

UNIVERSITATEA „DUNĂREA de JOS” din GALAȚI

TEZĂ DE DOCTORAT

*Metode moderne de valorificare a determinărilor
experimentale utilizate în cuantificarea gradului de poluare a
solului*

Autor: **chim. Trif Cătălin Răzvan**

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC
Prof. dr. ing. LUCIAN P. GEORGESCU

Comisia pentru evaluarea și susținerea tezei de doctorat

Președinte	Conf. univ. dr. fiz. Nicolae ȚIGĂU	Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
Conducător de doctorat	Prof. univ. dr. ing. Puia-Lucian GEORGESCU	Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
Referent oficial	Prof. univ. dr. ing. Maria GAVRILESCU	Universitatea tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
Referent oficial	Prof. univ. dr. ing. Dan - Alexandru GAVRILESCU	Universitatea tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
Referent oficial	Conf. univ. dr. Mirela VOICULESCU	Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați

Galați 2012

Articole publicate

ISI

1. G. Murariu; M.Voiculescu; L. Georgescu; C. Iticescu; V.Gogoncea; **C. Trif** – „Specific diffusion using the Monte Carlo simulation”; Journal of Environmental Protection and Ecology, accepted October 2012
2. D. E. Constantin, M. Voiculescu, L. Georgescu, **C. Trif**, E. Karakolios, A. Mamoukaris, K. Xipolitos. – „Imprint of road vehicles dynamics on atmospheric pollution. case study”: Bucharest city 2007-2010, Journal Of Environmental Protection and Ecology 13, 837-843 (2012);
3. Paula Popa, Mihaela Timofti, Mirela Voiculescu, Silvia Drăgan, **Cătălin Trif**, Lucian P. Georgescu – „Study of psysico-chemical characteristics of wastewater in a urban agglomeration in Romania”, The Scientific World Journal, article id 549028, 10 PAGES 2012.
4. **C Trif**, M. Voiculescu, L. Georgescu, S. Drăgan – „Study and statistic prognosis on soil pollution in Moldova region” - Journal of Environmental Management – propus spre publicare septembrie 2012.

BDI

1. Daniel Ciobanu, Lucian p. Georgescu, **Cătălin Trif** – „Contaminated sites în Romania’s south-east region, assessing soil vulnerability to pollution by monitoring data analysis”, „Annals of University “Dunărea de Jos”, Fascicle IX – Metallurgy and Materials
2. **Cătălin Trif**, Silvia Drăgan, Paula Popa, Mihaela Timofti, Mirela Voiculescu, Lucian P. Georgescu - “Study of soil contamination with petroleum products” -.annals of “dunarea de jos” university of galati,mathematics, physics, theoretical mechanics - fascicle II, year III (xxxiv) 2011.
3. **Cătălin Trif**, Silvia Drăgan, Mihaela Timofti, Mirela Voiculescu, Lucian P. Georgescu – „Ecological study on soil quality” Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, fascicle II, year II (XXXIII) 2010, no. 2.
4. Vlad Gogoncea, **Catalin Trif**, Lucian Georgescu, Gabriel Murariu – „Numerical aproaching în waste disposal assessment”, Annals of „Dunarea de Jos” University of Galati, fascicle IX Metalurgy and Material Science , pag 123 – 128. May 2011.
5. Cătălina M. Țopa, A. Căldăraru, L. P. Georgescu, **C. Trif**, G. Murariu. - „Human impact on benthic biocenosis structure on a sector of the lower Danube” Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics - Fascicle II, year III (XXXIV) 2011.

Participare la conferințe naționale și internaționale

1. **C. Trif**, S. Drăgan, M. Voiculescu, D.E. Constantin, G. Murariu, L. Georgescu „Map of flood hazard for small river basins using arcgis flood model” - Environmental Capacity Building” – Bucharest 11th - 13th November 2011
2. **C. Trif**, S. Dragan, M. Voiculescu, L. Georgescu „Comparison of environmental quality soils from different geographical areas”- „Environmental Capacity Building” – Bucharest 11th -13th November 2011
3. V. Gogoncea, G. Murariu, L. Georgescu, F. Mingireanu, I. Mocanu, V. Gogoncea, **C. Trif** „Optimization procedure for waste disposal management using GIS software”, - „Environmental Capacity Building” – Bucharest 11th -13th November 2011.
4. D.E. Constantin, M. Voiculescu, I. Balin, L. Georgescu, **C. Trif** „Imprint of road vehicles dynamics on atmospheric pollution case study: Bucharest city 2007-2010” - „Environmental Capacity Building” – Bucharest 11th -13th November 2011
5. **C. Trif**, L. Georgescu, G. Murariu, D.E. Constantin, C.M. Topa „Comparison between two fluid models results in water flood assessment” Simpozionul PhD Student 7-8 dec. 2011 – Universitatea Dunarea de Jos, Galați
6. Daniel CIOBANU, Lucian P. GEORGESCU, **Catalin TRIF** - Contaminated sites în Romania’s south-east region, assessing soil vulnerability to pollution by monitoring data analysis, „Casting, from rigor of technique to art”- 6 th edition - May 18-19, 2012, Galați – Romania.

Participări în proiecte de cercetare naționale și internaționale

Proiecte internaționale

TEMPUS

511044-TEMPUS-1-2010-1-UK-TEMPUS-JPCR

Modernisation of Post-Graduate Studies în Chemistry and Chemistry Related Programmes, MCHM

RETINA

Programul de Cooperare Teritorială Europeană Sud-Estul Europei, Axa prioritare 4 „Dezvoltarea sinergiilor transnaționale pentru zonele de creștere durabilă”, Domeniul de intervenție 4.1 „Abordarea problemelor cruciale care afectează zonele metropolitane și sistemele regionale de localități”,

Lider în acest proiect este Municipality Budapesta – Districtul 21 – Csepel (Ungaria), ceilalți parteneri fiind: Municipality Iași (România), Municipality Galați (România), Provincia Ferrara (Italia), SOPRIP – Agenția de Dezvoltare Regională Parma și Piacenza (Italia), Municipality Pernik (Bulgaria), Agenția de Dezvoltare Locală Komotini (Grecia), Municipality Tavros (Grecia), Universitatea Maribor (Slovenia), Municipality Kosice (Slovenia).

Sustainable management of brownfields, monitoring and ecological remediation

Parteneri: Universitatea Dunărea de Jos Galați, (ECEE), Universitatea de Stat din Chișinău, Republica Moldova, Universitatea Tehnică Iași

Proiect bilateral Italia - Romania

**Conservazione e gestione degli ecosistemi acquatici di Transizione:
Potenziamento di iniziative congiunte per la formazione di giovani
ricercatori în Italia e în Romania (2008 – 2013)**

Parteneri: Universitatea Lecce (Italia), Universitatea Dunărea de Jos, Galați, Romania.

European Science Foundation, ESF Exploratory Workshops

Long Term Socio-Ecological Research of an European Watershed –
Towards an Environmental History of the Danube's Riverine Landscapes
(2007 – 2008)

Acronim: ENVIRDANUBE

Coordonator: Institute of Social Ecology, IFF - University of Klagenfurt,
Vienna, Austria

Parteneri: Institute of Social Ecology IFF - University of Klagenfurt,
Vienna Austria; Institute of Hydrobiology and Aquatic Ecosystem
Management, University of Natural Resources and Applied Life Sciences
Vienna, Austria, Lehrstuhl für Neuere Geschichte, Universität
Regensburg, Germany.

Proiecte nationale

ISPA

Asistenta tehnica și supervizarea contractelor ISPA de apa uzata din
Galați”, cu numărul de identificare EuropeAid/121882/D/SV/RO POS
Mediu, Axa 1.

PN II – Parteneriate

Acronim: ECORES

Coordonator: Universitatea de Științe Agricole și Medicina Veterinara
București

Parteneri: Universitatea Politehnica București, Universitatea Dunărea de
Jos Galați, Societatea Comerciala pentru Cercetare, Proiectare și
Producție de Echipamente și Instalații de Automatizare, Centrul de
Biochimie Aplicata și Biotehnologii, Institutul National de Cercetare-
Dezvoltare pentru Pedologie, Agrochimie și Protecția Mediului – ICPA
București

Proiect PN II – Parteneriate, finanțat de Autoritatea Naționala pentru
Cercetare Științifică.

PN II – Parteneriate

Acronim: TERESOL

Coordonator: Universitatea Politehnica București

Parteneri: Universitatea de Științe Agricole și Medicina Veterinara
București, Universitatea Dunărea de Jos Galați, Institutul National de
Cercetare Dezvoltare pentru Optoelectrica, Institutul National de
Cercetare-Dezvoltare pentru Pedologie, Agrochimie și Protecția Mediului
– ICPA București

Proiect PN II – Parteneriate

Acronim: SAFIR

Metode moderne de valorificare a determinărilor experimentale utilizate în cuantificarea gradului de poluare a solului

Coordonator: Institutul de Științe Spațiale București

Parteneri: Universitatea Dunărea de Jos Galați, Universitatea Al I Cuza Iași

Proiect PN II – Parteneriate, finanțat de Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică

CEEX (Modul IV)

Centru regional de cercetare și monitorizare a calității mediului (2006 - 2008)

Acronim: CREDENTIAL

Proiect CEEX (Modulul IV) finanțat de Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică prin RENAR

Participare în cadrul laboratoarelor și centrelor de cercetare:

- Centrul Regional de Cercetare și Monitorizare a calității mediului - Laborator acreditat RENAR LI 712/2008;
- Departamentul InterMEDIU (clasificat Centrul European de Excelența pe probleme de Mediu) - Universitatea “Dunărea de Jos” Galați.

Metode moderne de valorificare a determinărilor experimentale utilizate în cuantificarea gradului de poluare a solului

CUPRINS:

Scurt rezumat	2
Rezumat	11
INTRODUCERE	15
Structura tezei de doctorat	15
Relevanța și importanța temei de cercetare, obiective fundamentale și specifice	17
CAPITOLUL I – Noțiuni introductive	20
1.1. Solul	20
1.2. Metale grele în mediu	21
1.2.1. Poluarea solului cu metale grele	23
1.2.2. Originea metalelor grele	25
1.2.3. Surse antropice de poluare a solului cu metale grele	25
1.2.4. Metalele grele în sol	26
1.2.5. Parametri fizico-chimici ai solului ce influențează interacțiunea metalelor grele cu solul	27
1.2.6. Toxicitatea metalelor grele asupra mediului înconjurător și sănătății umane	29
1.2.7. Reglementări privind calitatea solurilor la nivel comunitar și național	30
1.2.8. Metode privind evaluarea riscului de poluare a solului cu metale grele	34
1.3. Sisteme geografice informaționale aplicabile în evaluarea impactului	37
1.3.1. Geostatistica aplicată în evaluarea de mediu	39
1.3.2. Metode de predicție spațială utilizate în evaluarea poluării solurilor din zonele țintă analizate	43
2. CAPITOLUL II – Principii și parametri experimentali	49
2.1. Descrierea zonelor de studiu	50
2.2. Metode utilizate pentru prelevarea eșantioanelor și principiile de bază în prelevarea probelor	51
2.2.1. Etape în prelevarea probelor	51
2.2.2. Alegerea zonei și a parametrilor pentru prelevarea de probe	53
2.3. Tehnici analitice utilizate	56
2.3.1. Tehnici analitice utilizate în studiu pentru evaluarea pH solului	57
2.3.2. Evaluarea poluării solului cu metale grele prin spectrometrie de fluorescență cu raze X	57
2.3.3. Procedurile de evaluare a calității	66
2.4. Metode statistice utilizate în cadrul studiului	69
2.4.1. Analiza statistică a seturilor de date obținute în cadrul cercetărilor	69
2.4.2. Reprezentarea datelor	71
3. CAPITOLUL III – Analiza poluării cu metale grele a unor areale și impactul asupra funcționalității acestora	73
3.1. Zone de studiu cu folosință mai puțin sensibilă a terenurilor	75
3.1.1. Zonă industrială din Municipiul Brăila	75
3.1.2. Zonă industrială din municipiul Galați	88
3.1.3. Zonă industrială din orașul Tecuci	102
3.1.4. Zonă industrială din orașul Adjud	112
3.1.5. Zonă industrială din orașul Bacă	119
3.2.6. Zonă industrială din orașul Piatra Neamț	127
3.1.7. Zonă industrială din Municipiul Iași	135
3.1.8. Zonă industrială din orașul Fălticeni	145
3.1.9. Poluarea solurilor cu metale grele în zonele de studiu	155
3.1.10. Distribuția metalelor grele în solurile zonelor analizate și tipul de activități	156

Metode moderne de valorificare a determinărilor experimentale utilizate în cuantificarea gradului de poluare a solului

3.1.11.	necesare pentru respectarea limitelor legale stabilite Clasificarea calității zonelor analizate în funcție de concentrația metalelor grele observate	163
3.2.	Analiza impactului în zona de studiu cu folosință sensibilă –ANP- Pădurea Gârboavele	164
3.3.	Analiza impactului în zona de studiu – Unitatea Administrativ Teritorială a municipiului Galați	172
4.	CAPITOLUL IV – Modelări și metode de interpolare spațială	178
4.1.	Modelare spațială a variabilelor determinate	178
4.1.1	Selectarea eșantioanelor pentru modelarea spațială	178
4.1.2.	Calcularea distanței de decalaj „lag distance” pentru zonele studiate	179
4.2.	Modelare spațială a nivelelor concentrațiilor metalelor grele prin interpolare spațială (Kriging și IDW) în ANPM – Pădurea Gârboavele	181
4.2.1.	Modelare spațială a variabilelor prin aplicarea metodei IDW	182
4.2.2.	Modelare spațială a variabilelor prin aplicarea metodei Kriging	185
4.2.3.	Validarea modelelor de interpolare spațială	188
4.2.4.	Studiu de caz - Aplicarea modelului Kriging în distribuția metalelor grele în zona UAT Galați	191
4.2.5.	Optimizarea cuantificării solurilor propuse pentru a fi decontaminate	194
4.3.	Concluzii finale și perspective de dezvoltare	199
	Bibliografie	203
Anexa 1	Rezultate ale determinărilor experimentale	213
Anexa 2	Distribuția concentrațiilor de Cu, Cr și Zn în UAT Galați	231

Scopul principal al acestui studiu a fost de a examina variabilitatea spațială a distribuției metalelor în sol pentru zone urbane (poli industriali) din regiunea Moldovei. Obiectivele principale ale studiului au constat în descrierea distribuției metalelor grele în funcție de factori geografici, cum ar fi localizarea topografică, distanța de la sursa de poluare și influența metalelor asupra sănătății umane, și de a testa capacitatea de estimare și predicție a valorilor determinate prin analize geostatistice cu prelucrare a datelor într-un Sistem Geografic Informațional GIS.

Teza de doctorat determină capacitatea de a reexamina locații de prelevare a probelor din zonele studiate și prin testarea reproductibilității procedurilor de analiză în laborator și de a identifica procedurile cele mai puțin receptiv la erori. În plus, pentru a evalua calitatea predicțiilor locale realizate în ceea ce privește reproductibilitatea determinărilor s-au realizat studii independente pe zone studiate.

Pentru evaluarea calității solurilor privind conținutul de metale grele și determinarea gradului de poluare atins s-au ales ca zone de studiu, amplasamente clasificate în 3 categorii:

1. Zone mai puțin sensibile (industriale) unde s-a estimat o posibilă amprență asupra caracteristicilor chimice a solurilor datorită desfășurării unor activități antropice variate (construcții, depozite materii prime, activități de acoperiri metalice, construcții mașini și subsansamble, fabricare mobilier, activități de producție alimentară etc.);
2. Zonă sensibilă caracterizată prin existență unor arealuri protejate: arii naturale, parcuri naturale unde s-a presupus că influența antropică este nesemnaltă, neinfluențând negativ caracteristicile chimice a solurilor.
3. Zonă cumulativă în care se regăsesc atât zone cu caracter sensibil (zone rezidențiale, parcuri) dar și zone caracterizate prin prezența activităților antropice (mai puțin sensibile). Această zonă analizată a cuprins un areal de cercetare mai vast, având în vedere suprafață luată în calcul.

Evidențierea caracteristicilor chimice a solurilor analizate și cuantificarea gradului de poluare atins s-a bazat pe determinările experimentale privind conținutul de metale grele în sol (Pb, Cr, Zn, Ni, Cu), metale grele ce sunt susceptibile în afectarea factorului uman ca urmare a pătrunderii acestora lanțul trofic cauzând diferite tipuri de intoxicații.

În cazul zonele de studiu cu caracter mai puțin sensibil analizate privind existența riscului de poluare a solurilor cu metale grele s-a mai analizat și pH solului, ca urmare a faptului ca acesta reprezintă un factor important ce influențează interacțiunea metalelor grele cu solul (fixarea și mobilizarea acestora).

În scopul evidențierii surselor specifice de generare a metalelor grele au fost alese zone în au existat activități industriale variate ce s-au sistat și unde amplasamentele sunt propus pentru o dezvoltare ulterioară cu caracter sensibil (rezidențial) sau mai puțin sensibil (industrial) amplasamentele studiate situându-se în unități administrative diferite de

pe zona Moldovei. Astfel au fost alese 8 zone industriale situate în orașele Brăila, Galați, Tecuci, Adjud, Bacău, Piatra Neamț, Iași și Fălticeni.

Pentru zona de studiu ca caracter sensibil a fost aleasa o arie naturală protejată situată în județul Galați – ANP – Pădurea Gârboavele.

Pentru aplicarea metodelor de interpolare geostatistică a fost ales un areal mai mare de analiză ce a cuprins unitatea administrativă a orașului Galați, ce reprezintă o așezare umană cu aproximativ 300.000 locuitori dar care reprezintă și un pol industrial important ca urmare a existenței unor activități importante de: industrie metalurgică, construcții navale, construcții mașini și subansamble etc., activități ce au adus un aport important specific asupra conținutului de metale grele în sol.

Pentru atingerea obiectivelor propuse (cuantificarea gradului de poluare a solului cu conținut de metale grele) a fost necesară dezvoltarea unei metodologii de eșantionare specifică zonelor de studiu.

Astfel pentru fiecare din cele 8 zone industriale studiate au fost prelevate probe de sol din 2 orizonturi de 5-10 cm (orizontul I), respectiv 40-50 cm (orizontul II), prelevare ce a identificat nivelul de migrare al poluantului în punctele unde s-au evidențiat concentrații ridicate ale metalelor grele în sol. Această prelevare a probelor pe straturi diferite a reușit să stabilească suprafețele de influență a zonelor contaminate reprezentând un factor important în evaluarea gradului de poluare atins. De asemenea determinarea pH solurilor a stabilit anumite corelații între grupurile variabilelor analizate determinându-se astfel influență acestuia asupra mobilității sau fixării poluanților în solurile amplasamentelor analizate.

În cazul zonei UAT Galați și Pădurea Gârboavele prelevarea probelor s-a realizat din orizontul I însă numărul probelor a fost cu mult mai mare decât cea a suprafeței zonelor de studiu. Punctele de prelevare au fost stabilite aleatoriu ca urmare a imposibilității stabilirii unei rețele de tip grid, eșantionarea realizându-se cu o distribuție simetrică a acoperirii zonei de studiu.

