

**UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI” DIN CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE ȘTIINȚA MEDIULUI
ȘCOALA DOCTORALĂ „EVOLUȚIA SISTEMELOR TERESTRE ȘI
MEDIUL AMBIANT”**

Domeniul: Geologie

**STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND UTILIZAREA
TUFURILOR ZEOLITICE DIN ZONA BÂRSANA
ÎN TEHNOLOGII NECONVENȚIONALE DE
EPURARE A APELOR UZATE**

TEZĂ DE DOCTORAT

(Rezumat)

**Conducător științific
Prof. univ. dr. Șerban-Nicolae VLAD**

**Doctorand
ing. Ana-Irina Tetișan (Smical)**

**Cluj-Napoca
2010**



CUPRINS

	Pg.
Introducere	1
1. Caracteristici geologico-petrografice ale Bazinului Maramureșului	4
1.1. Evoluția și geologia Bazinului Maramureșului	4
2. Geneza și ocurențe de tufuri zeolitice în România	9
2.1. Condiții geologice de formare a tufurilor zeolitice în România	9
2.2. Geneza și ocurențe de tufuri zeolitice în Bazinul Transilvaniei	11
2.3. Geneza și ocurențe de tufuri zeolitice în Bazinul Maramureșului	11
2.4. Geneza și ocurențe de tufuri zeolitice în zona Perșani și Valea Prahovei	15
3. Caracteristici petrografice și mineralogice ale tufurilor zeolitice din România	16
3.1. Considerații generale privind petrografia și mineralogia tufurilor zeolitice	16
3.2. Caracteristici petrografice și mineralogice ale tufurilor zeolitice din Bazinul Transilvaniei	19
3.3. Caracteristici petrografice și mineralogice ale tufurilor zeolitice din Bazinul Maramureșului	20
4. CERCETĂRI PRIVIND EFICIENȚA UTILIZĂRII TUFULUI ZEOLITIC DE BÂRSANA ÎN PROCESE DE REȚINERE A IONILOR DE Pb^{2+}, Cu^{2+} ȘI Zn^{2+} DIN APELE UZATE	26
4.1. Motivația cercetării	26
4.2. Mecanisme de îndepărtare a metalelor grele din apele uzate	26
4.3. Sursa de materie primă. Descrierea carierei de tuf vulcanic zeolitic de la Valea Morii (comuna Călinești, județul Maramureș)	27
4.4. Pregătirea probelor de tuf zeolitic de Bârsana	30
4.5. Desfășurarea experimentului și interpretarea rezultatelor	32
4.5.1. DERULAREA EXPERIMENTULUI ÎN BATCH	32
4.5.1.1. Influența diametrului mediu al particulelor și a pH-ului soluției de contact asupra capacității de reținere a ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} de către tuful zeolitic de Bârsana	32
4.5.1.1.1. Metoda de lucru și prezentarea datelor experimentale	32
4.5.1.1.2. Rezultate și discuții	33
4.5.1.1.3. Fitarea datelor experimentale utilizând diferite modele ale izotermelor de adsorbție (Izoterma lui Langmuir, Izoterma lui Freundlich, Izoterma lui Dubinin - Radushkevich)	39
4.5.1.1.3.1. Rezultate și discuții	41
4.5.1.1.4. Aspecte termodinamice ale adsorbției metalelor grele de către tuful zeolitic de Bârsana	42
4.5.1.1.5. Studiarea cineticii de adsorbție a ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} de către tuful zeolitic de Bârsana prin fitarea datelor experimentale utilizând modele de Pseudo-ordinul 1, Pseudo-ordinul 2 și Weber Morris	43



4.5.2. DERULAREA EXPERIMENTULUI ÎN REGIM DINAMIC	45
4.5.2.1. influența debitului de trecere în coloană asupra capacității de schimb ionic a tufului zeolitic de Bârsana	45
4.5.2.1.1. Modul de lucru. Prezentarea instalației experimentale.	45
4.5.2.1.2. Rezultate și discuții.	45
5. Concluzii și recomandări	46
Bibliografie selectivă	51

Cuvinte cheie

Vulcanism terțiar, roci piroclastice, aluminosilicați, tufuri zeolitice, zeoliți naturali, schimb ionic, cataliză, difuzie, sită moleculară, adsorbție-desorbție, ioni de metale grele, ape uzate, decontaminare ape uzate, batch, coloane de tuf zeolitic, cinetică, izoterme,



INTRODUCERE

Parcursul accentuat al dezvoltării economice globale precum și creșterea exponențială a consumului de resurse materiale și minerale din ultimul secol, au atras preocupări intense în găsirea de metode alternative pentru aplicațiile tehnologice cu un consum ridicat de combustibili și energie. Astfel se fac demersuri și încercări tot mai intense pentru găsirea de metode și tehnologii curate de deontaminare a mediului care să se fundamenteze și să promoveze principiile dezvoltării durabile.

Concepția acestei lucrări se bazează pe o viziune modernă de găsire a soluțiilor eficiente și de perspectivă axate pe consumuri de resurse ieftine și accesibile. În acest context, utilizarea zeoliților naturali constituie o premisă a utilizării ecotehnologiilor neconvenționale în aplicații de decontaminare a mediului și în special a apelor uzate.

Tematica este focalizată pe posibilități de utilizare în context geologic și economic a tufurilor zeolitice din zona Bârsana (Maramureș) în procese de epurare a apelor având ca scop urmărirea eficienței și a influenței unor parametri asupra mecanismelor de reținere a ionilor de metale grele din apele uzate.

Apele din municipiul Baia Mare și din împrejurimi sunt încă puternic poluate cu metale grele din cauza neasigurării unor măsuri eficiente post închidere a perimetrelor miniere inactive precum și din cauza evacuărilor apelor tehnologice de la principala uzină metalurgică, SC Romplumb SA Baia Mare.

Motivul alegerii tufului zeolitic de Bârsana pentru obținerea informațiilor experimentale este susținut de calitatea sa ridicată (conținut ridicat de zeoliți și în special de clinoptilolit) dar și de apropierea aflorimentului de municipiile Sighetu-Marmației și Baia Mare ceea ce ar constitui o facilitate pentru viitoarele încercări de utilizare acestor resurse minerale în procese de depoluare aplicate la scară semiindustrială sau industrială.

Întrucât procesele clasice de epurare apelor uzate industriale ca: schimbul ionic cu rășini organice, precipitare chimică, ultrafiltrare, osmoza inversă, electroodializă și adsorbție sunt foarte costisitoare, necesitatea utilizării zeoliților naturali devine tot mai acută atât ca și cost- eficiență cât și ca factor de protecție a mediului înconjurător.



Pentru cunoașterea acestor tufuri este foarte importantă abordarea subiectului de cercetare sub aspect geologic în așa fel încât să se poată contura o viziune bine fundamentată în ceea ce privește caracteristicile petrografice și mineralogice precum și cele fizice, chimice și structurale ale tufurilor zeolitice utilizate.

Pe parcursul direcției de cercetare cuprinsă în lucrare se vor aborda domenii fundamentale ce vizează: caracteristicile geologico-petrografice ale Bazinului Maramureșului (zonă de proveniență a tufului vulcanic zeolitic studiat), mediile geologice de formare a tufurilor zeolitice, ocurențe și abundența de tufuri zeolitice pe plan mondial și național, caracteristici petrografice, mineralogice și proprietăți fizico-chimice precum și posibilități de utilizare a tufurilor zeolitice care vor culmina cu partea experimentală de evaluare a eficienței utilizării tufurilor zeolitice din zona Bârsana în procese de depoluare a apelor contaminate cu ioni de metale grele.

Mediul geologic de formare a tufurilor zeolitice pe teritoriul României corespunde cu perioada de desfășurare a activităților vulcanice paroxismale neogene care și-au pus amprenta asupra componentelor mineralogice și petrografice ale produșilor. În general tufurile vulcanice din România au un conținut mare de clinoptilolit fapt ce le conferă acestora o valoare ridicată.

Calitățile atât de apreciate ale acestei „pietre care fierbe” sunt date de proprietățile sale extraordinare de a realiza schimbul ionic la un nivel foarte ridicat fără afectarea rețelei cristaline, de însușirea ei de sită moleculară precum și de capacitatea ușoară de hidratare-rehidratare.

Rezultatele cercetării experimentale coroborate cu informațiile obținute în urma studiilor privind geologia zonei au o semnificație ridicată în aprecierea importanței și eficienței utilizării tufurilor zeolitice din zona Bârsana și în special a celor din Cariera Valea Morii, în procese de depoluare a apelor uzate putând constitui o bază de demarare a altor preocupări de utilizare a lor la nivel mai performant în fază pilot sau industrială.

Prin abordarea segmentelor de cercetare se va putea face o analiză comparativă a eficienței utilizării tufurilor zeolitice pe cele două direcții experimentale: regim batch și regim dinamic cu coloane de schimbători de ioni, fapt ce va constitui un suport informațional extrem de util pentru alte încercări de utilizare a acestor tufuri zeolitice atât în sfera economică cât mai ales în procese de depoluare a mediului și în special a apelor uzate.

În România utilizarea tufurilor zeolitice în ansamblu și în special a celor din zona Bârsana în aplicații alternative de reținere a poluanților din mediu se află într-un stadiu timid de dezvoltare.



Deși pe teritoriul țării noastre află din abundență tufuri zeolitice de foarte bună calitate, acestea nu sunt pe deplin exploatate din cauza inexistenței unei politici de promovare a valorificării acestora iar cu toate că există rezultate experimentale remarcabile obținute de specialiștii români privind utilizarea tufurilor zeolitice de pe teritoriul țării noastre în tehnologii de depoluare a mediului acvatic acestea nu au fost folosite pe deplin în aplicații la scară semiindustrială sau industrială.

Tufurile vulcanice zeolitice reprezintă o sursă tehnologică eco-alternativă a viitorului și de aceea este importantă cunoașterea și diseminarea informațiilor privind eficiența utilizării acestor tufuri în tehnologii neconvenționale de depoluare a mediului și în special a apelor uzate.



1. CARACTERISTICI GEOLOGICO-PETROGRAFICE ALE BAZINULUI MARAMUREȘULUI

1.1. Evoluția și geologia Bazinului Maramureșului

Bazinul Maramureșului reprezintă o vastă depresiune intramontană, încadrată de Munții Maramureșului, Masivul Rodnei și lanțul eruptiv neogen Oaș -Gutâi- Țibleș. Situat în partea de nord a României, Bazinul Maramureșului aparține Regiunii Carpat-Pannonice, care a evoluat pe parcursul Neogenului urmare a proceselor de subducție complexe din marginea plăcii Europene, ce au dus și la formarea lanțului vulcanic de la interiorul arcului carpatic (Seghedi et al., 1998) (Fig. 1.1). Bazinul Maramureșului se constituie ca o unitate geologică majoră, alcătuită predominant din depozite paleogene și neogene, afectate de o tectonică extensională. Suprapusă flișului transilvănean cutat, depresiunea a apărut în urma punerii în loc a lanțului vulcanic Oaș-Gutâi-Țibleș. Atât procesele vulcanice cât și cele tectonice au avut un rol important în formarea depresiunii (Fülöp et al., 2003).



Fig. 1.1. Amplasare geografică a județului Maramureș
(<http://www.romanianmonasteries.org/maramures>)

Urmare a cercetărilor efectuate de Pécskay et al., (2006), privind distribuția spațială, relația cu procesele tectonice și compoziția chimică a formațiunilor vulcanice aparținând perioadei Neogen-

Cuaternar, s-a constatat că zona Bazinului Maramureșului este caracterizată în general de prezența formațiunilor calco-alkaline intermediare distribuite zonal și legate de etapele avansate ale extinderii „back-arc” ului.

În general, regiunea aparținând lanțului muntos Oaș-Gutâi-Țibleș este constituită dintr-un fundament cristalin, formațiuni sedimentare prevulcanice, vulcanite neogene și formațiuni sedimentare sincrone cu activitatea vulcanică. Fundamentul este alcătuit din Dacide Interne reprezentate de roci metamorfice precambriene aparținând unității de Bihor și Dacide Mediane constituite din pânze de soclu suprapuse, alcătuite din roci metamorfice precambriene și/sau paleozoice, precum și din formațiuni sedimentare de vârstă Triasic – Cretacic inferior (Săndulescu, 1984, Săndulescu et al., 1993). Peste formațiunile aparținând Dacidelor Interne și/sau Mediane sunt dispuse o serie de formațiuni aparținând Pienidelor (Săndulescu, 1984).

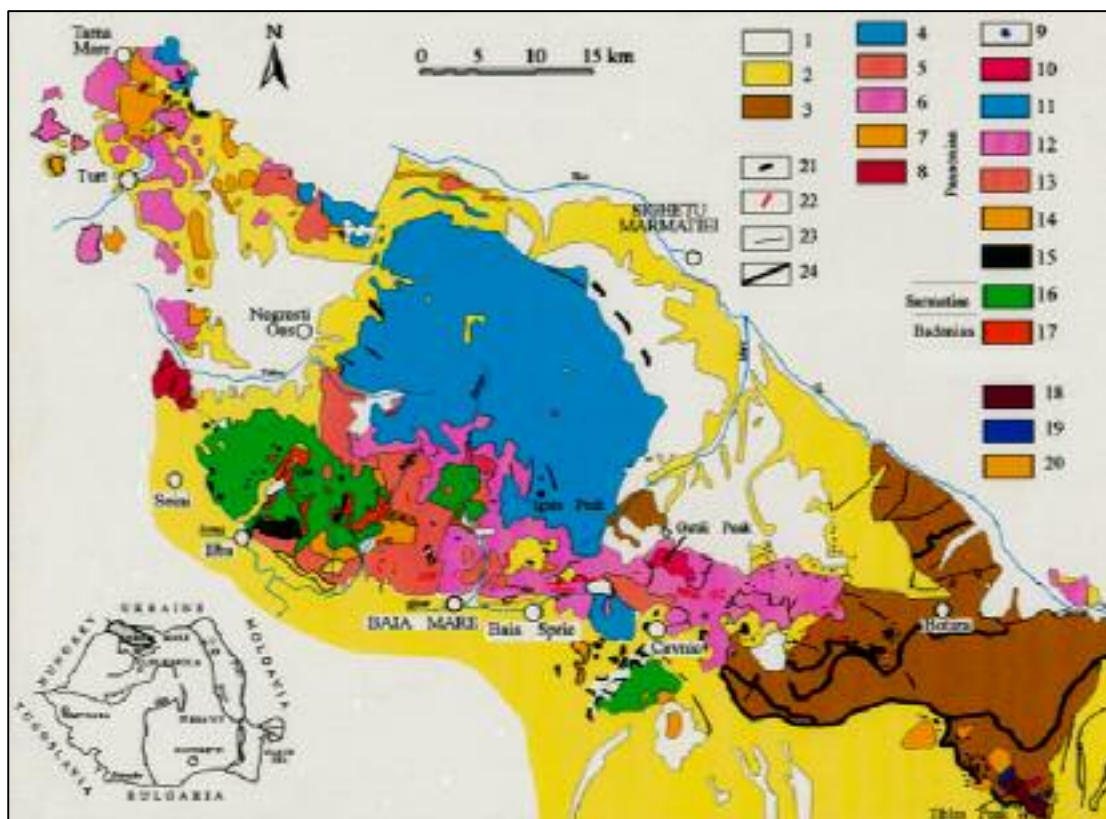


Figura 1.2. –Harta geologică a lanțului muntos Oaș- Gutâi -Țibleș . Legenda: 1 – Cuaternar, 2 – Neogen, 3 – Paleogen; 4 – Andezite piroxenice superioare, 5 – Andezite cuarțifere, diorite cuarțifere, 6 – Andezite piroxenice inferioare, 7 – Dacite, hialodacite, 8 – Riolite, perlitite, 9 – Bazalte, 10 – Andezite cu piroxeni, hornblendă, biotit și cuarț, 11 – Andezite piroxenice, andezite bazaltoide cu piroxeni, 12 – Andezite bazaltoide cu piroxeni, andezite piroxenice, andezite cu piroxeni și amfiboli, 13 – Andezite cuarțifere, 14 – Dacite, hialodacite, 15 – Andezite piroxenice, 16 – Andezite bazaltice cu piroxeni, andezite piroxenice, 17 – Complex vulcanoclastic, preponderent ignimbrite; 18 – Monzodiorite cuarțifere, 19 – Andezite, microdiorite, diorite, 20 – Microgranodiorite, dacide; 21 – Intruziuni, 22 – Filoane, 23 – Falie, 24 – Pânză (după Edelstein et al., 1980).



Tectogenezele desfășurate în Cretacicul superior și Burdigalian au condus la încălecare a pânzelor Pieninice peste cuvertura post-tectogenetică a Dacidelor Mediane (Fig. 1.2) (Săndulescu, 1988, Săndulescu et al., 1993).

Deplasarea pânzelor Pieninice în timpul burdigalianului a fost direcționată de două falii majore, transcrustale, de-a lungul cărora au avut loc mișcări de decroșare: falia Dragoș Vodă și falia Nord – Transilvană. Astfel, prezența faliei Dragoș Vodă și cea a Izei pe latura nordică a Munților Rodnei și Țibleș indică o afundare a depresiunii de-a lungul acestui plan de falii. Fronturile continue ale pânzelor sunt tăiate de numeroase falii, mai ales de tip decroșare, având orientări diferite. Pânzele localizate la sud de falia Dragoș Vodă au vergențe sudice, în timp ce pânzele localizate la nord de această falie au vergențe de la NE până la SV (Fig. 1.3).

Structura fundamentului prevulcanic al regiunii Oaș – Gutâi este determinată de evoluția în timp a două fracturi majore: Dragoș Vodă orientată E-V și Gutâi orientată NV-SE.

Fractura Dragoș Vodă se extinde de la est, din bazinul văii Bistriței, până la vest, în depresiunea Pannonică, iar fractura Gutâiului se extinde spre nord-vest până în zona Vihorlat și spre sud-est până în lanțul vulcanic Călimani – Harghita (Borcoș et al., 1979). Falia Dragoș Vodă/Bogdan Vodă face parte din sistemul de falii cu caracter regional denumit Linia Mediană Ungară (Fig. 1.3) (Seghedi et al., 1998; Csontos et al., 1992).

Conform lui Gröger et al., (2008), pienidele constând din pânze de fliș nonmetamorfic au fost amplasate în perioada Burdigalian inferior (20.5 - 18.5 Ma, Tischler et al. 2006). În etapa Miocen Mediu spre Miocen Superior mișcările tectonice (16 - 10 Ma) au condus la dezgroparea horstului Rodna și a masivului Preluca (Tischler et al., 2006). Cele mai importante structuri aparținând perioadelor Miocen Mediu până la Miocen Superior sunt faliile Preluca, falia Greben și falia Bogdan Vodă – Dragoș Vodă. La vest, falia Bogdan Vodă este închisă de roci vulcanice neogene (Fig. 1.3) (Gröger et al., 2008).

Așa numitele pânze bucovinice (Fig. 1.3) ale blocului Dacia aparținând perioadei Precambrian – Paleozoic sunt alcătuite din metasedimente și subordonat din ortogneise (Kräutner, 1991; Vodă et Balintoni, 1994). Suprapunerile de Pânze bucovinice de vârstă Alpină prezintă următoarea succesiune de jos în sus: Pânze infrabucovinice, subbucovinice și bucovinice separate uneori de sedimente aparținând perioadei Permian până în Cretacic inferior (Gröger et al., 2008).

