

DINAMICA PRECIPITAȚILOR ACIDE ÎN MASIVUL CĂLIMANI, COMPARATIV CU ALTE ZONE ALE JUDEȚULUI SUCEAVA

Valeria DIȚOIU, Costică BRÂNDUȘ

Cuvinte cheie: ploi acide, depuneri minerale, pH, azot, sulf.

Mots clé: pluies acides, les dépôts minéraux, pH, l'azote, le soufre

La dynamique des précipitations de l'aire Călimani comparativement aux autres zones du Département de Suceava. Dans l'ouvrage ci-présent, on établit la dynamique des entrées des ions polluants dans l'écosystème terrestre de l'aire Călimani par l'intermédiaire des eaux de précipitations, comparativement aux autres zones du Département de Suceava. Par l'intermédiaire des eaux de précipitations, les polluants gazeux et les poussières de l'atmosphère sont transférés au niveau du sol entrant en réaction avec les composants minéraux et organiques de celui-ci. Pour le calcul des entrées annuelles des ions de soufre du sulfate d'azote de l'azotate on a extrapolé les valeurs moyennes mensuelles des concentrations polluants à la quantité moyenne mensuelle des précipitations qui sont tombées dans la période 1991-2000, mais les résultats sont comparés avec un échelle utilisée à niveau européen.

Ploile acide reprezintă unul din cei mai puternici factori de stres chimic asupra mediului. Gradul ridicat de aciditate al precipitațiilor se datorează, în principal, prezenței unor cantități apreciabile de acid sulfuric și acid azotic. Acești acizi tari provin din oxidarea în atmosferă a dioxidului de sulf și a oxizilor de azot, gaze cu mare solubilitate în apă.

Prin intermediul apelor de precipitații, noxele gazoase și pulberile din atmosferă sunt transferate la nivelul solului, intrând în reacție cu componentele minerale și organice ale acestuia. Modificarea parametrilor chimici ai solului poate avea efecte asupra nutriției și creșterii plantelor și poate conduce la modificarea ecosistemelor în general.

Principalele surse antropice de dioxid de sulf din zona studiată sunt cele de la exploatarea minieră Călimani (cariera de sulf, haldele de steril, instalațiile de preparare a sulfului tehnic, centrala termică), precum și unele surse locale din Vatra Dornei (centrale termice pe păcură cu conținut ridicat de sulf), iar sursele de oxizi de azot sunt centralele termice și traficul rutier.

Dispersia în atmosferă a oxizilor de sulf și azot și a produșilor de transformare fotochimică are loc, în cea mai mare parte, în stratul de amestec (circa 1500 m de la sol), sub acțiunea vântului și a mișcărilor verticale ale aerului, cu o extindere verticală până la cel puțin 10-12 km de la sol și cu o extindere orizontală de ordinul sutelor de kilometri. Acești compuși sunt prezenți în toată troposfera, fiind preluați atât de picăturile de apă din nori (fenomenul *rainout*) și ceață, cât și de picăturile de precipitații (fenomenul *washout*) și antrenate la sol. Aceste fenomene explică marea arie de răspândire a precipitațiilor acide. Pentru o zonă dată, aportul prin *rainout* marchează influența surselor aflate la distanță mare, iar aportul prin *washout* pe cel al surselor aflate la distanțe medii și mici.

Precipitațiile sunt eficiente în spălarea noxelor prezente în atmosferă, iar parametrii lor de calitate constituie indicatori importanți pentru evaluarea efectelor surselor de poluare asupra calității atmosferei, atât în zonele de fond (poluare la nivel regional și global), cât și de impact (poluare la nivel local, datorită surselor proprii).

Primele cercetări sistematice, care au pus în evidență efectele directe și indirecte ale unor poluanți atmosferici sau ionii unor acizi tari cunoscuți sub denumirea de "ploi acide", s-au efectuat în anii 1980 în Franța. Precipitațiile sunt considerate ca fiind acide la un pH inferior valorii de 5,6, ce corespunde echilibrului apei pure cu dioxidul de carbon din aer.

Aceste „ploi acide” au efecte negative asupra tuturor factorilor de mediu naturali și artificiali.

Efectul asupra omului are loc fie direct, prin apariția unor tulburări respiratorii și cutanate, fie indirect, prin degradarea mediului său de viață.