Toate probele eșantionate au fost transportate în cadrul laboratorului unde s-a realizat o pregătire a acestora în scopul analizării metalelor grele și pH.

Analiza conținutului de metale grele s-a realizat printr-o tehnică nedistructivă bazată pe fluorescența razelor X, utilizându-se un analizor de tip Niton XLT 792.

Rezultatele determinărilor obținute pentru fiecare punct de prelevare au fost integrate într-o baza de date de tip GIS, realizându-se apoi o prelucrare statistică a acestora în scopul determinării distribuției variabilelor și a tendințelor centrale ale seturilor de date. Prelucrarea statistică a seturilor de date a concis în analiza distribuției valorilor sub formă diagrame box-plot, evidențierea indicilor statistici: valoarea minimă, maximă, mediana, indicele de asimetrie, indicele kurtosis (planeitatea sau ascuțimea distribuției) stabilindu-se astfel și nevoia de normalizare a unor seturi de date în contextul utilizării acestora în predicția spațială a concentrațiilor metalelor grele în zonele analizate.

Prin cartarea punctelor de prelevare și gestionarea atributelor acestora (variabile: metale grele, pH) s-a reușit realizarea unor hărți de prognoză a distribuției metalelor grele în solurile zonelor analizate stabilindu-se astfel zonele de influență și gradul de poluare atins.

Cercetarea s-a finalizat prin aplicarea a 2 modele de interpolare spațială (deterministic și geostatistic) cu scopul predicțiilor valorilor concentrațiilor metalelor grele identificate în punctele de prelevare și generarea unor hărți de impact privind clasificarea zonelor caracterizate prin existență metalelor grele în sol.

Cele 2 modele de interpolare geostatistică au fost comparate prin introducerea unui eșantion de probe necunoscute, probe ce au fost analizate ulterior comparându-se astfel rezultatele obținute prin interpolare spațială și alegerea modelului optim de interpolare spațială pe baza erorilor generate.

CAPITOLUL I – Noțiuni introductive

Solul este un amestec complex de minerale, substanțe nutritive, materie organică și organisme vii de care toate celelalte sisteme terestre trofice sunt dependente (Perez de Mora et al., 2005).

Mai mulți parametri anorganici ar trebui să fie luați în considerare atunci când se realizează caracterizarea și evaluarea riscurilor pe siturile contaminate, cum ar fi conductivitatea electrică, pH-ul, pierderea la calcinare, conținutul de carbonați, conductivitatea, precum și concentrațiile de metale grele (Thompson et al. 2003).

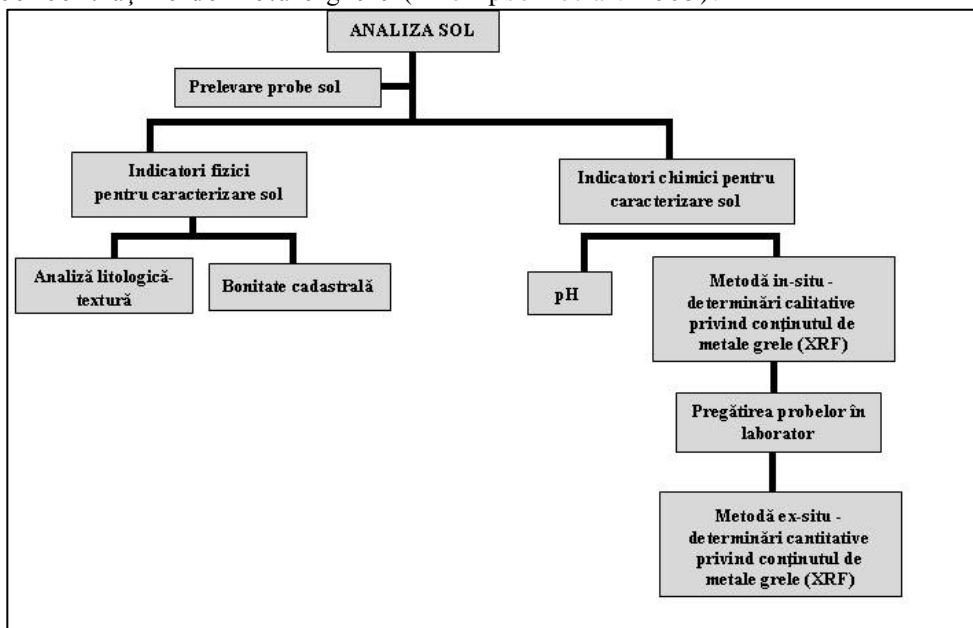


Fig. 1.1. Metodologia de caracterizarea geochimică a solurilor

Una dintre proprietățile specifice ale metalelor, care le diferențiază de poluanții organici, este faptul că nu sunt biodegradabile în mediul natural.

Metale grele toxice și micronutrienții utilizați sub forma unor anioni ai metalelor prezente cu mai multe tipuri de mobilitate (tabelul nr.1.2) iau parte la numeroase interacțiuni chimice.

Tabel. nr. 1.1.– Specii chimice ale metalelor grele în sol cu privire la solubilitate.

Specii	Exemple
Ion metalic liber	$[Cd(aq)]^{2+}$, $[Cu(aq)]^{2+}$, $[Pb(aq)]^{2+}$
Perechi de ioni și complecși anorganici	$PbCO_3$, $PbHCO_3^+$, P_bCl^+ , $CdCO_3$, $CdCl^+$
Complecși organici	Complecși ai acidului M-fulvic

Metode moderne de valorificare a determinărilor experimentale utilizate în cuantificarea gradului de poluare a solului

Metal absorbit pe coloizi anorganici	Forme interschimbabile și non-schimbabile (în stare solidă)
Metal absorbit pe coloizi organici	Forme interschimbabile și complecși ai acidului humic (în stare solidă)
Precipitate	PbCO ₃ , CdCO ₃ , CdS (în stare solidă)

În faza solidă aceste specii ale metalelor grele apar ca precipitate și minerale insolubile, pe suprafața de coloizi organici și anorganici în forme interschimbabile și non-schimbabile.

Reglementări privind calitatea solurilor

În Europa, măsuri obligatorii privind reducerea emisiilor anuale de cadmiu, plumb și mercur au fost introduse în Protocolul privind metalele grele (Aarhus 1998) pentru a evita efectele adverse semnificative asupra ecosistemelor naturale. Astfel la nivel comunitar și național au fost elaborate prevederi legislative (Directiva 86/278/EC și Ordinul 344/708 din 2004), ce reglementează utilizarea nămolurilor de epurare în agricultură precum și concentrațiile chimice admise pentru poluanți în special metale grele.

În ultimii ani, politicile de protecție a solului s-au axat pe contaminanți diferiți și surse variate de contaminare (de exemplu, activități miniere și industriale, practicile agricole sau industria petrolieră) fiind elaborate normative și directive puse în aplicare la nivel comunitar și național mai multe țări cum ar fi: în Olanda (Environmental Quality Standards in the Netherlands 1999), Franța (Darmendrail, D., 2001), Spania (B.O.E. 2005), România (Ord. MAPPM 756/1997) și la nivel european în cadrul Strategiei Europene pentru Protecția Solului (Directiva 2004/35/CE).

Tabel 1.2. Reglementari naționale pentru conținutul de metale grele în soluri.

Metale mg/kg	Olanda		Franța		Spania			Romania			
	Valoare țintă	Valoare de intervenție	Soluri sensibile	Soluri mai puțin sensibile	Soluri cu utilizare industrială	Soluri cu utilizare urbană	Alte utilizări	Prag de alerta		Prag de intervenție	
								Sensibil	puțin sensibil	Sensibil	Mai puțin sensibil
As	29	55	37	120	30	30	30	15	25	25	50
Pb	85	530	400	2000	550	60	60	50	250	100	1000
Cd	0,8	12	20	60	55	5,5	2,5	3	5	5	10
Cu	36	190	190	950				100	250	200	500
Cr	100	380	13	700				10	300	300	600

Metode moderne de valorificare a determinărilor experimentale utilizate în cuantificarea gradului de poluare a solului

(total)			0					0			
Cr(III)					100 0	100 0	50				
Cr(VI)					25	10	1	4	10	10	20
Hg	0,3	10	7	600	30	3	2	1	4	2	10
Ni	35	210	14 0	900	100 0	470	45	75	200	150	500
Zn	140	720	9000	-	100 0	650	17 0	30 0	700	600	1500

În România poluarea solului este reglementată de Ordinul MAPM 756/1997 și Ordinului MAPM 1144/2002 pentru aprobarea Reglementării privind evaluarea poluării mediului sunt relevante următoarele date ce stabilesc nivelul concentrațiilor de poluanți în mediu, ce depășesc pragurile de intervenție prevăzute în reglementările privind evaluarea poluării mediului:

- **Prag de alertă** - concentrații de poluanți în aer, apă, sol sau în emisii/evacuări, care au rolul de a avertiza autoritățile competente asupra unui impact potențial asupra mediului și care determină declanșarea unei monitorizări suplimentare și/sau reducerea concentrațiilor de poluanți din emisii/evacuări.
- **Prag de intervenție** - concentrații de poluanți în aer, apă, sol sau în emisii/evacuări, la care autoritățile competente vor dispune executarea studiilor de evaluare a riscului și reducerea concentrațiilor de poluanți din emisii/evacuări.

Reglementările privind poluarea solurilor și stabilirea pragurilor de alertă și intervenție cu scopul de determinare a gradului de contaminare se referă atât la folosința sensibilă, cât și la cea mai puțin sensibilă a terenurilor, identificate după cum urmează:

- **folosința sensibilă** a terenurilor este reprezentată de utilizarea acestora pentru zone rezidențiale și de agrement, în scopuri agricole, ca arii protejate sau zone sanitare cu regim de restricții, precum și suprafețele de terenuri prevăzute pentru astfel de utilizări în viitor;
- **folosință mai puțin sensibilă** a terenurilor include toate utilizările industriale și comerciale existente, precum și suprafețele de terenuri prevăzute pentru astfel de utilizări în viitor;

Sisteme geografice informaționale aplicabile în evaluarea impactului

Sistemele Informaționale Geografice (Geographical Information System - GIS) reprezintă sistemele în care componentele de tip informațional sunt raportate la coordonatele geografice. Aceste sisteme sunt utilizate global pe scară largă cu posibilitatea realizării unor analize și corelații mai complexe: analize statistice, cartografie, management de date, analiza multidimensională, rețele de analiză, interpolare spațială etc.

În cadrul cercetărilor cuprinse în teza de doctorat au fost aplicate instrumente de analiză și prognoză statistică (Geostatistical Analyst și Geosoft Geochemical), instrumente ce împreună cu sistemul ARCGIS- - ARCMaP au generat determinarea distribuției metalelor grele și prezentarea gradului de contaminare a solurilor.

Prin utilizarea acestor instrumente informaționale s-a realizat o mai bună abordare a dimensiunii zonei contaminate, furnizând valori de referință ca prim pas în evaluarea impactului produs, ajutând astfel în luarea deciziilor privind reducerea efectelor negative produse asupra mediului și/sau sănătății umane. S-au realizat în același timp predicții asupra distribuției poluanților în zone adiacente.

Metode geostatistice în domeniul științei solului au fost aplicate pentru a studia distribuția spațială a solurilor (Atteia, et al, 1994; Einax et al., 1995; Goovaerts et al., 1999; Navas et al., 2002).

Metode statistice aplicate în analiza datelor experimentale

Metoda statistică aplicată în cadrul studiului privind distribuția conținutului de metale grele în sol, este caracterizată de un proces spațial bidimensional stocastic $Z(x)$ și poate fi reprezentat matematic ca:

$$Z(x) = \mu(x) + \varepsilon(x) \quad 1.1$$

unde: x reprezintă vectorul de coordonate;

$\mu(x)$ este media lui $Z(x)$ la locația x ;

$\varepsilon(x)$ este componenta reziduală aleatoare cu media zero.

În scopul descrierii dependenței probabilistice a procesului stocastic Z între două locații x_i și x_j , ce reprezintă eșantioane de prelevare cu atribute diferite ce reprezintă variabile aleatoare $Z(x_i)$ și $Z(x_j)$, semi-varianța este definită:

$$\begin{aligned} \gamma(x_i, x_j) &= \frac{1}{2} \text{var}[Z(x_i) - Z(x_j)] \\ &= \frac{1}{2} E \left[\{Z(x_i) - Z(x_j) - E[Z(x_i) - Z(x_j)]\}^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} E[\{\varepsilon(x_i) - \varepsilon(x_j)\}^2] \end{aligned} \quad 1.2$$

Variograma experimentală sau de probă este estimată din datele măsurate conform relației:

$$\hat{\gamma}(h) = \frac{1}{2m(h)} \sum_{i=1}^{m(h)} \{z(x_i) - z(x_i + h)\}^2 \quad 1.3$$

unde $z(x_i)$ și $z(x_i + h)$ sunt valori măsurate ale variabilei aleatoare Z la punctele prelevate x_i și $x_i + h$, iar $m(h)$ este numărul de perechi de puncte de măsurare separate prin distanța h (distanță lag).

Prezicerea (prognozarea) valorilor concentrațiilor metalelor grele în solurile zonelor de studiu la punctele ce nu au fost incluse în eșantioanele prelevate s-a realizat prin metode de interpolare diferite aplicabile GIS: Metode deterministice: Distanța Inversă Ponderată IDW (Indirect Distance Weighting), precum și metode geostatistice: Kriging.

Geostatistica coroborată cu Sistemul Informatic Geografic ARCGIS a devenit un instrument util în studierea distribuției spațiale și prognozarea impactului privind poluarea solurilor cu metale grele. (Shi, et al, 2007.).

Analiza statistică a datelor

Informațiile obținute prin modelarea spațială a datelor sunt folosite pentru a calcula factorii de ponderare pentru eșantion prin interpolare spațială (IDW, GPI, Kriging), folosind pentru punctul necunoscut cele mai apropiate 12 probe determinate și o distanță maximă de căutare aproape egală cu distanța medie a distanțelor variabilelor.

Denumit și indice de asimetrie (Skewness), evaluează gradul de asimetrie a distribuției valorilor înregistrate în jurul mediei acestora.

$$(\text{indice asimetrie}) S = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^3}{(N - 1)(\sigma)^3} \quad 1.2.1.2.a$$

unde \bar{x} este valoarea medie, σ este abaterea standard iar N este numărul de seturi de date.

Indicele kurtosis denumit și coeficient de boltire și reprezintă o măsură a extinderii înspre valorile care sunt concentrate într-o parte a distribuției de frecvență. Formula de calcul a indicelui kurtosis este bazată pe momentul centrat de grad 4:

$$(\text{indice kurtosis } k) = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^4}{(N - 1)(\sigma)^4} \quad 1.4$$

Metode de interpolare spațială aplicate

Majoritatea predicțiilor s-au realizat prin metode deterministice fără a lua în calcul și erorile apărute. Distribuția spațială a variabilelor analizate (metale grele) în sol pe zonele studiate a implicat utilizarea unor metode deterministice dar și a unor metode geostatistice ce implică și calculul erorilor determinate în predicția variabilelor analizate.

Poligoane Thiessen (Voronoi)

Această metodă generează zone de influență în jurul punctelor centrale determinate situate în poligonul generat. Astfel prognoza aproximativă a poluanților generată prin poligoane construite, se utilizează pentru a crea "sfere de influență" la interpolarea seturilor de date (Nitu C. et all., 2002)

Metoda distanței inverse ponderate (IDW)

Metoda pornește de la prezumția că influența unui punct comparativ cu altul descrește o dată cu distanța dintre punctele de prelevare.

Avantaje: dezvoltare foarte simplă a algoritmului de calcul și implementare facilă în programare;

Dezavantaje: consumă mult timp de calcul atunci când numărul punctelor din setul de date este mare; generează așa numitul efect „ochi de taur” apărut în jurul punctelor cu concentrații mai mari din domeniul de interpolat.

Kriging reprezintă o metodă de predicție spațială în care se consideră că variațiile aleatoare ale unor eșantioane necunoscute se pot

determina pe baza localizării în spațiu a unor eșantioane cunoscute aflate în aceeași zonă analizată.

Există mai multe variante „tehnic” de interpolare kriging ce presupun utilizarea unor condiții mai mult sau mai puțin restrictive a mediei variabilelor aleatoare.

Interpolarea kriging obișnuită (ordinary kriging) presupune că media variabilei aleatoare este cunoscută și constantă, iar fluctuațiile ei depind de amplasarea geografică a punctelor de prelevare (eșantioane). Astfel, este considerat că variabila necunoscută staționează numai în vecinătate locală.

Avantaje utilizării interpolării de tip Kriging: algoritmul interpolării este bazat pe o formulare statistică a celei mai bune estimări liniare ceea ce înseamnă ca nu există o altă metodă de interpolare mai bună din punct de vedere statistic;

Dezavantaje: ponderile ecuațiilor sunt calculate pentru fiecare nod al rețelei; dacă numărul de puncte este mare atunci și numărul de ecuații ce trebuie rezolvate este mare.

Pentru a fi utilizată în interpolarea suprafețelor extinse se poate implementa un algoritm care să caute puncte într-un domeniu specificat pentru fiecare nod al rețelei, metoda produce adâncituri (pits) sau izolinii circulare în modelul interpolat.

Validarea metodelor de interpolare

În scopul de a verifica calitatea interpolării spațiale a rezultatelor estimate este necesară o validare încrucișată

Eroarea medie, EM, ce este dată de:

$$EM = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \{\hat{z}(x_i) - z(x_i)\} \quad 1.5$$

unde z este valoarea măsurată la x , și \hat{z} este valoarea prezisă. Eroarea pătratică medie așteptată este zero pentru estimările nepărtinitoare. O estimare a erorii pătratice medii este:

$$EPM = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \{\hat{z}(x_i) - z(x_i)\}^2 \quad 1.6$$

și reprezintă o măsură a preciziei așteptării. Așteptările sale se egalează cu varianta interpolării kriging. Împărțirea EPM prin $\sigma_e^2(x_i)$ dă raportul de eroare medie pătratică standard sau

$$EPMS = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{\{\hat{z}(x_i) - z(x_i)\}^2}{\sigma_e^2(x_i)} \quad 1.7$$

Astfel pentru un model care produce predicții cu acuratețe mare ale datelor necunoscute valoarea medie trebuie să fie cât mai apropiată de 0, eroarea pătratică medie EPM cât și eroarea standard pătratică medie EPMS trebuie să fie aproape de 1.

CAPITOLUL II – Principii și parametri experimentali

Pentru o monitorizare a calității solurilor din zonele studiate primul pas a fost stabilirea zonelor de studiu reprezentative. Selecția zonelor studiate din regiunea Moldovei s-a realizat considerând îndeplinite următoarele criterii:

- sunt zone industriale susceptibile de poluarea solului cu metale grele;
- activitățile industriale în aceste zone s-au sistat;
- zone ce se vor utiliza pentru dezvoltarea unor activități ulterioare (rezidențiale sau comerciale).
- amplasamentele zonelor studiate sunt limitrofe unor zone locuite;
- posibilitatea identificării relațiilor dintre poluații solului, concentrațiile acestora și activitățile desfășurate în trecut.

