Forray Ferenc Lázár

TEZĂ DE ABILITARE

Semnătura geochimică a schimbărilor naturale şi antropogene în mediul înconjurător

REZUMAT

Civilizaţia umană, de-a lungul istoriei, a pus o mare presiune pe mediul înconjurător. Această presiune a crescut odată cu revoluţia industrială. Printre ramurile industriei, cea minieră a fost întotdeauna o sursă majoră de poluare a mediului. Prima carte "modernă" despre minerit, scrisă de Georgius Agricola (1556), intitulată "*De re Metallica*", descrie foarte clar efectul negativ pe care o are industria minieră asupra mediului. Descoperirea maşinii cu abur la începutul secolului XVIII a revoluţionat industria minieră prin înlesnirea exploatării în zonele mai adânci ale zăcămintelor de minereuri. Exploatările miniere auro-argentifere, polimetalice (Pb, Zn, Cu), respectiv cele de cărbune, au luat un avânt fără precedent. După 1859, industria petrolului s-a dezvoltat într-un ritm susţinut. Aceste schimbări nu numai că au dus la poluarea mediului cu elemente toxice, dar au crescut în timp nivelul bioxidului de carbon din atmosferă datorită arderii combustibililor fosili (cărbune şi petrol). Studiul schimbărilor de mediu cauzate de minerit, respectiv de arderea combustibililor fosili, reprezintă pentru autor principala temă de cercetare.

Teza de abilitare intitulată "Semnătura geochimică a schimbărilor naturale şi antropogene în mediul înconjurător" reprezintă rezumatul activităţii candidatului în domeniul geochimiei, după susţinerea tezei de doctorat intitulată "Geochimia mediului în ariile exploatărilor miniere de pe Valea Arieşului (Munţii Apuseni)". Există trei direcţii principale de cercetare în domeniul geochimiei pe care autorul le-a urmărit.

Prima direcţie de cercetare abordează poluarea cauzată de exploatările miniere şi este o continuarea a tezei de doctorat. Candidatul a urmărit obţinerea unor date termodinamice pentru sulfaţi (*e.g.* diferite tipuri de jarosit şi alunit, yavapaiit, beaverit, beudantit) produse prin procesele de alterare din zonele miniere (legate în special de drenajul apelor acide de mină). Mineralele din familia jarosit, cu formula chimică generală $A^{+}Fe^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$, aparţin supergrupului alunit şi sunt minerale comune în zăcămintele alterate. Poziţia 'A' în jarosit este ocupată de ioni alcalini, ca de exemplu K^{+} sau Na^{+}, dar numeroase substituţii cu alţi ioni au fost observate, fiind atribuite în parte, flexibilităţii structuri cristaline care poate găzdui ioni de dimensiuni diferite. Această particularitate face ca mineralele din grupa jarosit să fie utile în reţinerea elementelor (potenţial toxice) din mediu. Folosind noile date termodinamice există posibilitatea modelării comportamentului elementelor toxice în mediu.

Entalpia de formare standard pentru Pb-jarosit sintetic (bine caracterizat prin diferite metode) a fost măsurată în calorimetru Tian-Calvet twin la temperatură înaltă în soluţie de oxizi topiţi. Compararea cu proprietăţile termochimice ale jarositului cu hidroniu şi plumbojarosit stoichiometric, sugerează existenţa unei entalpii negative de amestec, probabil

cauzată de distribuţia ordonată a ionilor de Pb^{2+} în structura jarositului. Folosind aceste considerente, următoarele date termodinamice sunt propuse pentru entalpia de formare standard a plumbojarositului stoichiometric $Pb_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$: ΔG^o_f = –3118.1 ± 4.6 kJ/mol, ΔH^o_f = –3603.6 ± 4.6 kJ/mol şi S^o = 376.6 ± 4.5 J/(mol·K). Aceste date sunt utile in calcularea diagramelor de fază pentru sistemul Pb–Fe–SO_4–H_2O sau a produsului de solubilitate a plumbojarositului stoichiometric. Pentru ilustrare, a fost calculat produsul de solubilitate al plumbojarositului pentru intervalul de temperatură 5 – 45 °C, obţinându-se valori ale $\log K_{sp}$ de la –24.3 la –26.2.

