozitivul DGT dar și procesul de eluare s-a realizat într-o hotă cu flux laminar pentru a

preveni contaminarea din mediul extern. Eluarea a fost efectuată timp de 24 de ore cu un volum de 2 mL soluție de HNO₃ 1M. Pentru probele oarbe (*probe blank*) au fost eluate gelurile de fixare de la 5 dispozitive DGT lăsate timp de 24 de ore în apă ultrapură. În final, după eluare, soluțiile rezultate au fost analizate prin AAS în vederea determinării conținutului unor elemente (Cu, Zn, Cr, Ni, Cd și Pb) ai căror radionuclizi sunt specifici deșeurilor radioactive slabe și mediu active. Rezultatele obținute sunt valorificate printr-un articol aflat în curs de redactare.

3. EVIDENȚIEREA ROLULUI JUCAT DE SUSPENSII ÎN MIGRAREA ANALIȚILOR ȘI CARACTERIZAREA SPECIAȚIEI UNOR ELEMENTE DE INTERES

Metalele grele se acumulează în apă, sedimente și în suspensii. Rolul important jucat de particulele aflate în suspensie în apa subterană (*suspended particulate matter* – SPM) în transportul contaminanților de către această este unanim acceptat, în prezent recunoscându-se faptul că majoritatea elementelor cu potențial toxic ridicat sunt parțial sau total transportate prin intermediul SPM (Fetweis et al., 2007; Minaberry & Gordillo, 2007). Numeroase și complexe procese chimice și biogeochimice precum și condițiile hidrogeologice, contribuie la fixarea metalelor grele pe aceste suprafețe active, conducând la o concentrare a lor (Audry et al., 2006; Minaberry & Gordillo, 2010). Astfel, de foarte multe ori, elemente care în probele de apă există la sau sub limita de detecție a metodelor analitice, devin determinabile cantitativ pe SPM, ceea ce impune includerea acestor investigații în programele de monitorizare. Există două modalități principale de a determina experimental elementele adsorbite pe particule aflate în suspensie în apele subterane, și anume metoda directă și metoda indirectă. Metoda directă constă în separarea suspensiilor pe membrana filtrantă, urmată apoi de digestie și analiza soluției rezultate; metoda indirectă constă în analiza probelor filtrate și nefiltrate, iar diferența între cele două reprezintă concentrația elementelor adsorbite pe SPM (Butler et al. 2008). În cazul nostru a fost aplicata metoda directă. Astfel, membranele filtrante au fost uscate, peste noapte, la temperatura camerei într-o hotă cu flux laminar. După uscare, filtrele au fost supuse digestiei cu un volum de 5 mL 1:1 (v/v) soluție ultrapură de HNO₃ 60% și HCl 30%. După 48 de ore de digestie, un volum de 2 mL din soluția rezultată se diluează cu apă ultrapură la un balon cotat de 50 mL și apoi este analizată prin AAS.

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele determinărilor conținutului de metale grele din probele de apă subterană prelevate din zona de studiu. Pentru 7 puncte de prelevare au fost efectuate determinări cantitative de metale grele asociate particulelor solide în suspensie (asociate SPM). Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2. Pentru probele de apă subterană, valorile de pH înregistrate variază între 7,23 și 10,65. Valorile de temperatură sunt cuprinse între: 10,3⁰C și 11,5⁰C. Nu a fost observată nicio relație între parametrii fizico-chimici (temperatură, pH) și concentrațiile Cu, Zn, Cd, Cr, Ni și Pb existente în fază dizolvată și suspensii.

Tabel 1. Concentrațiile unor metale grele determinate pentru probele de apă subterană din arealul DFDSMA Saligny (concentrațiile sunt exprimate în ppb).

Sursă	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Pb
FC17	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,789
FC22	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	10,55
FS20	19,02	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	2,477
PH02	21,11	< LOD	< LOD	1,721	< LOD	< LOD
PH05	< LOD	< LOD	4,084	< LOD	0,044	138,2
FC25	< LOD	< LOD	1,918	0,933	< LOD	0,818
APT2	315,1	< LOD	< LOD	245,9	0,084	< LOD
FS21	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0,071	< LOD
FS24	19,08	< LOD	< LOD	< LOD	0,118	< LOD
PH06	19,10	< LOD	< LOD	3,614	0,075	37,58
FS27	25,21	< LOD	< LOD	< LOD	0,046	1,093
GP-C	27,11	< LOD	< LOD	10,79	0,066	< LOD
GP-V	35,05	< LOD	< LOD	11,35	0,066	< LOD
APT1	19,41	< LOD	5,963	1,641	0,105	< LOD
FS9	< LOD	< LOD	< LOD	0,991	0,045	< LOD
Fântâna Valea Cișmelei	< LOD	< LOD	< LOD	74,34	0,042	< LOD
Fântâna B7	34,04	< LOD	< LOD	0,971	0,064	< LOD