Descrierea zonelor de studiu

Această lucrare se bazează pe cercetarea mai multor zone de studiu amplasate în zone țintă clasificate ca fiind terenuri cu utilizare sensibilă (Arie naturala – Pădurea Gârboavele) cât și prin utilizare mai puțin sensibilă (zone industriale istorice din Brăila, Galați, Vrancea, Bacău, Iași, Neamț și Suceava).

Acțiunile întreprinse pentru stabilirea nivelului de poluare privind calitatea solului din zone industriale:

A. Investigarea terenului:

- evidențierea potențialelor zone contaminate;
- stabilirea locațiilor punctelor de prelevare;
- prelevarea probelor de sol.

B. Analize de laborator :

- determinarea indicatorilor chimici (metale grele)
- managementul calității determinărilor.

Selectarea zonei de eșantionare s-a referit strict la zona țintă, inițial s-a realizat un screening al zonei prin analiză calitativă fără prelevare de probe. Astfel s-au determinat calitativ o listă de contaminanți existenți și a fost stabilită prioritatea celor care au nevoie de monitorizare.

Hartă localizarea zone de studiu

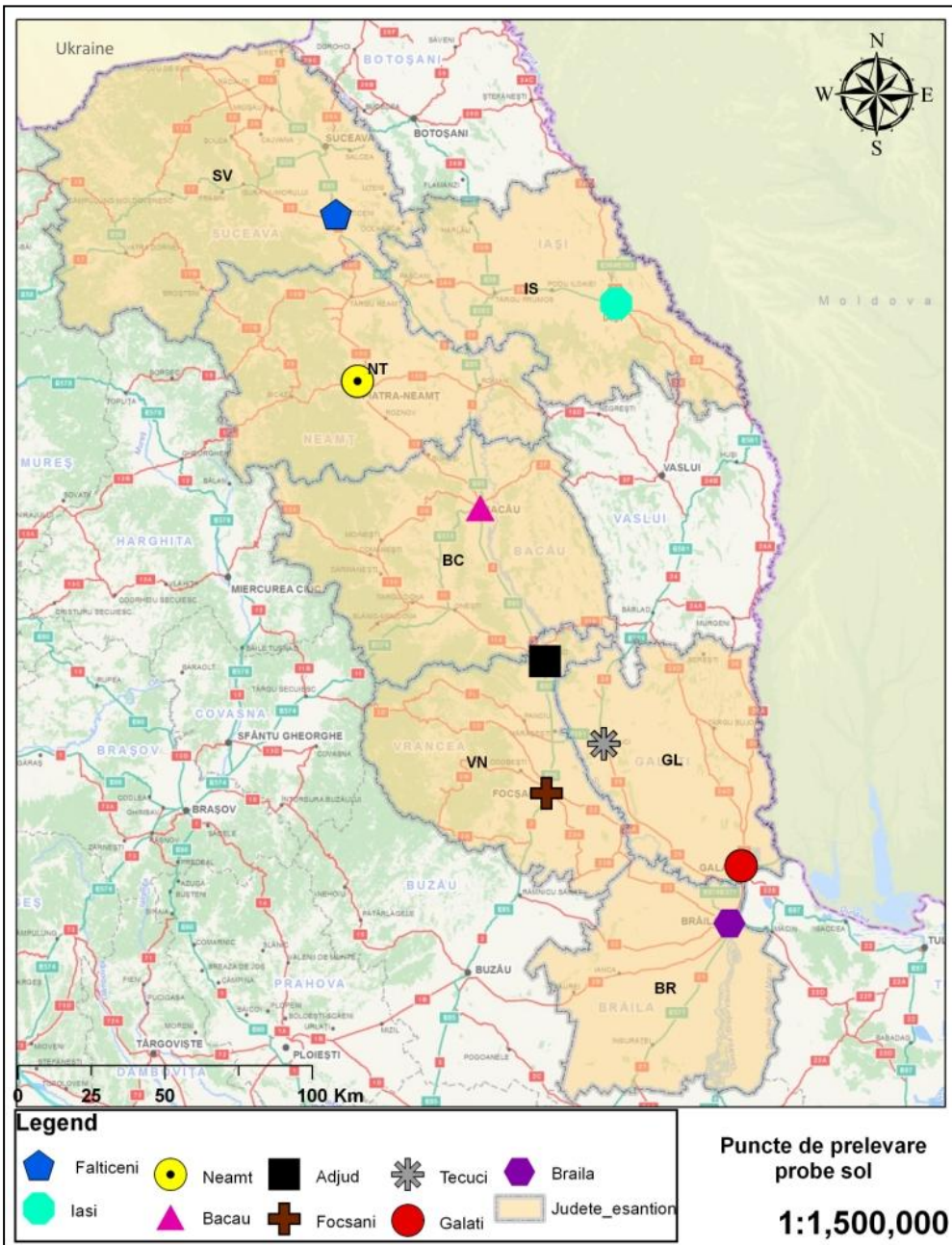


Fig 2.1 - Locația zonelor de prelevare

Metode utilizate privind prelevarea eșantioanelor și principiile de bază în prelevarea probelor

Colectarea probelor de sol au inclus 2 metode: prelevarea aleatoare și prelevarea sistematică tip grilă.

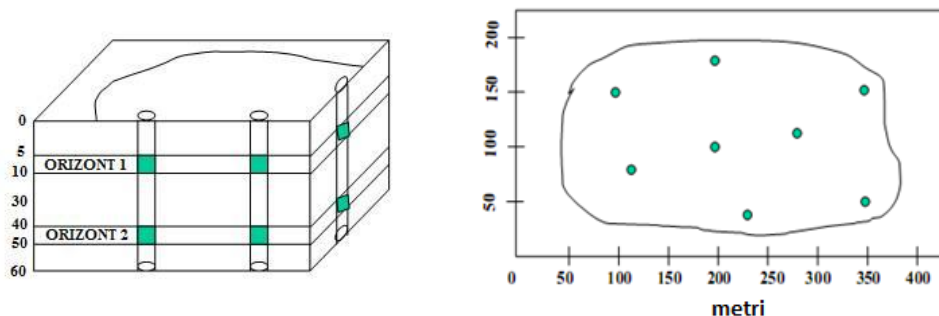


Fig. 2.2 Modele de eșantionare aleatorii

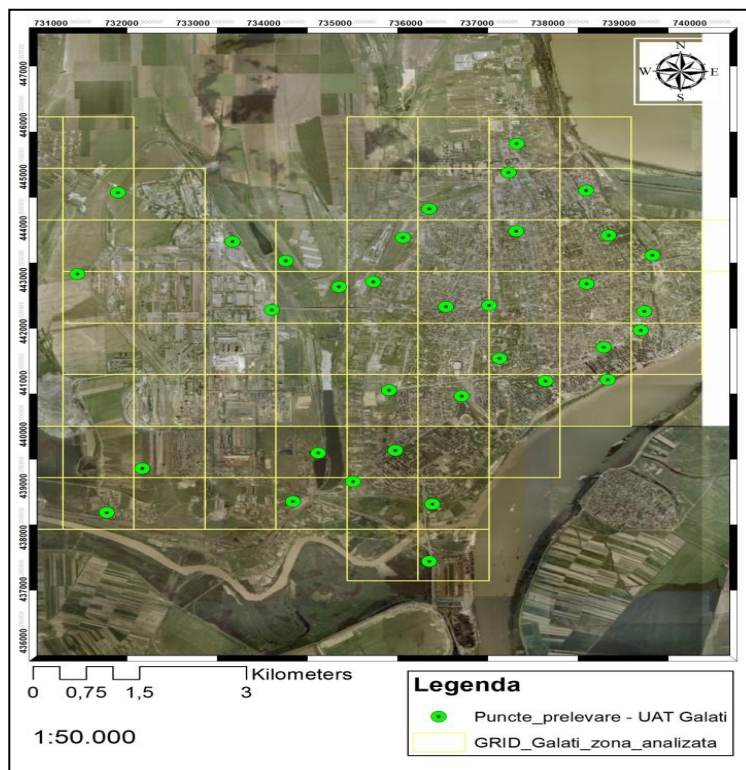


Fig. 2.3. Harta eșantionării în rețea grilă

Pentru acest studiu privind concentrația metalelor grele în solurile mai puțin sensibile din regiunea Moldovei precum și o zonă sensibilă au fost prelevate un total de 534 de probe de sol distribuite astfel:

Tabel 2.1 Distribuția punctelor de prelevare în zonele analizate

Zona studiată nr.	Zona de studiu	Număr probe
1.	Brăila - zonă industrială	30
2.	Galați 1 - zonă industrială	30
3.	Tecuci - zonă industrială	20
4.	Adjud - zonă industrială	21
5.	Bacău - zonă industrială	20
6.	Piatra Neamț - zonă industrială	19
7.	Iași - zonă industrială	15
8.	Fălticeni - zonă industrială	15
9.	Pădurea Gârboavele - Galați	57
10.	Galați - UAT	273
11.	Galați – oraș (probe control)	34
TOTAL puncte prelevate		534
Total probe sol analizate		704

În total s-au pregătit în laborator și analizat 704 probe de sol determinându-se concentrațiile Pb, Zn, Cu, Cr și Ni precum și pH solului în zonele de analiză.

Analiza statistică a determinărilor

Calitatea analitică a determinărilor este cel mai adesea citată ca o combinație de precizie și acuratețe.

Precizia prin determinarea probelor este în acest studiu reprezentată de calcularea deviației standard a probelor analizate sistematic. Astfel abaterea standard calculată estimează calitatea analitică pe o gamă posibilă de concentrații în probele de sol.

$$SD = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad 2.1$$

unde x_i reprezintă valoarea concentrației în proba măsurată și \bar{x} media aritmetică a valorilor determinate și N este numărul de măsurători.

Abaterea standard a MRC-urilor care a fost calculată pentru probele standard certificate (MRC) cu ajutorul ecuației pentru abatere (deviație) standard (SD):

$$SD_{MRC} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_{MRC} - x_{AVG})^2}{(N-1)}} \quad 2.2$$

unde x_{AVG} reprezintă media aritmetică a numărului de măsurători realizate pe materialul de referință, N – numărul de măsurători realizate pe MRC.

Acuratețea determinărilor reprezintă o altă măsură importantă luată în calcul pentru asigurarea calității analitice și se referă la interferența

sistematică între un rezultat, sau un set de rezultate, și valoarea care este acceptată ca valoare reală sau corectă

$$\text{Acuratețea} = C_{AVG} - C_{ADEV} \quad 2.3$$

unde C_{ADEV} este valoarea acceptată pentru standard (din certificatul MRC) iar C_{AVG} este media valorilor măsurate pentru standardul în cauză.

CAPITOLUL III – Analiza poluării cu metale grele a unor areale și impactul asupra funcționalității acestora

Pentru studiu privind clasificarea solurilor industriale din punct de vedere al concentrațiilor metalelor grele înregistrate, s-au ales 8 locații dintr-un areal ce cuprinde județele Brăila, Galați, Vrancea, Bacău, Piatra Neamț, Iași, și Suceava.

Aceste locații au reprezentat în cadrul temei de cercetare zone de studiu la scară mică unde s-a evaluat impactul potențial produs asupra solului prin desfășurarea activităților antropice istorice urmând ca zonele potențial afectate să fie redată în folosință. Pentru fiecare probă în parte s-au făcut analize pentru determinarea conținutului de metalele grele (Pb, Ni, Cr, Cu, Zn) și pH.

Concluzii privind evaluarea impactului produs prin poluarea cu metale grele a solului în zonele analizate.

Pe baza legislației naționale privind se pot caracteriza 5 nivele de poluare cu metale grele a solului astfel:

Tabel 3.1 Clasificarea solurilor în funcție de conținutul metalelor grele

Metale mg/kg	Valori naturale	Prag de alerta	Prag de intervenție	Prag de alerta	Prag de intervenție
	Soluri naturale	Zone rezidențiale	Zone rezidențiale	Zone industrial e	Zone industriale
Pb	20	50	100	250	1000
Cu	20	100	200	250	500
Cr (total)	30	100	300	300	600
Ni	20	75	150	200	500
Zn	100	300	600	700	1500
Co	15	100	50	100	250
Clasificarea soluri	I	II	III	IV	V

În urma analizei distribuției metalelor grele pe cele 8 zone eșantion și în cele 2 orizonturi de prelevare se pot caracteriza și clasifica solurile prezente ca urmare a nivelului de concentrație înregistrat pentru fiecare metal greu în parte astfel:

Plumb: având în vedere concentrațiile Pb determinate în orizontul de suprafața a solului se constată că în majoritatea cazurilor acestea se înscriu în domeniul valorilor normale pentru soluri mai puțin sensibile excepție făcând zonele studiate din Brăila și Tecuci. Pentru zona Brăila se constată 2 valori maxime ușor aberante (statistic) de 617,53 mg kg s.u. în

Metode moderne de valorificare a determinărilor experimentale utilizate în cuantificarea gradului de poluare a solului

orizontul I și o valoarea ce 668,14 mg/kg s.u. în orizontul II, valori ce nu se înscriu în domeniul de valori centrale înregistrate în eşantioanele menționate. De asemenea în zona Tecuci se constată o concentrație ridicată a Pb situată la valoarea de 654,34 mg/kg s.u. in orizontul I, concentrație ce scade progresiv înregistrându-se o concentrație maximă în orizontul II de 187,5 mg/kg, neatingând pragul de alertă, respectiv 250 mg/kg.

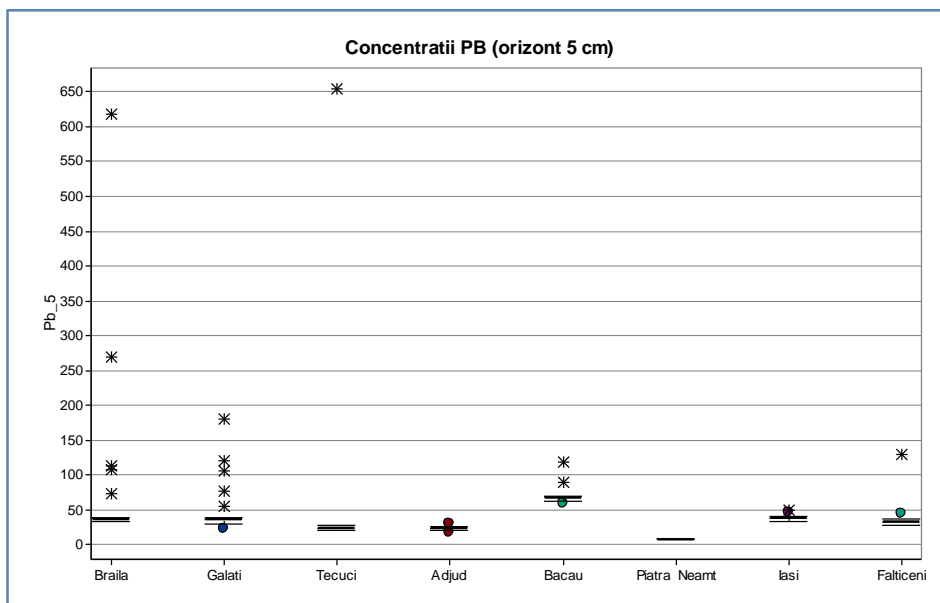


Fig. 3.1. Distribuția concentrațiilor Pb (mg/kg s.u.) în orizontul I.

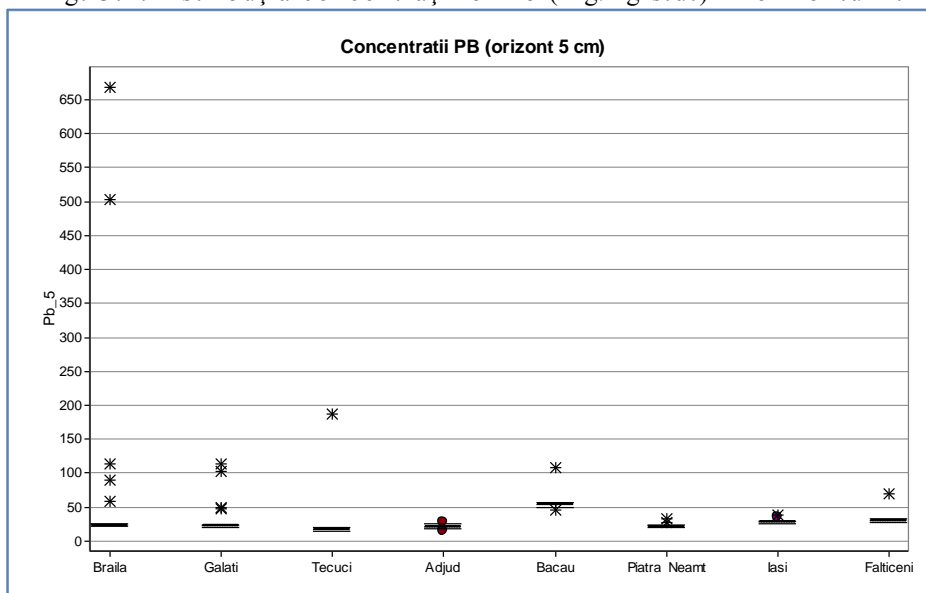


Fig. 3.2. Distribuția concentrațiilor Pb (mg/kg s.u.) în orizontul I.

Cromul: pentru majoritatea solurile analizate concentrațiile se înscriu în valorile normale. În cazul activităților unde au avut loc procese tehnologice de tratare și acoperire a metalelor, activități ce au utilizat ca agent de cromare Cr_2O_3 și H_2CrO_4 (Cr^{+3} , Cr^{+6}) (Galați zona industrială nr.3) se constată o puternică poluare a solului. Concentrațiile Cr total înregistrate în mai multe puncte de prelevare depășesc valorile pragului de intervenție de 600 mg/kg. Se observă așadar o influență puternică a activităților industriale desfășurate asupra calității solurilor, acestea fiind influențate direct în timp.