Dintre efectele ploilor acide asupra celorlalte componente ale mediului, pot fi enumerate: - depunerea compușilor acizi pe suprafața apelor curgătoare, care conduce la modificări ale parametrilor fizico-chimici ai acestora și determină alterarea biocenozelor acvatice pentru speciile care sunt sensibile la acidifiere; - depunerea acestor compuși pe sol, care duce la acidifierea acestuia și modificarea compoziției apei subterane și stării nutrienților vegetației. Cercetările desfășurate asupra fenomenelor de uscarea a vegetației au identificat anumite relații între starea de sănătate a vegetației și nivelul de poluare a aerului. Efectele ploilor acide asupra vegetației au loc fie direct, provocând apariția clorozelor și necrozelor frunzelor, fie indirect, prin rădăcini, datorită modificărilor parametrilor fizico-chimici ai solului și apei din sol. Trebuie menționat și efectul precipitațiilor acide asupra construcțiilor și materialelor, care se manifestă prin pierderi de masă, schimbări de porozitate, decolorare și fragilizare, datorită favorizării și accelerării fenomenului de coroziune.

În lucrare este prezentat un studiu comparativ al fluxurilor de ioni minerali prezenți în precipitațiile căzute în arealul Călimani- Vatra Dornei, atât în perioada funcționării exploatarei minereului de sulf (1991-1997), cât și după sistarea activității (1998-2000), comparativ cu ionii minerali prezenți în precipitațiile din alte două zone ale județului Suceava, Fălticeni și Rădăuți-Solca, în aceleași perioade de timp. Mediile anuale ale depunerilor atmosferice înregistrate în teren liber în cele 3 zone din județul Suceava sunt comparate cu o scală a valorilor utilizată la nivel european.

Zona principală de impact local este bazinul pârâului Neagra Șarului (în punctele de observație Călimani-Incintă socială, Gura Haitii și Ortoaia), în care se resimte direct efectul poluării atmosferei cu poluanți gazoși emiși prin activitățile desfășurate în zona minieră (oxizi de sulf și aerosoli de acid sulfuric). Prezența precipitațiilor cu caracter acid, datorate aceleiași surse de poluare, se resimte însă și în celelalte direcții, și anume în punctele Dornișoara (amplasată în direcția nord-vest de sursă), Vatra Dornei și Iacobeni (amplasate în direcția nord și respectiv nord-est de sursă).

Cercetările experimentale au constat din recoltarea și analiza precipitațiilor căzute în perioada menționată în punctele de monitorizare. Analiza precipitațiilor s-a făcut de către Agenția de Protecția Mediului Suceava, prin metode fizico-chimice recomandate de Organizația Meteorologică Mondială și adaptate de Institutul de Cercetări pentru Ingineria Mediului București. Probele, colectate în recipiente din sticlă sau material plastic, au fost recoltate și analizate săptămânal, concomitent cu măsurarea cantităților de precipitații căzute la fiecare recoltare.

Pentru fiecare punct de observație și ion poluant, în lucrare se calculează concentrațiile medii ponderate anuale, raportate la cantitățile de precipitații căzute, după ecuația:

$$C_{\text{mediu}} (\text{mg/l}) = \frac{\sum P \cdot c}{\sum P}$$

unde :

P = cantitatea de precipitații căzută și analizată (mm);

$\sum P$ = cantități de precipitații pentru întreaga perioadă de observație (anotimp, an);

C = concentrația indicatorului analizat în proba de precipitație (mg/l).

Pe baza concentrațiilor obținute pentru fiecare ion mineral măsurat și a cantităților de precipitații căzute în perioada respectivă, s-au calculat intrările anuale de ioni de sulf și azot în mg/m^2 , respectiv în kg/ha în perioada analizată. Ecuațiile de calcul sunt: $\text{mg/m}^2 = 1/\text{m}^2 \times \text{mg/l}$; mai concret, s-au înmulțit cantitățile de precipitații înregistrate ($1/\text{m}^2$) cu concentrațiile medii determinate (mg/l).

Pentru ionii de hidrogen s-a făcut conversia automată a pH-lui fiecărei probe de precipitație în ioni de hidrogen și apoi transformarea valorilor medii a acestora în unități de pH, prin implementarea unui program pe calculator.