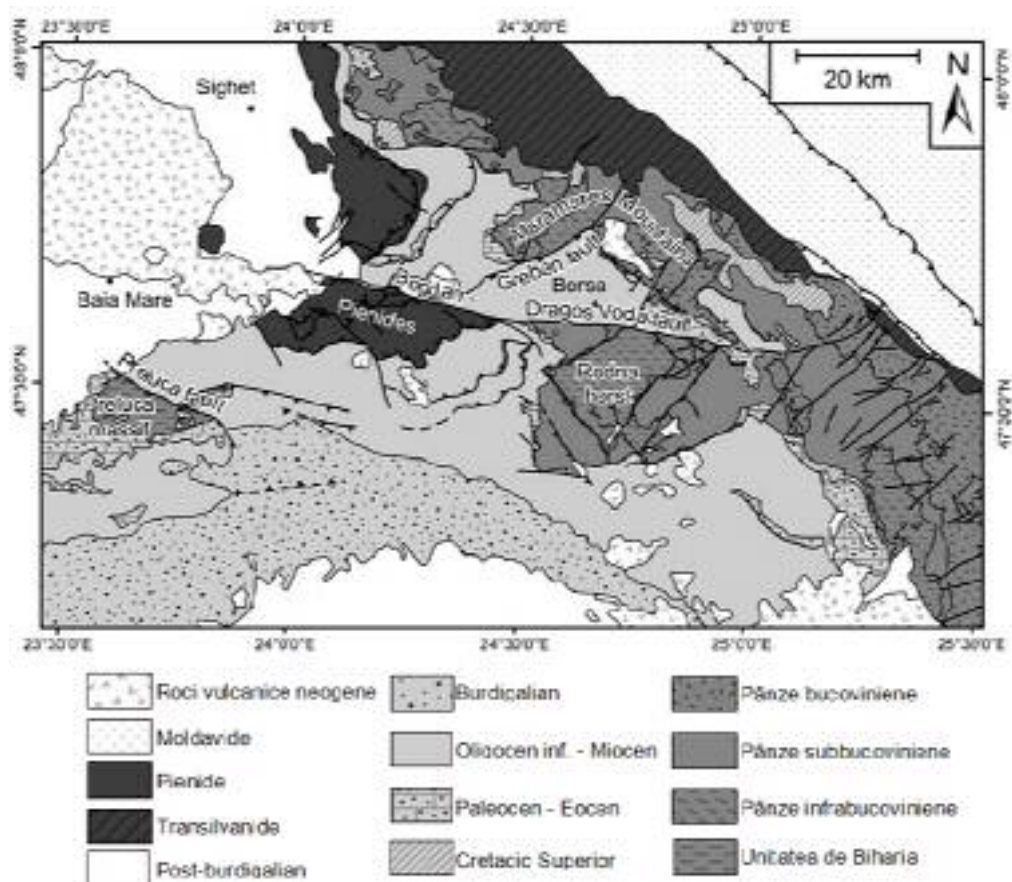


Fig. 1.3. Harta tectonică a Bazinului Maramureșului (Gröger et al., 2008)

Vulcanismul în regiunea Bazinului Maramureșului s-a desfășurat în două faze distincte: prima fază, Badenian-Sarmațiană (Miocen Mediu) este de tip calco-alkalin caracterizată prin erupții explozive care au generat cantități însemnate de cenușă depozitată sub formă de tufuri de cădere iar cea de-a doua fază, Sarmațian – Pannoniană, este reprezentată de episoade paroxismale ale activității vulcanice care au generat mari cantități de lavă (Cochemé et al., 2003; Fülöp et Kovacs, 1996).

Bazinul Maramureș conține depozite miocene de tip molasă reprezentate de secvențe sedimentare și roci vulcanice intercalate, ce se dispun pe flișul Paleogen care acoperă fundamentul de roci metamorfice iar în zona de nord vest, cuprinde formațiuni de vârstă: Senoniană, Eocenă, Oligocenă, Badeniană, Sarmațiană și Pliocenă (Fig. 1.4) (Cochemé et al., 2003; Fülöp și Kovacs, 1996, Damian et al, 1991). Depozitele paleogene aparțin Pânzei de Petrova și sunt alcătuite din depozite de fliș eocen mediu și superior (Săndulescu et al, 1993) iar

depozitele neogene sunt reprezentate de depozite sedimentare și vulcanoclastice de origine piroclastică, de vârstă badeniană și sarmațiană.

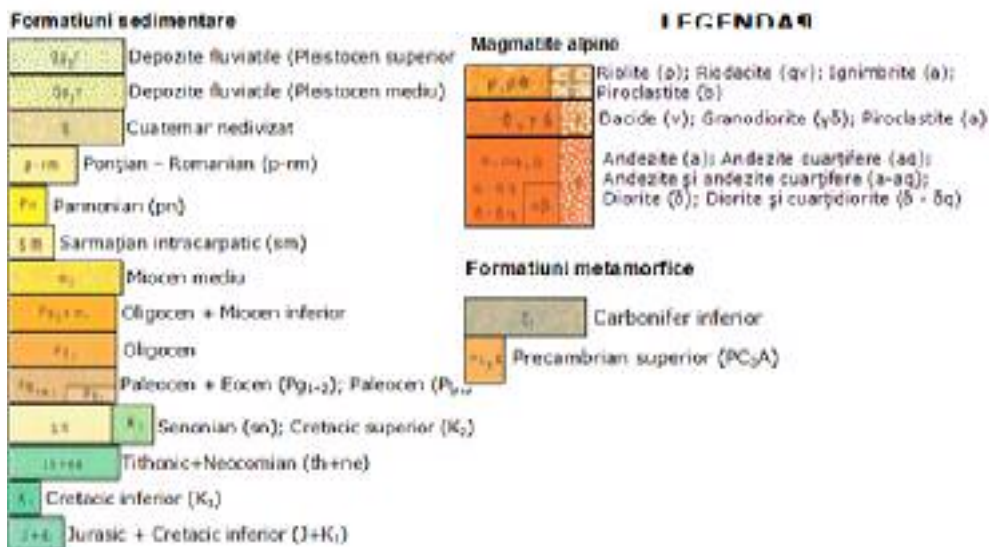
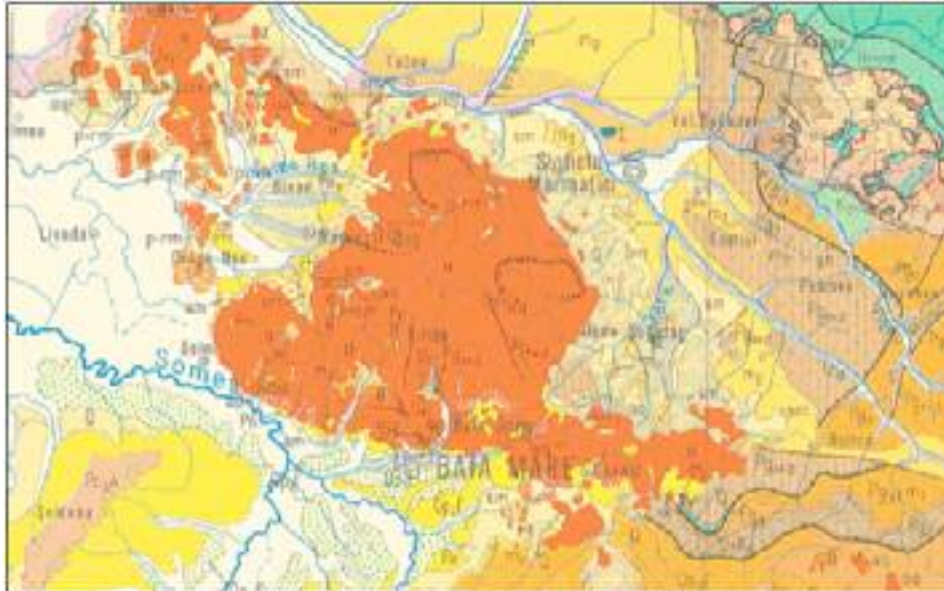


Fig. 1.4. Harta geologică a Bazinului Maramureș (dupa Harta geologică a României, Scara 1:1.000.000)

Depozitele badeniene ating o grosime totală de cca. 1000 m și sunt constituite din argile, siltite și gresii interstratificate cu depozite vulcanoclastice de origine piroclastică (Fig. 1.4). Local, ele conțin lentile de sare și gips. Deși nu s-a realizat încă o stratigrafie clară a depozitelor Bazinului Maramureșului, date preliminare arată prezența atât a Badenianului inferior cât și a Badenianului superior, în faciesuri asemănătoare din punct de vedere sedimentologic și vulcanologic (Fülöp et al., 2006).



2. GENEZA ȘI OCURENȚE DE TUFURI ZEOLITICE ÎN ROMÂNIA

2.1. Condiții geologice de formare a tufurilor zeolitice în România

Tufurile vulcanice de pe teritoriul României sunt legate de activitățile vulcanice paroxismale cu caracter exploziv care au eliberat cantități suficiente de cenușă vulcanică ce s-au acumulat ca intercalații sau bancuri de mare grosime în formațiuni de vârstă Miocenă și Pliocenă, în special. (Cochemé et al. , 2003).

Tufurile s-au format ca urmare a cimentării produșilor de explozie a magmelor acide și a celor intermediare. Peste 90% din tufurile vulcanice zeolitice au o compoziție riolitică și riodacitică. Procesul de zeolitizare a avut loc în mediu marin alcalin la pH între 9,5-9,8. Sticla vulcanică în special, a fost înlocuită de către zeoliți, datorită mării sale instabilități în mediul marin. Pe lângă sticla vulcanică, au fost afectați de zeolitizare atât silicați ca feldspații sau miclele cât și cuarțul magmatic (Măicăneanu et al., 2008; Anastasiu, 1977).



Figura 2.1. The main occurrence areas of zeolitic tuffs in România (Bedelean et al., 2005).

După Bărbat et Marton, (1989) și Măicăneanu et al., (2008), pe teritoriul țării noastre tufurile vulcanice au cunoscut o dezvoltare accentuată în formațiunile Miocene și Pliocene putându-se



enumera în acest sens următoarele unități geologice (Fig. 2.1): depresiunile intracarpatică și extracarpatică (Transilvaniei, Silvaniei, Maramureșului, Getică), Carpații Orientali (Compartimentul Perșani, Unitatea de Tarcău, Avanfosa carpatică) etc.(Tabel 2.1).

Tabel 2.1. Ocurențe de zeoliți în România (Matei, 2004)

Nr. crt.	Mineral	Roci magnetice				Roci metamorfice	Roci sedimentare		
		Prealpine	Alpine						
			Ofiolite	Banatite	Neogen-Cuaternare				
1	Natrolit	Dobrogea Centrală	Munții Metaliferi	M. Bihor	M. Gutâi		Dep. Maramureș		
2	Mesolit		Munții Metaliferi	M. Bihor	M. Harghita				
3	Scolecit		Munții Perșani	M. Banat	M. Rodnei				
4	Thomsonit			M. Bihor				M. Bihor	
5	Gonnardit			M. Vlădeasa	M. Gutâi				
6	Heulandit		Munții Perșani	M. Bihor	M. Highiș				Dep. Transilvaniei
7	Clinoptilolit							M. Bihor, Dobrogea	
8	Stilbit		Metaliferi		Metaliferi				
9	Epistilbit		“					M. Bihor	Transilvania, Silvania, Dep. Maramureș,
10	Phillipsit		“		M. Țibleș				
11	Harmotom		“					M. Bihor	Unit. Tarcău
12	Chabazit		“	M. Banat	Metaliferi				
			“		M. Gutâi			M. Bihor, Poiana Ruscă	Dep. Transilvaniei
13	Laumontit		“	M. Banat	M. Gutâi				
14	Gmelinit		“	M. Banat	M. Gutâi,			M. Bihor, Poiana Ruscă	Maramureș,
15	Mordenit		“	M. Oaș	Harghita.				
16	Analcim			M. Oaș					
				M. Oaș		Dep. Subcarpatică			

După Mârza et Meszaros, (1991), ca extindere, grosime și conținut de zeoliți, cele mai importante tufuri vulcanice aparțin *depozitelor Badeniene* inferioare iar cel mai important depozit de tuf vulcanic este Tuful de Dej, care în apare în Bazinul Transilvaniei (și poartă acest nume), dar care în Bazinul Silvaniei (sau Șimleu) a fost numit, local, tuf de Mirșid, fiind de fapt același nivel (la fel cel din zona Maramureș). La fel stau lucrurile și cu Tuful de Perșani, care e de fapt tot tuf de Dej. În aceeași perioadă s-a format tuful de Slănic, care fiind de partea cealaltă a Carpaților nu mai are legătură cu tuful de Dej.

Cele mai cunoscute structuri geologice în care s-au cantonat tufurile vulcanice sunt cele din Depresiunea Transilvaniei și zona extracarpatică. De asemenea, pot fi amintite și depresiunile intramontane (Silvania, Maramureș etc) (Mârza et Meszaros, 1991).



Complexul “Tufului de Dej” riolitic, de vârsă Miocen mediu, alcătuit din conglomerate și gresii vulcanoclastice, tufuri mediu și fin granulare și alternanțe de strate de tufuri fine, tufite și marne tufacee, înregistrează începuturile activității vulcanice Neogene din România.

Zeolitul predominant și caracteristic pentru tufurile vulcanice din România este clinoptilolitul alături de care mai apare mordenitul, heulanditul, phillipsitul și analcimul (Anastasiu, 1977).

Tufuri bogate în zeoliți, cu un conținut mai mare de 50% clinoptilolit ajungând chiar până la 90%, se află în unitatea de Tarcău, în depresiunile Maramureș, Silvania și Transilvania, cu o grosime a depozitelor de 1,5 m până la 40 m (Matei, 2004).

2.2. Geneza și ocurențe de tufuri zeolitice în Bazinul Transilvaniei

Depresiunea Transilvaniei este o unitate structurală bine individualizată, fiind cea mai mare depresiune molasică terțiară dezvoltată la noi în țară. Are o formă aproximativ circulară și este limitată morfologic de Carpații Orientali și lanțul eruptiv neogen la est și la nord, de Carpații Meridionali la sud și de Munții Apuseni la vest și la nord-vest.

Cele mai importante orizonturi de tufuri badenian-volhyniene se află în NV Bazinului Transilvaniei, în zona vestică a Someșului Mic, în partea nordică a Someșului Mare în dreptul localităților Dej, Beclean, Nimigea de Jos, continuând la sud de Someșul Mare între localitățile Nimigea de Jos Cepari, Dumitra și spre est între localitățile Prundu Bârgăului, Mureșenii Bârgăului și Colibița (Mârza et Maszaros, 1991). La acestea se adaugă zăcămintele de tufuri vulcanice din bazinul Silvaniei și bazinul Maramureșului. În nord – vestul Bazinului Transilvaniei, zeoliții apar ca produși de alterare a tufurilor badeniene acide cu preponderență vitrice (Miocen Mediu). Studiul litologic al acestui complex de tufuri care apar peste tot în Bazinul Transilvaniei indică o arie largă de dezvoltare a rocilor zeolitizate (Seghedi et al., 2000).

2.3. Geneza și ocurențe de tufuri zeolitice în Bazinul Maramureșului

Mișcările tectonice din timpul Miocenului au condus la un vulcanism silicic și intermediar în partea interioară a Carpaților Orientali. Aici evenimentele explozive au condus la formarea depunerilor de curgeri piroclastice și a depozitelor de cenușă intercalate cu sedimente marine. Partea superioară a succesiunii conține sedimente detritice lacustre bogate în cărbune aparținând Pontianului (Cochemé et al., 2003).

Zona centrală a bazinului Maramureș este caracterizată de prezența depozitelor de tuf fin zeolitizat în zone ca: Bârsana, Oncești, Nănești, Călinești, Ocna Șugatag, Săliște, Vadu Izei etc cu o evidențiere mai pregnantă a complexului de aflorimente în zona Valea Morii (Fig. 2.2) (Fülöp et Crihan, 2002).



Fig. 2.2. Principalele ocurențe de tufuri zeolitice în județul Maramureș

De asemenea, la nivelul Badenianului superior a fost identificat un nivel de tuf vacuolar spongios, în zona Văleni - Coaș – Berchezoaia (Fig. 2.2) în sud sud-vestul Bazinului Maramureșului (Cochemé et al., 2003).

Depozitele sarmațiene sunt per ansamblu asemănătoare depozitelor badeniene însă vulcanoclastele sunt subordonate depozitelor sedimentare argiloase și grezoase.

▪ Tufuri zeolitice de Bârsana din zona Valea Morii și Ocna Șugata

“Tuful de Bârsana” reprezintă un termen generic, care se referă la tuful fin zeolitizat, cunoscut pentru posibilitățile de valorificare economică. El afloră în mai multe zone ale bazinului, la Bârsana, Oncești, Nănești, Călinești, Ocna Șugata, Săliște, Vadu Izei etc. Cele mai complexe aflorimente apar în partea centrală a Bazinului Maramureșului, în zona văii Morii (Fig. 2.2), unde pot fi puse în evidență relațiile spațiale ale tufului zeolitizat cu alte depozite cogenetice, utile în perspectiva stabilirii unor rezerve de zeoliți, exploatabile (Fülöp et Crihan, 2002).

După Antonescu et al., (1979) formațiunile aparținând Badenianului inferior identificate în zona Valea Morii-Bârsana pot fi paralelizate cu tuful de Dej. Formațiunile din zona Valea Morii apar ca o succesiune de: tufuri verzi-gri, gresii medii și fine cimentate prezentând intercalații de marne; tufuri grosiere și fine precum și din gresii slab consolidate peste care apare o succesiune de gresii cu intercalații de marne.



Figura 2.3. Depozit de tufuri vulcanice zeolitice din zona Valea Morii – Bârsana (foto: Irina Smical)

Tufurile vulcanice din zona Valea Morii (Călinești) sunt zeolitizate. Separate printr-o unitate de gresie calcaroasă, acestea apar cu stratificații masive, omogene având o grosime între 70 și 100 m. Culoarea acestor tufuri este albastru – verzuie (Cochemé et al., 2003).

Cariera de tufuri este amplasată în mijlocul Depresiunii intracarpătice a Maramureșului, în Bazinul Izei mijlocii, între pâraiele Pârâul Vălenilor, Valea Morii (afleuți ai Izei) cu Valea Mijlocie (Fülöp et al., 2006) (Fig. 2.3., Fig.2.4). Tufurile din această zonă sunt foarte zeolitizate și au în general o textură vitroclastică. Fragmentele de cristale pirogenice includ cuarț, plagioclaz și biotit iar fragmentele litice sunt reprezentate în cea mai mare parte de șisturi cu muscovit și cuarțit. Aceste tufuri conțin frecvent cristale tabulare de clinoptilolit formate prin înlocuirea pseudomorfică a vitroclastelor (Cochemé et al., 2003).

Tufurile din zona Valea Morii sunt tufuri zeolitice compacte, fisurația fiind mai evidentă doar în partea superioară a carierei, în care și peliculele limonitice sunt mai frecvente. Local, în special spre baza carierei, în bancul de tuf se individualizează benzi sporadice cu grosimi de 0,5-1 cm, în care biotitul, în paiete submilimetrice, prezintă o participare notabilă. Tufurile zeolitice din această zonă conțin mai multe specii de: clinoptilolit, mordenit și natrolit iar heulanditul este în proporție foarte redusă. Componenta de bază a acestor tufuri o constituie vitroclastele (peste 90%)

restul de sub 10% fiind compus din cristaloclaste și litoclaste. Structura acestor tufuri este mecanică, clastică (Matei, 2004).

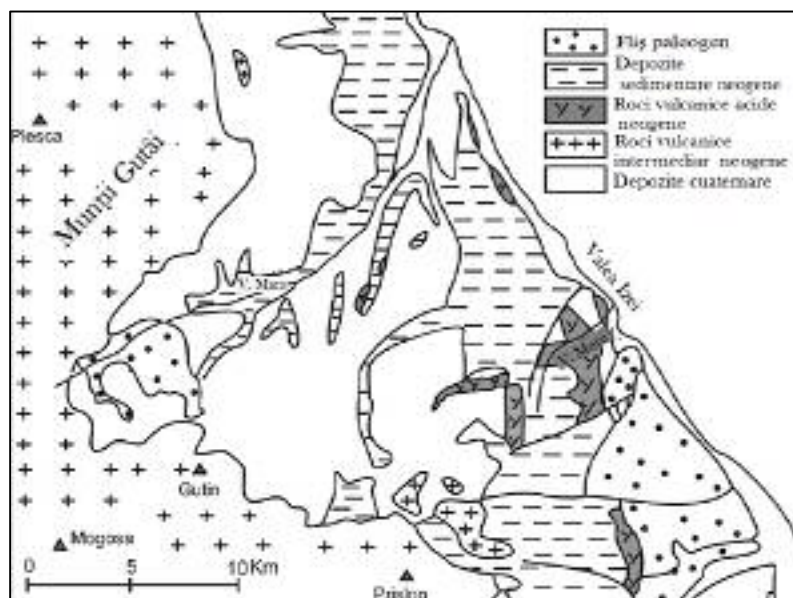


Fig. 2.4. Schiță după harta geologică a Bazinului Maramureș – Zona Bârsana (Fülöp et Crihan, 2002).

Formațiunile de tufuri zeolitice de Bârsana din zona Ocna Șugatag, se individualizează prezența unor tufuri de culoare albă, fin granulate. În vecinătatea unei doline a fost identificată o unitate de tuf spongios având un aspect de curgere piroclastică (Cochemé et al., 2003). Tufurile din această zonă au o compoziție acidă, riodacitică și au suferit intense procese de alterare, printre care zeolitizări, bentonitizări, celadonitizări, calcitizări (Mutihac et al, 2004).