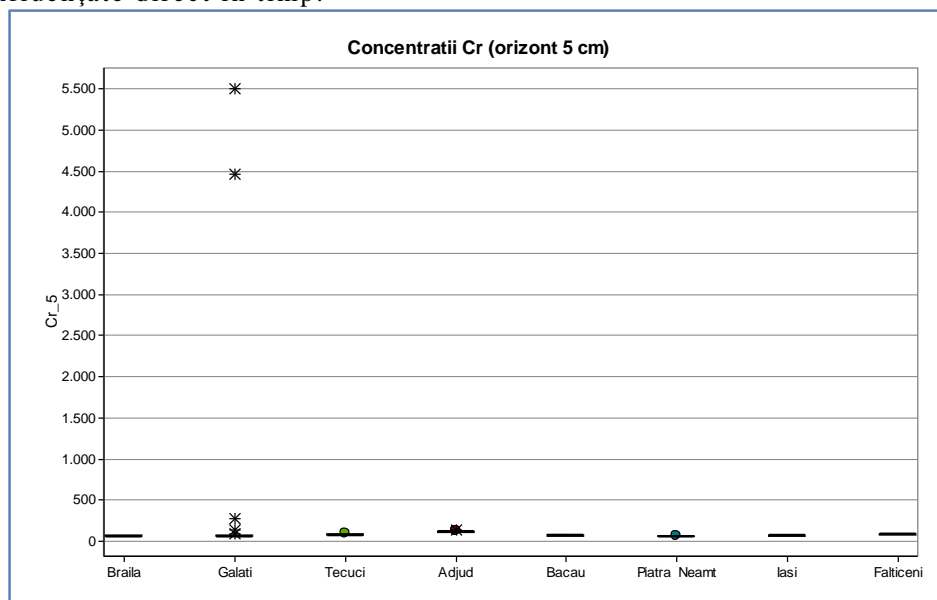


Fig 3.3. Distribuția concentrațiilor Cr (total) în orizontul I

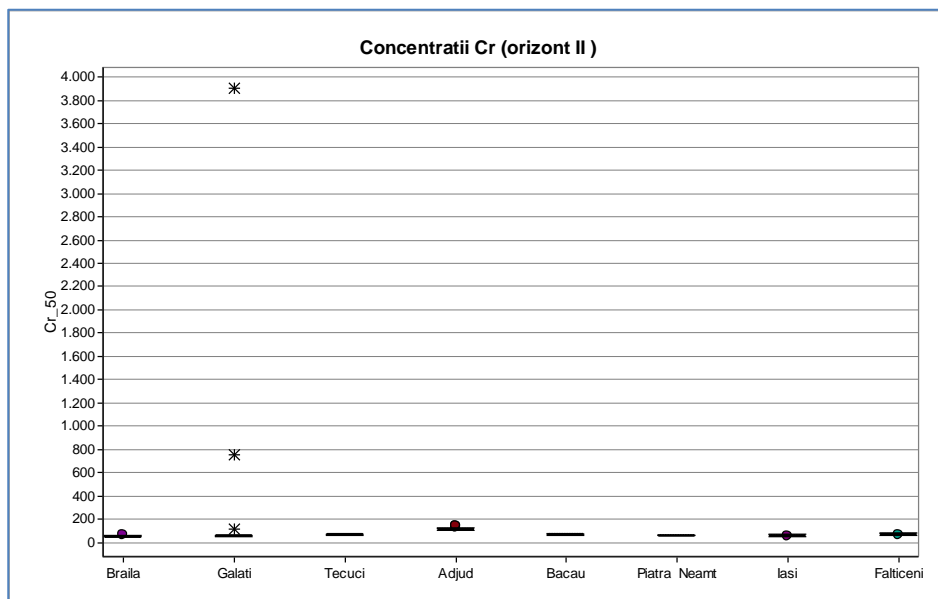


Fig 3.4. Distribuția concentrațiilor Cr (total) în orizontul II

Cuprul: este un element care la concentrații mari poate produce efecte toxice. Principalele surse potențial poluatoare a solului cu Cu îl constituie industria prelucrătoare a metalelor și a acoperirilor metalice utilizați în procesul de galvanizare, pigmenți ai vopselurilor, dezinfectanți, purificarea apelor etc. (Georgescu , 2006).

La nivel global în toate zonele analizate concentrațiile Cu-lui se înscriu în valori normale, excepție făcând proba S2 din zona industrială Bacău (256,72 mg/kg s.u.) în orizontul I, așa cum se poate observa poluantul nu a penetrat în orizontul II

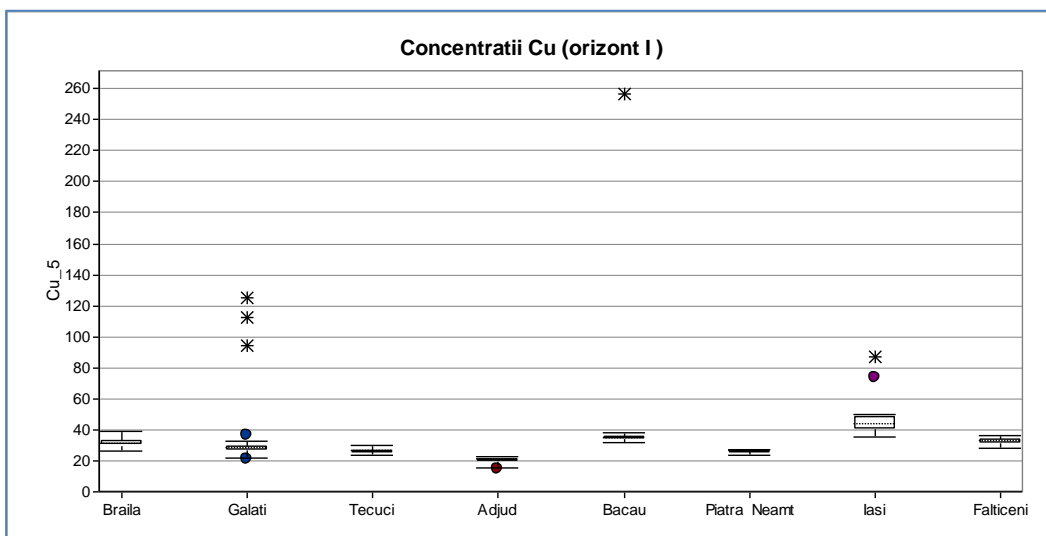


Fig 3.5. Distribuția concentrațiilor Cu în orizontul I

Prezența Cu în ambele orizonturi, a fost semnalată în concentrații mai mari în zona de studiu nr.2 – Galați în punctele de prelevare S3 și S11.

Distribuția concentrațiilor Cu în orizontul II

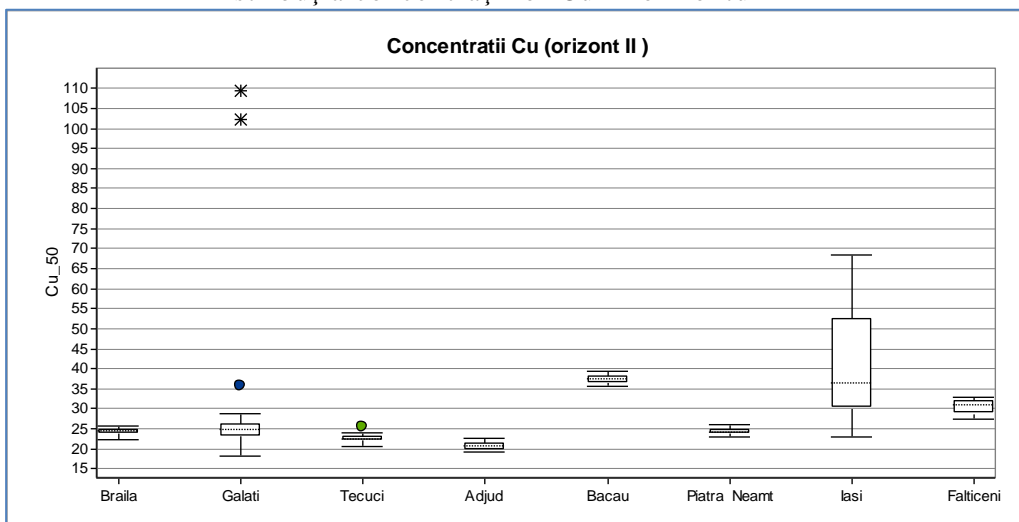


Fig 3.6 Distribuția concentrațiilor Cu în orizontul II

Zinc: determinările privind potențialele contaminări cu Zn a solului în zonele industriale au concluzionat faptul că numai în 2 zone de studiu (Tecuci și Brăila), concentrațiile de Zn au depășit valorile pragurilor de alertă și cel de intervenție.

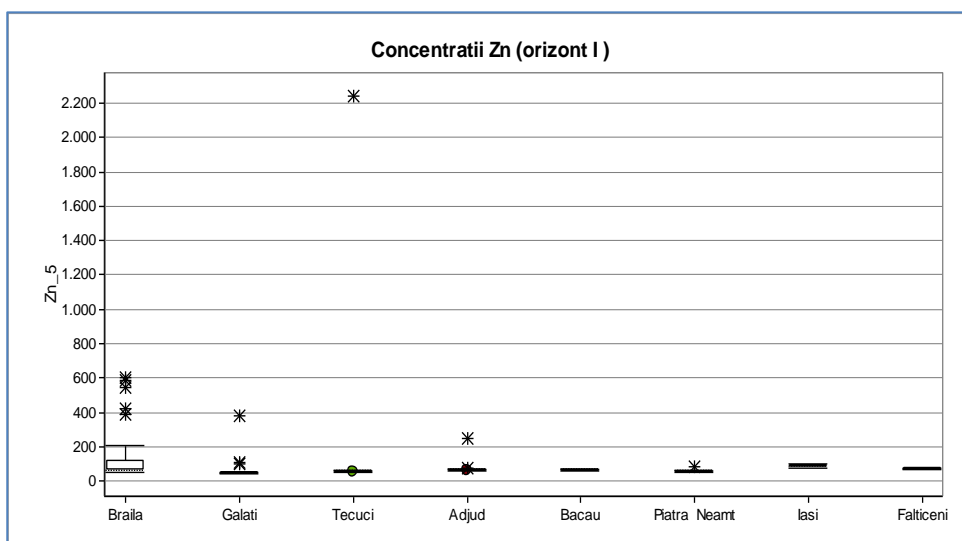


Fig 3.7 Distribuția concentrațiilor Zn în orizontul I

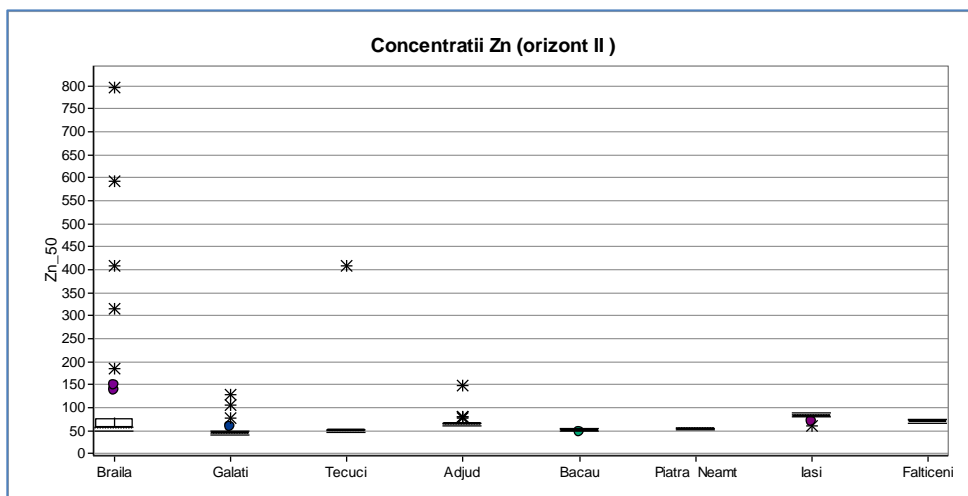


Fig 3.8 Distribuția concentrațiilor Zn în orizont II.

Nichel: analizând solurile din cele 8 zone de studiu, se constată că valorile înregistrate se situează la limita valorilor normale atât în orizontul superior cât și în orizontul inferior de prelevare. Din punct de vedere al poluării cu Ni solurile analizate nu sunt afectate fiind clasificate cu un grad redus de poluare I (stare normală).

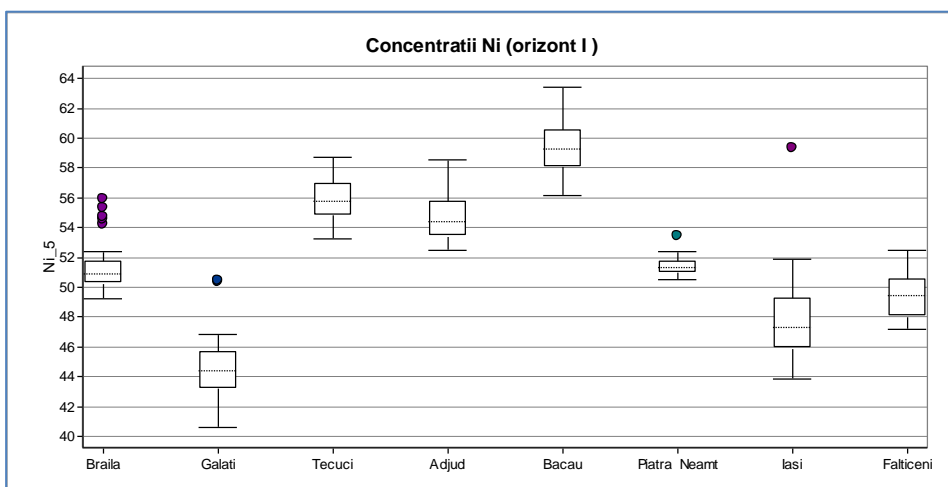


Fig 3.9 Distribuția concentrațiilor Ni în orizontul I.

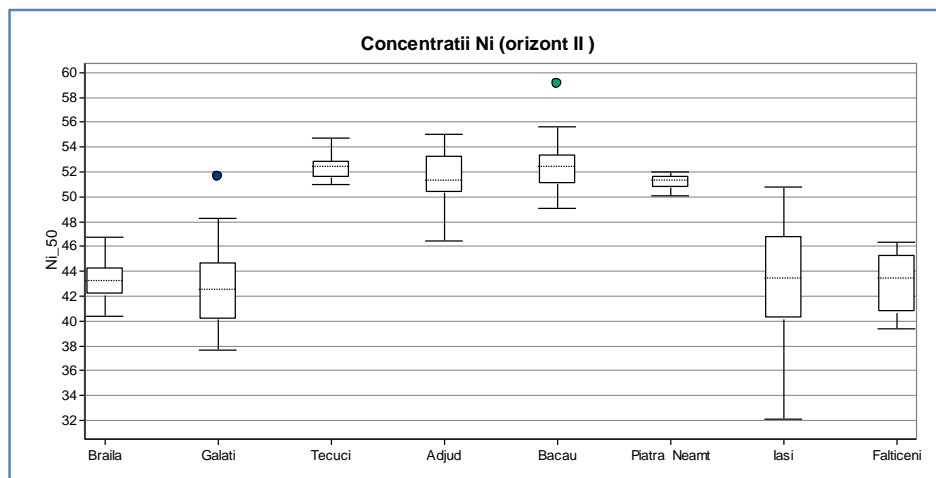


Fig 3.10 Distribuția concentrațiilor Ni în orizontul II.

Analiza statistica a datelor brute

Toate probele de sol selectate pentru analiza metalelor grele în sol din cele 8 zone industriale au fost analizate din punct de vedere statistic obținându-se informații despre seturile de date brute. Datele statistice au fost examinate pentru fiecare metal în parte, obținându-se informații utile (valoarea minimă, valoarea maximă, media valorilor înregistrate), indicatori care caracterizează distribuția concentrațiilor: indice de asimetrie (skewness), și indice kurtosis, precum și tendința centrală și forma distribuției concentrațiilor măsurate pentru fiecare metal analizat.

Calculul masei de sol poluate în zonele afectate de poluarea cu metale grele

Utilizând metoda poligoanelor Voronoi s-a determinat zona asociată fiecărui punct de prelevare pentru fiecare interval de adâncime (strat de sol).

$$\bar{c}_v = \frac{(c_1A_1 + c_2A_2 + \dots + c_nA_n)}{(A_1 + A_2 + \dots + A_n)} \quad 3.1$$

unde:

\bar{c}_v = aria conc. ponderate pentru un interval de adâncime dat;

$c_1 + c_2 + \dots + c_n$ = conc. pentru fiecare probă în cadrul intervalul de adâncime dat (orizont de prelevare)

$A_1 + A_2 + \dots + A_n$ = zona individuală asociată cu fiecare punct de prelevare în intervalul de adâncime.

Relația de calcul pentru volumul zonei afectate (poluate) V_p este:

$$\bar{c}_v \times (A_1 + A_2 + \dots + A_n) \times d = V_p \quad 3.2$$

unde: d = adâncimea intervalului de probă (stratul de sol)

Ecuția de baza pentru calcularea masei de sol poluat este:

$$M_p = \left[\sum_{i=1}^1 [\bar{c}_v^i \times (A_1^i + A_2^i + \dots + A_n^i) \times d^i] \right] \rho \quad 3.3$$

unde

i = numărul de intervale de sol (orizonturi de prelevare);

A_n^i = zona reprezentată de proba numărul n în al i strat

d^i = grosimea stratului n

ρ = densitatea solului

M_s = masa de sol poluată în zona analizată.

Reprezentarea distribuției concentrațiilor Cr în sol pe cele 2 orizonturi prin metoda poligoanelor Voronoi (Thiessen). Calculul ariilor zonelor de influență aferente punctelor de prelevare. Rezultatul prognozelor efectuate metoda poligoanelor Voronoi aplicate în zona industrială nr.2 din municipiul Galați.

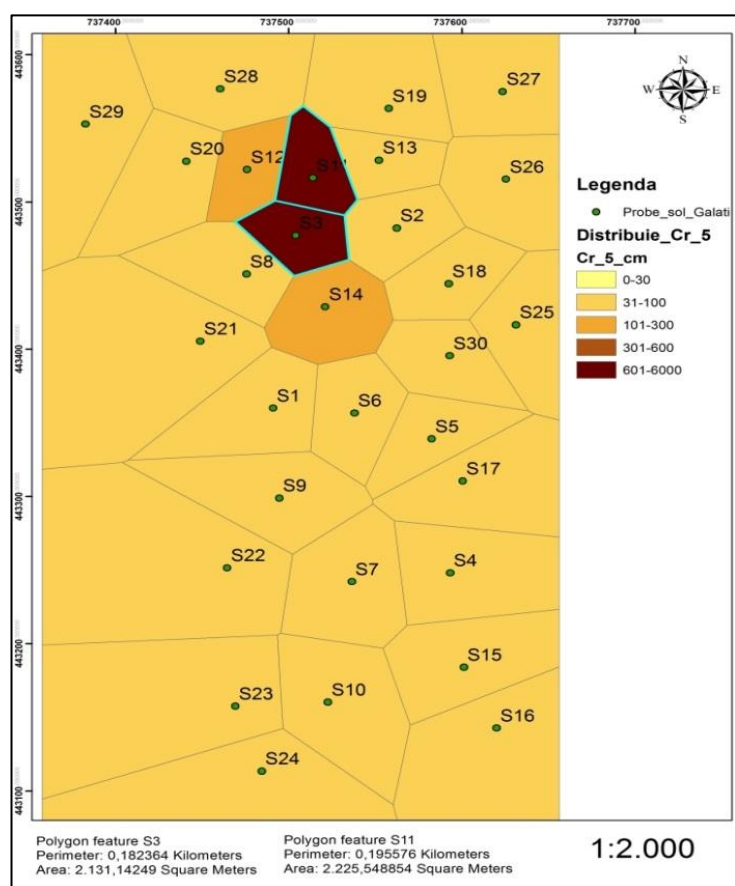


Fig 3.11 Predicția spațială a variabilelor prin metoda poligoanelor Voronoi

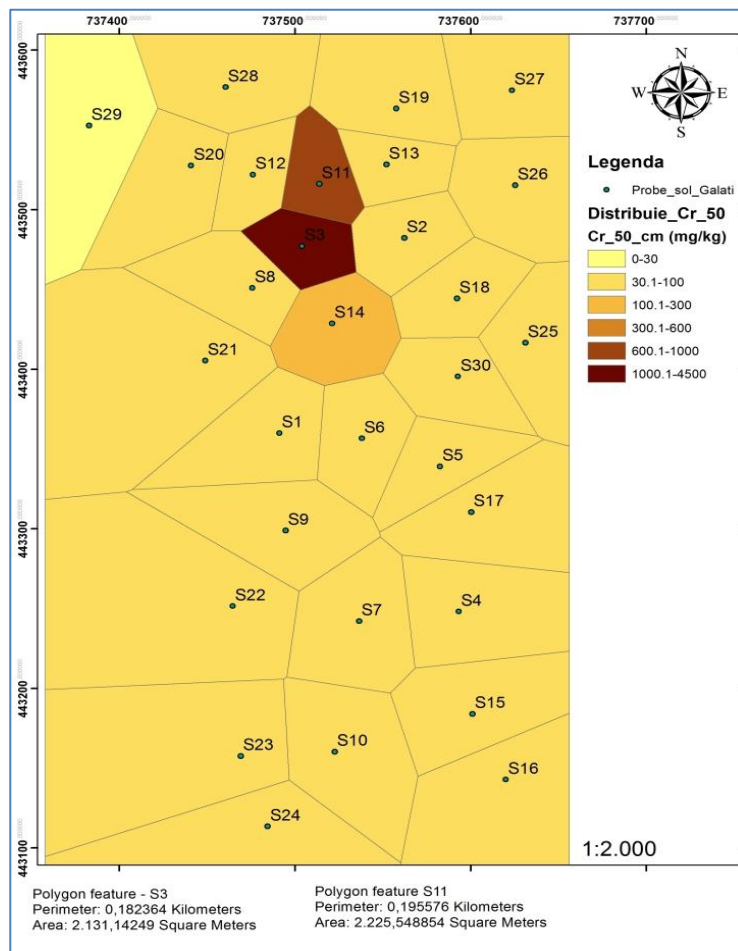


Fig 3.13 Predicția spațială a variabilelor prin metoda poligoanelor Voronoi

Având în vedere concentrațiile ridicate ale Cr total înregistrate în orizontul II pentru a calcula volumul de sol poluat s-au mai realizat măsurători pe adâncime în zonele de influență a punctelor de prelevare S3 și S11.