Prin prelucrarea statistică a măsurătorilor obținute din cele 6 puncte de monitorizare, Călimani-Incintă socială, Gura Haitii, Ortoaia, Dornșoara, Vatra Dornei, Iacobeni, s-au obținut valorile medii anuale ale cantităților de ioni pătrunși în întregul areal. Parametrii statistici care au fost calculați sunt: media valorilor, maxima, valoarea centrală, amplitudinea, abaterea medie, dispersia, abaterea standard.

Caracterizarea generală a punctelor de observație este următoarea: - altitudine (780-2000 m), distanța față de flancul estic al Carpaților Orientali (70-100 km); - surse locale de emisie (Exploatarea Minieră Călimani, centrale termice de mică putere, circulația rutieră).

Prin rețeaua de supraveghere a calității precipitațiilor în punctele de monitorizare au fost urmăriți permanent 10 indicatori fizico-chimici: pH, conductivitate electrică, aciditate, alcalinitate, azoțiți, azotați, sulfatați, cloruri, calciu, magneziu. În lucrarea prezentă sunt prelucrate valorile indicatorilor specifici activității miniere de exploatare și preparare a sulfului, care sunt reprezentativi pentru apariția ploilor acide și anume: pH (ioni de hidrogen), sulfatați și azotați.

Prin prelucrarea automată a celor peste 2000 măsurători și analiza datelor obținute în perioada 1991-2000, se pot trage următoarele concluzii (tabel 1 și figurile 1, 2 și 3):

- În perioada 1991-1997, cât a funcționat Exploatarea Minieră Călimani, frecvența precipitațiilor cu caracter acid ($\text{pH} < 5,6$) a fost mult mai mare decât în perioada 1997-2000, când o serie de surse de emisie a noxelor producătoare de ploi acide, cum ar fi: instalațiile de preparare a sulfului tehnic, centrala termică pe combustibil lichid, au fost sistate;
- Valorile minime ale pH-lui s-au înregistrat în perioadele cu producție mărită, în anotimpurile cu inversiuni termice mai frecvente și după perioade secetoase și cantități de precipitații mai mici (tabel 1 și figura 1);
- În punctul de observație Călimani-Incintă socială, situat la mică distanță de sursele locale, au fost identificate valori minime ale pH-lui, cuprinse între 3,0-5,6, cu frecvența medie în intervalul 1991-1997 de 43% și valori minime de doar 4,95, cu o frecvență de 21% în anul 1998, după încetarea activității. Media multianuală a pH-lui înainte de sistarea activității a fost de 5,35, iar după 1997 a fost de 6,0;
- În punctul de observare Gura Haitii, situat la 8,6 km de sursă, ce reprezintă cea mai apropiată zonă locuită față de exploatarea minieră, s-au înregistrat pH-uri minime de 3,37 în anul 1993 și valoarea minimă de 5,11 în perioada 1998-2000. Frecvența anuală a ploilor acide a fost cuprinsă între 17-42 % în perioada 1991-1997 și 6,12-19,35 % în perioada 1998-2000, după încetarea activității. Media multianuală a pH-lui a fost de 5,27 în perioada 1991-1997 și de 6,25 în perioada 1997-2000;
- În punctul de recoltare Ortoaia, în perioada de funcționare a EM Călimani, precipitațiile au avut pH-uri minime anuale cuprinse între 3,8-4,61 în perioada 1991-1997 și între 4,82-5,47 în perioada 1997-2000. Frecvența căderii ploilor acide a fost cuprinsă între 16,13-43 % între anii 1991-1997 și 6,38-12,1% în perioada de după sistarea activității. Media multianuală, înainte de anul 1997, este de 6,06, față de 6,27 în perioada anterioară sistării activității miniere;
- În punctul Vatra Dornei, stațiune balneară, precipitațiile au înregistrat valori minime ale pH-ului cuprinse între 3,10-5,02 în perioada de până în anul 1997, și valori minime cuprinse între 4,65-5,72 – după sistarea activității miniere. Media multianuală a valorilor pH-lui a fost de 5,87 în perioada 1991-1997 (cu media anuală de 5,58 în anul 1993, când producția a fost mai mare) și de 6,25 în perioada 1998-2000. Frecvența căderii ploilor acide ($\text{pH} < 5,6$) a fost cuprinsă între 12,5-47% în perioada funcționării obiectivului economic și între 6-18,2% în perioada 1998-2000;