▪ **Formațiuni zeolitice în zona Valea Seneș-Valea Higea (Coștiui)**

Situat în nordul Bazinului Maramureșului, bazinul de sedimentare din zona Coștiui, format din depozite badeniene și sarmațiene, cuprinde tufuri dacitice cu o grosime de cca. 250 m. Formațiunile sarmațiene prezente în acest bazin sunt constituite în principal din: marne, gresii marnoase, gresii friabile și nisipuri iar tufurile sunt reprezentate, în partea bazală a depozitelor, de tufuri lapilice peste care sunt dispuse tufuri cristaloclastice și vitroclastice.

Zeoliții s-au format prin devitrificarea sticlei vulcanice iar cei mai reprezentivi pentru aceste tufuri sunt: clinoptilolit, mordenit și heulandit. Într-o proporție mai redusă apar celadonit și silice criptocristalină (Damian et al., 2007).



2.4. Geneza și ocurențe de tufuri zeolitice în zona Perșani și Valea Prahovei

Tufurile vulcanice zeolitice din zona internă a curburii Carpaților Orientali fac parte structural din Compartimentul Perșani al Carpaților Orientali și prezintă similitudini stratigrafice, mineralogice-petrografice și vulcanologice cu tufurile vulcanice zeolitice aparținând Bazinului Transilvaniei. Tuful de Dej află și în această regiune, cele mai importante depozite de tufuri zeolitice fiind localizate în împrejurimile localităților: Șinca-Grind-Perșani, Șinca Veche-Comana de Sus, Racoș. În zona localității Jibert a fost identificat tuful de Ghiriș (Măicăneanu et al., 2008; Brana et al., 1986).

Tuful de Slănic aparține formațiunilor geologice de vârstă Badenian inferior fiind reprezentat de tufuri și tufite intercalate de marne cu globigerine (Mărunțeanu, 1999).



3. CARACTERISTICI PETROGRAFICE ȘI MINERALOGICE ALE TUFURILOR ZEOLITICE DIN ROMÂNIA

3.1. Considerații generale privind petrografia și mineralogia tufurilor zeolitice

Depunerile cineritelor în bazine de sedimentare s-au desfășurat concomitent cu sedimentarea materialului detritic de pe continent, rezultând complexe de roci sedimentare cu grosimi ce ating uneori, zeci sau chiar sute de metri. În cadrul acestor complexe pot exista intercalații stratiforme de tufuri, bine individualizate din punct de vedere structural și textural. Uneori, intercalațiile tufacee conțin peste 10% material detritic, caz în care se numesc *tufite*. Când materialul piroclastic nu depășește 50%, ele sunt considerate roci sedimentare cu material piroclastic (Brană et al., 1986).

După Mârza et al., (1991), tufurile propriu-zise conțin între 90-100% material piroclastic. La o participare de 60-90% piroclastite și 40-10% epiclastite, rocile piroclastice corespunzătoare poartă și calificativul de „epiclastic”.

Granulația tufurilor vulcanice definesc tipul de spărtură care poate fi: concoidală la cele pelitice și pelito-aleuritice, așchioasă la cele aleurito-psamitice și neregulată la cele psamitice.

Tabel 3.1. Principalele procese de transformare se desfășoară conform următoarelor scheme posibile de alterare ale sticlei vulcanice (Ghergari et al., 1989)					
<i>Montmorillonizare</i>	Sticla vulcanică	-K, Ca	→	Smectit + SiO ₂	
<i>Zeolitizare</i>	Sticla vulcanică (riolitică, dacitică)	-Mg, Fe	→	Clinoptilolit Mordenit	Heulandit Philipsit Chabazit
	Sticla vulcanică (andezitică, andezitică-cuarțiferă)	-Mg, Fe	→	Heulandit Philipsit Chabazit	Clinoptilolit Mordenit
<i>Celadonizare</i>	Sticla vulcanică	-Ca, Na	→	Celadonit + SiO ₂ + Al ₂ O ₃ (4 : 1)	

Dintre procesele prezentate în tabelul 3.1., zeolitizarea este cea mai importantă deoarece conferă tufurilor o valoare economică deosebită. Produsele acestei transformări sunt zeoliții, minerale care pot exista în proporție de 20 - 80% din masa unor depozite de tufuri.

Pe lângă sticla vulcanică, tufurile mai conțin: cristaloclaste de feldspați, cuarț, biotit, uneori hornblendă și piroxeni, fragmente detritice de cuarț, cuarțit, calcite, foite de mică și biotit. Uneori pot conține și organisme calcaroase-foraminifere (globigerine) (Brană et al., 1986).

În funcție de componența tufurilor vulcanice Anastasiu, (1977) împarte tufurile vulcanice în următoarele categorii:

- Tufuri vitroclastice, cu peste 50% sticlă;
- Tufuri cristaloclastice, cu peste 50% cristale idiomorfe sau fragmente de cristale;
- Tufuri litoclastice, cu peste 50% fragmente litice.

De asemenea, sunt definite și categorii intermediare: tufuri vitrocristaloclastice, tufuri vitrolitoclastice, tufuri cristalolitoclastice, tufuri litocristaloclastice etc (Fig. 3.1.).

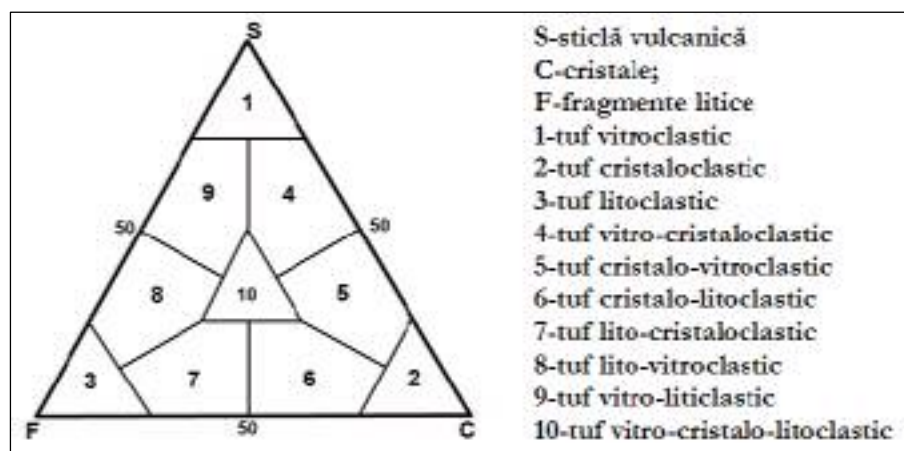


Figura 3.1. Diagramă ternară pentru caracterizarea structurală a rocilor piroclastice (Măicăneanu et al., 2008 după Anastasiu, 1977).

Din punctul de vedere al gradului de compactare și de coeziune a rocii, tufurile vulcanice pot fi friabile, consolidate (cimentate sau sudate), poroase sau compacte. Culoarea este diferită, de la alb cenușiu, la verzui, gălbui sau violet deschis. În funcție de dimensiunea clastelor, tufurile propriu-zise se clasifică în: tufuri grosiere (0,5-2 mm), tufuri mediu granulare (0,063-0,5 mm), tufuri fine (0,004-0,063 mm) (Măicăneanu et al., 2008).

În funcție de compoziția mineralogică și chimică, care reflectă tipul primar de magmă, din care provin, se deosebesc mai multe tipuri petrografice de tufuri vulcanice iar din punct de vedere petrografic tufurile vulcanice pot fi: riolitice, dacitice, trahitice, andezitice, bazaltice și fonolitice așa după cum este redat în tabelul 3.2.

În general, culoarea tufurilor este albicioasă cu nuanțe de verde, cenușiu, galben sau brun. Aceste roci au rezistență la compresiune redusă și nu rezistă la secvențe repetate de îngheț-dezghet (Brana et al., 1986).



Tabelul 3.2. Tipuri petrografice de tufuri vulcanice (după Anastasiu, 1977)

Elementul urmărit	Elementul determinat	Tipuri petrografice
<u>Minerale salice</u> - cuarț Q - feldspați potasici Fk - plagioclazi P(o-xAn) <u>Minerale femice</u> - biotit Bi - hornblenda Hb - piroxeni Px - olivina Ol	Q, Fk, P 0-20, (+/- Bi)	riolitic
	Q, P 0-30, (+/- Bi), (+/-Hb)	dacitic
	P 0-30, Fk (+/-Px)	trahitic
	P 30-70, Hb, Px	andezitic
	P 50-70, Px, Ol, (+/-Hb)	bazaltic
	Fk, P0-30, Foide	fonolitic

Denumirea de „zeolit” provine din limba greacă în care *zein* semnifică „a fierbe” și *lithos*, „piatră” iar mineralele specifice acestei grupe au fost denumite fie din limba greacă fie din limba latină ori după nume de persoane sau localități care au legătură cu mineralul respectiv.

Zeolitul predominant și caracteristic pentru tufurile vulcanice din România este clinoptilolitul alături de care mai apare mordenitul, phillipsitul și analcimul. Pentru evidențierea proprietăților zeolitice ale tufurilor vulcanice, investigațiile care pot da informații edificatoare sunt: analizele de microscopie optică și electronică, analizele chimice globale, analizele de difracție a razelor X, analizele termice.

Pentru a se clarifica diferențele calitative existente între părți ale aceluiași depozit de tufuri sau între diferite depozite, (Bărbat et al., 1991) au adoptat următoarea clasificare calitativă a tufurilor vulcanice zeolitice:

- Tufuri bogate în zeoliți (> 50% zeoliți)
- Tufuri cu conținut mediu de zeoliți (20 – 50% zeoliți)
- Tufuri cu conținut redus de zeoliți (< 20% zeoliți)

Tufurile cu zeoliți din România sunt caracterizate printr-o mare variabilitate a constituenților mineralogici (tabel 3.3.) (Matei, 2004):

- granoclaste vitroase: sticla vulcanică și produse ale devitrificării sticlei riolitice și dacitice, cum sunt zeoliții, celadonitul, montmorillonitul;



- cristaloclaste: feldspați, cuarț, biotit, muscovit și minerale accesorii cum sunt rutilul, apatit, leucoxen, zircon;
- litoclaste - metamorfice sau endogene: cuarțițe, andezite și dacite.

Tabelul 3.3. Compoziția mineralogică a tufurilor zeolitifere din România (Măicăneanu et al., 2008; Matei, 2004; Brana et al., 1986)

Unitate geologică	Număr de analize	Minerale, %						
		Cuarț	Feldspat	Biotit	Muscovit	Calcit	Zeoliți	Altele
Tarcău	34	0-3	0-8	0-1	0-1	0-15	40-80	0-32
Depresiunea Subcarpatică	29	0-2	0-20	0-2	0-2	0-40	22-60	0-12
Depresiunea Transilvaniei	237	1-7	0-20	0-1	0-1	-	35-85	0-37
Depresiunea Silvaniei	48	0-20	0-15	0-1	0-1	0-16	18-90	0-8
Depresiunea Maramuresului	61	1-10	1-6	0-1	0-1	0-15	45-85	0-33

Procentajul de zeoliți este în general ridicat, de aproximativ 50%, pentru majoritatea tufurilor.

Conținutul de SiO_2 și Al_2O_3 este caracteristic pentru riocacite și dacite, punând în relief concordanța compozițională dintre tufurile vulcanice și aceste roci. Unele conținuturi ridicate de CaO și K_2O rezultă din zeolitizarea sticlei vulcanice (tabel 3.4) (Mârza et Mirea, 1991).

Tabelul 3.4 Compoziția chimică a tufurilor zeolitifere din România (Matei, 2004).						
Unitate geologică	Constituenți principali, %					
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Tarcău (Slănic)	62,78 - 67,70	9,30 - 13,10	2,80 - 5,39	0,97 - 1,5	1,37 - 2,89	0,18 - 2,85
Depresiunea Subcarpatică	63,78 - 68,05	11,60 - 14,56	1,97 - 4,62	0,35 - 2,5	1,17 - 2,84	1,32 - 4,37
Depresiunea Transilvaniei	56,94 - 70,70	10,04 - 21,38	1,19 - 3,99	0,3 - 0,96	0,91 - 3,26	0,6 - 3,7
Depresiunea Silvaniei	66,25 - 71,10	6,23 - 11,54	1,54 - 4,84	0,78 - 1,74	2,17 - 3,15	0,29 - 1,72
Depresiunea Maramureșului	63,94 - 68,62	6,98 - 15,96	2,10 - 4,96	0,8 - 1,04	0,36 - 2,35	0,63 - 1,45

3.2. Caracteristici petrografice și mineralogice ale tufurilor zeolitice din Bazinul Transilvaniei

Cercetările mineralogo-petrografice amănunțite asupra cineritelor din depozitele terțiare ale Depresiunii Transilvaniei și din unele bazine intramontane au clarificat natura mineralogică a zeoliților autigenici aflați în componența acestora, fiind aproape în exclusivitate reprezentați prin clinoptilolit.



Analizele prin difracție de raze X realizate pe probe brute de tufuri, dar și pe probe submicronice (separate granulometric) arată participarea masivă a unui mineral principal din grupa zeoliților și anume a clinoptilolitului (Bedelean et al., 2005).

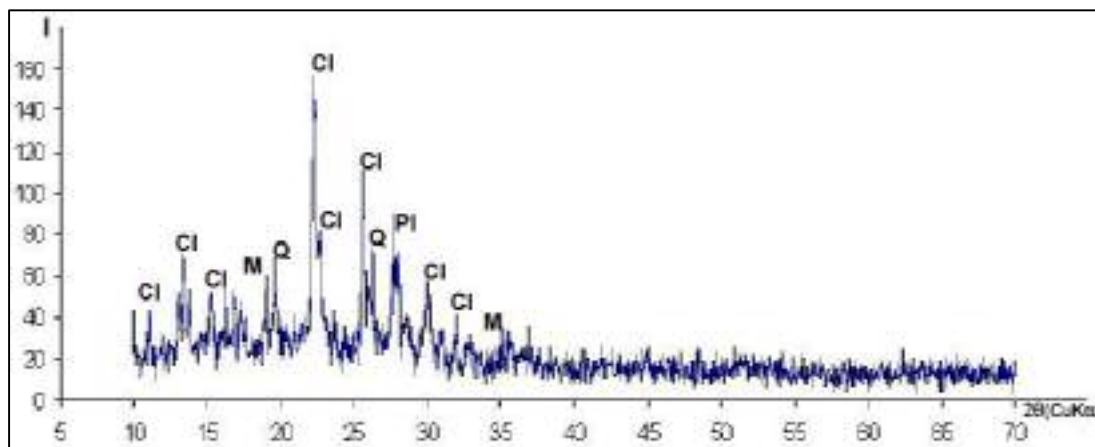


Fig. 3.2. Analiza difractometrică a tufului vulcanic de la Măciș, jud. Cluj. CI = clinoptilolit, PI=plagioclaz; Q = cuarț; M = montmorillonit (Bedelean et al., 2005)

Din punct de vedere al analizelor microscopice și difractometrice pentru tufurile zeolitice din aflorimentele județului Cluj, acestea au pus în evidență prezența invariabilă a constituentului mineralogic *clinoptilolit* în proporții variabile de 10-80% (Bedelean et al., 2005).

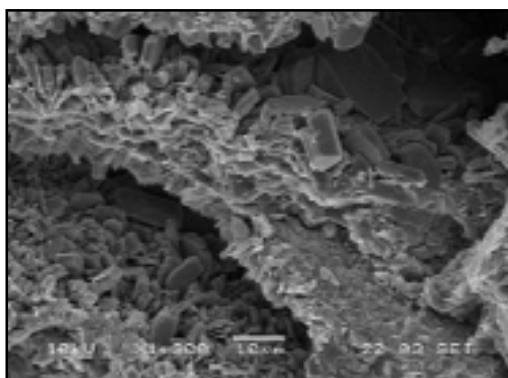


Fig. 3.3. Imagini la microscopul electronic (SEM) a zeoliților din tufurile vulcanice de la Pâglișă, jud.Cluj (Bedelean et al., 2005).

Analizele prin microscopie electronică (SEM) au evidențiat morfometrii lamelar prismatice de zeoliți asociate fragmentelor de sticlă vulcanică xenomorfă sau depuneri în golurile rocii (Fig. 3.3). (Bedelean et al., 2005).

Cercetările efectuate de Bedelean et Stoici, (1984), respectiv Bedelean et al., (1991) asupra tufului de Mirșid care se aseamănă cu tuful din zona Bazinului Maramureș, au reliefat că acesta conține în medie 65% clinoptilolit.



3.3. Caracteristici petrografice și mineralogice ale tufurilor zeolitice din Bazinul Maramureșului.

În vederea determinării caracteristicilor petrografice și mineralogice ale tufurilor zeolitice din Bazinul Maramureșului au fost întreprinse numeroase cercetări și investigații așa cum rezultă din datele din literatura de specialitate (Cochemé et al., 2003; Damian et al., 1991; Damian et al., 2002; Damian et al., 2007; Fülöp et al., 2006; Fülöp et Crihan, 2002; Matei, 2004).

Tufurile din Bazinul Maramureșului sunt puternic zeolitizate și prezintă în general o textură vitroclastică. Fragmentele de cristale includ: cuarț, plagioclazi și biotit. Muscovitul și clastele mici ale cuarțitului și ale șistului cu muscovit de la baza depozitului de tufuri sunt dominante alături de fragmentele litice. Tufurile conțin în mod obișnuit cristale tabulare de clinoptilolit formate prin relocare pseudomorfică a vitroclastelor. Se remarcă prezența cristalelor de opal, celadonit precum și a smectitelor (Tabel 3.5) (Cochemé et al., 2003).

Urmare a cercetărilor efectuate de Cochemé et al., (2003) în tuful din zona Ocna Șugatag au fost evidențiate în special zeoliți - clinoptilolit și opal.

Tabel. 3.5. Caracteristici petrofizice ale tufurilor zeolitice din Bazinul Maramureș (Cochemé et al., 2003)

Nr. crt.	Localizare	Descrierea rocii	Compoziție mineralogică		CEC (meq/100g)
			Minerale autigene	Fragmente litice	
1	Sighetu-Marmației	Tuf vitroclastic gri-verzui, puternic compactat	Minerale argiloase, zeoliți, seladonit	Cuarț, plagioclazi, biotit/muscovit, carbonați, minerale opace	27
2	Valea Iza-Bârsana	Tuf cu poncii grosiere galben-verzui; tuf vitroclastic fin verzui;	Minerale argiloase, zeoliți,	Cuarț, plagioclazi, biotit/muscovit.	182
3	Valea Morii	Tufuri vitroclastice gri verzui bogate în cristale	Minerale argiloase, zeoliți, calcit	Cuarț, plagioclazi/muscovit, microfosile	115
4	Valea Mijlocie	Tuf vitroclastic fin, verde deschis, tuf relocat, stratificat	Zeoliți, calcit, seladonit	Cuarț, plagioclazi/muscovit	69
5	Ocna Șugatag	Tuf relocat, alb spre verde deschis, ignimbrite gri, tuf vitroclastic fin și grosier verzui	Minerale argiloase, zeoliți, opal, seladonit,	Quarț, plagioclazi, muscovit, minerale opace, biotit	99
6	Valea Plopilor	Tuf vitroclastic fin verzui	Zeoliți, celadonit	Cuarț, plagioclazi, biotit/muscovit, microfosile	94
7	Slătioara	Tuf vitroclastic fin, alb	Minerale argiloase, zeoliți, opal	Cuarț, plagioclazi/muscovit	68
8	Coaș	Tufuri grosiere, alb-galbui, stratificate	Minerale argiloase	Cuarț, plagioclazi, biotit	-



Studiile mineralogice și petrografice realizate de către Smical, I. et al, 2010a,b cu privire la tufurile zeolitice din zona Bârsana (Valea Morii), s-au axat pe o serie de determinări fizico-chimice care au reliefat următoarele caracteristici mineralogice ale tufului zeolitic prelevat din depozitul de tufuri situat la confluența Văii Mijlocii cu Valea Morii de pe teritoriul localităților Văleni-Călinești.

Pentru stabilirea constituenților mineralogici și chimici, probele de tuf netratat au fost analizate prin difracție de raze X (DRX), spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), microscopie prin scanare electronică (SEM), determinări DTA-TG, analize chimice utilizând metoda bazată pe fluorescență de raze X (XRF) și spectroscopie în flacără.

Așa cum se poate remarca din Fig. 3.3., principalul mineral zeolitic este reprezentat de clinoptilolit iar în cantități mai reduse se remarcă cuarțul, albitul și cristobalitul.