Tabel 3.2 Concentrații Cr identificate in zona industrială a mun. Galați

Punct de prelevare	Concentrație Cr total mg/kg s.u. Orizont de prelevare				
	5-10 cm	40-50 cm	60-70 cm	70-90 cm	100-110 cm
S3	4456.34	3904.45	2150.38	1347.84	415.24
S11	5502.03	756.56	535.28	-	-

S-a constatat că poluatul (Cr total) în punctul S3 a avut o mobilitate mai ridicată în straturile solului ca urmare a sursei mai puternice de poluare (hală acoperiri metalice).

Pentru S3 se calculează concentrația medie ponderată:

$$\bar{c}_v = \frac{(C_{3(5)}A_{3(5)} + C_{3(50)}A_{3(50)} + C_{3(70)}A_{3(70)} + C_{3(90)}A_{3(90)} + C_{3(110)}A_{3(110)})}{(A_{3(5)} + A_{3(50)} + A_{3(70)} + A_{3(90)} + A_{3(110)})} \quad 3.5.$$

unde C3(5): C3(110) sunt concentrațiile determinate în punctul de prelevare S3 în cele 2 orizonturi de prelevare (I și II); A3(5):A3(110) reprezintă ariile zonelor de influență a punctelor de prelevare pe adâncime.

Tabel 3.3. Calculul concentrațiilor medii ponderate în orizonturile de prelevare pentru punctele de prelevare S3 și S11.

Probă	Concentrație Cr total (mg/kg s.u.)	Suprafață zonă de influență (poligon) mp	Înălțime orizont (metri)
S3_10	4456,34	2131,14	0,1
S3_50	3904,45	2131,14	0,5
S3_70	2150,38	2131,14	0,7
S3_90	1347,84	2131,14	0,9
S3_110	415,24	2131,14	1,1
Concentrație medie ponderată Cv (mg/kg s.u./m ²)			2454,85
Volumul zonei afectate Vp m ³			2700,335

Probă	Concentrație Cr total (mg/kg s.u.)	Suprafață zonă de influență (poligon) mp	Înălțime orizont (metri)
S11_10	5502,03	2225,54	0,1
S11_50	756,56	2225,54	0,5
S1_70	535,28	2225,54	0,7
Concentrație medie ponderată Cv (mg/kg s.u./m ²)			2264,623333
Volumul zonei afectate Vp m ³			1585,25

Masa de sol poluată aferent zonei poluate este calculată pentru întreaga suprafață afectată a punctelor S3 și S11.

$$M_p = \sum_{i=1}^n V_{pi} * \varphi \quad 3.5$$

astfel Mp pentru zona studiată nr.2 calculată este de **5635,73 tone** sol afectat ce trebuie remediat.

Zonă de studiu – folosință sensibilă - Aria naturală protejată (ANP) Pădurea Gârboavele

Alegerea punctelor de prelevare, din care s-au recoltat în total 57 probe de sol din orizontul I, au fost selectate astfel încât să ofere informații asupra impactului activităților trecute desfășurate în zonă și în vecinătatea ANP – Pădurea Gârboavele. Acestea au fost stabilite pe baza datelor obținute din teren cu scopul de a se putea evalua cât mai precis situația factorilor de mediu de pe amplasament.

Distribuția punctelor de prelevare pe amplasamentul ariei naturale Pădurea Gârboavele.

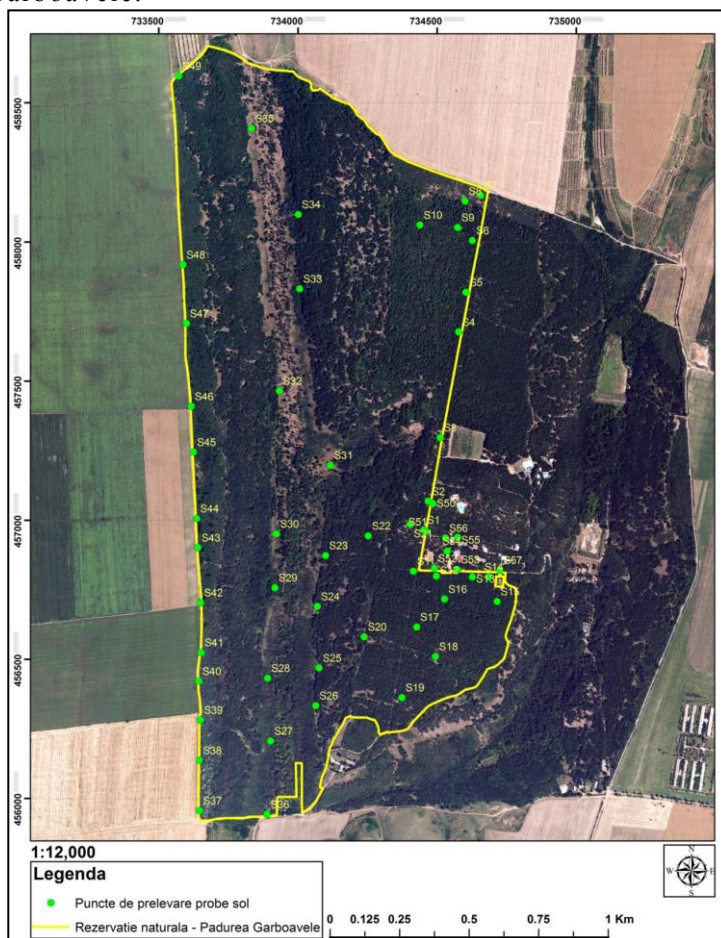


Fig 3.13. Distribuția punctelor de prelevare în zona studiată

Rezultate experimentale

Determinările experimentale privind concentrația metalelor grele au evidențiat faptul că activitățile antropice învecinate (în special cele industriale) nu au influențat în mare măsură calitatea chimică a solului din aria naturală protejată. În schimb activitățile limitrofe (agricultura intensivă) și activitățile turistice desfășurate în zona ANP - Pădurea

Gârboavele au dus la o bioacumulare în timp a metalelor grele în solul pădurii, concentrațiile fiecărui element variind în funcție de tipul și zona desfășurării acestor activități antropice.

Reprezentare grafică prin Diagrame Box-plot ale concentrațiilor metalelor grele din zona țintă.

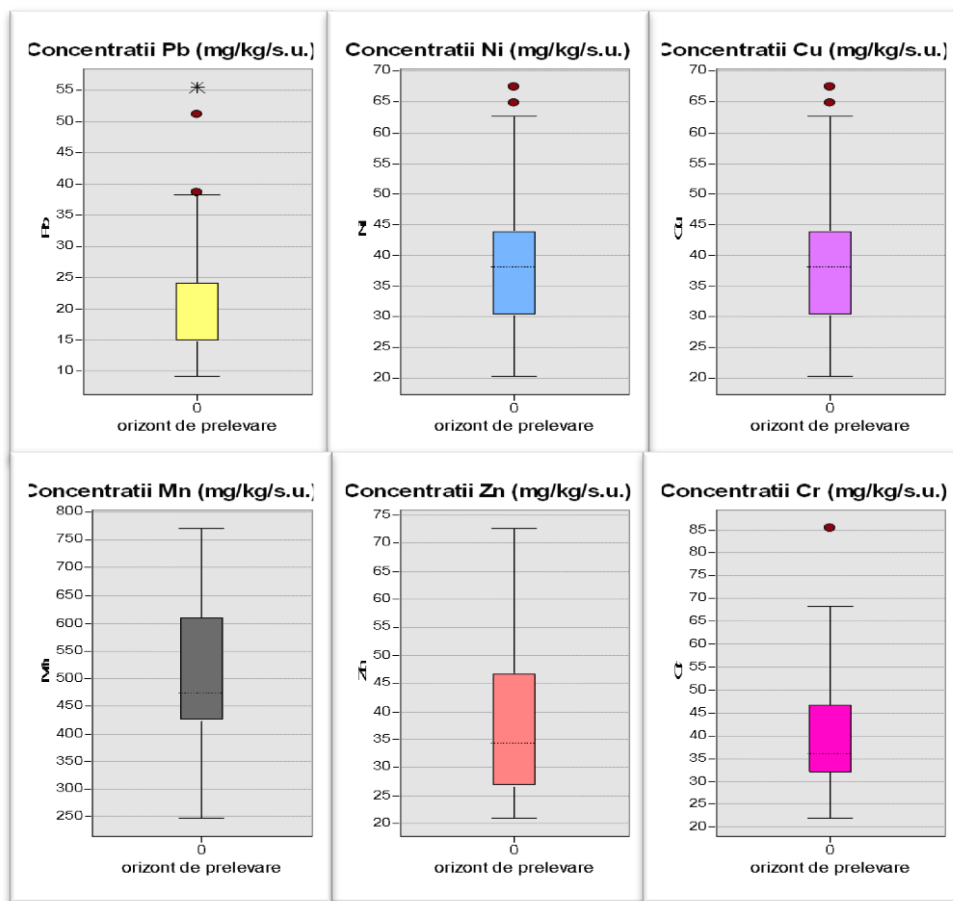


Fig. 3.14 – Reprezentarea diagramelor de distribuție a variabilelor

Concentrații ale metalelor grele precum Cu, Zn specifice agriculturii intensive (îngrășăminte, pesticide, ierbicide) sunt identificate cu acumulare mai mare în probele de sol prelevate în zona de Nord –Vest a Pădurii Gârboavele. În cazul Cu se constată o depășire a valorilor normale specifice solurilor (20 mg/kg s.u.), concentrații ce sunt semnalate mai ales în vecinătatea cu terenurile agricole. La acest nivel absorbția Cu este naturală nefiind influențată de nivelul pH, în cazul solurilor recoltate acesta situându-se în limite normale de 7,6 unități pH.

De asemeni în cazul Zn component și el rezidual al agriculturii intensive valorile concentrațiilor determinate se înscriu în limitele normale.

Pentru Pb și Cr se constată o creștere a concentrațiilor mai ales în zonele afectate de activitățile turistice și de agrement valorile depășind pragul valorilor normale pentru soluri naturale de 20 mg/kg s.u.

Mn se înscrie în limita normală a concentrației în soluri naturale de până la 900 mg/kg, nu se constată o depășire a valorilor normale în probele prelevate.

Conform rezultatelor analizelor de sol de pe amplasamentul ANP – Pădurea Gârboavele se poate concluziona că nu au fost depistate arii contaminate dar au fost identificate zone afectate minor de activitățile antropice desfășurate în vecinătatea rezervației naturale.

Analiza statistică a seturilor de date experimentale

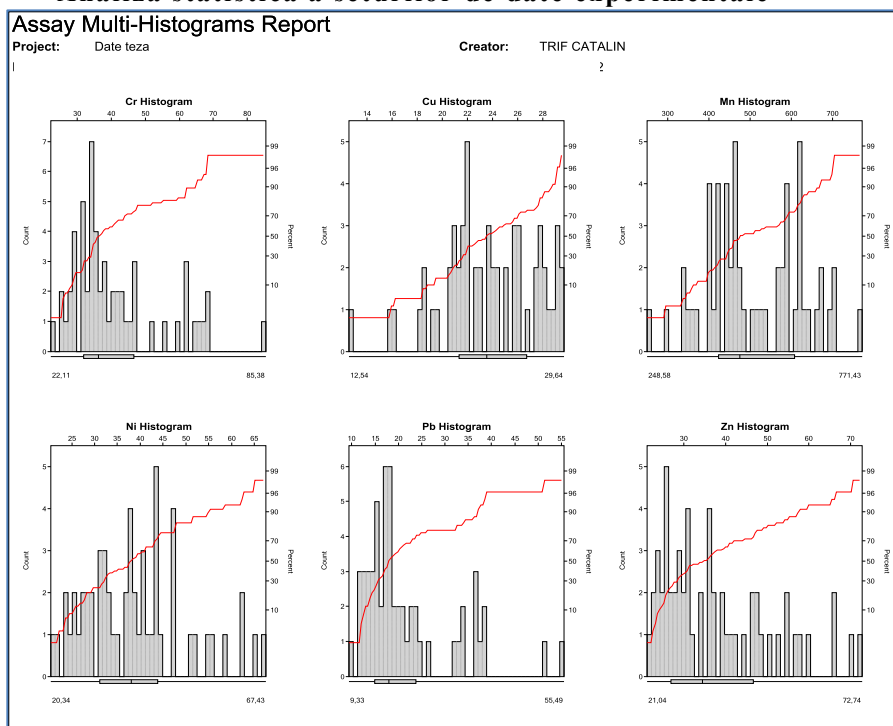


Fig.3.15 Histogramele variabilelor identificate (concentrații metale grele)

Distribuția concentrațiilor metalelor grele în zona studiată

Prezentarea distribuției concentrațiilor metalelor grele înregistrate în solul de suprafață a ANP – Pădurea Gârboavele s-a realizat aplicând tehnice de analiză moderne prin diagrame de tip Voronoi. Diagrama Voronoi creată este formată din mulțimea acelor puncte P din dreptunghi care sunt mai aproape de P_i decât de orice alt punct P_j .

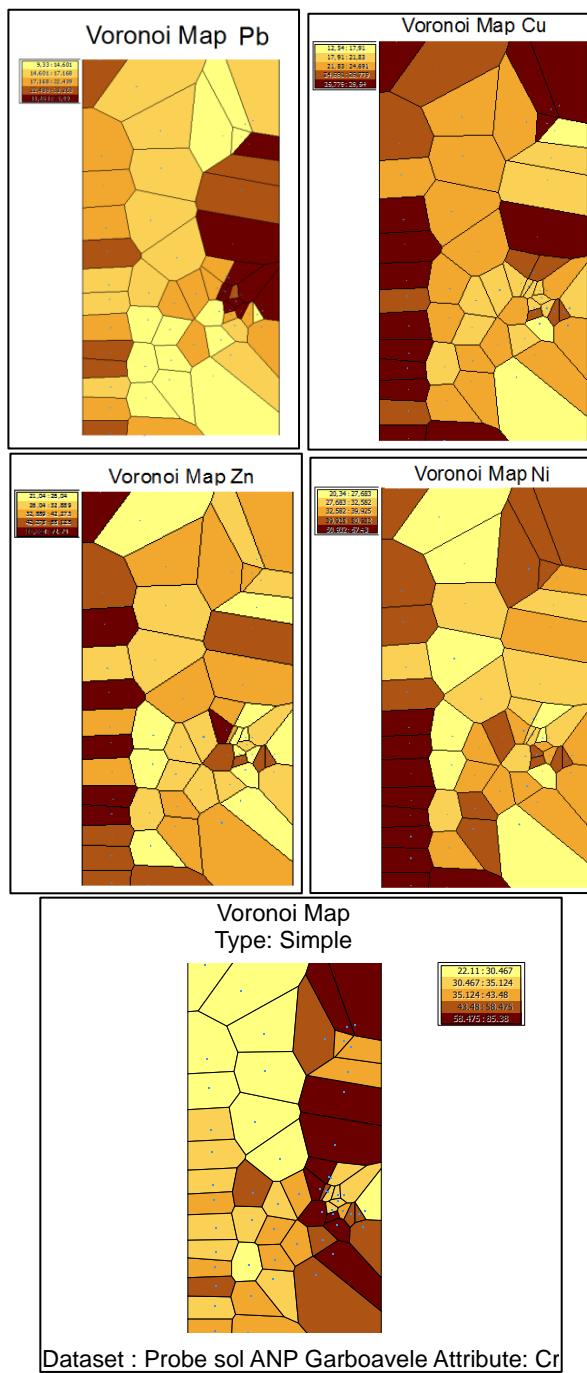


Fig 3.15 Predicția concentrațiilor metalelor grele în zona ANP – Pădurea Gârboavele

Tabel 3.4 Analiză statistică a setului de date brute

Indici statistici	ANP – Pădurea Gârboavele				
	Pb (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)
Orizont prelevare	5-10 cm	5-10 cm	5-10 cm	5-10 cm	5-10 cm
Min	9,33	22,11	21,04	12,54	20,34
Max	55,49	85,38	72,74	29,64	67,43
Medie	21,679	41,34	37,789	23,627	38,833
SD	9,9943	13,671	13,429	3,794	11,325
Skewness	1,4749	1,1522	0,90689	-0,43389	0,64634
Kurtosis	4,7493	3,7071	2,9132	2,9548	2,899
1 quartilă	14,928	31,835	26,785	21,335	30,703
Mediană	17,95	36,21	34,36	23,53	38
3 quartilă	24,047	46,825	46,75	26,87	43,892

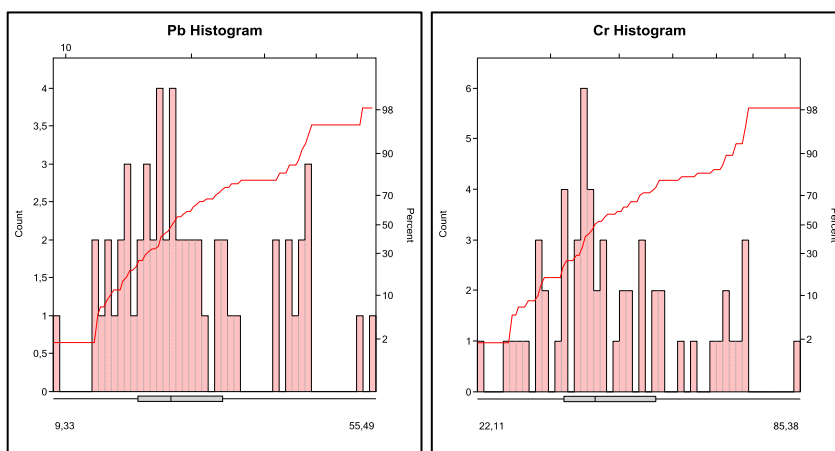


Fig 3.16 Histograme ale seturilor de date normalizate prin transformare logaritmică.

