

REZUMATUL ETAPEI 1

a rezultatelor obținute în cadrul proiectului

„Abordare multi-tehnică pentru evaluarea riscului poluării istorice a râurilor” (MARAtHon)

Cod Proiect: PN-IV-P7-7.1-PED-2024-0442 / Contract nr: 19PED/2025

Perioada ianuarie – decembrie 2025

Scopul acestei etape de execuție a proiectului a constat în *stabilirea componentelor de mediu din bazinul Arieș și integrarea lor într-un model unitar de evaluare în vederea caracterizării calității apei de suprafață și determinării caracteristicilor ecosistemelor acvatice.*

Prezentăm rezumatul sintetic al activităților de cercetare derulate în cadrul etapei întâi a proiectului 19PED/2025:

→ A fost stabilită strategia de selectare a matricilor de mediu testate pentru crearea bazei de date din puncte de prelevare situate pe cursul principal al râului Arieș, pentru selecția zonelor de studiu luându-se în considerare obiectivele miniere de interes care să cuprindă Râul Arieș și apele de drenaj din zona Buru – Câmpeni. Au fost selectate 24 puncte de prelevare din 14 zone geografice (Buru, Vidolm, Ocoliș, Poșaga, Sălciua, Brăzești, Sartăș, Baia de Arieș, Valea Hărmăneși Lupșa, Mușca, Bistra, Câmpeni, Sohodol) și au fost prelevate lunar în perioada februarie-noiembrie - 430 probe (211-ape, 219-sedimente). Prezența sau absența oricărui organism într-un bazin hidrologic este strâns legată de factorii biotici și abiotici locali; ca urmare au fost vizați principalii pești din Arieș (39 probe): *clean*; *oblete*, *mreană*, *scobar*, dar au fost găsiți și *bibani*.

→ Au fost stabilite protocoalele pentru prelevarea/prepararea/conservarea probelor de mediu caracterizate: determinări metale (ICP-MS), metil mercur (HPLC-ICP-MS), compoziții izotopice $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ din ape, raport izotopic $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ anorganic/organic din sedimente.

→ Au fost optimizate metodele de preparare a probelor mediu: determinări metale prin metoda ICP-MS și determinări Me-Hg prin metoda HPLC-ICP-MS (mineralizări în microunde, factori de recuperare >90%).

→ Au fost caracterizate din punct de vedere elementar probele de mediu prelevate (ape, sedimente, pești) prin determinări semicantitative, utilizând un spectrometru de masă ICP-MS de tip Elan DRC-e, Perkin-Elmer. S-a utilizat metoda semicantitativă “TotalQuant”, care explorează întregul domeniu de mase $m/z = 6-238$.

Cele mai ridicate concentrații de Na și Ca au fost la apele corespunzătoare văilor care vin din iazurile de decantare; probabil acestea sunt supuse unor procese de neutralizare (cu sodă caustică sau var). Continutul de Cu a variat între 0.12-1801.1 $\mu\text{g/L}$, valorile maxime aparținând probelor de la V. Sesii și Roșia Poieni. Existența concentrațiilor mai ridicate în lunile iulie/august a unor metale, de ex. Cu, Fe, As, Hg sau Mn, Co, Sn, Cd, s-ar putea explica prin temperaturile ridicate înregistrate în aceste luni care au dus la oxidarea și solubilizarea parțială a sulfurilor, inclusiv prin procese de biotransformare, iar evaporarea intensă a dus la cristalizarea mineralelor cu conținut mare de compuși ai acestor elemente.

Au fost caracterizați din punct de vedere elementar patru tipuri de pești (studiul s-a făcut pe mușchi). Chiar dacă cele patru specii trăiesc în aceleași condiții ecologice, s-au identificat diferențe în ceea ce privește acumularea de metale. Valorile medii de Mn, Ni, Sr, V au variat în direcția *oblete*>*mreană*>*clean*>*scobar*; de Fe, Cu: *oblete*>*mreană*>*clean*>*scobar*. Referitor la influența anotimpului, s-au observat diferențe între tipurile de pești, de exemplu, obletii au acumulat mai mult Cu în martie, Fe în iunie, Mn, Zn, Ni în august; *cleanul* a acumulat mai mult Fe în aprilie și Cr, Mn în iunie. În ceea ce privește metalele toxice, pentru speciile de pești colectate cele mai mari concentrații Pb și Cd s-a acumulat la obleți. Conținutul de Pb a depășit valoarea de 1 mg/kg, dar au fost mai mici de limita de 2 mg/kg dată de FAO. Valorile medii obținute pentru Hg a fost sub limitele stabilite de WHO de 0.5 mg/kg.

→ Au fost validate metode de determinare a caracteristicilor ecosistemelor acvatice.