LOD – Limita de detecție a metodei de analiză

Tabel 2. Concentrațiile unor metale grele asociate SPM existente în probele de apă subterană din arealul DFDSMA Saligny (concentrațiile sunt exprimate în ppb).

Sursă	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Pb
APT2	776881,6	1381,3	246,3	680,1	49,5	721,5
FS21	2386,8	718,2	708,3	292,2	41,6	893,9
FS24	156150,3	40527,1	1347,8	838,2	34,8	3997,1
FS27	499,5	611,7	80,7	34,8	2,25	2665,8
GP-C	2463,7	1116,9	317,1	483,1	2,25	122,4
GP-V	4106,3	1865,6	318,8	86,8	4,50	303,3
Fântâna B7	18999,6	13573,7	3053,7	4165,9	107,9	4400,5

Rezultatele arată că, în faza dizolvată, Cu și Cr prezintă concentrații maxime la proba prelevată din forajul APT2 (acvifer Aptian); Cd prezintă o valoare maximă a concentrației la proba prelevată din forajul FS24 (apă de amestec), iar pentru Pb concentrația maximă este înregistrată la proba prelevată din forajul PH05 (acvifer Berriasian). Pentru Ni în fază dizolvată, majoritatea valorilor determinate se găsesc sub valoarea limitei de detecție a metodei, excepție fac probele prelevate din forajele PH05, FC25 și APT1. O evoluție similară a fost observată și în cazul Zn. Analiza suspensiilor a pus în evidență rolul extrem de important pe care-l joacă acestea în transportul speciilor chimice ale elementelor în mediile apoase naturale. Prezența argilelor favorizează un foarte bogat conținut în suspensii al apei subterane. Acestea, în urma stabilirii de echilibre eterogene la suprafața solid-lichid, acumulează și concentrează speciile chimice ale elementelor aflate în soluție la nivel de urme,

devenind cel mai important vector în transferul lor. Astfel, Zn a putut fi determinat în suspensii, dar prezența lui nu a fost decelată în stare dizolvată. În schimb, concentrații importante de Cu și Cr au fost determinate atât în suspensii cât și în probele de apă din care au fost separate.

Prin calcul, cu ajutorului programului *PHREEQC* versiunea 2.18.3, a fost determinată speciația fierului și arsenului în apele subterane din zona DFDSMA Saligny. Rezultatele obținute sunt prezentate în figurile 3 și 4.