- În punctul de control Dornișoara, în perioada 1991-1996 (cât s-au efectuat măsurători) s-a constatat prezența ploilor acide ce au avut pH-uri minime anuale cuprinse între 4,32-5,09, valori mai mari decât în celelalte puncte de observație amplasate pe valea pârâului Neagra și Bistrița. Media multianuală a fost de 5,88, iar frecvența prezenței precipitațiilor cu caracter acid este cuprinsă între 13,9-26 %, de asemenea mai mică decât în celelalte puncte de observație ;
- În punctul de observație Iacobeni, minimele de pH au variat între 4,44-5,18 în perioada 1991-1997, media multianuală fiind de 5,85, iar frecvența anuală a prezenței precipitațiilor cu caracter acid a fost cuprinsă între 9,8-52 % .

Prin compararea frecvenței ploilor cu pH cuprins între 3-8,5 în cele 3 zone analizate din județul Suceava (Călimani-Vatra Dornei, Rădăuți și Fălticeni), din figura 4, reiese că în zona

Tabelul 1. Evoluția pH -lui din precipitațiile căzute în perioada 1991-2000 în zona Călimani

An	Valori	Călimani	Gura Haitii	Ortoaia	Vatra Dornei	Dornișoara	Iacobeni
1991	Minime	4,04	4,64	4,6	5,02	4,92	4,91
	Maxime	6,3	6,23	6,84	6,6	7,08	6,73
	Medii	5,6	5,63	5,72	5,67	5,73	5,83
	% pH<5,6	48	42	43	47	26	47
1992	Minime	3,85	5,1	4,58	4,56	4,6	5,0
	Maxime	6,7	6,88	7,02	7,16	7,12	7,1
	Medii	5,66	5,48	5,87	5,73	5,91	6,04
	% pH<5,6	44	40	24	36	21	25
1993	Minime	4,27	3,37	3,8	3,1	4,32	4,44
	Maxime	6,69	6,68	7	7,07	7,18	6,95
	Medii	5,52	5,57	5,85	5,58	5,85	5,57
	%pH<5,6	30	37	36	46	25	52
1994	Minime	4,97	4,67	4,61	4,45	4,59	4,83
	Maxime	6,46	7,54	7,44	7,41	7,48	7,34
	Medii	6,00	6,02	6,23	6,03	6,15	6,16
	%pH<5,6	21,74	23,33	16,13	25	23,81	9,38
1995	Minime	4,27	4,67	4,61	4,45	4,72	4,98
	Maxime	6,46	7,54	7,44	7,41	7,08	6,36
	Medii	6,00	6,02	6,23	6,03	5,89	5,72
	%pH<5,6	21,7	23,3	16,7	25	18,5	18,2
1996	Minime	4,40	3,92	4,45	4,68	5,09	5,08
	Maxime	6,98	7,12	7,42	7,92	7,11	6,75
	Medii	5,92	5,57	6,24	6,12	5,77	5,88
	%pH<5,6	26,3	47,6	16,7	12,5	13,9	7,1
1997	Minime	4,97	3,66	5,38	5,24	-	5,18
	Maxime	6,94	6,82	7,76	6,71	-	6,87
	Medii	6,00	6,12	6,30	5,99	-	5,78
	%pH<5,6	22,2	17,4	25	18,2	-	9,8
1998	Minime	4,95	5,21	4,82	4,65	-	-
	Maxime	7,83	7,00	7,76	7,78	-	-
	Medii	6,19	6,12	6,30	6,08	-	-
	%pH<5,6	28,6	19,35	9,7	18,8	-	-
1999	Minime	-	5,11	4,57	4,65	-	-
	Maxime	-	7,17	7,47	7,43	-	-
	Medii	-	6,33	6,13	6,29	-	-
	%pH<5,6	-	6,25	12,1	9,7	-	-
2000	Minime	-	5,18	5,47	5,72	-	-
	Maxime	-	7,5	7,37	7,17	-	-
	Medii	-	6,43	6,38	6,39	-	-
	%pH<5,6	-	7,2	6,82	0	-	-