Entalpia de formare standard pentru jarosit de tip Pb–As, Pb–Cu şi Pb–Zn au fost măsurate prin aceeaşi metodă ca şi pentru plumbojarosit şi au fost obţinute următoarele valori: ΔH^o_f = –3691.2 ± 8.6 kJ/mol, ΔH^o_f = –3653.6 ± 8.2 kJ/mol şi ΔH^o_f = –3669.4 ± 8.4 kJ/mol. Folosind valori estimate pentru entropie, au fost calculate cele pentru energia liberă Gibbs standard (ΔG^o_f) la 298 K pentru cei trei compuşi ca fiind –3164.8 ± 9.1 kJ/mol, –3131.4 ± 8.7 kJ/mol şi –3153.6 ± 8.9 kJ/mol. A fost determinat produsul de solubilitate ($\log K_{sp}$) pentru aceşti compuşi şi s-au obţinut următoarele valori –13.94 ± 1.89, –4.38 ± 1.81 şi –3.75 ± 1.80. Ilustrativ, pentru jarositul sintetic de tip Pb–As, Pb–Cu şi Pb–Zn a fost prezentată diagrama $\log_{10}\{Pb^{2+}\}$ – pH. Calculele indică faptul că formarea jarositului de tip Pb–As poate reduce concentraţia arsenului şi plumbului sub valoarea standardelor pentru apa potabilă. Noile date termodinamice confirmă faptul că transformarea jarositului de tip Pb–As în plumbojarosit este posibil din punct de vedere termodinamic.

Încălzind jarositul cu potasiu la temperaturi mai mari de ca. 400 ºC, se poate forma yavapaiitul. Analizele termale indică faptul că structura yavapaiitului se distruge la 700 °C (primul pic endotermic major), dar decompoziția mineralului începe mai devreme la temperaturi în jur de 500 °C. Entalpia de formare standard pentru yavapaiit, $KFe(SO_4)_2$, a fost determinat ca fiind ΔH^o_f = –2042.8 ± 6.2 kJ/mol. Folosind date din literatură pentru hematit, corindon şi sulfaţi de Fe/Al, entropia standard şi energia liberă Gibbs standard a yavapaiitului la 25 ºC (298 K) a fost calculată astfel: S°(yavapaiit) = 224.7 ± 2.0 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ şi $\Delta G°_f$ = –1818.8 ± 6.4 kJ/mol. Pentru ecuaţia de descompunere jarosit = yavapaiit + Fe_2O_3 + H_2O a fost determinată diagrama de fază pentru pH_2O = 1 atm (limita între faze este la temperatura de 219 ± 2 ºC).

Jarositul, un sulfat hidratat de potasiu şi fier, a fost identificat pe suprafaţa planetei Marte de către vehiculul spațial (rover-ul) Opportunity. Folosind noile date termochimice (Drouet and Navrotsky, 2003; Forray et al., 2005), candidatul a calculat curba de descompunere a jarositului şi a arătat că mineralul este stabil din punct de vedere termodinamic în majoritatea condiţiilor (presiune şi temperatură) actuale de pe planeta Marte. Dacă jarositul a fost în limita câmpului de stabilitate termodinamică începând cu perioada de formare a acestuia, această curbă stabileşte relaţia dintre temperatura maximă şi fugacitatea minimă a apei pe o lungă perioadă din istoria planetei Marte. Stabilitatea jarositului face ca acest mineral să fie potenţial util în a reţine evidenţe texturale, chimice şi izotopice de-a lungul evoluției planetei Marte, incluzând şi posibile activităţi biologice.

Pe lângă studiile termochimice, investigaţii clasice dar detaliate au fost efectuate la Roşia Montană. Halda cu material steril Hop a fost probată pentru determinarea elementelor majore, stabilirea concentraţiei unor elemente minore (Ag, As, Cu, Ni, Pb şi Zn), descriere

mineralogică, culoare, granulometrie şi potențial de a produce drenaje acide. Două tipuri majore de steril au fost identificate, unul cu chimism dominat de dacit şi altul de andezit. Cu excepția arsenului, concentraţia elementelor potenţial toxice, pentru ambele tipuri de steril, este sub limita legală pentru sol. Potențial ridicat de a produce drenaje acide prezintă sterilul cu chimism dominant dacitic, în schimb dacă sterilul este andezitic are un potenţial net de neutralizare.

Cea dea doua direcţie de cercetare este studiul schimbărilor climatice din trecut folosind raportul izotopilor stabili ai carbonului ($\delta^{13}C$) măsurat în depozitele de guano din peşteri. Aceste schimbări în mediu pot avea origine naturală şi/sau antropică (*e.g.* arderea combustibilului fosil). Cunoscând fenomenele complexe care au influenţat schimbările climatice din trecut de pe Pământ, vom putea anticipa probabilitatea, magnitudinea şi direcţia viitoarelor schimbări climatice.