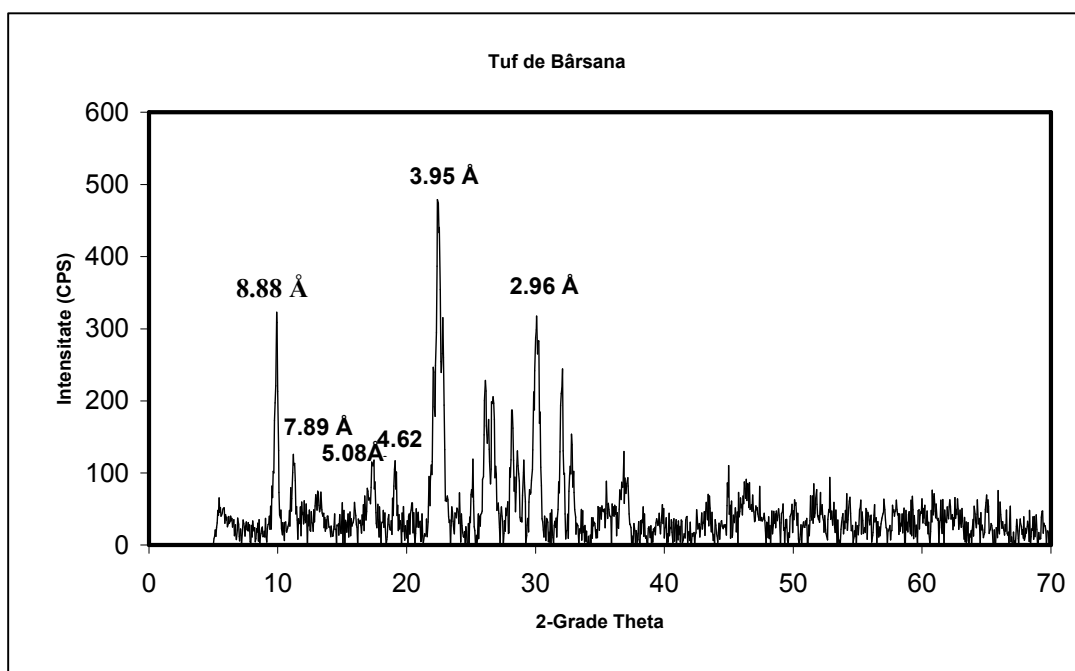


Fig. 3.3. Analiza DRX a tufului zeolitic de Bârsana (Smical et al., 2010a)

Analiza de difracție raze X a pus în evidență prezența unui clinoptilolit foarte bine cristalizat evidențiat prin intensitatea liniilor de difracție de pe diagrama de raze X. Alături de clinoptilolit apare în cantitate mică cuarț, albit și cristobalitul. Liniile de difracție specifice acestora sunt evidente pe diagrama de raze X (Fig. 3.4).

Toate spectrele de difracție raze X corespund perfect datelor de difracție prezentate în literatură pentru clinoptilolit. Sunt bine marcate reflexele de 8,88Å, 7,89Å, 5,08Å, 3,62Å,



Dacă se compară spectrele de difracție ale probelor studiate, de la Bârsana cu modelul etalon de difracție prezentat de Valiter et al., (1975), pentru tufurile clinoptilolitizate din Zaccarpatia, rezultă un grad de puritate mai ridicat pentru probele noastre, precum și un grad mai avansat de cristalinitate al clinoptilolitului cu peak-uri ale aceluiași reflexe mai intense și mai ascuțite.

Analizele chimice ale probei de tuf zeolitic de Bârsana au fost realizate cu ajutorul metodei de fluorescență de raze X (XRF) pentru elementele majore și spectroscopie în flacără pentru elementele minore.

Rezultatele analizelor chimice pentru elemente majore ale probei de tuf sunt redată în tabelul 3.6 iar pentru elemente urmă în tabelul 3.7.

Rezultatele analizelor chimice globale dau informații cu privire la natura petrografică a lavei vulcanice astfel cantitatea mare de silice SiO_2 indică caracterul acid al tufului, iar mineralele prezente arată ca acesta prezintă un caracter riolitic, dacitic sau riodacitic. Conținutul de alumina Al_2O_3 este normal pentru o lavă acidă, riolitică-dacitică și este reținută aproape în totalitate în mineralele zeolitice.

Tabel 3.6. Compoziția chimică (procente de masă) a tufului de Bârsana (Smical et al., 2010a)

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃ T	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	TiO₂	P₂O₅	P.C.*
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
72,42	12,22	1,48	0,05	0,20	1,36	2,76	2,80	0,17	0,04	6,51

Suprafața specifică = 43,12 [m²/g]

CEC**= 2,6 meq/g

* pierderi la calcinare

** Capacitate de schimb cationic

Tabel 3.7. Compoziția chimică (ppm) a tufului de Bârsana – elemente minore (Smical et al., 2010a)

Ba	Mn	Pb	Zn	Sr	Cu	Rb	Zr	Ce	Ni	La	Cr	Nd
717,5	357,2	306,6	237,1	185,2	115,2	114,7	85,0	51,8	42,4	31,2	23,0	15,6
Y	Th	Ga	Sn	V	Nb	Sb	Cd	Cs	U	Sc	Mo	
15,5	13,1	11,7	10,6	10,5	7,8	4,4	4,0	3,6	3,2	2,5	1,0	

Conținutul de oxizi ai elementelor alcalino-pământoase (Ca și Mg) este subordonat celui al oxizilor elementelor alcaline (K și Na), fapt ce se poate datora aportului diagenetic al mediului de depunere a produselor vulcanice precum și proceselor de levigare. Pierderea la calcinare (P.C) de 6,51% este neconcordantă cu valorile aproape subunitare în cazul rocilor dacit-riolitice însă se poate explica prin prezența apei zeolitice în proba de tuf analizată.



În vederea realizării determinărilor de spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR - Fourier-Transform Infrared) s-a utilizat un aparat Bruker Tensor-27.

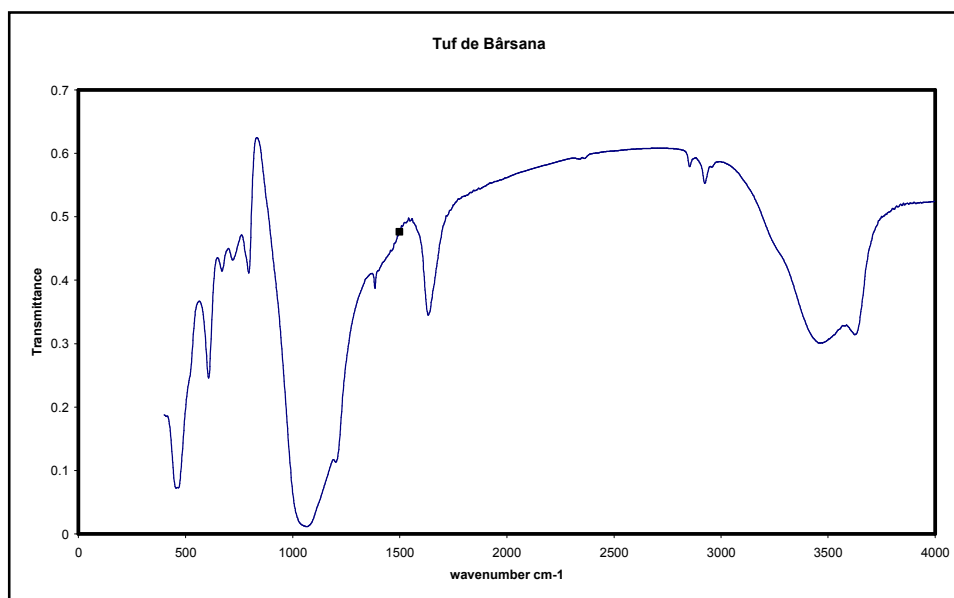


Fig. 3.5 Analiza FTIR a tufului zeolitic de Bârsana (Smical et al., 2010b)

Spectrul de absorbție și transmisie în IR (Fig. 3.5), indică prin inflexiunile afișate prezența picurilor caracteristice zeoliților (Bedeleian et Stoici, 1984; Castaldi et al., 2005; Iacomi, 2001; Rodriguez-Fuentes et al., 1998; Mozgawa, 2000; Mozgawa et Bajda, 2005). Se departajează clinoptilolitul de heulandit, prin banda de absorbție de la 610 cm^{-1} , la heulandit, aceasta fiind de 700 cm^{-1} . Spectrul pune bine în evidență prezența apei, prin absorbție în domeniile de $3400 - 3600\text{ cm}^{-1}$.

Așa cum se poate observa în reprezentarea grafică DTA-TG, la cca. $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ se instalează un pic la DTA care exprimă un moment al deshidratării zeoliților, ce conțin apă în diverse forme, apoi se instalează un palier până la sfârșitul măsurătorii.

Aprecierea diferențierii dintre heulandit și clinoptilolit se bazează și pe procesul de deshidratare care în cazul heulanditului se finalizează la cca. $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ iar în cazul clinoptilolitului poate ajunge până la cca. $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Măicăneanu et al., 2008).

Pierderea în greutate a masei tufului analizat, începe de la $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ iar la $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ apare un umăr al curbei de reprezentare apoi în continuare se pierde apa de coordinare și pierderea de masă se continuă până la $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ unde apare și picul DTA, după care alura este lină fără modificări importante care să reprezinte pierderi considerabile de apă. La curba DTA apare la $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ un pic exoterm indicând o schimbare de fază cristalină a tufului analizat.

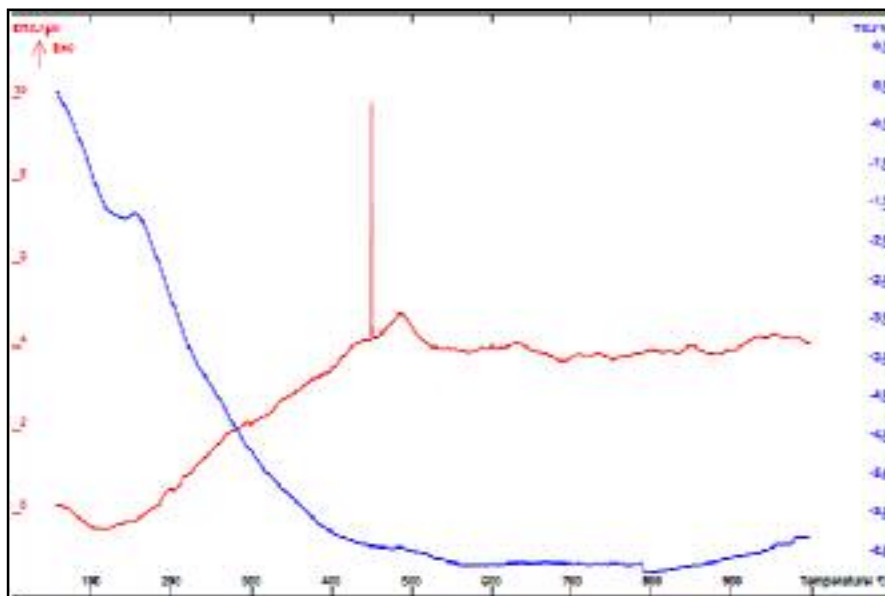
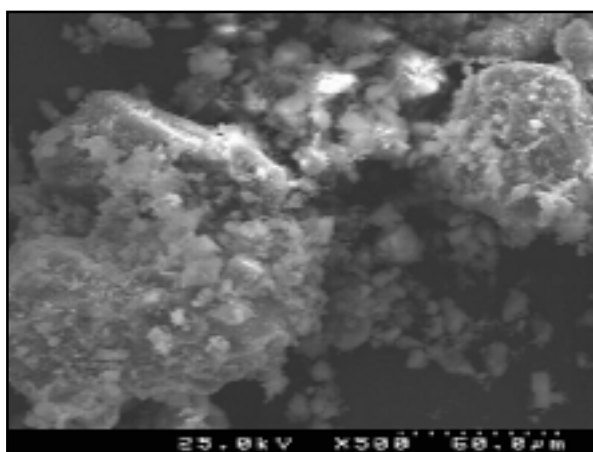


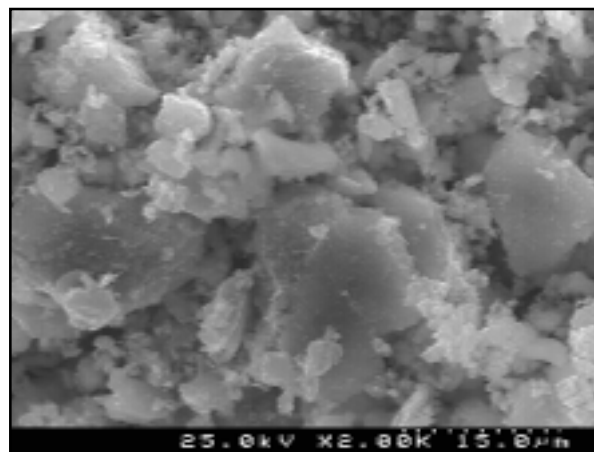
Fig. 3.6. Analiza TG-DTA a tufului zeolitic de Bârsana (Smical et al., 2010b)

Comparând datele rezultate din interpretarea diagramei DTA-TG cu pierderea la calcinare în cazul determinării chimice a compoziției probei de tuf de Bârsana (tabel 3.7) se poate afirma că există similituni între datele oferite de cele două metode de determinare.

În scopul evidențierii micrografice a constituenților minerali ai tufului zeolitic de Bârsana, s-au realizat analize de microscopie prin scanare electronică (SEM) folosind un microscop Hitachi-S4100 cu spectroscopie de energie dispersivă (EDS) și un detector Rontec (Fig. 3.7).



a)



b)

Fig. 3.7. Microgrăfiile SEM (a, b) ale tufului zeolitic de Bârsana (Smical et al., 2010b)

Reprezentările micrografice SEM din figurile a,b evidențiază prezența cristalelor tabulare de clinoptilolit precum și a feldspaților cu supracreșteri de opal.



4. CERCETĂRI PRIVIND EFICIENȚA UTILIZĂRII TUFULUI ZEOLITIC DE BÂRSANA ÎN PROCESE DE REȚINERE A IONILOR DE Pb^{2+} , Cu^{2+} ȘI Zn^{2+} DIN APELE UZATE

4.1. Motivația cercetării.

Apele uzate industriale datorită conținutului ridicat de metale grele reprezintă o preocupare tot mai crescută în găsirea celor mai eficiente metode de remediere. Unele ioni printre care Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} , în concentrații ridicate, constituie un pericol pentru mediu și sănătatea umană datorită bioacumulării și bioconcentrării în organismele vii (Oros, 2001). De asemenea, aceste elemente aflate în concentrații ridicate în efluenți devin surse de poluare pentru afluenți și apele subterane (Carland et Aplan, 1995; Curkovič et al., 1997; Inglezakis et al., 2003a,b).

Metodele convenționale de îndepărtare a metalelor grele din apele uzate nu mai sunt eficiente atunci când se dorește epurarea acestor ape sub limitele impuse de standardele de calitate a apelor de suprafață, de aceea utilizarea zeoliților naturali reprezintă o alternativă viabilă și eficientă la mijloacele clasice de decontaminare a apelor uzate atât ca și cost eficiență cât mai ales datorită capacității ridicate de schimb ionic (Alvarez-Ayuso et al., 2003; Vaca Mier et al., 2001; Cerjan-Stefanovici et al., 1996; Inglezakis et al., 2005).

4.2. Mecanisme de îndepărtare a metalelor grele din apele uzate

Schimbul ionic prin utilizarea zeoliților naturali poate fi considerată una dintre cele mai atractive metode, datorită faptului că aceștia se găsesc din abundență și prețul de cost este scăzut.

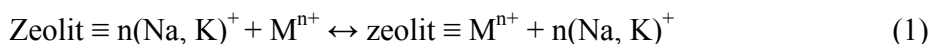
Din datele de literatură (Mozgawa et Bajda, 2005; Trgo et Peric, 2003) reiese că îndepărtarea ionilor metalelor grele din apele uzate prin intermediul zeoliților naturali se realizează printr-o serie de procese cum sunt:

- schimb ionic
- absorție
- precipitare de suprafață
- disoluția tufului vulcanic zeolitic.

Unul dintre mecanismele de bază implicate în absorbția metalelor grele este cunoscut sub numele de schimb ionic, care se definește ca înlocuirea stoichiometrică a unui echivalent al



ionului în faza solidă cu echivalentul unui alt ion din faza lichidă (Petrus et Warchol, 2003; Inglezakis et al., 2004). Reacția de schimb ionic are loc între cationii schimbabili (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} și Mg^{2+}) localizați în structura zeolitului și cationii (M^{n+}) în soluție și poate fi redată astfel (Benhammou et al., 2005):



În timpul procesului de schimb ionic, ionii metalici trebuie să migreze prin porii și canalele zeolitului și să înlocuiască cationii schimbabili (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} și Mg^{2+}) (Curkovič et al., 1997). Difuzia ionilor metalici de pe suprafață spre spațiile intercrystaline este considerată etapa vitezei de control în schimbul ionic (Helfferich, 1995; Trgo et al., 2006). Difuzia este mai lentă și datorită întârzierii ca urmare a interacțiunii ionilor metalici cu gruparea funcțională de la suprafață, cum este atracția electrostatică, formarea legăturilor etc (Helfferich, 1995).

Mozgawa et Bajda (2005) au afirmat că pentru Cd^{2+} și Pb^{2+} , chemosorbția predomină, în timp ce în cazul Ni^{2+} predomină schimbul ionic. De asemenea, Panayotova și Velikov, (2002) au realizat experimentul de desorbție pentru a verifica cât de puternic au fost imobilizați ionii de metale grele de zeolit și au observat că ionii de Pb^{2+} sunt puternic legați de zeolit, iar imobilizarea altor ioni de metale grele (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} și Zn^{2+}) este relativ mai slabă.

Împreună cu schimbul ionic, adsorbția și precipitarea de suprafață, disoluția zeolitului reprezintă un proces care contribuie la îndepărtarea metalelor grele prin intermediul zeoliților. Se poate defini ca procesul de distrugere a rețelei zeolitului prin desprinderea ionilor centrali Si^{4+} și Al^{3+} .

4.3. Sursa de materie primă. Descrierea carierei de tuf vulcanic zeolitic de la Valea Morii (comuna Călinești, județul Maramureș)

Tuful vulcanic zeolitic utilizat în cercetarea experimentală a fost prelevat global (cca. 30 de eșantioane) din partea superioară, bazală și centrală a carierei localizată pe teritoriul satului Văleni (comuna Călinești, județul Maramureș), la aproximativ 2 km Est față de așezare (Fig. 4.1). Aceasta este situată pe versantul drept al pârâului Valea Mijlocie și în apropiere de confluența acestuia cu pârâul Valea Morii (Fig. 4.2).



Fig. 4.1. Amplasarea geografică a comunei Călinești, județul Maramureș (Irina Smical)



Figura 4.2. Zona de prelevare a probelor din Cariera de la Valea Morii (foto Irina Smical)

Comuna Călinești este localizată în partea central-nordică a județului Maramureș, în depresiunea Maramureșului, pe raul Cosăului și valea Văleniului, la cca. 22 km distanță de Sighetu Marmăției și la cca. 60 km distanță de Baia Mare.



Cercetările geologico-petrografice realizate pentru zona investigată relevă faptul că porțiunea lărgită a sitului în dreptul comunei Barsana, între văile paraul Morii, paraul Vălenilor și paraul Valea Mijlocie, dealul Măgurii este constituită din gresii și marne; în partea sudică dealul Pleșa din tufuri dacitice verzui (tuful de Dej) badeniene, unde se află și cariera analizată.

Formațiunile badeniene sunt alcătuite din depozite vulcanoclastice (așa numitul tuf de Dej – aici se numește tuful de Bârsana, tuf cu zeoliți) așezate transgresiv peste stratele anterioare, ca rezultat al unor activități vulcanice efuzive. Tuful de Dej, de varstă badeniană, aflorează în deschiderile din Bazinul Izei și mai este interceptat în nivelul evaporitic cu sare la Ocna Șugatag, Coștiui și în zonele petroliere de la Dragomirești, Săcel, Botiza.

Dealul Măgura – Pleșa - Intre Stânci, până la pâraul Valea Mijlocie, începe de la Iza (Depresiunea Bârsana), cu bancuri groase de gresii, apoi de-a lungul pâraului Valea Morii se continuă cu tuful cu conținut în zeoliți până la pâraul Valea Mijlocie.



Fig. 4.3. Eșantioane de tuf vulcanic zeolitic din Cariera de la Valea Morii (prelevare și foto: Irina Smical)

Tufurile dacitice din carieră au granulație fină, culoare verzuie - cenușie, pe alocuri pigmentate cu oxizi de Fe. Au o structură vitroclastică, textură compactă și spărtură neregulată (Fig. 4.3).

Determinările fizico-mecanice arată că roca este ușoară, absorbantă, poroasă, cu rezistență medie la compresiune, puțin rezistentă la șoc mecanic, cu uzură foarte mare, slab rezistentă la intemperii (Brana et al., 1986).