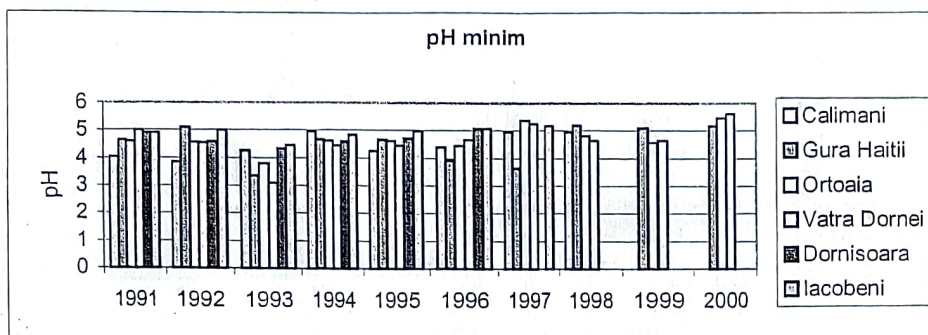


Figura 1. Valori ale pH-urilor minime ale precipitațiilor căzute în perioada 1991-2000 în zona Călimani

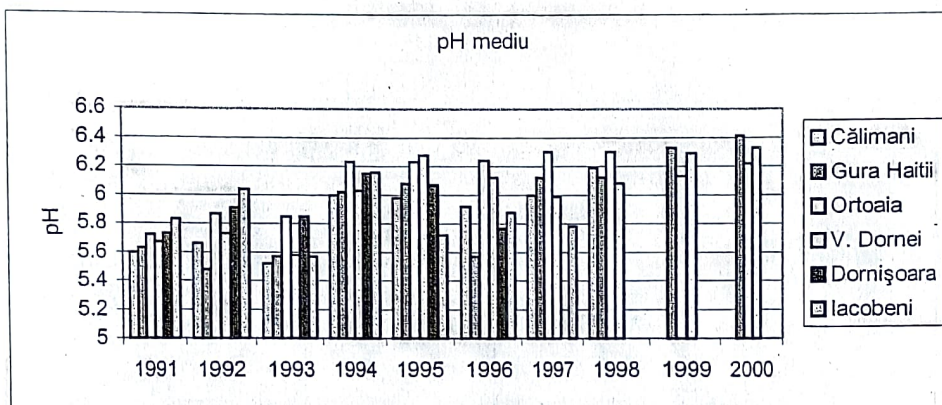


Figura 2. Valorile medii ale pH-urilor precipitațiilor căzute în perioada 1991-2000 în zona Călimani

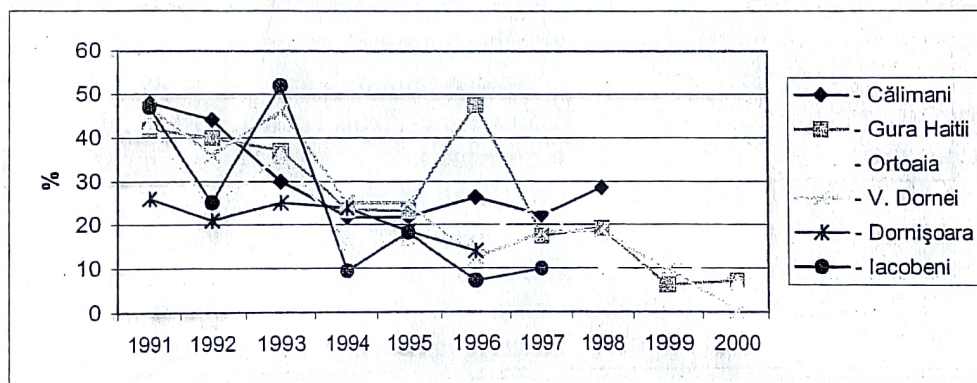


Figura 3. Frecvența precipitațiilor acide (pH<5,6) în perioada 1991-2000 din zona Călimani (%)

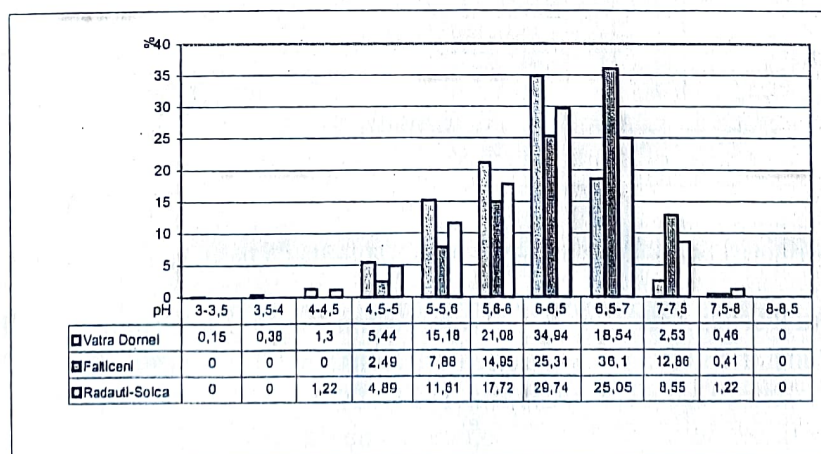


Figura 4. Frecvența precipitațiilor cu pH cuprins între 3,00-8,50 în zonele Vatra Dornei, Fălticeni, Rădăuți-Solca