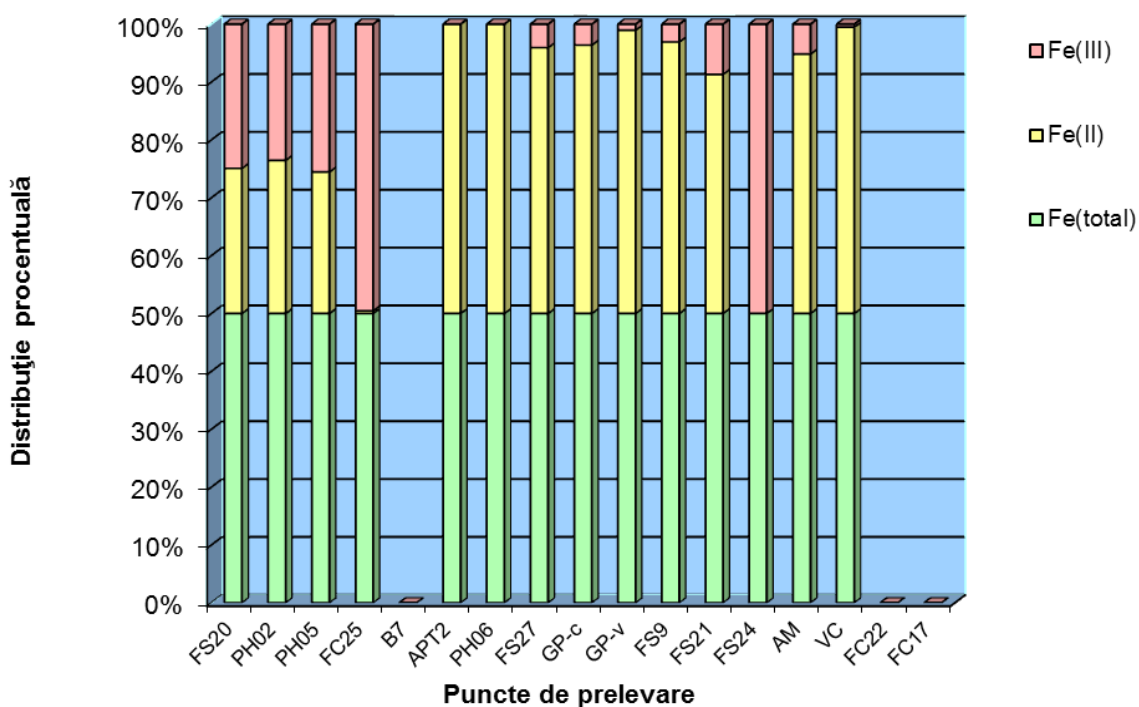


Figura 3. Distribuția procentuală a speciilor chimice ale fierului în apa subterană din zona amplasamentului DFDSMA Saligny.

După cum se observă în figura 3, fierul este prezent în apa subterană din zona DFDSMA atât ca Fe (II) cât și ca Fe (III), ponderea celor două categorii de specii fiind diferită de la o sursă la alta. De exemplu, apele din unele surse conțin numai Fe (II) cum sunt forajele Apt 2 și PH 06, în timp ce apele din alte surse conțin numai Fe (III) – forajele FC 25 și FS 24.

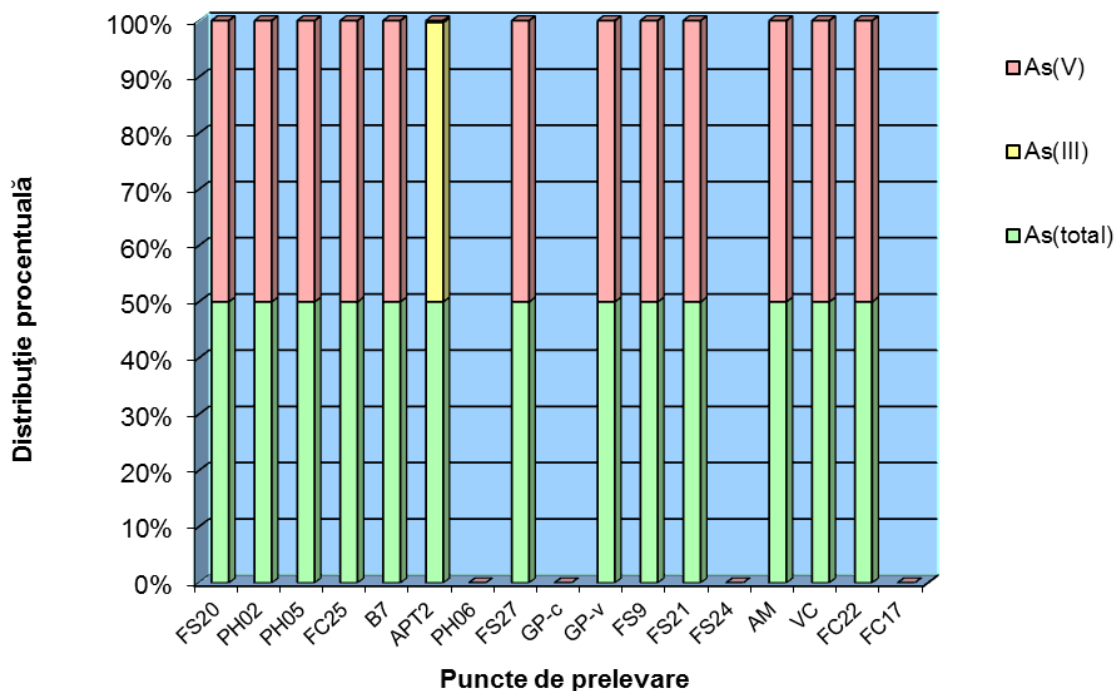


Figura 4. Distribuția procentuală a speciilor chimice ale arsenului în apa subterană din zona amplasamentului DFDSMA Saligny.