Analizele fizico-chimice și mineralogice ale tufului zeolitic prelevat din cariera de la Valea Morii sunt prezentate detaliat în Capitolul 3, subcapitolul 3.3. precum și în lucrările Smical et al., 2010 a și 2010 b.

4.4. Pregătirea probelor de tuf zeolitic de Bârsana.

Mărunțirea tufului a constat în concasarea eșantioanelor de tuf vulcanic zeolitic la circa 1-3 cm urmată de măcinare în moara cu bare, iar clasarea s-a realizat pe site în stare uscată, folosindu-se mașina de sitat Retsch A220 basic (Germany) obținându-se în acest fel o probă de tuf globală (Fig. 4.4). Probele au fost prelucrate în mai multe cicluri. După fiecare ciclu, fracția de $-2,5$ mm a fost îndepărtată printr-o sită uscată pentru a preveni supramăcinarea.

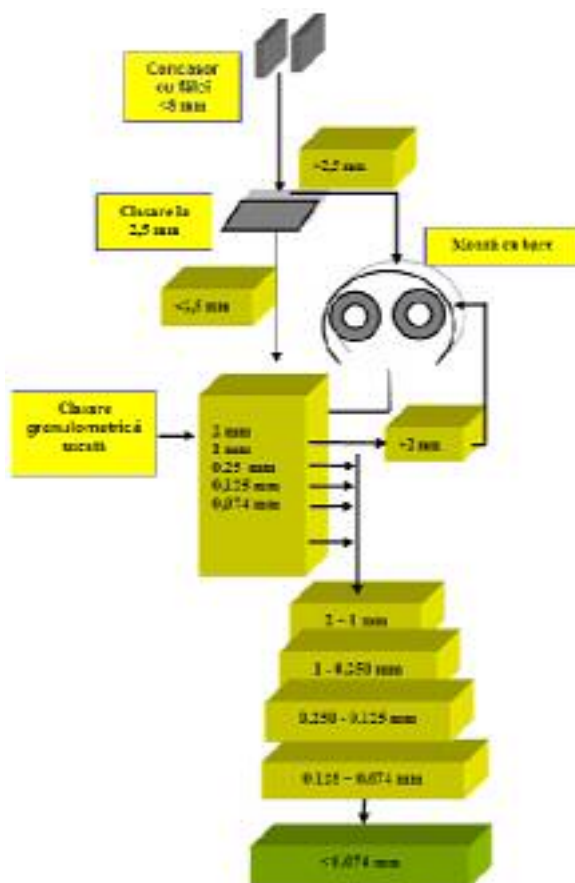


Fig. 4.4. Fluxul tehnologic utilizat pentru obținerea diverselor fracții zeolitice.



Pentru obținerea acestui produs s-a realizat un ciclu mult mai redus de măcinare de circa 4 minute deoarece materialele utilizate se caracterizează prin rezistență scăzută la rupere și compresiune.

Prin utilizarea timpului mult mai scăzut de măcinare se evită supramăcinarea materialului. În tuful zeolitic primar, cantitatea de cristale care trebuie eliminată este foarte mică. Prin măcinare materialul fin argilos și calcitic datorită durității scăzute este eliminat în fracția $-0,074$ mm. După măcinare, proba a fost clasată pe sitele de $+2$ mm, $+1$ mm, $+0,250$ mm, $+0,125$ mm și $+0,074$ mm. Prin clasare pe site s-au obținut următoarele fracții: $2 - 1$ mm – 9,7%; $1 - 0,250$ mm, 46,2%; $0,250 - 0,125$ mm, 28,3%; iar pe sita de $0,074$ mm, 7,8% din material (Fig. 4.5, Fig. 4.6).

În tabelul 4.1 sunt prezentate diametrele medii ale particulelor obținute în urma prelucrării materialului zeolitic.

Tabel 4.1. Diametrele particulelor de tuf zeolitic de Bârsana după măcinare și clasare

Nr. Crt.	sita	d min	d max	d med	diferenta	$\pm\%$
1	2	2				
2	1	1	2	1.5	0.5	33.33
3	0.25	0.25	1	0.625	0.375	60.00
4	0.125	0.125	0.25	0.1875	0.0625	33.33
5	0.074	0.074	0.125	0.0995	0.0255	25.63
6	0	0	0.074	0.037	0.037	100.00

Procentele de clasare a tufului vulcanic zeolitic măcinat sunt redate în figura 4.5.

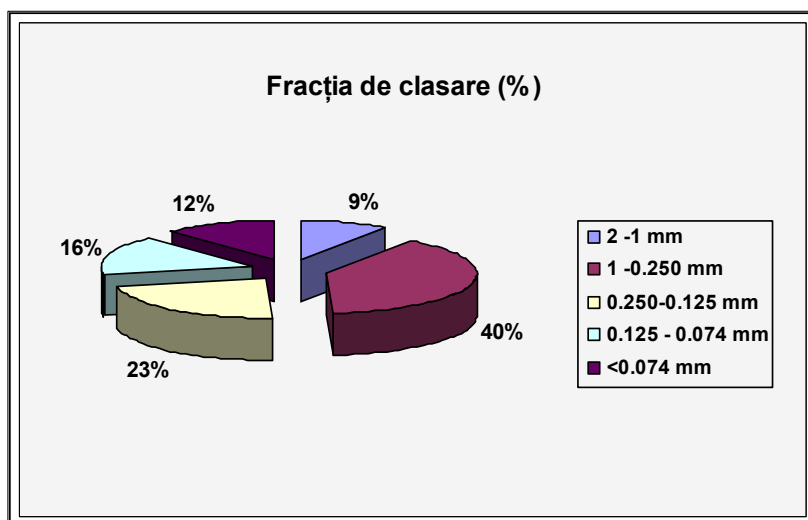


Fig. 4.5. Frațiile de clasare a tufului zeolitic măcinat (%).



4.5. DESFĂȘURAREA EXPERIMENTULUI ȘI INTERPRETAREA REZULTATELOR

Pentru determinarea eficienței reținerii ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} de către tuful zeolitic de Bârsana, după pregătirea și caracterizarea tufului zeolitic s-a trecut la efectuarea părții experimentale propriu-zise.

Experimentele chimice au fost conduse pe 2 direcții principale:

EXPERIMENT ÎN BATCH

1. Stabilirea influenței diametrului mediu al particulelor asupra adsorbției ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} de către materialul zeolitic utilizat.
2. Stabilirea influenței pH-ului soluției de contact asupra adsorbției ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} , cu fitarea datelor experimentale utilizând diferite modele pentru izotermele de adsorbție (Langmuir, Freundlich și Dubinin Radushkevich) precum și stabilirea variației energiei libere Gibbs prin utilizarea coeficientului de distribuție.
3. Stabilirea cineticii de adsorbție prin fitarea datelor experimentale utilizând diferite modele aplicate în studiul cinetic al adsorbției metalelor grele pe schimbători de ioni (pseudo-ordinul 1, pseudo-ordinul 2 și Weber Morris).

EXPERIMENT CU COLOANE DE SCHIMB IONIC

1. Urmărirea eficienței adsorbției ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} de către tuful zeolitic de Bârsana cu ajutorul coloanei de schimb ionic, caracterizată de raportul $D/H=1/10$. S-a urmărit efectul debitului de vehiculare a soluției asupra capacității de schimb ionic la străpungerea coloanei.

4.5.1. DERULAREA EXPERIMENTULUI ÎN BATCH

4.5.1.1. Influența diametrului mediu al particulelor și a pH-ului soluției de contact asupra capacității de reținere a ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} de către tuful zeolitic de Bârsana

4.5.1.1.1. Metoda de lucru și prezentarea datelor experimentale

A fost contactată o cantitate de 1 gram de tuf zeolitic din fiecare fracție granulometrică, sub agitare continuă timp de 24 de ore (suficient pentru atingerea echilibrului), în condiții de termostatare la temperatura de $25^{\circ}C$, utilizând un agitator orbital Heidolph Unimax 1010 – Germany, cu un volum de 50 ml de soluții sintetice de Pb^{2+} , Cu^{2+} , respectiv Zn^{2+} .

Concentrațiile de echilibru au fost determinate prin spectrometrie de absorbție atomică cu ajutorul spectrometrului de absorbție atomică Perkin Elmer AAS800 (Shelton USA).

Utilizând concentrațiile soluțiilor în condiții de echilibru s-au calculat adsorbțiile specifice q ($mg M^{2+}/g$) (Zuhairi, 2003):



$$q = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{1000 \cdot m} \quad (1)$$

unde:

q = cantitatea de ion metalic îndepărtată din soluție (mg/g)

c_0 = concentrația inițială a soluției (mg M^{2+} /L)

c = concentrația de echilibru (mg M^{2+} /L)

V = volumul soluției de contact (mL)

m = masa adsorbantului (g).

În cazul studiului influenței diametrelor medii ale particulelor ($d = 0,037$ mm, $d = 0.0995$ mm, $d = 0.1875$ mm, $d = 0.625$ mm, $d = 1.5$ mm) asupra adsorbției ionului de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} în condițiile contactării a 1 g de tuf zeolitic de Bârsana măcinat cu câte 50 ml de fiecare tip de soluție de Pb^{2+} , Cu^{2+} , respectiv Zn^{2+} la pH=4, pentru 6 concentrații ale soluției (100 mg/l, 200 mg/l, 400 mg/l, 600 mg/l, 800 mg/l și 1000 mg/l) s-au obținut valori diferite ale concentrației de echilibru și ale adsorbției specifice.

Pentru urmărirea influenței pH-ului asupra eficienței de reținere a ionilor de metale grele studiate de către tuful zeolitic de Bârsana s-a procedat ca în cazul studierii influenței diametrului mediu al particulelor asupra proceselor de adsorbție însă în acest caz soluțiile de contact au fost aduse la 4 valori de pH și anume: pH=4, pH=3, pH=2 și pH=1 utilizând o soluție de H_2SO_4 p.a., respectiv CH_3COOH . De asemenea, a fost calculat raportul de distribuție (K_d) utilizând următoarea ecuație (Menhage-Bena, R.et al., 2004):

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \cdot \frac{V}{m} \quad (L/g)$$

$$Kd = \frac{Qe}{Ce} (L/g)$$

4.5.1.1.2. Rezultate și discuții

În diagramele de mai jos sunt redată izotermele de adsorbție ale ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} în funcție de diametrele medii ale particulelor de tuf zeolitic de Bârsana pentru concentrații ale soluțiilor de metale grele studiate de 100 mg/l, 200 mg/l, 400 mg/l, 600 mg/l, 800 mg/l și 1000 mg/l.

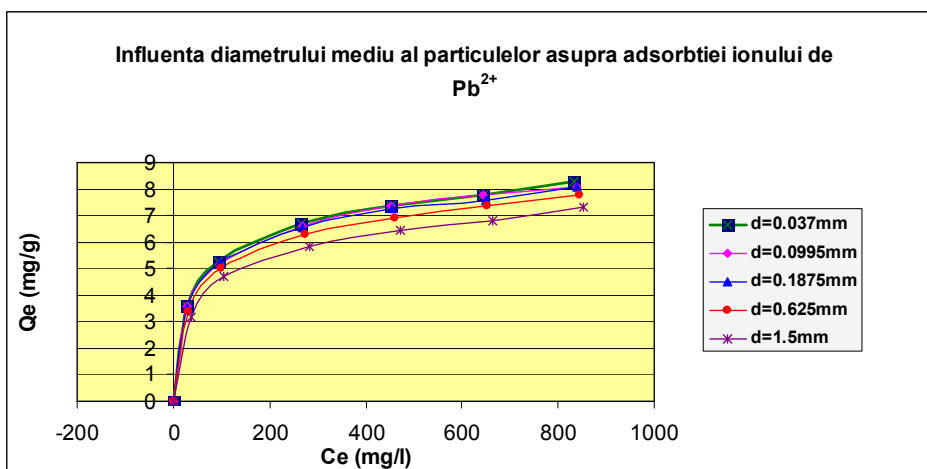


Fig. 4.6 Izoterma de adsorbție a ionului de Pb^{2+} de către tuful zeolitic de Bârsana în funcție de diametrul mediu al particulelor.

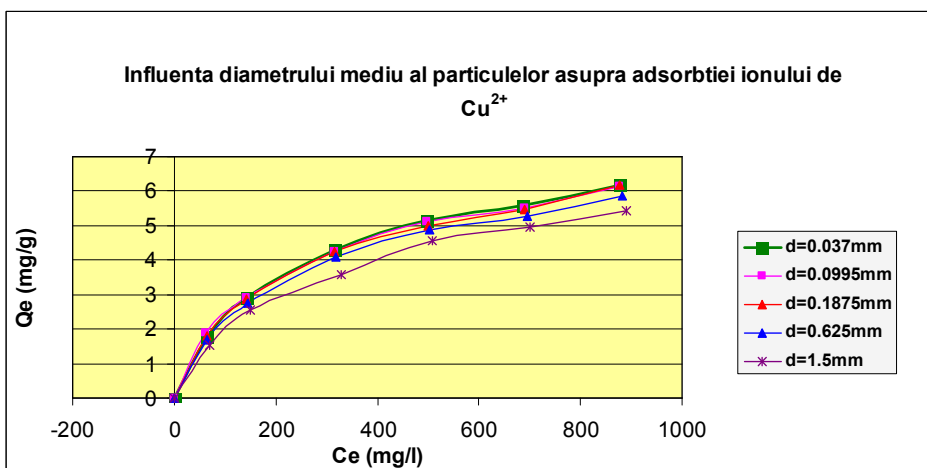


Fig. 4.7 Izoterma de adsorbție a ionului de Cu^{2+} de către tuful zeolitic de Bârsana în funcție de diametrul mediu al particulelor.

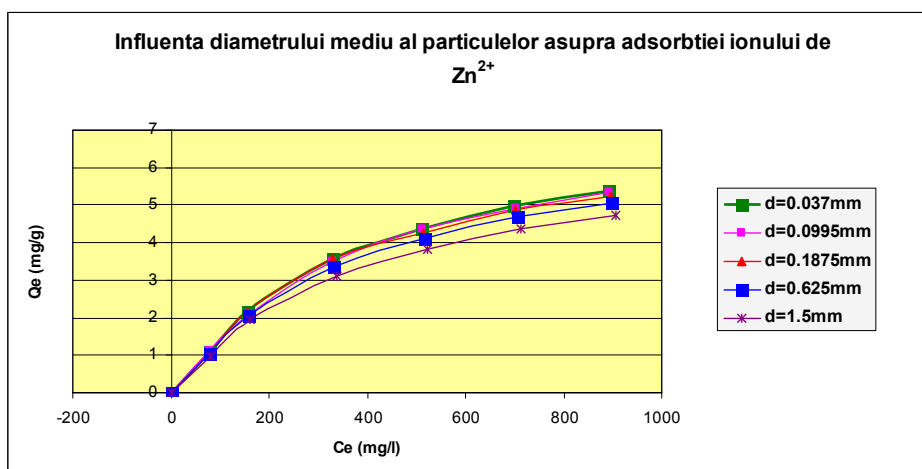


Fig. 4.8 Izoterma de adsorbție a ionului de Zn^{2+} de către tuful zeolitic de Bârsana în funcție de diametrul mediu al particulelor.



În tabelele 4 și 5 sunt reprezentate datele experimentale comparative rezultate din contactarea a 1 g de tuf zeolitic de Bârsana cu diametrele medii ale particulelor de 0,037 mm, 0,0995 mm, 0,1875 mm, 0,625 mm și 1,5 mm cu 50 ml de soluție de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} de concentrație 1000 mg/l, la pH=4 și condiții de temperatură de 25 °C.

Tabel 4 Adsorbția specifică a ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} de către tuful de Bârsana la pH=4 și 25 °C

Nr. Crt.	1000 mg/l pH=4 t=25 °C	d (mm)	Q_e (mg/g)		
			Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
1		0.037	8.261	6.1855	5.3715
2		0.0995	8.102	6.1355	5.3275
3		0.1875	8.096	6.16	5.246
4		0.625	7.766	5.8665	5.068
5		1.5	7.2995	5.416	4.7155

Se observă ca cele mai ridicate niveluri ale adsorbției specifice se înregistrează pentru diametrele medii cele mai mici ale particulelor de tuf zeolitic de Bârsana pentru toți ionii de metale grele studiate. Acest lucru se explică prin faptul ca aceste particule au suprafața specifică cea mai mare și implicit locuri de adsorbție a metalelor grele mai mari.

Tabel 5 Procentul de reținere al ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} la diametre medii diferite ale tufului zeolitic de Bârsana

Nr. Crt.	1000 mg/l pH=4 t=25 °C	d (mm)	%		
			Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
1		0.037	100	100	100
2		0.0995	98.075294	99.1916579	99.18086196
3		0.1875	98.002663	99.5877455	97.6635949
4		0.625	94.007989	94.8427775	94.34980918
5		1.5	88.360973	87.5596152	87.78739644

Din analiza datelor experimentale în care au fost utilizate 5 diametre medii ale tufului zeolitic, o concentrație de 1000 mg/l de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} , la pH=4 în condiții de termostatare la 25 °C, așa cum reiese și din ilustrările grafice ale rezultatelor prezentate în diagramele 4.6, 4.7, și 4.8, nu există o diferență prea mare între gradul de influențare a adsorbției ionilor de metale grele studiate la diametre mici ($d=0,037$ mm și $d=0,0995$ mm). O diferență mai mare se înregistrează în cazul diametrelor mai mari ($d=1,5$ mm).

După cum se poate observa în reprezentarea grafică 4.6 privind influența diametrului mediu al particulelor de tuf de Bârsana asupra adsorbției ionului de Pb^{2+} , la concentrațiile de echilibru ale ionului de Pb^{2+} aferente concentrațiilor inițiale de 100 mg/l și 200 mg/l adsorbția specifică



înregistrează valori ridicate după care alura curbelor se aplatizează treptat. În cazul reprezentărilor grafice 4.7 și 4.8 referitoare la influența diametrelor medii ale particulelor de tuf zeolitic de Bârsana asupra reținerii ionilor de Cu^{2+} și Zn^{2+} se poate observa o proporționalitate între creșterea concentrației de echilibru și adsorbția specifică a ionilor de Cu^{2+} și Zn^{2+} de către tuful zeolitic de Bârsana.

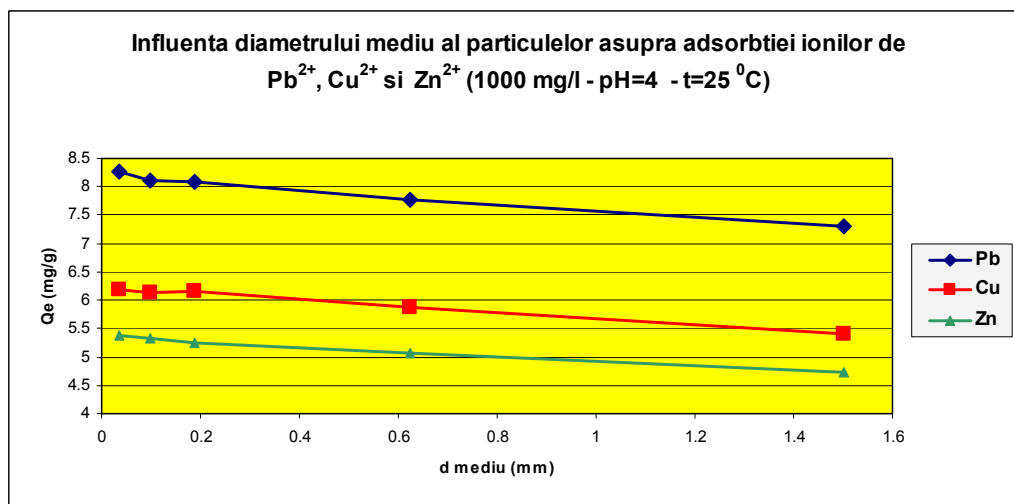


Fig. 4.9 Influența diametrului mediu al particulelor de tuf de Bârsana asupra adsorbției ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+}

În aceleași condiții experimentale pentru cele trei metale grele studiate, așa cum este ilustrat în graficul 4.9, cea mai bună adsorbție o înregistrează ionul de Pb^{2+} urmat de ionul de Cu^{2+} și cel de Zn^{2+} . Alura diagramelor exprimă o descreștere a eficienței de reținere a ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} pe măsura creșterii diametrelor medii ale particulelor de tuf zeolitic de Bârsana utilizat în experiment.

În graficul 4.10 sunt prezentate influențele celor 4 valori ale pH-ului (pH=4, pH=3, pH=2 și pH=1) asupra eficienței adsorbției ionului de Pb^{2+} de către tuful zeolitic de Bârsana cu diametrul mediu al particulelor de 0,037 mm. Graficul redă variația adsorbției specifice a tufului zeolitic de Bârsana în funcție de concentrația de echilibru obținută la cele 4 valori de pH ale soluției.