♦ metoda de determinare cantitativă a elementelor grele (Mn, Zn, Cd, Co, Li, Ni, Pb, As, V, Sr, Al, Fe, Cu, Cr, Hg) din probe de pește utilizând tehnica ICP-MS. Limita de detecție (0.0008-0.018 mg/kg) asigură limita minimă de cuantificare necesară pentru determinările cantitative ale concentrațiilor acestor elemente în probe de pește. Parametrii de performanță obținuți, linearitatea foarte bună ($0.99996 \leq R \leq 0.9990$), factori de recuperare $R > 90\%$ recomandă metoda descrisă pentru determinări de concentrații la nivel de urme și ultra-urme în probe de pește.

♦ metoda de determinare Me-Hg utilizând tehnica HPLC-ICP-MS. Pentru demonstrarea calității rezultatelor, s-a participat la schema externă de inter-comparare organizată de *ERA-A Waters Company*, Runda 368, în conformitate cu standardul ISO 17034.

→ Au fost urmărite noi abordări/noi elemente în detectarea poluanților în ape:

♦ a fost validată metoda de determinare a unor *elemente critic tehnologice (TCE)* (Ge, Te) în ape prin tehnica ICP-MS. Comparând valoarea parametrilor de performanță determinați (liniaritate bună, cu $R > 0.9999$ pe domeniul investigat (0.001-25 $\mu\text{g/L}$); LOQ (0.033 $\mu\text{g/L-Ge}$, 0.021 $\mu\text{g/L-Te}$), parametrii precizie/exactitate ($\text{RSD} < 7\%/\text{RSD} < 5\%$) cu valoarea parametrilor de performanță din standardul de metoda SREN ISO 17294-2/2016 (prin analogie cu alte elemente), aceștia se încadrează în specificațiile acestui standard. Ca urmare, această metodă *este liniară, precisă și exactă și poate fi validată*.

♦ s-a realizat cuantificarea electrochimică a metalelor grele prin utilizarea unor substraturi selective pe baza de graphene. Activitatea a vizat dezvoltarea și optimizarea unor substraturi electrochimice pe bază de grafene destinate detecției și cuantificării metalelor grele din soluții apoase. Nanomaterialele care constituie elementele senzitive folosite pentru fabricarea electrozilor modificați au fost preparate prin metode ecologice, în care s-a încercat evitarea solvenților organici, bazate pe exfolierea electrochimică în fază lichidă a grafitului.

→ A fost urmărită amprentarea izotopică a probelor de mediu:

♦ determinarea amprentelor izotopice ale ^2H , ^{18}O , $^{13}\text{CDIC}$ din probe de apă. A fost o aliniere a probelor de apă de-a lungul dreptei meteorice globale, demonstrând că apa din Arieș provine majoritar din precipitații, fără o fracționare semnificativă prin evaporare. În zona minieră centrală (Valea Harmăneșei – Valea Seșii – Mușca), apele au menținut o relație aproape paralelă cu dreapta meteorică globală (GMWL), ceea ce indică faptul că procesele evaporative sunt minore sau strict locale, chiar și în proximitatea iazurilor de decantare. Valorile *pH-ului* măsurate de-a lungul râului Arieș, în perioada februarie–septembrie, indică un sistem fluvial în general neutru-alkalin (7-8.5), caracteristic apelor cu o bună capacitate de tamponare carbonatică. În lunile reci, unele probe izolate au prezentat valori mai scăzute (4-6), probabil asociate cu aporturi locale de drenaj acid minier, mai evidente în zona centrală a bazinului (Valea Seșii - Mușca). Valorile *conductivității electrice* înregistrate în probele de apă din râul Arieș a variat între ~136 și 807 $\mu\text{S/cm}$ pentru majoritatea lunilor, indicând o mineralizare moderată a apei. Ușoara creștere a conductivității (174 -2137 $\mu\text{S/cm}$) în lunile de vară și începutul toamnei sugerează concentrarea sărurilor dizolvate pe fondul debitelor mai scăzute, dar și posibile influențe antropice locale provenite din activitățile miniere și urbane din bazinul hidrografic

♦ determinarea semnăturii izotopice a ^{13}C aferentă componentelor organice și anorganice (DIC) ale sedimentelor. Valorile $\delta^{13}\text{C}$ au variat între -7.6 ‰ și -1.2‰, sugerând prezența atât a unor surse de carbonat biogen, cât și detrital, în timp ce valorile $\delta^{18}\text{O}$, cuprinse între -13.4‰ și -10.1‰, indică un mediu continental influențat de ape meteorice.

→ s-a construit **baza de date** care conține: determinări semicantitative metale în probe de mediu (ape, sedimente, pești); semnături izotopice ale probelor de apă (^2H și ^{18}O) și sedimente (componenta organică și anorganică – DIC) din râul Arieș. Totodată, baza de date include și parametri fizico-chimici ai probelor (concentrații nitrați, nitriți, pH, conductivitatea electrică), asigurând o abordare complexă care corelează informațiile izotopice cu cele de calitate a apei.

→ s-a realizat pagina web a proiectului: <https://www.itim-cj.ro/PNCIDI/marathon/>

Director proiect
Cezara Voica