În cazul arsenului (figura 4), acesta se găsește în probele de apă subterană sub formă de As (V), cu excepția probei prelevate din forajul APT 2 unde specia chimică predominantă conține As (III).

CONCLUZII

Investigarea comportării elementelor în urme cu ocurență naturală în zonă, indică totodată comportamentul radionuclizilor corespunzători. Acest lucru este posibil deoarece având structuri electronice comune, atât izotopii stabili, cât și cei radioactivi ale unui aceluiași element participă în mod identic în echilibre chimice de suprafață. Datele experimentale obținute până în prezent relevă faptul că suspensiile reprezintă principala cale de transfer a elementelor investigate. Concentrațiile acestora adsorbite la suprafața particulelor întrec cu mult concentrațiile lor în faza dizolvată, reprezentată în acest experiment de filtratul pe membrana de 0,45 μm . De asemenea, au fost puse în evidență distribuții diferite ale speciației chimice unor elementelor în apele subterane analizate. Astfel, în apele subterane din arealul studiat, domeniul larg de variație a valorilor de potențial redox (Eh), determină o speciație deosebită a elementelor care formează în mod obișnuit compuși mai mult sau mai puțini stabili, în care prezintă diferite numere de oxidare. În acest sens trebuie acordată o atenție deosebită speciației fierului și arsenului.

BIBLIOGRAFIE

- Davison, W. & Zhang, H.** (1994) – In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367 (6463), pp. 546-548;
- Fettweis, M., Nechad, B. & Van den Eynde, D.**, (2007) - An estimate of the suspended particulate matter (SPM) transport in the southern North Sea using Sea WiFS images, in situ measurements and numerical model results. *Continental Shelf Research*, 27(10-11), pp. 1568-1583;
- Minaberry, Y.S. & Gordillo, G. J.**, (2007) - Complexing capacity of natural waters carrying a great amount of suspended matter. *Chemosphere*, 69(9), pp.1465-1473;
- Minaberry, Y.S. & Gordillo, G. J.**, (2010) - The influence of organic ligands on the adsorption of cadmium by suspended matter in natural waters studied by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry and electrochemical methods. *Chemosphere*, 78(11), pp. 1356-1361;
- Audry, S., Blanc, G. & Schäfer, J.**, (2006) - Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. *Science of the Total Environment*, 363(1- 3), pp. 216 – 236;
- Butler, B.A., Ranville, J.F. & Ross, P.E.** (2008) - Direct versus indirect determination of suspended sediment associated metals in a mining-influenced watershed. *Applied Geochemistry*, 23(5), pp.1218- 1231.

DISEMINARE

ARTICOLE PUBLICATE:

TUDORACHE, A. and **M. CONSTANTIN**; *ASSESSING THE HEAVY METAL CONTENT OF SUSPENDED PARTICULATE MATTER AND OF GROUNDWATER OCCURRING IN THE AREA OF THE FUTURE WEAK- AND – MEDIUM RADIOACTIVE WASTE REPOSITORY SALIGNY – ROMANIA*; *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*; Vol.7, No.4, pg.165-172, 2012; (<http://www.ubm.ro/sites/CJEES/viewTopic.php?topicId=280>)

ARTICOLE ÎN CURS DE REDACTARE:

TUDORACHE, A. and **M. CONSTANTIN**; *UTILIZAREA TEHNICII GRADIENTULUI DE DIFUZIE ÎN STRAT SUBȚIRE (DGT) PENTRU DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE RADIONUCLIZI ÎN APA SUBTERANĂ DIN ZONA DEPOZITULUI FINAL DE DEȘEURI SLAB ȘI MEDIU ACTIVE DE LA SALIGNY* – articol în lucru.

PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE:

TUDORACHE, A. and **M. CONSTANTIN**; *DISTRIBUTION OF HEAVY METALS (Cu, Zn and Cr) IN GROUNDWATER FROM THE AREA OF THE FUTURE WEAK- AND – MEDIUM RADIOACTIVE WASTE REPOSITORY SALIGNY – ROMANIA*; *16th International Conference on Heavy Metals in the Environment (ICHMET)*; 23 -27 Sept 2012; Rome, Italy (http://ichmet16.ii.cnr.it/index.php?option=com_content&view=article&id=10&Itemid=7)

WEBSITE:

Pagina de web a proiectului este funcțională și poate fi accesată la adresa: www.iser.ro/dgtdet