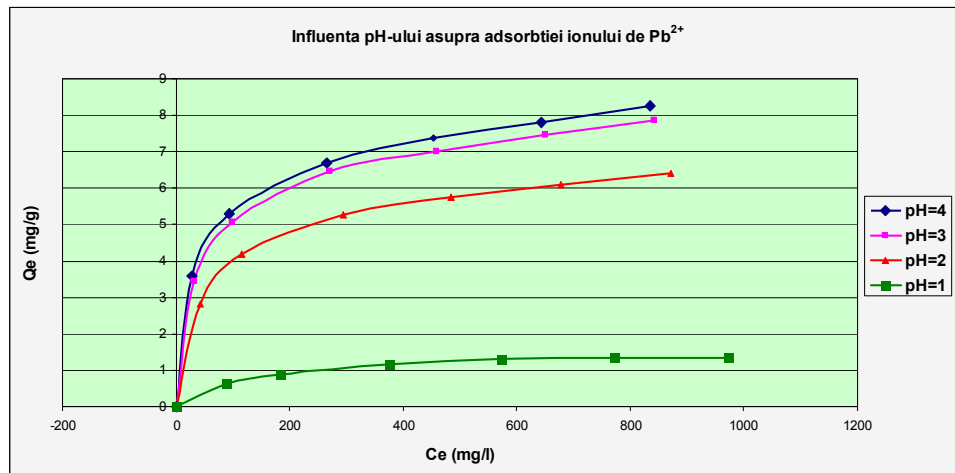


Fig. 4.10 Influența pH-ului asupra adsorbției ionului de Pb^{2+} de către tuful zeolitic de Bârsana ($D = 0,037$ mm).

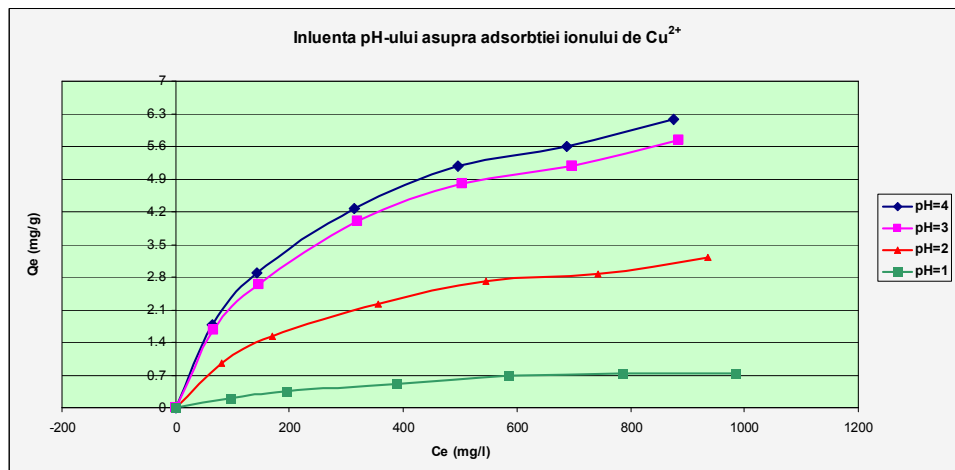


Fig. 4.11. Influența pH-ului asupra adsorbției ionului de Cu^{2+} pe tuful zeolitic de Bârsana ($D = 0,037$ mm).

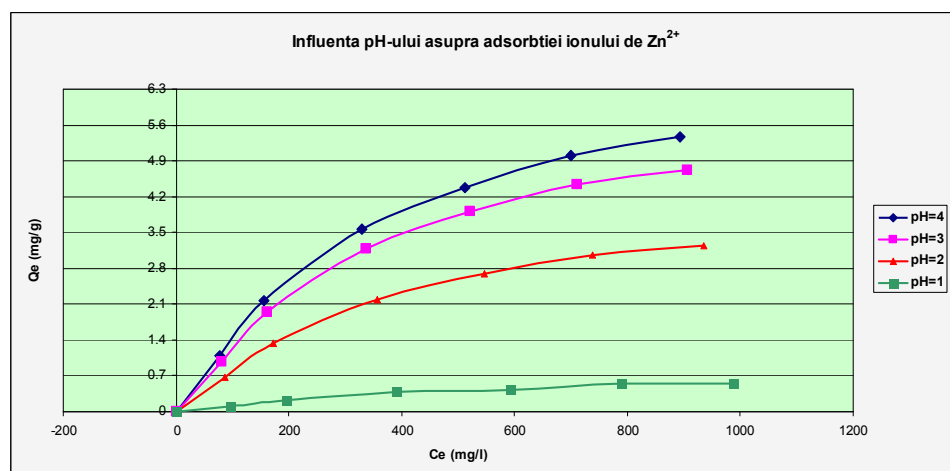


Fig. 4.12. Influența pH-ului asupra adsorbției ionului de Zn^{2+} pe tuful zeolitic de Bârsana ($D = 0,037$ mm).

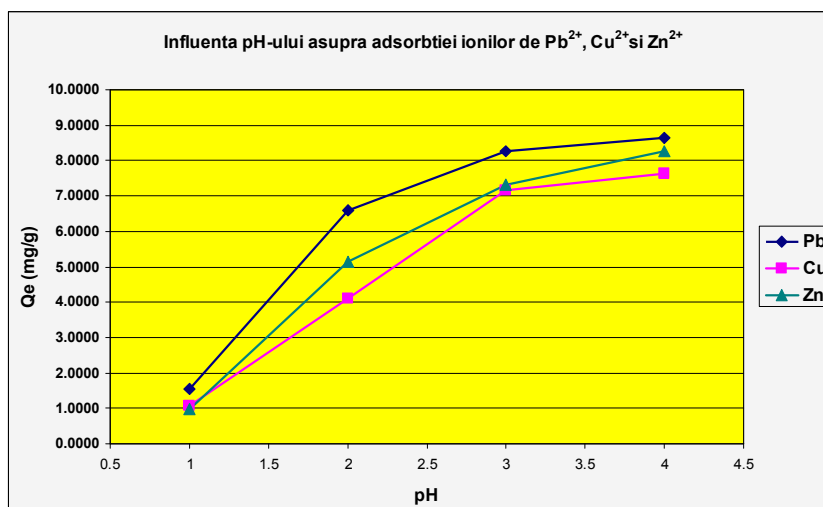


Fig. 4.13. Influența pH-ului soluției asupra adsorbției ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} de către tuful zeolitic de Bârsana.

Se remarcă o creștere mai accentuată a adsorbției specifice a ionului Pb^{2+} de către tuful zeolitic în cazul soluțiilor cu pH mai ridicat (pH=4, pH=3) și mult mai scăzută în cazul soluției cu pH mai scăzut (pH=1).

În graficele 4.11, 4.12 și 4.13 sunt prezentate influențele celor 4 valori de pH (pH=4, pH=3, pH=2 și pH=1) asupra eficienței adsorbției ionului de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} de către tuful zeolitic de Bârsana cu diametrul mediu al particulelor de 0,037 mm.

Ca și în cazurile experimentelor cu soluții ale ionilor de Pb^{2+} și Cu^{2+} se observă o foarte bună capacitate de adsorbție a tufului zeolitic pentru soluțiile cu pH-uri mai ridicate (pH=4, pH=3) și o adsorbție mai slabă în condițiile folosirii unei soluții cu pH mai scăzut (pH=1). Acest lucru se explică prin faptul că la pH-uri scăzute (sub 3) s-a creat o protonare excesivă a centrilor activi de pe suprafața materialului zeolitic ducând la o îngreunare în formarea legăturilor dintre ionii de metale grele și centrii activi. La pH-uri moderate (3 și 4), H^+ este eliberat de pe centrii activi iar cantitatea de ioni de metale grele adsorbită crește. La pH-uri mai mari (peste 4) deși adsorbția este mai bună, există posibilitatea precipitării metalelor grele.

Comparând alurile diagramelor în cazul adsorbției specifice pentru cele trei metale grele analizate se poate remarca o adsorbție mai bună a ionului de Pb^{2+} în aceleași condiții de pH cu al celorlalte metale studiate (Fig. 4.13).

De asemenea, se poate calcula raportul de distribuție (K_d) utilizând următoarea ecuație (Menhage-Bena et al., 2004):



$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_f} \cdot \frac{V}{m} \quad (L/g)$$

C_i = concentrația inițială a soluției (mg M²⁺/L)

C_f = concentrația finală a soluției (mg M²⁺/L)

V = volumul soluției de contact (mL)

m = masa adsorbantului (g).

$$Kd = \frac{Q_e}{C_e} (L/g)$$

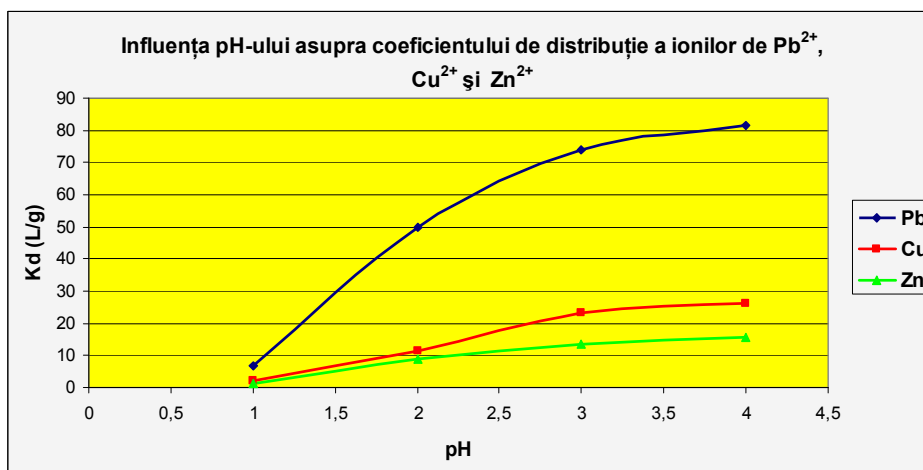


Fig. 4.13 Variația K_d al ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} pe suprafața de adsorbție a tufului zeolitic de Bârsana în funcție de pH-ul soluției de contact

Din reprezentarea grafică a variației K_d cu pH-ul soluției de contact (Fig. 4.13) se observă că cu cât scade pH-ul soluției de contact cu atât scade coeficientul de distribuție K_d . Acest lucru poate fi corelat cu creșterea capacității de adsorbție a tufului zeolitic odată cu creșterea pH-ului soluției de contact.

4.5.1.1.3. Fitarea datelor experimentale utilizând diferite modele ale izotermelor de adsorbție (Izoterma lui Langmuir, Izoterma lui Freundlich, Izoterma lui Dubinin - Radushkevich)

Există o varietate de modele matematice referitoare la procesele și izotermele de adsorbție a metalelor grele din apele sau soluțiile reziduale care permit determinarea unor parametri și mărimi caracteristice acestor procese, cum sunt: energia de adsorbție și capacitatea de adsorbție fiind cunoscută și ca adsorbția specifică ce corespunde gradului maxim de acoperire a suprafeței (Olmez et al., 2004; Ulmanu et al., 2003; Zuhairi, 2003; Ho et McKay, 2004). Modelarea datelor a fost realizată cu ajutorul programului Curve Expert 1.3.

Izoterma lui Langmuir a fost stabilită pe baza echilibrului realizat între adsorbția și desorbția simultană fundamentându-se pe următoarele principii (Allen et al., 2003, Senthil Kumar et Gayathri, 2009):



$$q = q_m \frac{b \cdot C_e}{b \cdot C_e + 1}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b} + \frac{C_e}{q_m}$$

în care: q = cantitatea de adsorbat reținută (în cazul nostru, mol Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺·g⁻¹), corespunzător concentrației de echilibru C_e (mol Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺·L⁻¹), q_m = cantitatea maximă de adsorbat reținută pentru acoperirea totală a monostratului (mol Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺·g⁻¹), b = constantă (coeficientul de adsorbție) legată de energia de adsorbție (L·mol⁻¹).

- **Izoterma lui Freundlich (Freundlich van Belemen)** a fost stabilită empiric iar în cazul unei suprafețe eterogene a adsorbantului, se aplică cu un coeficient de corelație mai bun decât izoterma Langmuir (Senthil Kumar. et Gayathri, 2009):

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

în care,

q_e = cantitatea de adsorbat reținută (în cazul nostru, mol Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺·g⁻¹)

C_e concentrația de echilibru (mol Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺·L⁻¹)

k_F și n - constante (n este legat de energia de adsorbție).

- **Izoterma Dubinin-Radushkevici** (Shahwan et Erten, 2004; Atun et Kilislioglu, 2003) a fost elaborată plecând de la premisele teoriei lui Polanyi, aplicată la umplerea volumetrică a porilor. Expresiile corespunzătoare sunt:

$$\ln q_e = \ln X_m + \beta \cdot F^2 \quad (8)$$

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{c_e}\right) \quad E_s = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (9)$$

în care ε = potențialul lui Polanyi; E_s – energia de adsorbție

X_m = capacitatea maximă de adsorbție; β – coeficient de activitate

Energia de adsorbție obținută prezintă o variație similară cu capacitatea de adsorbție, K_d , ΔG^0 și se poate observa că ordinea descrescătoare a lui E_s este: Pb (72,718) > Cu (25,75) > Zn (18,32) (Kj/g)



4.5.1.1.3.1.1. Rezultate și discuții

În cazul fitării datelor experimentale după modelul izotermei lui Freundlich se obțin coeficienți de corelație (r) mai mici comparativ cu cei obținuți utilizând izoterma lui Langmuir ceea ce denotă o relativă uniformitate energetică a centrilor de adsorbție ai materialului zeolitic (Tabel 6).

Tabel 6 Date comparative ale coeficientului de corelație (r) în cazul utilizării izotermelor Langmuir și Freundlich

Nr. Crt.	Metal	Langmuir	Freundlich
1	Pb ²⁺	0,9983	0,9859
2	Cu ²⁺	0,9966	0,9906
3	Zn ²⁺	0,9862	0,9827

Tabel 7 Prezentarea comparativă a capacității maxime de adsorbție determinată în baza izotermei Langmuir în funcție de pH-ul soluției de contact

Nr. crt	pH	q _m (mg/g)	q _m (mg/g)	q _m (mg/g)
		Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
1	4	8,6532	7,6474	8,2770
2	3	8,2580	7,1467	7,3069
3	2	6,5849	4,1089	5,1518
4	1	1,5489	1,0883	0,9736

Deși are o mai bună concordanță cu datele experimentale, izoterma lui Freundlich, prezintă abateri pe domeniile de concentrații mici, iar în domeniul concentrațiilor mari nu prevede o limită maximă a adsorbției.

Izoterma D-R prezintă avantajul că permite determinarea energiei de adsorbție E_s . Deși coeficienții de corelație sunt inferiori celor obținuți utilizând modelul izotermelor Langmuir și Freundlich se observă că E_s scade odată cu scăderea pH-ului soluției de contact, lucru ce denotă că adsorbția va decurge cu atât mai bine cît pH ul soluției de contact este mai ridicat (tabel 8).

Tabel 8 Determinarea E_s utilizând izoterma Dubinin-Radushkevici

Nr. crt	pH	E_s (Kj/mg)		
		Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
1	4	0.07271895	0.025753559	0.01832852
2	3	0.065291407	0.02469472	0.017824139
3	2	0.046747774	0.02050359	0.016568442
4	1	0.022943654	0.016062785	0.01425325



Energia de adsorbție obținută prezintă o variație similară cu capacitatea de adsorbție, K_d , ΔG^0 și se poate observa că ordinea descrescătoare a lui E_s este: Pb (72,718)>Cu (25,75)>Zn (18,32) (Kj/g)

4.5.1.1.4. Aspecte termodinamice ale adsorbției metalelor grele de către tuful zeolitic de Bârsana

Modelarea datelor experimentale în scopul obținerii variației energiei libere Gibbs (ΔG^0) s-a realizat cu ajutorul programului Curve Expert 1.3.

1. $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln b$

2. $\Delta G^0 = -n \cdot R \cdot T$

3. $K_d = \frac{q_e}{C_e}$ $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_d$

Variația energiei libere Gibbs (ΔG^0) poate fi determinată atât luând în calcul valorile constantei b a izotermei lui Langmuir, ale constantei n din modelul de izotermă a lui Freundlich cât și ale constantei de distribuție K_d (Sudha et al., 2007; Hema et Arivoli, 2007).

Valorile ΔG^0 determinate în baza izotermei lui Langmuir sunt pozitive fiind în neconcordanță cu rezultatele experimentale care indică o adsorbție spontană de către tuful zeolitic de Bârsana a ionilor studiați.

Nr. crt	pH	E_s (Kj/mg)		
		Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
1	4	-10.9128813	-8.08744946	-6.81889445
2	3	-10.6672105	-7.81768181	-6.47383639
3	2	-9.6997371	-6.0611673	-5.3792749
4	1	-4.80734689	-1.95637755	-0.56113372

Așa cum se poate observa și în tabelele de mai sus, izoterma lui Freundlich și K_d duc la obținerea unor ΔG^0 negative și indică faptul că procesul decurge cu atât mai spontan cu cât pH-ul soluției de contact este mai ridicat (tabel 9).

Considerăm potrivit ca determinarea ΔG^0 să se efectueze utilizând K_d , lucru ce denotă faptul că pe măsură ce soluția de contact se acidificază, valorile energiei libere Gibbs cresc ceea ce arată că procesul de adsorbție decurge mai greu, fapt confirmat experimental prin scăderea capacității de adsorbție odată cu scăderea pH-ului soluției de contact.



În urma analizei influenței pH-ului soluției de contact asupra derulării proceselor termodinamice, se poate afirma că la pH-ul de 4 cele mai mici variații ale ΔG^0 se obțin în cazul ionului de Pb^{2+} ceea ce denotă preferința materialului zeolitic pentru acesta.

Valorile ΔG^0 obținute în cadrul acestui experiment de reținere a ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} pe tuful zeolitic de Bârsana sunt mai mari decât -11 kJ/mol, fapt ce arată că adsorbția fizică este mecanismul predominant în procesul de reținere a ionilor de metale grele studiate pe tuful zeolitic (Abdel Ghani et Elchaghaby, 2007).

4.5.1.1.5. Studiarea cineticii de adsorbție a ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} de către tuful zeolitic de Bârsana prin fitarea datelor experimentale utilizând modele de Pseudo-ordinul 1, Pseudo-ordinul 2 și Weber Morris

Prin studierea cineticii procesului de adsorbție se urmărește viteza cu care decurge acesta precum și elucidarea mecanismului de reacție. Viteza de adsorbție este în general dată de ecuația (Senthil Kumar et Gayathri, 2009):

$$\frac{da}{dt} = k(C - C_E) \quad (1)$$

în care: a = cantitatea adsorbită pe un gram de adsorbant (mol/g); t = timpul de la începutul adsorbției (min); k = o constantă de viteză (min^{-1}); C = concentrația adsorbatului în faza fluidă (mol/L);

C_E = concentrația adsorbatului în faza fluidă în condiții de echilibru (mol/L).

Pentru realizarea unui studiu cinetic asupra adsorbției ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} , au fost realizate următoarele condiții de lucru:

- Temperatura de 25 °C
- Temperatura de 50 °C
- Concentrația inițială de metal de 100 mg/l
- pH-ul inițial al soluțiilor de $4,0$
- raportul de amestecare $R=S/L=1/50$

La diferite intervale de timp au fost recoltate probe de soluție care au fost centrifugate și supuse analizei de determinare a concentrației de metale grele prin metoda spectrometriei de adsorbție atomică. Datele experimentale obținute au fost fitate utilizând principalele modele pentru cinetica de adsorbție, și anume: cinetica de pseudo-ordinul 1, cinetica de pseudo-ordinul 2 și modelul cinetic Weber Morris.