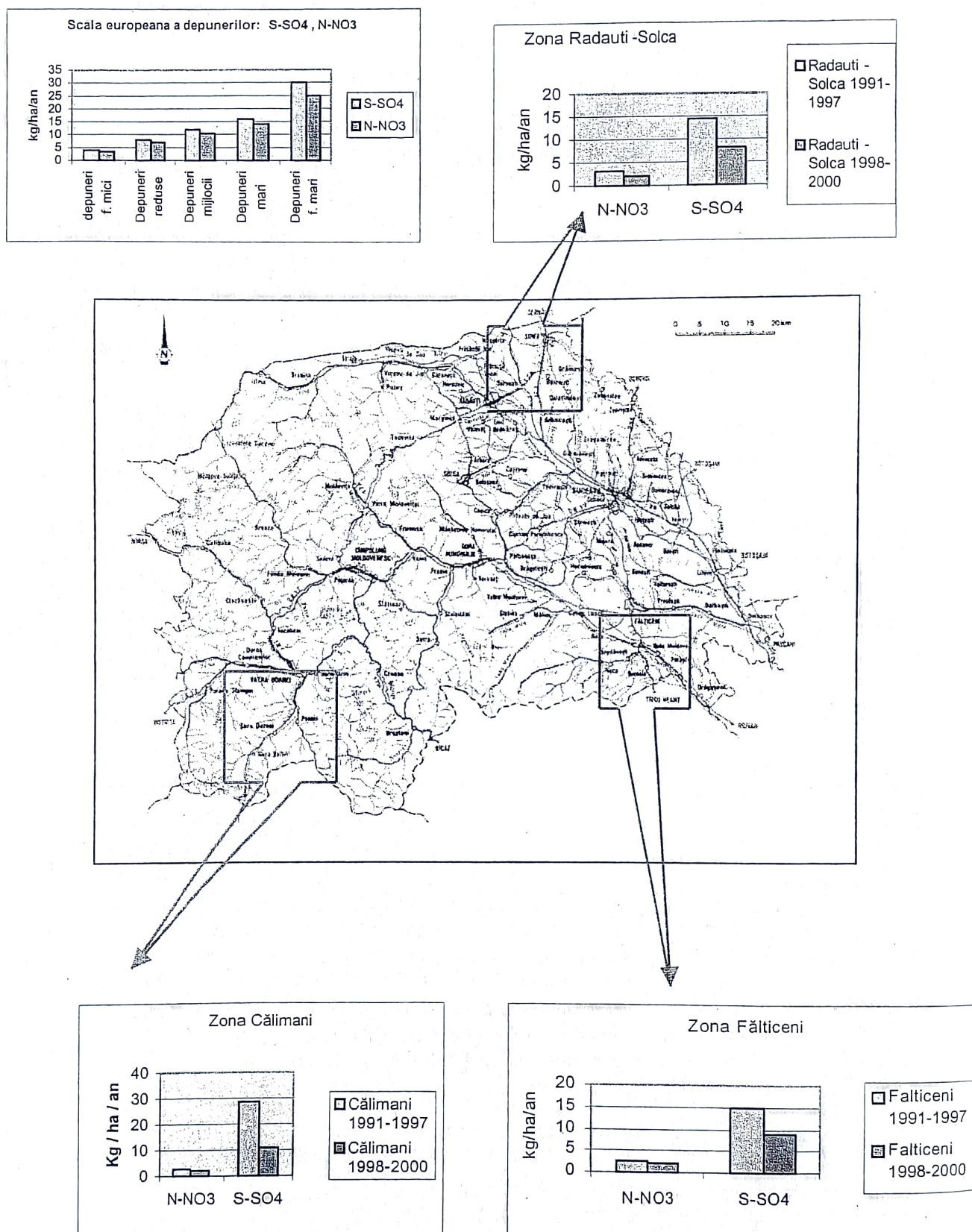


Figura 5. Depuneri pe sol de azot (N-NO₃) și sulf (S-SO₄²⁻) în kg/ha/an comparativ cu scala europeană