Pentru a înțelege relațiile dintre variabile diferite, datele brute au fost analizate calculându-se coeficienții de corelare Pearson conform figurii de mai jos.

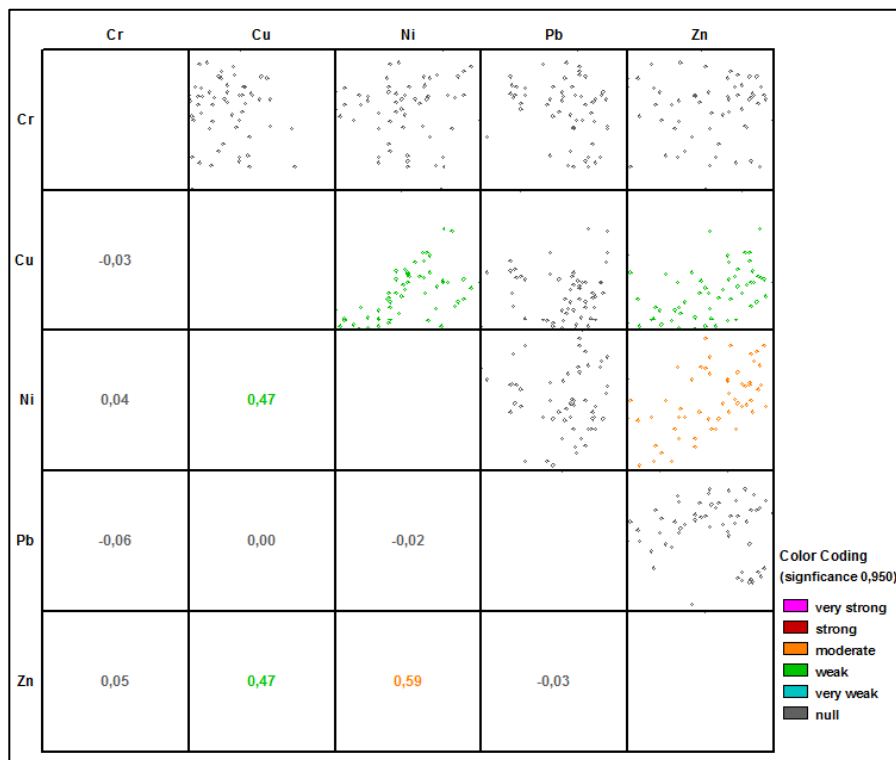


Fig. 3.17 – Matricea de corelație a variabilelor

Astfel la coeficienți de corelare de 1 se indică un procent de 100% confidență (foarte puternic). Corelări pozitive moderate au fost obținute la variabilele Zn-Ni de 47% confidență. La anumite variabile au fost înregistrați coeficienți de corelare slabi Zn-Cu, Ni-Cu, și nuli la celelalte variabile.

Matricile de corelație aplicate au identificat și cuantificat relațiile dintre grupul de ioni metalici analizați. Rezultatele au arătat că:

- nu există corelații relevante pentru Cr; Pb-Cu și Pb-Ni; Pb-Zn ($r^2 < 0.1$);
- au fost identificate cu grad de asociere slab ($r^2 < 0.5$) pentru variabilele asociate Cu-Zn și Cu-Ni;
- o corelație importantă s-a identificat în cazul asocierii Ni-Zn ($r^2 = 0.59$).

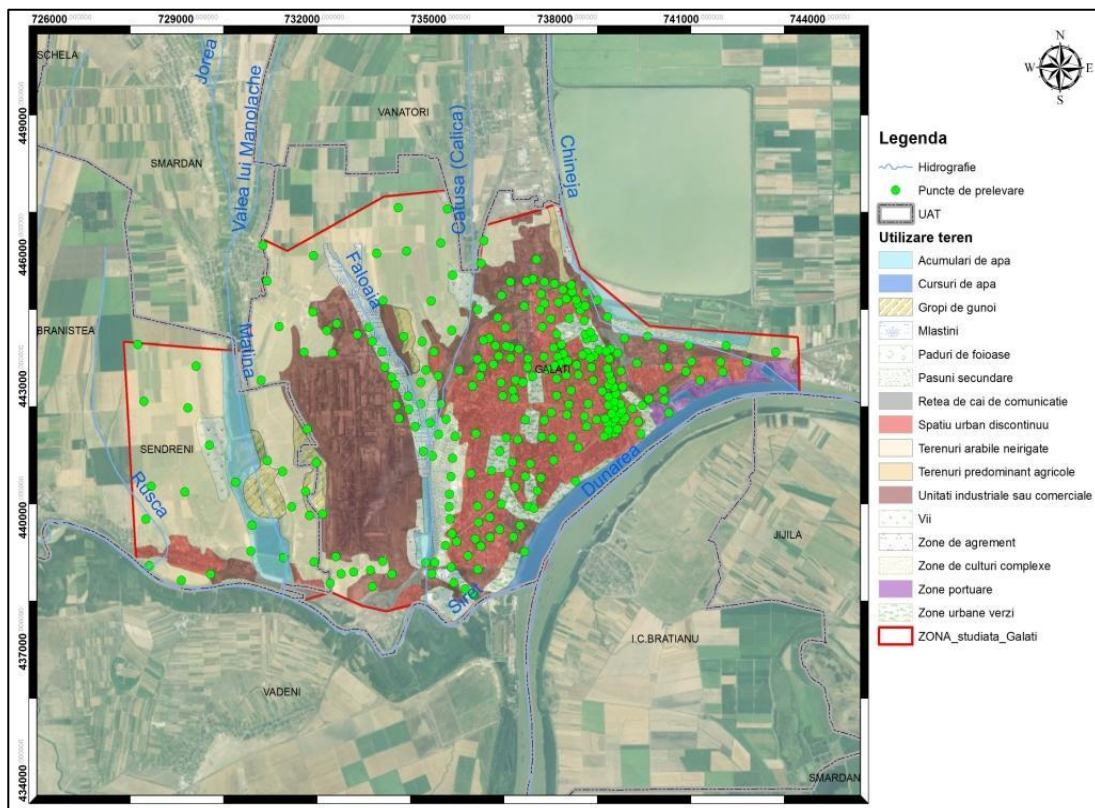
Zonă de studiu – Unitatea Administrativă Teritorială a municipiului Galați

Pentru a genera ulterior un model privind aplicarea interpolărilor geostatistice în evaluarea poluării solurilor cu metale grele, s-a dispus extinderea zonelor de cercetare privind concentrația metalelor grele în sol pe o zonă mai mare ca suprafață, zonă ce trebuie să includă terenuri cu funcțiuni mai puțin sensibile (industrială) și cu funcțiuni sensibile (rezidențiale).

De asemenea zona urbană a oraşului Galaţi este caracterizată de o serie de activităţi antropice cu efecte majore în acumularea metalelor grele în sol:

- combinatul Siderurgic Arcelor MITTAL Galaţi – situat în zona de vest a oraşului Galaţi cu surse importante de emisie a poluanţilor atmosferici cu conţinut de metale grele (gaze de ardere, pulberi etc.);
- halda de zgură situată în partea de sud a localităţii Şendreni şi la o distanţă de 4 km de zona urbană (sursă de pulberi în suspensie cu conţinut de metale grele).
- activităţi industriale sistate sau active situate în centrul zonei urbane (strada G Coşbuc, Strada Traian) ce reprezintă surse de emisie a gazelor de ardere, deşeuri tehnologice etc.;
- zona de est a oraşului puternic industrializată (Şantierul naval, unităţi valorificare deşeuri, port comercial, etc.).
- zona de sud-est reprezentată de Portul mineralier (încărcare descărcare materii prime utilizate în industria metalurgică), transport minereu către platforma combinatului siderurgic;
- transport rutier de mare tonaj (centura ocolitoare a oraşului), nod feroviar transport mărfuri;
- activităţi agricole desfăşurate în afara intravilanului UAT Galaţi.

Prelevarea probelor s-a realizat aleatoriu, punctele de prelevare fiind alese pe zone caracteristice din punct de vedere al funcţionalităţii, asigurându-se astfel o prelevare pe toate zonele clasificate: zone urbane, zone industriale, zone rezidenţiale, trame stradale, depozite deşeuri, parcuri şi grădini, terenuri agricole, etc.



Rezultate experimentale

Pentru determinarea concentrațiilor metalelor grele în cele 273 probe prelevate pe întreaga suprafață a zonei studiate a fost utilizată metoda spectrometriei de raze X, echipamentul utilizat fiind un analizor tip Niton XLt 793. Metale grele identificate în solul de suprafață (orizontul I) sunt: Pb, Cu, Zn, Ni, și Cr.

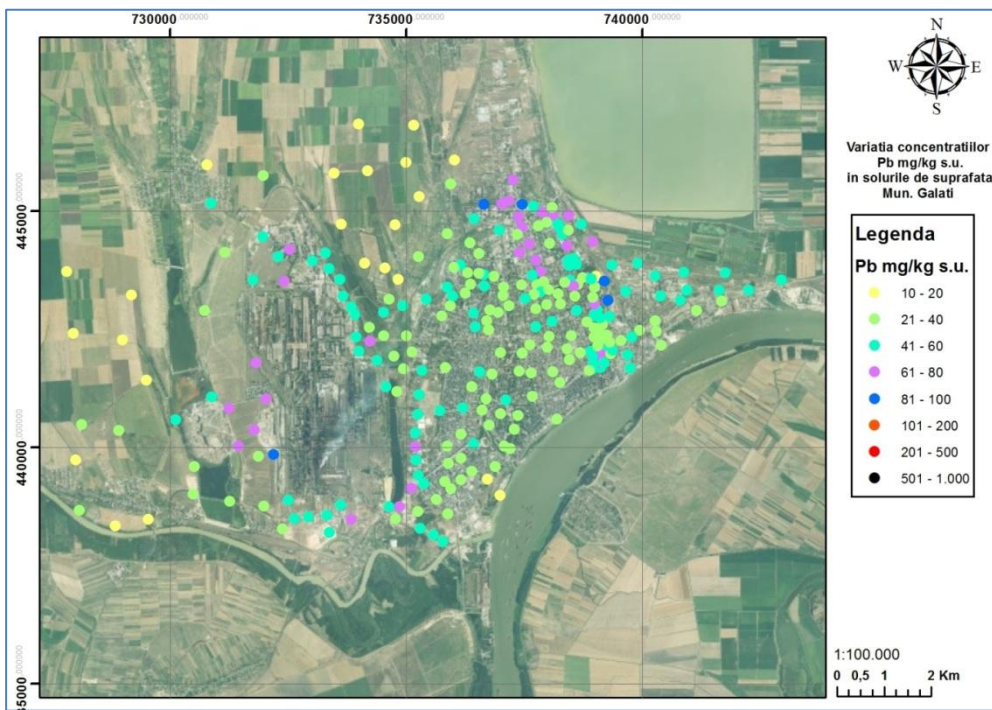


Fig. 3.18 Distribuția concentrațiilor Pb în sol pe zona analizată a UAT Galați

La nivelul zonei analizate se observă o distribuție simetrică a concentrațiilor înregistrate, concentrațiile Pb în sol crescând în zonele cu folosință mai puțin sensibilă – zone industriale, trame stradale. În zona urbană a orașului Galați (rezidențial) nu se constată depășiri ale pragurilor de alertă, concentrațiile identificate fiind situate în limita valorilor normale.

Analiza statistica a datelor brute din zona studiată – UAT Galați

Tabel 3.5 Indicatori statistici ai setului de date (metale grele în sol)

Indici statistici	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)
Orizont prelevare	5-10 cm				
Min	10,04	18,45	17,76	308,84	40,67
Max	89,94	221,89	145,37	2191,9	380,71
Medie	42,041	70,519	53,288	685,75	72,37
SD	16,068	33,609	20,089	301,94	37,863
Skewness	0,55929	1,6215	1,4205	2,5606	4,7992
Kurtosis	3,0841	6,2285	5,9123	11,081	33,285
1 quartilă	31,197	47,11	40,74	507,92	54,328
Mediana	39,38	62,56	48,27	595,08	63,48
3 quartilă	53,682	85,403	60,07	757,51	79,383

Datorită efectelor activităților industriale din cadrul UAT Galați și ca urmare a variabilelor de mediu în care se înscriu metalele grele identificate se constată că unele seturi de date (concentrații metalele grele din sol) sunt pozitiv denaturate (indicele de asimetrie (skewnes) > 1 și indicele (kurtosis) > 3 (Zn, Cu, Ni, Cr) față de o distribuție normală ($s = 0$ și $k = 3$). Prin urmare acolo unde transformarea se aplică pentru datele brute pentru a obține seturi de distribuție mai aproape de normalitate înainte de a genera pronosticuri geostatistice se va realiza o normalizare a datelor prin transformare logaritmică sau box-cox (transformare de putere) (cap. 2.4.1.).

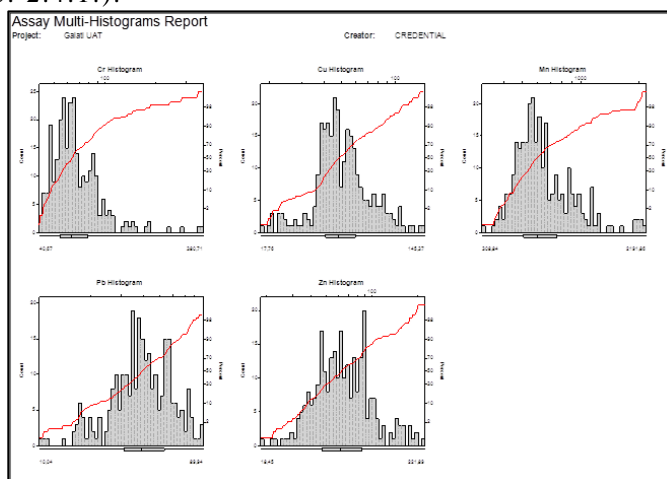


Fig 3.19 Analiza histografică a datelor brute a concentrațiilor metalelor grele prin histograme

Având în vedere asimetriile înregistrate în cazul metalelor Cu, Mn, Pb și Zn s-a realizat o normalizare a setului de date Astfel prin transformare logaritmică se obțin variabile de mediu simetrice conform histogramelor de normalizare de mai jos:

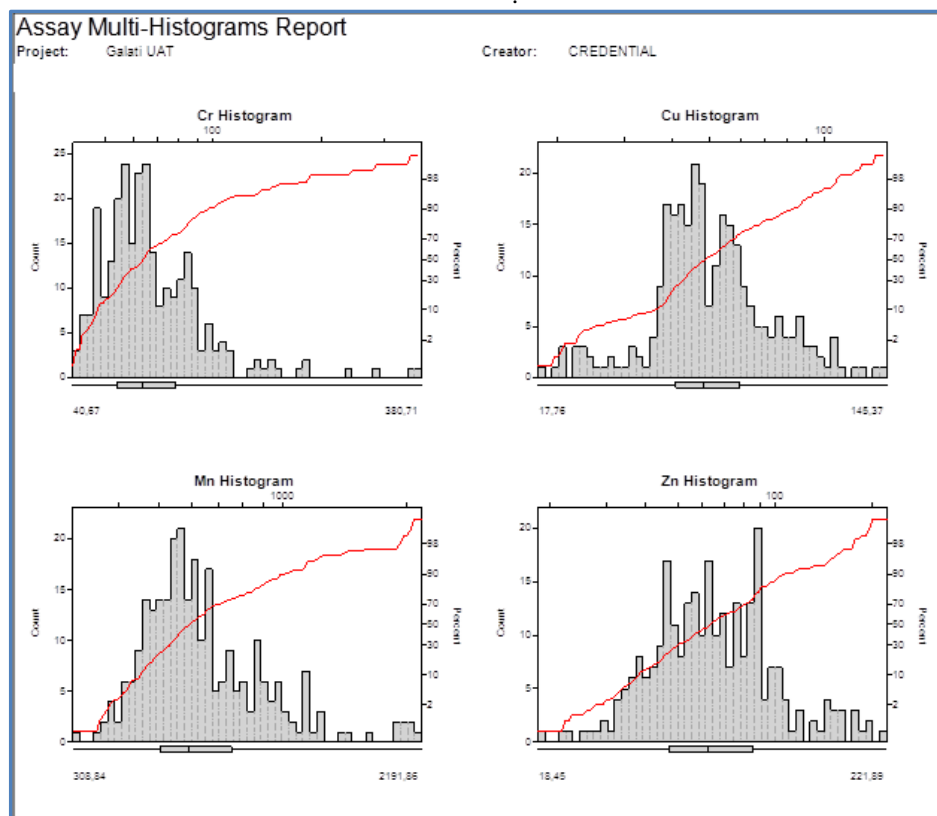


Fig. 3.20 Histograme ale seturilor de date normalizate prin transformare logaritmică

Pentru a înțelege relațiile dintre variabile diferite (metale grele), datele brute au fost analizate calculându-se coeficienții de corelare Pearson conform figurii 3.21.

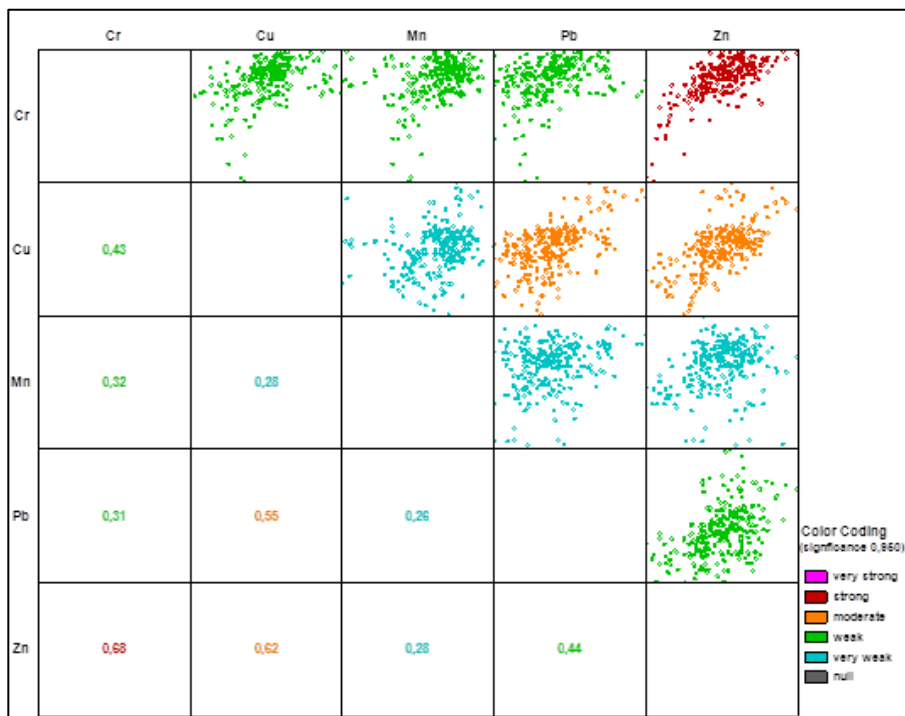


Fig. 3,21 – Corelația variabilelor înregistrate în UAT Galați

Se constată astfel o corelație relativ puternică a Zn cu toate celelalte metale cu un coeficient de corelare de 0,68 ce indică un procent de 68 % confidență. Corelări pozitive moderate au fost obținute la variabilele Zn-Cu și Cu-Pb 62 % respectiv 55% confidență. La anumite variabile au fost înregistrați coeficienți de corelare slabi Cr-Cu 43%, Cr-Mn 32%, Cr-Pb 32% și Zn-Pb 44%. Corelații foarte slabe s-au înregistrat la variabilele Cu-Mn, Pb -Mn și Zn-Mn.