Ecuțiile cinetice testate pentru adsorbția ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} pe tuful zeolitic pot fi scrise în următoarele forme integrate:

- **pentru cinetica de pseudo-ordinul 1** (Namasivayam et Holl, 2004; Acemioglu et Alma, 2004):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k \cdot t \quad (2)$$

unde:

q_t = cantitatea de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} adsorbită (mol Pb^{2+} /g, mol Cu^{2+} /g, mol Zn^{2+} /g)

q_e = cantitatea de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} adsorbită în condiții de echilibru (mol Pb^{2+} /g, mol Cu^{2+} /g, mol Zn^{2+} /g)

t = timp (min)

k = constanta de adsorbție care implică energia de activare ($g \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)

- **pentru cinetica de pseudo-ordinul 2** (Ho et McKay, 2004; Namasivayam et Holl, 2004):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

unde:

q_t = cantitatea de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} adsorbită (mol Pb^{2+} /g, mol Cu^{2+} /g, mol Zn^{2+} /g)

q_e = cantitatea de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} adsorbită în condiții de echilibru (mol Pb^{2+} /g, mol Cu^{2+} /g, mol Zn^{2+} /g)

t = timp (min)

k = constanta de adsorbție care implică energia de activare ($g \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$)

- **pentru modelul cinetic Weber Morris (difuzie intraparticulă)** (Mckay et Poots, 1980):

$$q_t = I_0 + k_p \cdot t^{0.5} \quad (4)$$

$$q_t = k_i \cdot t^{0.5} \quad (5)$$

$$D_e = \pi \left[\frac{d_p \cdot k_p}{12 \cdot q_e} \right]^2 \text{ coeficientul efectiv de difuzie} \quad (6)$$



Fitarea cea mai bună a datelor experimentale a fost realizată cu modelul cinetic de pseudo-ordinul 1. Acest lucru arată că interacțiunea dintre ionii metalici cu suprafața adsorbantă se realizează pe câte un singur site de adsorbție.

Utilizând modelul Weber Morris au fost obținute valorile $1.42 \cdot 10^{-13}$ pentru Pb, $1.02 \cdot 10^{-13}$ pentru Cu și respectiv $1.11 \cdot 10^{-13}$ în cazul ionului de Zn. Aceste ordine de mărime arată că mecanismul de adsorbție este de tip difuziv în porii adsorbantului, fapt confirmat de literatura de specialitate.

4.5.2. DERULAREA EXPERIMENTULUI ÎN REGIM DINAMIC

4.5.2.1. influența debitului de trecere în coloană asupra capacității de schimb ionic a tufului zeolitic de Bârsana

4.5.2.1.1. Modul de lucru. Prezentarea instalației experimentale.

În experimentări au fost utilizate soluții sintetice având o concentrație în Pb^{2+} , Cu^{2+} , respectiv Zn^{2+} de 100 mg/L și un pH inițial de 4.0. În figura 4.14 este descris montajul experimental utilizat.

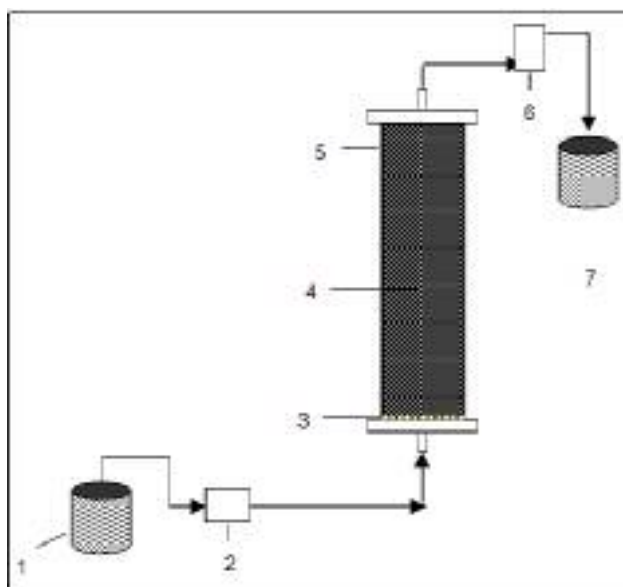


Fig. 4.14. Reprezentarea schematică a instalației de adsorbție în coloană și strat fix: 1 – vas de stocare soluție, 2 – pompa peristaltică, 3 – sită din plastic, 4 – strat din zeolit natural, 5 – coloană din plexiglas, 6- colector de probe, 7 – vas recoltare soluție rezultată

Instalația utilizată se compune dintr-o coloană cu un diametru interior $D=2$ cm cu înălțimea patului de zeolit $H=20$ cm. S-a utilizat un volum de material zeolitic de 62.8 ml ceea ce



corespunde unei cantități de zeolit de 60.28 g (s-a luat în considerare densitatea în vrac de 0.9598 g/ml a zeolitului utilizat cu diametrul mediu al particulelor de 1.5 mm).

Volumul de soluție corespunzătoare patului de zeolit a fost $BV=30.14$ ml. Debitul de trecere utilizate au fost de 8, 10, 12 BV/h, care corespund unor debite de 4.02, 5.02, respectiv 6.03 ml/min. Reglarea debitelor de trecere s-a realizat cu ajutorul unei pompe peristaltice.

4.5.2.1.2. Rezultate și discuții.

În figurile 4.35. – 4.37. sunt reprezentate grafic aceste variații ale datelor experimentale.

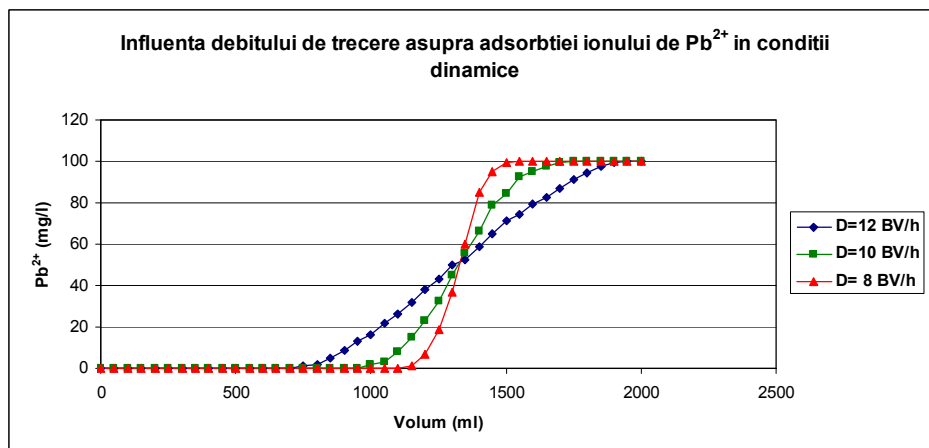


Fig. 4.15. Influența debitului de trecere prin coloana de tuf de Bârsana a soluției cu ioni de Pb^{2+} .

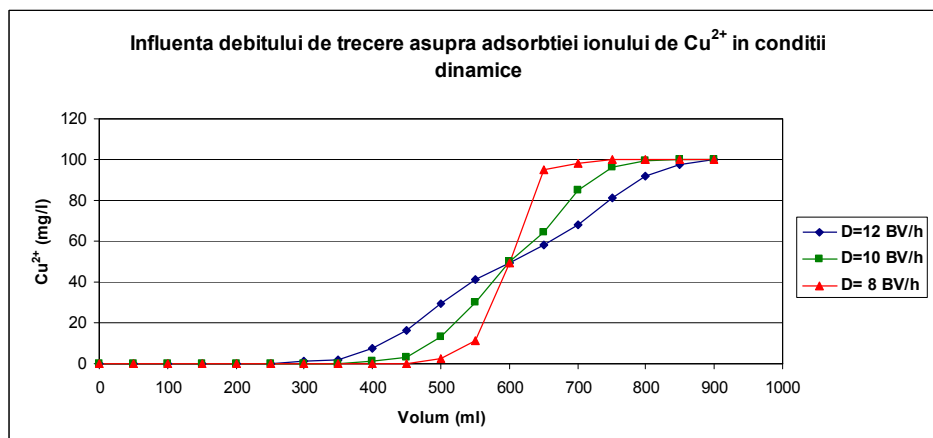


Fig. 4.16. Influența debitului de trecere prin coloana de tuf de Bârsana a soluției cu ioni de Cu^{2+} .

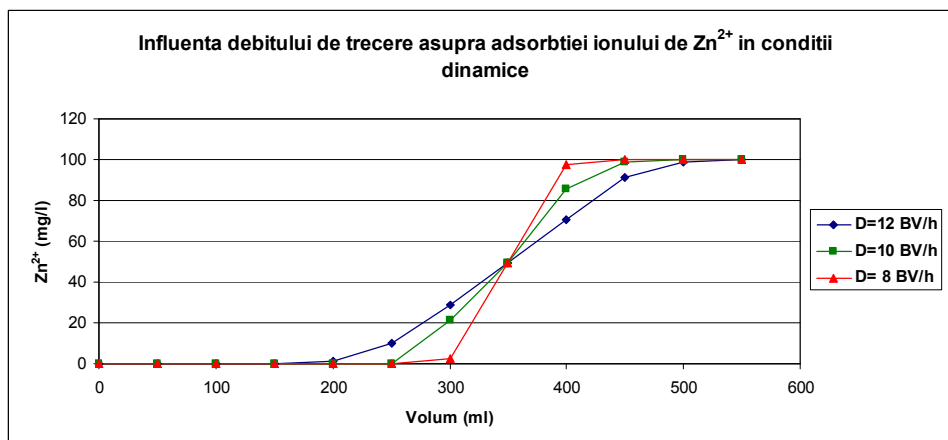


Fig. 4.17. Influența debitului de trecere prin coloana de tuf de Bârsana a soluției cu ioni de Zn^{2+} .

În tabelele 4.58. – 4.60. sunt prezentate variațiile capacităților de schimb ionic la străpungere în funcție de debitul de vehiculare a soluțiilor iar în figura 4.38. sunt redată grafic aceste variații înregistrate.

După cum se poate observa, creșterea debitului de trecere de la 8-12 BV/h, generează pentru cei 3 ioni metalici analizați, o scădere a capacității de schimb ionic la străpungere cu 36.37% pentru Pb^{2+} , 39.99% pentru Cu^{2+} și respectiv, 33.34% pentru Zn^{2+} .

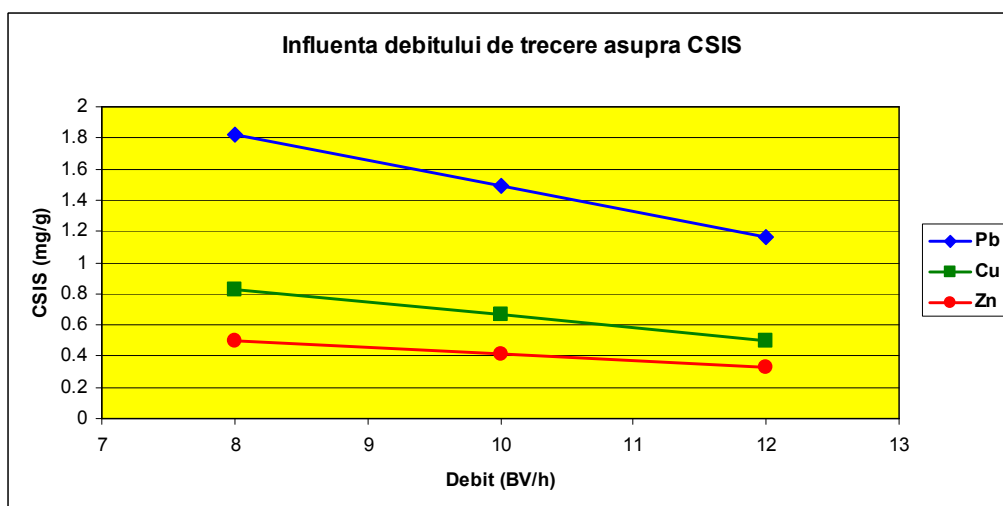


Fig. 4.18. Influența debitului de trecere a soluției asupra CSIS (Capacității de Schimb Ionic la Străpungere) a tufului de Bârsana



În cazul capacității totale de schimb ionic, în regim dinamic (lucru în coloane) pentru ionii analizați au fost înregistrate valori pentru capacitatea totală de schimb ionic mai reduse comparativ cu valorile capacităților de schimb ionic obținute în regim batch.

În regim dinamic, capacitățile totale de schimb ionic (obținute în cazul epuizării coloanei de zeolit) au reprezentat 68.22% pentru Pb^{2+} , 67.55% pentru Zn^{2+} și 61,81% pentru Cu^{2+} față de capacitățile de schimb ionic obținute în regim batch.



5. CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI

Domeniul tematic al acestei lucrări privind utilizarea tufurilor zeolitice în procese de depoluare a apelor uzate implică o abordare generoasă derulată pe două direcții principale de cercetare axate pe de o parte pe cunoașterea sub aspect geologic a tufurilor utilizate iar pe de altă parte pe urmărirea eficienței de utilizare a acestora în aplicații experimentale.

În lucrare sunt abordate și dezvoltate domenii ce vizează: caracterizarea geologico-petrografică a Bazinului Maramureșului, mediile geologice de formare a tufurilor zeolitice pe plan mondial și național, ocurențe de tufuri zeolitice pe plan național cu focalizare pe zona de proveniență a tufului utilizat în aplicațiile experimentale, caracteristici mineralogice și petrografice precum și proprietăți fizico-chimice și structurale ale acestora, prezentarea problemei ambientale ridicată de poluarea apelor, evaluarea eficienței de îndepărtare a unor ioni de metale grele (Cu^{2+} , Pb^{2+} și Zn^{2+}) din apele contaminate precum și domenii și perspective de utilizare a tufurilor zeolitice atât pe plan economic cât mai ales în ceea ce privește protecția mediului ambiant.

Formarea tufurilor zeolitice pe teritoriul României are loc concordant cu activitățile vulcanice paroxismale cu caracter exploziv generatoare de cantități imense de cenușă vulcanică care s-au acumulat în formațiuni în special de vârstă Miocenă și Pliocenă în asociere cu depozitele sedimentare din bazinele situate în interiorul arcului Carpat dar și în alte câteva adiacente. Aceste activități vulcanice au avut loc în două faze: prima aparține Badenian-Sarmațianului iar cea de-a doua, Sarmațian-Panonianului generatoare de cantități imense de lavă andezitică. Apariția tufurilor vulcanice zeolitice este urmarea cimentării produșilor de explozie a magmelor acide și intermediare care au imprimat acestora o compoziție riolitică și riodacitică.

Compozițional, tufurile identificate pe plan național fac parte din categoria tufurilor vitroclastice sau uneori vitrocrystaloclastice ce conțin vitroclaste fine zeolitizate, cristaloclaste de cuarț, plagioclazi, biotit și mai rar xenolite de roci metamorfice și de roci andezitice precum și bioclaste.



Rezultatele analizelor fizico-chimice și mineralogice relevă faptul că tufurile vulcanice din România sunt puternic zeolitizate și prezintă în general o textură vitroclastică. Zeolitul predominant este clinoptilolitul alături de care mai apare mordenitul, phillipsitul și analcimul alături de care apar minerale secundare: cuarț, calcit, feldspați, muscovite, biotit, plagioclazi etc. Analizele chimice efectuate pe numeroase probe de tufuri zeolitifere din România indică o compoziție riodică până la dacică a sticlei vulcanice supusă transformărilor în timpul sedimentării și diagenesei. Procesul de zeolitizare a sticlei vulcanice este foarte important întrucât le conferă tufurilor vulcanice proprietăți mineralogice ridicate și implicit o valoare economică însemnată.

Zeoliții conținuți de tufurile vulcanice sunt aluminosilicați hidratați mai ales de calciu și sodiu din clasa tectosilicați. Aceștia se caracterizează printr-o structură cristalină formată din rețele tridimensionale reprezentate prin tetraedri de aluminiu, siliciu și oxigen, cu goluri largi sub formă de canale care sunt de regulă ocupate cu molecule de apă ce pot fi ușor eliminate prin încălzire, în mod treptat, și care pot fi din nou absorbite sau înlocuite cu moleculele altor substanțe.

Calitățile excepționale atribuite zeoliților naturali, supranumiți și „piatra care fierbe” se fundamentează pe proprietățile remarcabile ale acestora ce le asigură o utilitate vastă în diferite aplicații: schimb ionic, adsorbție și sită moleculară, cataliză, grad ridicat de hidratare și deshidratare ușoară, densitate scăzută și un volum al golurilor mare atunci când sunt deshidratați, stabilitate a rețelei cristaline după deshidratare, canale de dimensiuni moleculare în cristalele deshidratate. Aceste proprietăți ale zeoliților naturali pot fi influențate de unii parametri ca: pH-ul, temperatura, prezența unor impurități în soluție, caracteristicile cationilor metalelor grele ca “factori specifici soluției”, condiționarea aplicată zeoliților, colmatarea porilor, dimensiunea particulelor, proprietățile mineralului ca “factorii specifici solidului”. Axat pe aceste considerente, zeoliții naturali sunt considerați soluții viabile și eficiente în procese de depoluare a apelor care în ultima perioadă au cunoscut o accentuare a concentrațiilor de contaminanți și în special de metale grele și compuși organici proveniți cu predilecție din activități industriale, în special metalurgice și miniere, precum și din aplicații ale erbicidelor și fertilizatorilor chimici în agricultură.

Studiile și cercetările prezentate în această lucrare au ca obiect de analiză tufurile vulcanice zeolitice din zona Bârsana, localizate în zona Valea Morii pe teritoriul satului Văleni, comuna



Călinești, județul Maramureș, în apropierea confluenței acesteia cu Valea Mijlocie de pe teritoriul localității Bârsana.

Tufurile aparținând acestei zone și în special Carierei de la Valea Morii, au fost analizate sub aspectul definirii proprietăților fizico-chimice și mineralogice, prin metodele DRX, FTIR, DTA-TG, SEM, FR, în cadrul unui Parteneriat de Colaborare între Universitatea Babeș-Bolyai, Facultatea de Știința și Ingineria Mediului și Universitatea din Porto, Facultatea de Științe.

Cercetările experimentale de urmărire a eficienței de reținere de către tuful zeolitic de Bârsana a ionilor de metale grele (Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+}) din apele uzate s-au derulat pe două direcții fundamentale: Experiment în Batch și Experiment în regim dinamic cu coloane de schimb ionic.

Prin experimentul desfășurat în regim batch s-au urmărit: influența pe care o exercită diametrul mediu al particulelor de tuf de Bârsana asupra adsorbției ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} din soluțiile cu conținut de metale grele; influența pe care o are pH-ul soluției de contact asupra eficienței de reținere de către tuful zeolitic de Bârsana a ionilor de metale grele studiate, fitarea datelor experimentale în vederea obținerii izotermelor de adsorbție (Langmuir, Freundlich și Dubinin Radushkevich) și a energiei libere Gibbs prin utilizarea coeficientului de distribuție K_d precum și stabilirea cineticii de adsorbție prin fitarea datelor experimentale folosind diferite modele aplicate în studiul cinetic al adsorbției metalelor grele pe schimbători de ioni (pseudo-ordinul 1, pseudo-ordinul 2 și Weber Morris).

Prin experimentul derulat în regim dinamic s-a avut în vedere eficiența reținerii ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} de către tuful zeolitic de Bârsana cu ajutorul coloanei de schimb ionic, caracterizată de raportul $D/H=1/10$. S-a urmărit efectul debitului de vehiculare a soluției asupra capacității de schimb ionic la străpungerea coloanei.

Datele obținute din aplicația în regim static denotă că eficiența de reținere a ionilor de metale grele studiate (Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+}) este mai ridicată în cazul diametrelor medii mai mici ale particulelor de tuf zeolitic iar afinitatea cea mai mare a tufului este înregistrată pentru ionul de Pb^{2+} . În ceea ce privește influența pH-ului soluției de contact asupra reținerii ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} de către tuful zeolitic, s-a constatat că cea mai bună reținere a acestora a avut loc pentru valori ale pH-ului soluției mai ridicate ($pH=4$), fapt susținut și de alura grafică a variației K_d cu pH-ul soluției de contact.

Valorile ΔG^0 obținute în cadrul acestui experiment de reținere a ionilor de Pb^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} pe tuful zeolitic de Bârsana sunt mai mari de -11 kJ/mol, fapt ce arată că adsorbția fizică



este mecanismul predominant în procesul de reținere pe tuful zeolitic a ionilor de metale grele studiați. De asemenea, se poate afirma că la pH-ul de 4 cele mai mici variații ale ΔG^0 se obțin în cazul ionului de Pb^{2+} ceea ce denotă preferința materialului zeolitic pentru acesta.

În urma fitării datelor experimentale după modelul izotermei lui Freundlich s-au obțin coeficienți de corelație (r) mai mici comparativ cu cei obținuți utilizând izoterma lui Langmuir ceea ce denotă o relativă uniformitate energetică a centrilor de adsorbție ai materialului zeolitic. Izoterma Dubinin-Radushkevich prezintă avantajul că permite determinarea energiei de adsorbție E_s . Deși coeficienții de corelație sunt inferiori celor obținuți utilizând modelul izotermelor Langmuir și Freundlich se observă că E_s scade odată cu scăderea pH-ului soluției de contact, lucru ce denotă că adsorbția va decurge cu atât mai bine cutât pH ul soluției de contact este mai ridicat.