Călimani-Vatra Dornei s-au înregistrat valori minime ale pH-ului mult mai mici decât în zonele Fălticeni și Rădăuți-Solca. De asemenea frecvența pH-ilor acide (pH <5,6) este mai mare în zona Călimani-Vatra Dornei în perioada 1991-1997 decât în celelalte două zone ale județului din cauza emisiilor de noxe acide provenite de la exploatarea minieră. Pentru aprecierea intensității depunerilor înregistrate în teren liber pentru sulfați- exprimați în sulf (S-SO₄²⁻) și

azotați-exprimați în azot ($N-NO_3^-$), în lucrare s-a utilizat o scală de apreciere folosită și pe plan european, prezentată în tabelul 2.

Tabelul 2. Scala intensității depunerilor atmosferice

Intensitatea depunerii	S-SO ₄ ²⁻ kg/ha/an	N-NO ₂ ⁻ kg/ha/an
Depuneri foarte reduse	< 4	<3,5
Depuneri reduse	4-8	3,5-7
Depuneri mijlocii	8-12	7-10,5
Depuneri mari	12-16	10,5-14
Depuneri foarte mari	> 16	> 14

Din analiza depunerilor medii anuale de poluanți din județul Suceava și compararea acestora cu scala europeană, pentru ionul sulfat exprimat în sulf (figura 5), rezultă următoarele:

- în arealul Călimani–Vatra Dornei s-a calculat o cantitate de sulf de 29 kg/ha/an din precipitațiile depuse în perioada 1991-1997, aceasta situându-se în grila cu depuneri foarte mari și 11 kg/ha/an de sulf în perioada 1998-2000, această zonă situându-se în grila cu depuneri mijlocii ;
- pentru zona Rădăuți-Solca s-a calculat o cantitate de 14,8 kg/ha/sulfat exprimat în sulf în perioada 1991-1997, reprezentând depuneri mari (probabil din cauza noxelor transfrontieră, provenite din direcția predominantă a vântului NNE, în zonă neexistând surse locale semnificative de poluare) și 8,3 kg/ha/an în perioada 1998-2000, situându-se în domeniul mijlociu ;
- pentru zona Fălticeni cantitatea calculată de sulf provenită din sulfat este de 15 kg/ha și reprezintă zona cu depuneri mari în perioada 1991-1997 și 9 kg/ha/an în perioada 1998-2000, zona cu depuneri mijlocii.

Cantitățile de azotați, exprimate în azot, pentru toate zonele și pentru toată perioada analizată se încadrează în grila cu depuneri reduse.

In concluzie, în perioada de desfășurare a activității de exploatare și preparare a sulfului din Călimani calitatea precipitațiilor a fost puternic afectată prin creșterea frecvenței ploilor cu caracter acid pe un areal cu o rază de peste 50 km, datorită emisiilor mari de oxizi de sulf provenite din toate etapele fluxului tehnologic. După sistarea activității emisiile s-au redus treptat, din cauza dispariției unor surse de poluare industrială, rămânând activ doar sterilul de pe haldele Puturosu, Pinu, Ilva și Dumitrelul, unde oxidările fotochimice ale sulfului sunt din ce în ce mai lente în timp, dar se mențin și în prezent.

BIBLIOGRAFIE

- ȘERBAN, Rodica, STATE Georgeta, PETROAICA B., (1993), *Aspecte privind incidența ploilor acide în România*, Rev. Mediul Înconjurător, Vol. IV, nr. 3, pg. 39-45, București.
- TURNER, D. B., (1970), *Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates*, U.S. Dept. of H.E.W., Public Health Service Golden Software, Inc, Colorado.
- ULRICH, E., LANIER, M., SCHNEIDER, A., (1995), *Depots atmospheriques et concentrations du sol*, Office National des Forets, RENECOFOR, pg. 1-25, 79-83, Fontainebleau.
- VRIES, D.W., Reinds, G.J., VEL, E.M., DEELSTRA, H.D., (1997), *Intensive monitoring of Forest Ecosystems in Europe*, FIMCI, Brussels.