CAPITOLUL IV – Modelări și metode de interpolare spațială

Rezultatele experimentale obținute au fost analizate prin aplicarea metodelor geostatistice cu scopul:

- îmbunătățirii valorilor estimate ale contaminării solului, prin selectarea situri noi de analiză contaminării solului cu metale grele;
- a analiza autocorelația spațială a metalelor grele din solurile analizate;
- a genera distribuția continuă a fiecărui poluant al solului (de exemplu, hărți de predicție a poluanților);
- a compara valorile prognozate înainte și după prelevarea noilor eșantioane;
- a investiga zonele intens contaminate cu metale grele și caracterizarea solurilor din punct de vedere al poluării cu metale grele;

Aplicarea metodelor de interpolare spațială a relevat o serie de avantaje și dezavantaje în predicția și cuantificarea gradului de poluare a solurilor din zonele studiate cu metale grele (Pb, Cr, Zn, Cu, Ni).

Rezultatele variabilelor determinate prin predicțiile Kriging aplicate zonei studiate UAT Galați s-au concretizat printr-o serie de 4 hărți individuale pentru fiecare metal analizat și cuantificarea a gradului de poluare cu metale grele în funcție de utilizarea terenurilor (Corine Land Cover 2006).

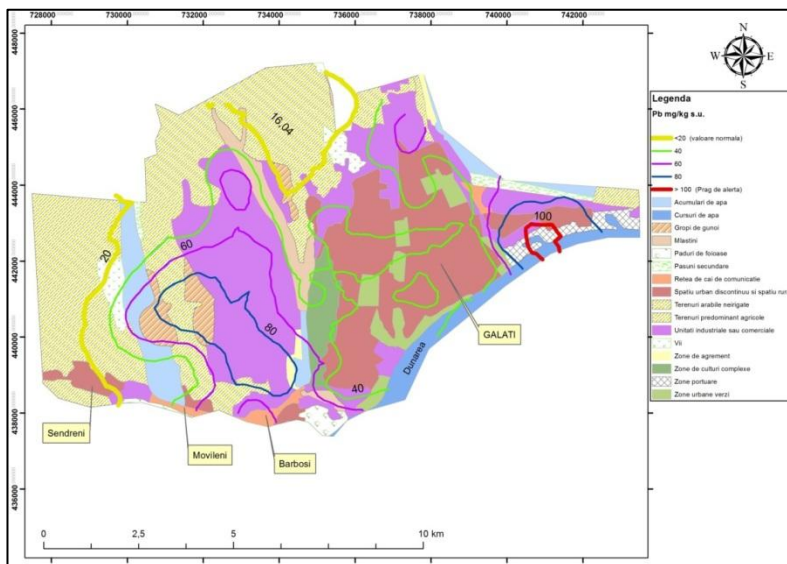


Fig. 4.1 Harta distribuției cantitative a Pb în sol – UAT Galați

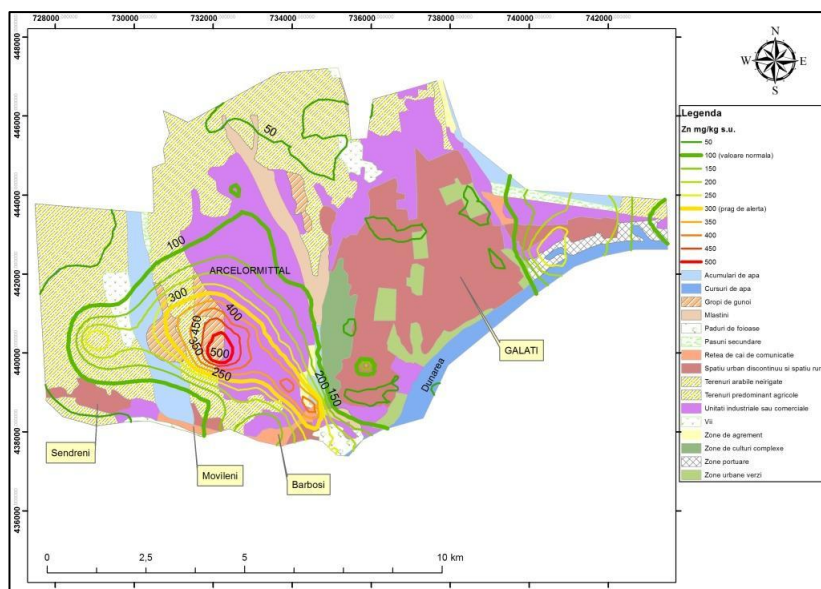


Fig. 4.2 Harta distribuției cantitative a Zn în sol – UAT Galați

Metode moderne de valorificare a determinărilor experimentale utilizate în cuantificarea gradului de poluare a solului

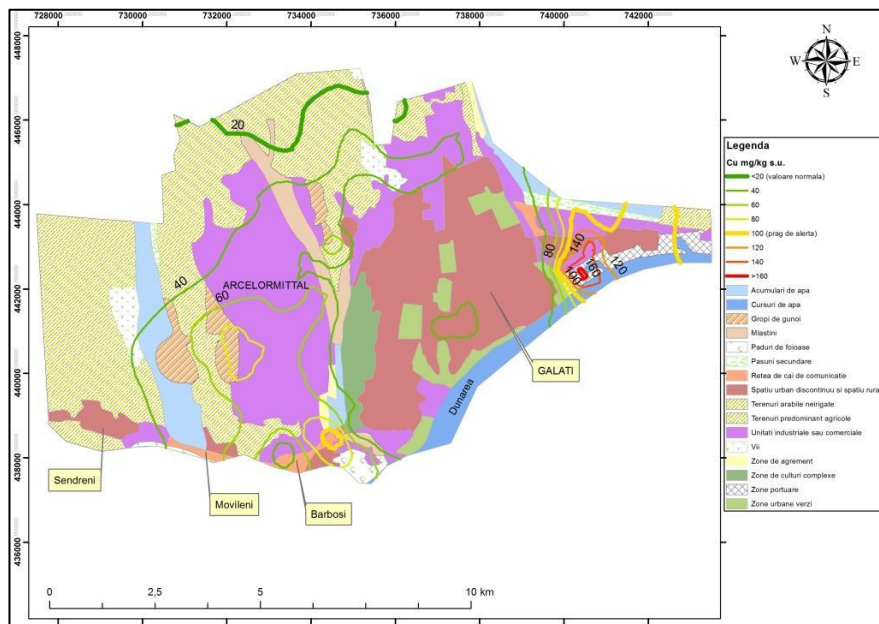


Fig. 4.3. Harta distribuției cantitative a Cu în sol – UAT Galați

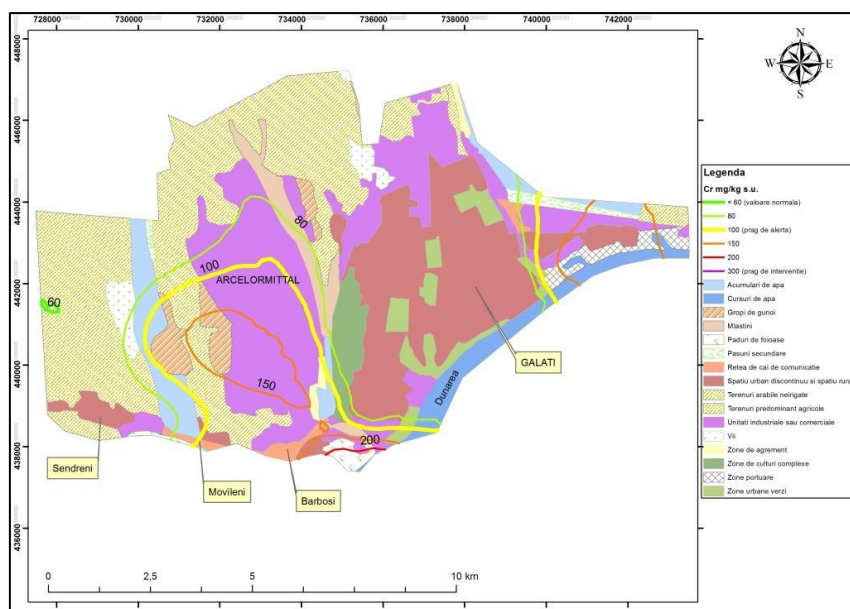


Fig. 4.4. Harta distribuției cantitative a Cr în sol – UAT Galați

Se identifică astfel sursele ce au avut un aport mai ridicat în poluarea cu metale grele a solurilor din zona studiată – UAT Galați. La nivel global concentrațiile metalelor grele identificate nu depășesc valorile pragurilor de intervenție. Sunt însă posibile zone în care concentrațiile metalelor grele să depășească valorile indicate prin

predicție. Aceste prognoze reprezintă baza cuantificărilor privind nivelul metalelor grele în sol (Pb, Zn, Ni, și Cr) și reprezintă situația reală la scară mare. Acest studiu poate oferi astfel o situație dinamică a activităților industriale și poate reprezenta un punct de plecare în viitoarele cercetări pe acest domeniu.

Concluzii finale

Rezultatele principale obținute prin cercetarea aplicată în această teză sunt: identificarea zonelor potențial poluate cu metale grele pe areale extinse cu destinații complexe, analiza cantitativă spectrometrică a metalelor grele prin fluorescență de raze X și evaluarea gradului de poluare asociat fiecărei zone.

Al doilea rezultat este reprezentat de determinarea distribuției spațiale a metalelor grele (Pb, Zn, Cu, Ni și Cr) în zonele de studiu și optimizarea metodologiilor de cuantificare în sensul luării în considerare a unui număr maxim de rezultate fără a denatura concluziile cantitative din cauza valorilor aberante înregistrate. Prin urmare s-a reușit conceperea unui sistem de clasificare care ține cont atât de concentrația poluanților cât și de destinația ulterioară a terenurilor. Acest sistem permite abordarea realistă a strategiilor de dezvoltare pentru zonele intravilane în vederea minimizării impactului pe care poluarea istorică o poate avea asupra mediului și sănătății umane dar și a optimizării eforturilor economice necesare decontaminării solurilor.

Un al treilea rezultat esențial al tezei de doctorat îl constituie dezvoltarea unui model care permite determinarea fezabilității proiectelor de decontaminare prin cuantificarea volumelor efective de sol care trebuie supuse decontaminării. Modelul creat poate fi îmbunătățit completat, adaptat și criticat dar este indiscutabil o bază de pornire cu un fundament științific solid pentru proiectele de decontaminare a solului.

Instrumentele și metodologiile utilizate implică o abordare multidisciplinară incluzând aspecte din diferite discipline fundamentale și ingineresti: chimie, fizică, analize instrumentale, statistică, inginerie informatică, ingineria mediului, optimizări etc.

Activitățile istorice industriale desfășurate în zonele industriale cercetate au avut efecte semnificative asupra poluării solurilor cu metale grele. Astfel se identifică o listă de metale grele specifice (Pb, Zn, Cu, Ni, Cr) precum și o variație a concentrațiilor metalelor grele determinate pentru fiecare zonă studiată: 8 zone industriale, 1 zonă naturală, o unitate administrativă a orașului Galați.

Analiza cantitativă a metalelor grele în cele 10 zone de studiu a identificat un aport major al unor activități industriale (în principal activitățile de prelucrări metalice, acoperiri, precum și depozitări de materii prime) asupra solului, în aceste zone prezența metalelor grele fiind mai puternic resimțită.

Concentrațiile totale pentru majoritatea grupului de ioni metalici studiați, în unele zone de studiu depășesc valorile pragurilor de intervenție pentru soluri mai puțin sensibile. Metalele grele cu impactul cel mai important sunt Cr, Pb și Zn.

Seriile de date au fost analizate statistic prin transformarea datelor brute pentru a log-normală sau la Box-Cox în scopul utilizării ulterioare a variabilelor determinate în predicția și realizarea hărților de distribuție a metalelor grele.

În predicția zonelor de poluare analizate s-au utilizat atât modele simple privind predicția concentrațiilor (Metoda poligoanelor Thissen) dar și modele complexe deterministice: Metoda ponderii distanței inverse IDW și metode de interpolare geostatistice: Kriging.

În baza modelelor de interpolare aplicate s-au calculat erorile valorile erorilor prognozate fiind folosite pentru a decide care sunt cele mai bune modele aplicabile.

Se poate observa că în zonele unde probele de sol recoltate au fost mai numeroase se îmbunătățește calitatea distribuției spațiale a seturilor de date minimizându-se propagarea anomaliilor. Din analiza de tip variogramă aplicată tuturor seriilor de date putem concluziona că reducerea erorilor de măsurare presupune dependența spațială a variabilelor studiate, ceea ce îmbunătățește calitatea prognozei distribuției concentrațiilor metalelor grele în zonele analizate.

Investigarea unor zone industriale potențial poluate a fost importantă de realizat pentru a se înțelege nivelul poluării în aceste locații. Îmbinarea valorilor prognozate pe o hartă a variabilelor de același tip reprezintă o tehnică modernă în luarea deciziilor pentru remedierea unor zone sau excluderea anumitor activități din locațiile specifice.

Analizele geostatistice au reprezentat un instrument de bază și au fost utilizate pentru a cartografia distribuția spațială a metalelor grele. Metodele de interpolare aplicate precum și rezultatele histogramelor concentrațiilor metalelor grele au arătat că distribuția spațială nu a fost omogenă, fiind identificate variații majore și asimetrii importante. În abordarea corectă a informațiilor rezultate au fost aplicate 2 metode de normalizare a seturilor de date: logaritmică și Box-Cox care au creat premisele construcției, optimizării și aplicării modelului de predicție optim. S-a constatat, prin comparare și validare, că aplicația optimă pentru modelul creat este metoda Kriging, metodă ce reușește să apropie predicțiile de valorile reale. Modelele de interpolare spațială aplicate în predicția concentrațiilor metalelor grele pe zonele de studiu au fost verificate prin utilizarea unor puncte de control (necunoscute) și validarea acestora în teren prin măsurători ulterioare.

Valoarea modelului creat și a predicțiilor realizate se poate determina atât prin faptul că rezultă din combinarea unor metode consacrate cât și prin aceea că au fost verificate în condiții care acoperă o arie largă de areale: zone industriale, zone naturale protejate și unități administrative complexe.

Teza de doctorat se constituie în același timp ca o bază pentru cercetările viitoare care să ofere metodologii practice care pot contribui la identificarea celor mai importante zone de studiu în viitor, cu detalii specifice și altor arii de interes. Hărțile de distribuție generate se vor îmbunătăți și completa iar baza de date creată va fi utilizabilă în multiple domenii atât în zonele cercetate cât și în cele adiacente.

În contextul dezvoltării durabile a regiunii din care fac parte aceste zone de studiu, protecția împotriva amenințărilor provocate de contaminarea solului cu metale grele este esențială. De asemenea, este necesar a se propune și dezvolta măsuri precise și metode eficiente pentru păstrarea calității solului și aducerea acestuia în limita valorilor normale din punctul de vedere al contaminării cu metale grele

Perspective

Înțelegerea distribuției regionale a metalelor grele este una din temele centrale ale acestei teze. În abordarea cuantificării gradului de poluare a solului cu metale grele a fost necesar să se aplice o varietate de metodologii matematice compatibile cu geostatistica. În acest sens această cercetare deschide unele perspective utile privind aplicațiile GIS în evaluarea nivelului de poluare a factorilor de mediu.

Deși are un mare potențial de a oferi informații privind variabilitatea spațială a unor poluanți, utilizarea geostatisticii în sectoarele de mediu a fost foarte puțin utilizată în România. Delimitarea zonelor contaminate este încă realizată în cea mai mare parte pe baza măsurătorilor cadastrale. Există, de asemenea, o nevoie de a defini suprafața afectată de poluare în jurul surselor potențiale. De exemplu în cazul unei poluări complexe pe o suprafață destul de mare se pot lua decizii și măsuri privind decontaminarea solului dacă există suficiente informații asupra distribuției poluanților.

Mai mult decât atât, geostatistica ar putea fi utilizată pentru a identifica locații suplimentare de eșantionare prin realizarea predicțiilor referitoare la variabilele de mediu, ceea ce duce la utilizarea optimă a resurselor. Dincolo de poluarea mediului, aplicarea geostatisticii ar putea fi extinsă în mai multe discipline, cum ar fi: sănătatea și agricultura.