Dintre cele trei modele cinetice de adsorbție utilizate (Pseudo Ordinul 1, Pseudo Ordinul 2 și Weber Morris) fitarea cea mai bună a datelor experimentale a fost realizată cu modelul cinetic de pseudo-ordinul 1. Acest lucru arată că interacțiunea dintre ionii metalici cu suprafața adsorbantă se realizează pe câte un singur site de adsorbție. Rezultatele obținute în urma aplicării modelului Weber Morris indică faptul că mecanismul de adsorbție este de tip difuziv în porii adsorbantului, fapt confirmat de literatura de specialitate.

În cazul aplicației în regim dinamic, s-a constatat că creșterea debitului de trecere de la 8-12 BV/h, generează pentru cei 3 ioni metalici analizați, o scădere a capacității de schimb ionic la străpungere cu 36.37% pentru Pb^{2+} , 39.99% pentru Cu^{2+} și respectiv, 33.34% pentru Zn^{2+} . Comparativ cu iar cu datele obținute pentru regimul static, în cazul regimului dinamic capacitățile totale de schimb ionic (obținute în cazul epuizării coloanei de zeolit) au reprezentat 68.22% pentru Pb^{2+} , 67.55% pentru Zn^{2+} și 61,81% pentru Cu^{2+} față de capacitățile de schimb ionic obținute în regim static fapt ce confirmă datele din literatura de specialitate care susțin eficiența mai redusă de adsorbție a ionilor de metale grele de către tufurile zeolitice în cazul regimului dinamic în coloane comparativ cu regimul batch.

Tufurile zeolitifere, cu predilecție cele bogate în clinoptilolit, supranumite “pietre ale viitorului” atrag un interes crescând în studierea ocurențelor și a proprietăților acestora în scopul aplicării lor în viitoare tehnologii și procese de depoluare a sistemelor acvatice în particular și a mediului ambiat în ansamblul său.



Deși se găsesc numeroase depozite de tufuri vulcanice zeolitice pe teritoriul țării noastre totuși exploatarea și valorificarea lor nu se realizează la un nivel foarte înalt. Această situație poate fi cauza unei politici de marketing insuficientă sau ineficientă care nu poate realiza conexiuni între posibilitățile de exploatare și produsul final. În prezent cea mai mare utilizare a tufurilor zeolitice pe teritoriul țării noastre are loc în construcții unde se folosesc atât blocuri monolit de tuf cât și diverse preparate și produse obținute din tufuri vulcanice zeolitice. Din păcate, tufurile zeolitice de pe teritoriul țării noastre sunt insuficient promovate deși au existat numeroase și impresionante rezultate ale cercetărilor științifice care pun în valoare calitățile excepționale ale acestor resurse minerale.

Întrucât literatura de specialitate oferă date foarte puține sau chiar deloc cu privire la posibilități de utilizare a tufurilor vulcanice zeolitice din zona Bârsana în tehnologii și aplicații de epurare a apelor cu conținut de metale grele, rezultatele obținute în urma studiilor și experimentelor efectuate de-a lungul pregătirii lucrării pot constitui o bază de plecare pentru viitoare studii și cercetări ale tufurilor vulcanice zeolitice din zona Bârsana precum și pentru găsirea de noi valențe și posibilități de utilizare atât în economie cât și în aplicații de protecția mediului. Un mare avantaj al acestor schimbători de ioni este faptul că pot fi reutilizați și regenerați (până la 30 de cicluri) iar deșeurile rezultate din aplicațiile lor sunt mult mai puțin nocive față de poluanții ca atare. Mai mult tufurile epuizate pot fi utilizate ca material în componenta unor materiale de construcții, pavaje, zguri precum și ca material de rambiere a galeriilor de mină abandonate.

Pe baza rezultatelor experimentale obținute coroborate cu aspectele geologice și geografice ale zonei în care se află localizată Cariera de tufuri vulcanice zeolitice Valea Morii se poate afirma că există condiții favorabile de exploatare a zăcămintului. Luând în considerare distanța relativ mică față de municipiul Sighetu-Marmației (cca. 22 km) și de municipiul Baia Mare (cca. 60 km) precum și faptul că există drumuri de acces până la carieră, se poate afirma că exploatarea tufurilor din această zonă ar implica costuri relativ reduse.

Proprietățile fizico-chimice de excepție precum și capacitatea ridicată de reținere a ionilor de metale grele le recomandă ca soluții ieftine și eficiente pentru tehnologiile neconvenționale de epurare a apelor uzate de pe raza județului Maramureș.



Bibliografie selectivă

1. Acemioglu, B. și Alma, M. H., (2004), *Sorption of copper ions by pine sawdust*, Holz Roh Werkst, 62, p. 268-272.
2. Allen, E.R. și Ming, D.W., (1995) în: D.W. Ming and F.A. Mumpton (eds.), *Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use*, Int. Comm. Natural Zeolites, Brockport, p. 477.
3. Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., Querol, X., (2003), *Purification of metal electroplating waste waters using zeolites*. Water Res. 37 (20), p. 4855–4862.
4. Anastasiu, N., (1977), *Minerale si roci sedimentare – Determinator*, Editura Tehnica, Bucuresti.
5. Antonescu, F., Mitrea, Gh., Popescu, Al., (1979), *Contribuții la cunoașterea stratigrafiei și tectonocii miocenului din regiunea Vadu Izei-Bîrsana-Botiza (Maramureș)*, D.S. Inst. Geol.Geofiz. LXVI București, p. 5-23.
6. Atun, G., Kilislioglu, A., (2003), *Adsorption behavior of cesium on montmorillonite type clays in the presence of potassium ions*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 258(3), p. 605-611.
7. Bărbat, A. et Marton, A., (1989), *Tufurile vulcanice zeolitice*, Editura Dacia, 236p., Cluj-Napoca, p. 37.
8. Bărbat, A., Bengeanu, M., Marton, A., (1991), *Modern trends in turning to best account the volcanic tuffs of Transylvania. Results obtained*. In: *The volcanic tuffs from the Transylvanian Basin, Romania, Cluj-Napoca*, p. 383-390.
9. Bedelea, H., Maicaneanu, A., Stanca, M., Burca, S., (2005), *Tufurile vulcanice zeolitice din judetul cluj, materii prime naturale depoluante*, grant CNCISIS, Raport de cercetare.
10. Bedelea, I., Stoici, S.D. (1984) – *Zeoliți; seria: Substanțe Minerale Utile*; Ed.Tehnică, București.
11. Bedelea, I., Avram, R., (1991), *New data regarding the mineralogy of the Pâglișa volcanic tuffs (Cluj County)*. In *the volcanic tuffs from the Transylvanian Basin, Romania, Cluj-Napoca*, p. 303-310.
12. Benhammou, A., Yaacoubi, A., Nibou, L., Tanouti, B., (2005), *Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite: kinetic and isotherm studies*. Journal of Colloid and Interface Science, 282, p. 320 – 326.
13. Brana, V., Aramescu, C. Călugăru, I., (1986), *Substanțe minerale nemetalifere*, Ed Tehnică, București, 1986, p. 289-294.
14. Carland, R. M. și Aplan, F. F., (1995), *Improving the ion exchange capacity of and elution of Cu²⁺ from natural sedimentary zeolites*. Minerals and Metallurgical Processing 12, p. 210.
15. Castaldi, P., Santona, L., Cozza, C., Giuliano, V., Abruzzese, C., Nastro, V., Melis, P., (2005), *Thermal and spectroscopic studies of zeolites exchanged with metal cations*, J. Molec. Struct., 734, p. 99-105.
16. Cerjan-Stefanovic, S, Curkovic, L., Filipan, T., (1996), *Metal ion exchange by natural zeolites*. Croat. Chim. Acta. 60 (1), p. 281–290.
17. Cochemé, J. J., Leggo, P. J., Damian, G., Fulop, A, Ledesert, B., Grauby, O., (2003), *The Mineralogy And Distribution Of Zeolitic Tuffs In The Maramures Basin, Romania*, Clays and Clay Minerals, Vol. 51, No. 6, p. 599–608.
18. Csontos, L., Nagymarosy, A., Horváth, F., Kovác, M., (1992), *Tertiary evolution of the Intra-Carpathian area: a model*. Tectonophysics 208, p. 221-241.
19. Curkovič, L., Cerjan – Stefanovic, Š., Filipan, T., (1997), *Metal ion exchange by natural and modified zeolites*. Water Research, 31(6), p. 1379 – 1382.



20. Damian, Gh., Pop, N., Kovacs, P.P., (1991), *La pétrologie des tufs volcaniques badénienne du Bassin Maramureş*. P. 233-243 in: *The Volcanic Tuffs from the Transylvanian Basin* (editor I. Mârza), Universitatea din Cluj-Napoca, România.
21. Damian, Gh., Bud, I., Damian, Fl., Macovei, Gh., (2002), *Caracteristicile mineralogico-petrografice şi fizico-chimice a unor tufuri zeolitice din Bazinul Maramureş*, Seria D. Exploatare miniere, preparare metalurgie neferoasă, geologie şi ingineria mediului, Vol. XVI
22. Damian, Gh., Damian, Floarea, Macovei, Gh., Constantina, C., Iepure, Gh., (2007), *Zeolitic Tuffs from Costiui zone - Maramures Basin*, Carpth. J. of Earth and Environmental Sciences, Vol. 2, No. 1, p. 59 – 74.
23. Edelstein, O., Istvan, D., Cojocea, C., Weisz, G., Bernád, A., Stan, D., Kovacs, M., (1980), *Harta geologică a munţilor Oaş – Ţibleş*, scara 1:25.000. Arhiva S.C. IPEG S.A. Baia Mare.
24. Fülöp, A. et Kovacs, M., (1996), *Pannonian acid volcanism in Gutai Mts. (East Carpathians, Romania) – volcanological features, magmatological and tectonical significance. Plate tectonic aspects of the alpine metallogeny in the Carpatho-Balkan region*. Proceedings of the Annual Meeting – Sofia, 1996. 356, 2, p. 57-65.
25. Fülöp, A. et Crihan, M., (2002), *Middle Miocene acidic volcanism from Maramures Basin (Northern Romania)*, Geologica Carpathica, vol. 53, Bratislava, ISSN 1335-0552.
26. Fülöp, A. et Kovacs, M., (2003), *Petrology of Badenian ignimbrites, Gutai Mts. (Eastern Carpathians)*. Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Geol., XLVIII, 1, p. 17-18.
27. Fülöp, A., Kovacs, M., Crihan, M., Pécskay, Z., (2006): *The Middle Miocene felsic calc-alkaline volcanism from Oas Mts, Gutai Mts. and Maramures Basin, north-west Romania*, Proceedings XVIIIth Congress of the Carpatho-Balkan Geological Association, 141-145, Belgrad, ISBN 86-86053-01-7.
28. Ghergari, L., Mârza, I., Bedelea, I., (1989) – *Fenomene de alterare supergenă asociate tufurilor vulcanice din bazinul Transilvaniei*; Universitatea din Cluj-Napoca, volumul „Tufurile vulcanice din bazinul Transilvaniei-România” - lucrările Simpozionului din 6-8 oct.1989.
29. Gröger, H. R., Fügenschuh, B., Tischler, M., Schmid, S. M., Foeken, J. P. T., (2008), *Tertiary cooling and exhumation history in the Maramures area (internal eastern Carpathians, northern Romania): thermochronology and structural data*, Geological Society, London, Special Publications; v. 298; p. 169-195;
30. Helfferich, F., (1995), *Ion Exchange*, Dover Publications, Inc.: New York, Vol. 7, p. 267.
31. Hema, M. et Arivoli, S., (2007), *Comparative study on the adsorption kinetics and thermodynamics of dyes onto acid activated low cost carbon* International Journal of Physical Sciences Vol. 2 (1), p. 010-017.
32. Ho, Y. S. et Mc Kay, G., (2004), *Sorption of copper from aqueous solutions by peat*, Water, Air and Soil Pollution, 158, p. 77-97.
33. Iacomi, F., (2001), *Zeoliții naturali. Structură. Proprietăți. Utilizări*, Edit. Universității „Aurel Vlaicu” din Arad, ISBN 973-8363-13-6, 272 p.
34. Inglezakis, V.J., Zorpas, A.A., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., (2003a), *Simultaneous removal of metals Cu²⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ with anions SO₄⁻ and HPO₄⁻ using clinoptilolite*. Microporous and Mesoporous Materials, 61, p. 167 –171.
35. Inglezakis V.J., Loizidou M.D., Grigoropoulou H.P., (2003b), *Ion exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, and Cr³⁺ on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake*, J. Colloid Interf. Sci. 261, p. 49–54.
36. Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., (2004), *Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility*. J. Coll. Interface Sci., 275, p. 570–576.
37. Inglezakis, V.J., Zorpas, A.A., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., (2005), *The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals*. Separation and Purification Technology, 46(3), p. 202 – 207.



38. Matei, L., (2004), Titlul: *Depozite de reziduuri toxice și radioactive realizate din materiale minerale*, Raport final de cercetare, Contract nr. 33379/2004, Tema cod CNCSIS 300.
39. Măicăneanu, A., Bedelea, H., Stanca, M., (2008), *Zeoliti naturali. Caracterizare și aplicații în protecția mediului*, Editura Presa Universitară Clujeană, Cluj Napoca, ISBN 978-973-610-673-6, 324 p.
40. Mărunțeanu, M., (1999), *Litho - and Biostratigraphy (Calcareous Nannoplankton) of The Miocene Deposits From the Outer Moldavides*, Geologia Carpathica, Bratislava, 50,4, p. 313-324.
41. Mârza, I. et Mîrea, O., (1989), *Masivul eruptiv de la Ciceu (Dej) – Considerații petrografice și vulcanice*; Universitatea din Cluj-Napoca, volumul „Tufurile vulcanice din bazinul Transilvaniei - România” - lucrările Simpozionului din 6-8 oct.1989, p. 14.
42. Mârza, I. et Maszaros, N., (1991), *Les tuffs volcaniques de Transilvanie, historique, valeur theoretique et pratique dans le developpement de la gegologie transilvaine*, Vol. The Volcanic Tuffs from the Transylvanian Basin, Romania, Cluj-Napoca. p.11-22.
43. Mârza, I., Codoreanu, Fl., Hosu, Al., Plăceanu, M.L., Marian, D., Pop, R., Tămaș, D., (1991), *Caractérisation pétrographique sintétique des tufs volcaniques de la région Dej-Cluj-Napoca et signification volcanologique”* în volumul „The Volcanic Tuff from the Transylvanian Basin, Romania”, Cluj-Napoca, pg. 171-181.
44. Mckay G, Poots VJ, (1980), *Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 30, p. 279-292.
45. Menhage-Bena, R., Kazemian, H., Ghanzi-Khansari, M., Hosseini, M., Shahtaheri, S.J., (2004), *Evaluation of some Iranian natural zeolites and their relevant synthetic zeolites as sorbents for removal of arsenate from drinking water*, Iranian J. Publ. Health, Vol. 33, No. 1, p. 36-44.
46. Mozgawa, W., (2000), *The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites*, J. Molec. Struct., 555, p. 299-304.
47. Mozgawa, W. et Bajda, T., (2005), *Spectroscopic study of heavy metals sorption on clinoptilolite*. Phys Chem Minerals, 31, p. 709 – 713.
48. Mutihac V., Stratulat Maria Iuliana, Fechete Roxana Magdalena, (2004), *Geologia României*. Edit. Didact și Pedag. București.
49. Namasivayam, C., Holl, W. H., (2004), *Chromium (III) removal in tannery wastewaters using Chinese Reed (Miscanthus Sinensis) a fast growing plant*, Holz Roh Werkst, 62, p. 74-80.
50. Olmez, S., Aytas, Akil, S., Eral, M., (2004), *Adsorption and thermodynamic behavior of uranium on natural zeolite*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 260(1), p. 119-125.
51. Oros, V., (2001), *Biomonitorizarea metalelor grele – curs postuniversitar*, Universitatea de Nord Baia Mare, Tempus Project EuRoCEP IB JEP 14395-99, 32 p.
52. Panayotova, M. și Velikov, B., (2002), *Kinetics of heavy metal ions removal by use of natural zeolite*, J. Environ. Sci. Health A 37 (2), p. 139–147.
53. Petrus, R. et J. K. Warchol (2005), *Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component systems*. Water Research 39(5), p. 819-830.
54. Pécskay Z., Lexa J., Szakács A., Seghedi I., Balogh K., Konečný V., Zelenka T., Kovacs M., Póka T., Fülöp A., Márton E., Panaiotu C., Cvetkovic V., (2006), *Geochronology of Neogene magmatism in the Carpathian arc and intra-Carpathian area*. Geologica Carpathica, 57, 6, p. 511-530.
55. Rodriguez-Fuentes, G., Ruiz-Salvador, A.R., Mir, M., Picazo, O., Quintana, G., Delgado, M., (1998), *Thermal and cation influence on IR vibrations of modified natural clinoptilolite*, Microporous and Mesoporous Materials, 20, p. 269-281.
56. Săndulescu, M., (1984), *Geotectonica României*, Editura Tehnică, București, 336 p.
57. Săndulescu, M., (1988), *Cenozoic tectonic history of the Carpathians*. În: Royden, L. H. et Horvath, F. (edit.), The Pannonian Basin, a study in basin evolution. Mem. Amer. Assoc. Petroleum Geol. 45, p.17-25.



58. Săndulescu, M., Visarion, M., Stanică, D., Stanică, M., Atanasiu, L., (1993), *Deep structure of the Inner Carpathians in the Maramures- Tisa zone (East Carpathians)*. Rom. J. Geophysics., București, 16, p. 67- 76.
59. Seghedi, I., Balintoni, I., Szakács, A., (1998), *Interplay of tectonics and neogene post-collisional magmatism in the intracarpathian region*. Lithos 45, p. 483-497.
60. Seghedi, I., Szakács, A., Vanghelie, I., Costea, C., (2000), *Zeolite Formation in the Lower Miocene Tuffs, North-Western Transylvania, Romania*, Rom. J. Mineralogy., , București, vol. 80, p. 11-20.
61. Senthil Kumar, P. et Gayathri, R., (2009), *Adsorption of Pb²⁺ Ions from Aqueous Solutions onto Bael Tree Leaf Powder: Isotherms, Kinetics and Thermodynamics Study*, Journal of Engineering Science and Technology, vol. 4, no. 4, p. 381 – 399.
62. Shahwan, T., Erten, H. N., (2004), *Temperature effects in barium sorption on natural kaolinite and chlorite-illite clays*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 260(1), p. 43-48.
63. Smical, I., Mihaly-Cozmuța, L., Costin, D., (2010a), *Research concerning the influence of several factors on Pb²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions adsorption by natural zeolite tuff from Maramureș county, Northern Romania*, AES Bioflux, vol. 2, no. 2, p. 171-180.
64. Smical, I., Mihaly-Cozmuța, L., Costin, D., (2010b), *Use of natural zeolites from Maramures county (Romania) in removal of Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ ions from industrial wastewaters*, AES Bioflux, vol. 2, no. 2, p. 181-188.
65. Sudha, R., Kalpana, K., Rajachandrasekar, T., Arivoli, S., (2007), *Comparative Study on the Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Metal Ions onto Acid Activated Low Cost Pandanus Carbon*, E-Journal of Chemistry, vol. 4, no.2, p. 238-254.
66. Tischler, M., Gröger, H. R., Fügenschuh, B. și Schmid, S. M., (2006), *Miocene tectonics of the Maramures area (Northern Romania)—implications for the Mid-Hungarian fault zone*. International Journal of Earth Sciences, 96, p. 473–496.
67. Trgo, M.și Peric, J., (2003), *Interaction of the zeolitic tuff with Zn-containing simulated pollutant solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 260, p. 166 – 175.
68. Trgo, M., Peric, J., Medvidovic, V., (2006), *Investigations of different kinetic models for zinc ions uptake by a natural zeolitic tuff*. Journal of Environmental Management, 79, p. 298–304.
69. Ulmanu, M., Maranon, E., Fernandez, Y., Castrillon, L., Anger, I., Dumitru, D., (2003), *Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste materials*, Water, Air and Soil Pollution, 142, p. 357-373.
70. Vaca-Mier, M, López-Callejas, R, Gehr, R, Jiménez-Cisneros, BE, Alvarez PJ (2001): *Heavy metal Removal with Mexican Clinoptilolite-rich tuff: Multi-Component Ionic Exchange*. Wat Res 35, p. 373–378.
71. Valiter, A., Masliakeovici, Gamarnik, E. A., Bobonici, F. M., Demenko, D. P., Pisanskii, A. I., (1975), *Porodoobraynmşcii Clinoptilolith heoghenovih tufov Yakarpatia*, Geologhiceshi Jurnal V. 35, nr. 5.
72. Zuhairi, W. Y., (2003), *Sorption capacity on lead, copper and zinc by clay soils from South Wales, United Kingdom*, Environmental Geology, 45, p. 236-242.
73. (<http://www.romanianmonasteries.org/maramures>)