Bibliografie

- Alloway B.J. (1995): Heavy Metals în Soils, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 369 PP.
- Amusan A.A., Bada S.B., Salami A.T., (2003): Effect of traffic density on heavy metal content of soil an vegetation along roadsides în Osun State, Nigeria. West African Journal of Applied Ecolgy, Vol. 4: PP: 107-114.
- Anyanwu C.U., Nwankwo S. C. and Moneke (2011): Soil Bacterial Response to Introduced Metal Stress, International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS Vol: 11, PP. 109-115.
- Atteia O. Dubois J.-P., Webster R., (1994): "Geostatistical Analysis of Soil Contamination în the Swiss Jura", Environmental Pollution, Vol., 86. PP: 315-327.
- Baker D.E. (1990): Heavy metals în soils, Alloway B.J. (ed.) Blackie and Sons Ltd., London. UK. 339 PP.
- Banuelos G.S., Ajwa H.A. (1999): Trace elements în soils and plants: An overview, Journal of Environmental Science and Health, Vol. 34. PP: 951– 974.
- Barbarick K.A., Ippolito J.A., Westfall D.G. (1997): Sewage biosolids cumulative effects on extractable-soil and grain elemental concentrations. Journal of Environmental Quality, vol. 26. PP: 1696-1702.
- Bernard A. (2008). Cadmium & its adverse effects on human health. Indian Journal of Medical research, vol. 128. PP. 557-564.
- Böhner J., Blaschke T., Montanarella L. (2008): SAGA – Seconds Out. Hamburger Beiträge zur Physischen Geographie und Landschaftsökologie, Vol.19. 113 PP.
- Bourg A.C.M. Loch J.P.W, (1995): Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions in salomons, Springer Verlag (eds.). PP: 87–102.
- Brumelis G., Brown D.H., Nikodemus O., Tjarve D. (1999): The monitoring and risk assessment of Zn deposition around a metal smelter în Latvia. Environmental Monitoring Assessment vol. 2. PP: 201-212.
- Carr R.; Zhang C.; Moles N.; Harder M. (2008): Identification and mapping of heavy metal pollution în soils of a sports ground în Galway City, Ireland, using a portable XRF analyser and GIS. Environ. Geochem. Health, vol. 30. PP: 45-52.
- Catlett K.M., Heil D.M., Lindsay W.L., Ebinger M.H. (2002): Effects of soil chemical properties on Zinc 2+ activity în 18 Colorado soils. Soil Sci. Soc. Am. J. vol. 66. PP: 1182-1189.
- Cesareo R., Ridolfi S., Marabelli M., Castellano A., Buccolieri G., Donativi, M., Gigante, G.E., Brunetti, A., and Medina, M.A.R., (2008): Portable systems for energy-dispersive X-rayfluorescence analysis of works of art. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. PP: 206–246.
- Clemente R., Walker D.J., Roig A.M., Bernal M.P. (2003): Heavy metal bioavailability în a soil affected by mineral sulphides contamination

- following the mine spillage at Aznalcóllar (Spain). *Biodegradation* vol. 14. PP: 199-205.
- Cortes O.E.J., Barbosa L.A.D. (2003): Kiperstok, A. Biological treatment of industrial liquid effluent în copper production industry. *Tecbahia Revista Baiana de Tecnologia*. vol. 18. PP: 89-99.
- Dalziel I.W.D., (1999): Vestiges of a beginning and the prospect of an end, in Craig, G.Y. and Hull, J.H., James Hutton - Present and Future, Geological Society, London, Special Publications, vol. 150. PP: 119-155.
- Davis B. M. (1987): Uses and Abuses of Cross-Validation în Geostatistics. — *Mathematical Geology*. vol. 19/3. PP: 241-248.
- Davranche M., Bollinger, J. (2000): Heavy metals desorption from synthesized and natural iron and manganese oxyhydroxides: Effect of reductive conditions. *Colloid Interface Sci.* Vol. 227. PP: 531-539.
- De Temmerman L., Vanongeval L., Boon W., Hoenig M., Geypens M. (2003): Heavy metal content of arable soils în northern Belgium. *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 148. PP: 61-76.
- De Vries W., Schütze G., Lofts S., Tipping E., Meili M., Römken P.F.A.M., Groenenberg J.E., (2005): Calculation of critical loads for cadmium, lead and mercury. Background Document to a Mapping Manual on Critical Loads of Cadmium, Lead and Mercury. *Environmental Pollution*. Vol. 22, PP: 211-237
- Einax J., and Soldt U., (1995): Geostatistical Investigation of Polluted Soils, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 351. PP: 48-53.
- Elvingson P., Agren C. (2004): Air and the environment / Per Elvingson and Christer Ågren. - Göteborg: Swedish NGO Secretariat on Acid Rain. 174 PP.
- Fatoki O.S., Ayodele E.T. (1991): Zinc and copper în tree barks as indicators of environmental pollution. *Environmental international*. Vol. 17. PP: 455-460.
- Fine P., Scagnossi A., Chen Y., Mingelgrin U. (2005): Practical and mechanistic aspects of the removal of cadmium from aqueous systems using peat. *Environmental pollution*. Vol. 138. PP: 358-367.
- Franco C., Soares A., Delgado J., (2006): Geostatistical modelling of heavy metal contamination în the topsoil of Guadiamar river margins (Spain) using a stochastic simulation technique. *Geoderma*. Vol.136. PP: 852 – 864.
- Garrett R.G. (2000): Natural sources of metals to the environment. Human and ecological risk assessment. Vol. 6. PP: 945-963
- Garrett R.G. (2000): Natural sources of metals to the environment. Human and ecological risk assessment, Vol. 6. PP: 945-963.
- Gawlik B.M., Bidoglio G., (2006): Background values în European soils and sewage sludges part II — contents of trace elements and organic matter în European soils. 282 PP.
- Georgescu P. Lucian (2006): Manual de contaminarea solului și tehnologii de remediere.
- Giaque R. D., Asaro F., and Stross F. H., (1993): High precision non-destructive X-ray fluorescence method applicable to establishing the

- provenance of obsidian artifacts. *X-ray Spectrometry*. Vol. 22. PP: 44–53.
- Goovaerts P., (1999), “Geostatistics în soil science: state-of-the-art and perspectives” *Geoderma*. Vol. 89. PP: 1-45.
- Goovaerts P., (2001), “Geostatistical modelling of uncertainty în soil science”, *Geoderma*. Vol.103, 103. PP: 3-26.
- Gordon L.R. (1993). *Food Packaging: Principles and Practice*, Second Edition. CRC press. 532 PP.
- Göthberg A., Greger M., Holm K., Bengtsson B. (2004): Influence of nutrients on uptake and effects of Hg, Cd and Pb în *Ipomoea aquatica*. *J. Environ. Qual.* Vol. 33. PP: 1247-1255.
- Gottesmann W. and Kampe, A. (2007): Zn/Cd ratios în calcisilicate-hosted sphalerite ores at Tumurtijn-ovoo, Mongolia. *Chemie der Erde-Geochemistry*, vol. 67. PP: 323-328.
- Hall E.T., (1960): X-ray fluorescent analysis applied to archaeology. *Archaeometry*. Vol. 3, PP: 29–37.
- Hansen E., Lassen C., Stuer-Lauridsen F., Kjlholt J., (2002): Heavy Metals în Waste. Project ENV.E.3/ETU/2000/0058. 86 PP.
- Hijmans R.J., Cameron S.E., Parra J.L., Jones P.G., Jarvis A., (2005): Very high resolution interpolated climate surfaces for global land areas. *Int. J. Climatol.* Vol 25. PP: 1965–1978.
- Hooda P.S., Alloway B.J. (1994): The plant availability and DTPA extractability of trace-metals în sludge-amended soils. *Science of the total environment*, Vol. 149. PP: 39-51.
- Hooker P. J. and Nathanail C. P. (2006): Risk-based characterization of lead în urban soil. *Chem. Geol.* Vol. 226. PP: 340–351.
- Huang B., Kuo S., Bembenek R. (2004): Availability of cadmium în some phosphorous fertilizers to field-grown lettuce. *Water, air and soil pollution*. Vol. 158: PP: 37-51.
- Hutton M., de Meeûs C., (2001). Analysis and conclusions from Member States’ Assessment of the risk to health and the environment from cadmium în fertilisers. 134 PP.
- Imrie C.E., Korre A., Munoz-Melendez G., Thornton I., Durucan S., (2008): Application of factorial kriging to the FOREGS European topsoil geochemistry database. *Sci. Total Environ.* Vol. 393. PP: 96–110.
- Johnston K, Hoef JMV, Krivoruchko K, Lucas N (2001): *Using ArcGIS Geostatistical Analyst*. ESRI. 40 PP.
- Jones R.J.A., Hiederer R., Rusco E., Loveland P.J. and Montanarella L. (2004): The map of organic carbon în topsoils în Europe, Version 1.2, September 2003: Explanation of Special Publication Ispra 2004 No.72 (S.P.I.04.72). European Soil Bureau Research Report No.17. 26 PP.
- Jones R.J.A., Hiederer R., Rusco E., Montanarella L. (2005): Estimating organic carbon în the soils of Europe for policy support. *European Journal of Soil Science*. Vol. 56. PP: 655-671.
- Kabata-Pendias A. (1993). Behavioural properties of trace metals în soils. *Applied geochemistry*. Vol. 2. PP: 3-9.
- Kampa M., Castanas E. (2008): Human health effects of air pollution. *Environ Pollut.* Vol. 151(2). PP: 362-367

- Khodaverdiloo H., Rezapour S., Dashtaki Ghorbani S. (2011): Lead and cadmium accumulation potential and toxicity threshold determined for land cress (*Barbarea verna*) and spinach (*Spinacia oleracea* L.). *International Journal of Plant Production*. PP: 275-282.
- Komnitsas K. and Modis K. (2006): Soil risk assessment of As and Zn contamination în a coal mining region using geostatistics. *Sci.Total Environ.* Vol. 371. PP : 190–196.
- Koptsik S., Koptsik G., Livantsova S., Eruslankina L., Zhmelkova T. and Vologdina Zh. (2003): Heavy metals în soils near the nickel smelter: chemistry, spatial variation, and impacts on plant diversity, *Journal of Environmental Monitoring*, 5.
- Kosanovic M., Jokanovic M. (2007): The association of exposure to cadmium through cigarette smoke with pregnancy-induced hypertension în a selenium deficient population. *Environmental toxicology and pharmacology*. Vol. 24. PP: 72-78.
- Lam N.S., 1983. Spatial interpolation methods: A review. *Cartogr. Geogr. Inf. Sci.* Vol. 10. PP: 129-150.
- Manceau A., Lanson B., Schlegel M.L., Harge J.C., Musso M., Eybert-Berard L., Hazemann J.L., Chateigner D., Lambie G.M. (2000): Quantitative Zn speciation în smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Am. J. Sci.* Vol. 300.PP: 289-343.
- Martinez C. E., Motto H. L. (2000): Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environ Pollu.* Vol. 107. PP: 153-158.
- McLean J.E., Bledsoe B.E. (1992): Behaviour of metals in soils. USEPA Ground Water Issue, EPA/540/S-92/018. 25 PP.
- Murray K.S., Rogers D.T., Kaufman M.M. (2004): Heavy metals în an urban watershed în southeastern Michigan. *J. Environ. Qual.* Vol. 33. PP: 163-172.
- Navarro M.C., Pérez-Sirvent C., Martínez-Sánchez M.J., Vidal J., Tovar P.J., Bech J. (2008): Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study în a semi-arid zone. *Geochem. Expl.* Vol. 96. PP: 183-193.
- Navas A., and Machin J., (2002): Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (northeast Spain): controlling factors and environmental implications. *Applied Geochemistry*. Vol. 17. PP: 961–973.
- Nicula M., Negrea P., Gergen I., Harmanescu M., Gogoasa I., Lunca M. (2011): Mercury bioaccumulation în tissues of fresh water fish *carassius auratus gibelio* (silver crucian carp) after chronic mercury intoxication. *Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară Iași Lucrări Științifice - vol. 52*. PP: 676-679.
- Nieboer E, Richardson D.H.S. (1980): The replacement of the nondescript term “heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environ Poll Series B -Chem Phys* 1:3–26
- Nițu C., D., Tudose C., Vișan M. (2002): *Sisteme informaționale geografice și cartografie computerizată (Roumanian)*, University of Bucharest Publishing House. 278 PP.
- Nriagu J.O. (1989): A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*. Vol. 338. PP: 47-48.

- Palumbo B., Angelone M., Bellanca A., Dazzi C., Hauser S., Neri R., Wilson J., (2000): Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution în soils of Sicily, Italy. *Geoderma*. Vol. 95 (3-4). PP: 247–266.
- Panagos P., Van Liedekerke M., Jones A., Montanarella L. (2012): European Soil Data Centre: Response to European policy support and public data requirements. *Land Use Policy*.
- Panagos Panos. (2006): The European soil database. PP 32-33.
- Panagos, P., Van Liedekerke, M., Montanarella, L., Jones, R.J.A, (2008): Soil organic carbon content indicators and web mapping applications, *Environmental Modelling & Software*, vol. 23.
- Pérez-de-Mora A., Ortega-Calvo J.J., Cabrera F., Madejon E., (2005): Changes în enzymeactivities andmicrobial biomass after ‘in situ’ remediation of a heavymetal-contaminatedsoil. *Appl. Soil Ecol*. Vol. 28. PP: 125–137.
- Pessanha S., Guilherme A., and Carvalho M.L., (2009): Comparison of matrix effects onportable and stationary XRF spectrometers for cultural heritage samples. *Applied Physics*. Vol. 97. PP: 497–505.
- Puschenreiter M., Horak O., Friesl W. and Hartl W. (2005): Low-cost agricultural measures to reduce heavy metal transfer into the food chain-a review. *Plant Soil Environ*. Vol.1. PP: 1-11.
- Rajaie M., Karimian N., Maftoun M., Yasrebi J., Assad M.T. (2006): Chemical forms of cadmium în two calcareous soil texture classes as effected by application of cadmium enriched compost and incubation time. *Geoderma*. Vol. 136. PP: 533-541.
- Raymond A. Wuana L and Felix E. Okieimen (2011): Heavy metals in contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation, International Scholarly Research Network ISBN Ecology, Volume 2011. 20 PP.
- Reimann C., Siewers U., Tarvainen T., Bitjukova L., Eriksson J., Giucis A., Gregorauskiene V., Lukashev V.K., Matinian N.N., Pasiieczna A., (2003): Agricultural soils în northern Europe: A geochemical atlas. *Geol. Jb. Sonderhefte*. Vol. 5. 279 PP.
- Rendu J-M., (1978): “An Introduction to Geostatistical Methods of Mineral Evaluation” South African Institute of Mining and Metallurgy, 84 PP.
- Rodriguez J. A., Nanos N., Grau J. M., Gil L. and Lopez-Arias M. (2008): Multiscale analysis of heavy metal contents în Spanish agricultural topsoils. *Chemosphere*. Vol.70. PP: 1085–1096.
- Rodriguez Lado L., Hengl T., Reuter H.I., (2008): Heavy metals în European soils: a geostatistical analysis of the FOREGS Geochemical database. *Geoderma*. Vol. 148. PP: 189-199.
- Salminen R., Chekushin V., Tenhola M., Bogatyrev I., Fedotova E., Tomilina O., Zhdanova L., Glavatskikh S.P., Selenok I., Gregorauskiene V., Kashulina G., Niskavaara H., Polischuok A., Rissanen K., (2004). *Geochemical Atlas of the Eastern Barents Region*. Elsevier Science. 548 PP.

- Sauve S., Cook N., Hendershot W.H., McBride M.B. (1996): Linking plant tissue concentrations and soil copper pools în urban contaminated soils. *Environmental pollution*. Vol. 94: PP: 153-157.
- Schmidt J.P. (1997): Understanding phytotoxicity thresholds for trace elements în land-applied sewage sludge. *J. Environ. Qual.* Vol. 26: PP: 4-10.
- Shackley M.S., (2011), X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) în Geoarchaeology , Departament of Anthropology, University of California, 231 PP.
- Shen-Yi Chen, Jih-Gaw Lin, (2001): Bioleaching of heavy metals from sediment: significance of pH, Institute of Environmental Engineering, National Chiao Tung University. Vol. 44. PP: 1093-1102.
- Shuman L.M. (1991): Chemical forms of micronutrients în soils. *Micronutrients în agriculture*. SSSA Book Ser. 4. PP: 113–144.
- Tack F.M.G., Verloo M.G., Vanmechelenb L., Van Ranst E. (1997): Baseline concentration levels of trace elements as a function of clay and organic carbon contents în soils în Flanders (Belgium). *The Science of the Total Environment*. Vol. 201. PP: 113-123.
- Thompson K.C.; Nathanail C.P. (2003): Chemical analysis of contaminated land. Blackwell Pub., 290 PP.
- Tudoreanu, L., Phillips, C.J.C. (2004): Modelling cadmium uptake and accumulation în plants. *Advances în agronomy*. Vol. 84. PP: 121-157.
- Vaalgamaa, S., Conley, D.J. (2008): Detecting environmental change în estuaries: Nutrient and heavy metal distributions în sediment cores în estuaries from the Gulf of Finland, Baltic Sea. *Estuarine, Coast. Shelf. Sci.* Vol. 76 (1). PP: 45-56.
- Voltz M., Webster R., (1990): A comparison of kriging, cubic splines and classification for predicting soil properties from sample information, *Journal of Soil Science*. Vol.41. PP: 473–490.
- Webster R. and Oliver M. (2001): *Geostatistics for Environmental Scientists*. John Wiley & Sons, New York. 271 PP.
- Webster R., and Oliver M. (2007): “*Geostatistics for Environmental Scientists*”, John Wiley & Sons, Second Edition. 330 PP.
- Yin Y., Impellitteri C.A., You S.J., Allem H.E. (2002): The importance of organic matter distribution and extract soil: solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *The Science of the total environment*, 287: 107-119.
- Zhai L., Liao, X., Chen T., Yan X., Xie H., Wu B., Wang, L. (2008): Regional assessment of cadmium pollution în agricultural lands and the potential health risk related to intensive mining activities: A case study în Chenzhou City, China. *J. Environ. Sci.* Vol. 20. PP: 696–703.
- Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and în particular of the soil, when sewage sludge is used în agriculture.
- Darmendrail, D. (2001). *The French approach to contaminated-land management*.
- Directive 2004/35/CE of the European parliament and of the council of 21 April 2004.

- For ESDB v2.0: "The European Soil Database distribution version 2.0, European Commission and the European Soil Bureau Network, CD-ROM, EUR 19945 EN, 2004".
- ICDA. 2005. Cadmium Markets and Trends. International Cadmium Association, Brussels, Belgium, pp: 129.
- Legea 5 din 6 martie 2000 Privind aprobarea Planului de amenajare a teritoriului național - Secțiunea a III-a - zone protejate.
- ORDIN Nr. 1144 din 9 decembrie 2002 privind înființarea Registrului poluanților emiși de activitățile care intră sub incidența art. 3 alin. (1) lit. g) și h) din Ordonanța de urgență a Guvernului nr. 34/2002 privind prevenirea, reducerea și controlul integrat al poluării și modul de raportare a acestora Emitent: Ministerul Apelor și Protecției Mediului.
- ORDIN Nr. 184 din 21 septembrie 1997 pentru aprobarea Procedurii de realizare a bilanțurilor de mediu;
- ORDIN nr. 756 din 3 noiembrie 1997 pentru aprobarea Reglementării privind evaluarea poluării mediului cu completările și modificările ulterioare.
- Ordinul comun 344/708 din 2004 al Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor și al Ministrului Agriculturii, Pădurilor și Dezvoltării Rurale pentru aprobarea normelor tehnice privind protecția mediului în special al solurilor, când se utilizează nămoluri de epurare în agricultură, modificat și completat prin OM 27/2007.
- Ordinul comun 344/708 din 2004 al Ministrului Mediului și Gospodăririi Apelor și al Ministrului Agriculturii, Pădurilor și Dezvoltării Rurale pentru aprobarea normelor tehnice privind protecția mediului în special al solurilor, când se utilizează nămoluri de epurare în agricultură, modificat și completat prin OM 27/2007.
- Spanish Royal Decree for the statement of polluted soils. Real Decreto 9/2005 (B.O.E nº15, 18 of January, 2005)
- The Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment. Environmental Quality Standards in the Netherlands (1999). A review of environmental quality standards and their policy framework on the Netherlands. Netherlands..
- TNO-report 2006-A-R0087/B - Study to the effectiveness of the UNECE Heavy Metals (HM) Protocol and cost of additional measures.
- U.S. EPA (2003): Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. U.S. Environmental protection agency, office of solid waste and emergency response, Washington, D.C.
- UN/CEE/1998 - Protocolul din 24 iunie 1998 (Protocolul din 1998) al Convenției din 1979 asupra poluării atmosferice transfrontiere pe distanțe lungi, referitor la metale grele.