Măsurătorile $\delta^{13}C$ pe probele de sediment/guano dintr-un profil de 17 cm din peştera Gaura cu Muscă (sud-vestul României), a făcut posibilă reconstituirea paleo-precipitaţiilor (MAP-mean annual precipitation = precipitaţiile medii anuale) din perioada medievală, cunoscută în literatură drept perioada medievală caldă (MWP - Medieval Warm Period).

Un depozit de guano de 1.5 m din Peştera Zidită (Mada, România) a furnizat informaţii legate de schimbările climatice pe o perioadă de aproximativ 900 de ani. Fluctuațiile valorilor $\delta^{13}C$ din guano (între –24.1 şi –27.6‰) arată schimbări semnificative în structura vegetaţiei. Dinamica asociației vegetale este legată de schimbările regimului hidrologic. Valorile $\delta^{13}C$ în guano nu s-au modificat semnificativ în perioada medievală (Medieval Warm Period) şi la tranziţia spre mica glaciaţiune (LIA - Little Ice Age). În schimb, un trend general de descreştere a valorilor $\delta^{13}C$ între ~1200 şi 1870–1900 defineşte perioada cunoscută sub numele de LIA.

Studiile menţionate în paragrafele precedente reprezintă o direcţie nouă de cercetare nu numai pentru România dar şi pentru comunitatea ştiinţifică interesată de reconstituiri paleoclimatice. Dacă în viitor, va exista suport financiar pentru această direcţie de cercetare, poziţia noastră de lideri în acest domeniu poate fi menţinută. Este demn de menţionat că la ora actuală (în 2015), peşterile din România au cele mai multe studii folosind valorile $\delta^{13}C$ din guano ca indicator pentru paleoclimă.

A treia direcţie de cercetare o reprezintă studiul semnăturii geochimice (elemente majore, elemente minore şi urmă, $\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$, $^{87}Sr/^{86}Sr$ şi $\delta^{34}S$) a apelor de suprafaţă şi a celor subterane pentru a înţelege cum va afecta schimbarea climatică resursele de apă şi posibilele efecte, ale elementelor minore şi ale celor urmă, asupra sănătăţii (*e.g.* sute de izvoare minerale nemonitorizate sunt folosite ca sursă de apă potabilă). În timp ce cercetarea actuală este axată predominant pe primele două direcţii, cea de a treia, demarată în ultimul an, va fi abordată cu precădere în viitor. Menționăm în cadrul acesteia au fost obținute deja rezultate care urmează să fie publicate în 2016.

Teza de abilitare este formată din următoarele publicaţii ISI:

Forray F.L., Onac B.P., Tanţău I., Wynn J.G., Tămaş T., Coroiu I., Giurgiu A. (2015) A Late Holocene environmental history of a bat guano deposit from Romania: an isotopic,

pollen and microcharcoal study. Quaternary Science Reviews. doi:10.1016/j.quascirev.2015.05.022 (**Current IF: 4.572**).

Onac B.P., Hutchinson S.M., Geantă A., **Forray F.L.**, Wynn J.G., Giurgiu A.M., Coroiu I. (2015) A 2500-year Late Holocene multi-proxy record of vegetation and hydrologic changes from a cave guano-clay sequence in SW Romania. Quaternary Research 83:437-448. doi:10.1016/j.yqres.2015.01.007 (**Current IF: 2.544**).

Forray F.L., Smith A.M.L., Navrotsky A., Wright K., Hudson-Edwards K.A., Dubbin W.E. (2014) Synthesis, characterization and thermochemistry of synthetic Pb-As, Pb-Cu and Pb-Zn jarosites. Geochimica Cosmochimica Acta 127:107-119. doi:10.1016/j.gca.2013.10.043 (**Current IF: 4.331**).

Onac B.P., **Forray F.L.**, Wynn J.G., Giurgiu A.M. (2014) Guano-derived δ13C-based paleo-hydroclimate record from Gaura cu Musca Cave, SW Romania. Environmental Earth Sciences 71:4061-4069. doi:10.1007/s12665-013-2789-x (**Current IF: 1.765**).

Servida D., Comero S., Dal Santo M., Capitani L., Grieco G., Marescotti P., Porro S., **Forray F.L.**, Gál Á., Szakács A. (2013) Waste rock dump investigation at Roşia Montană gold mine (Romania): a geostatistical approach. Environmental Earth Sciences 70:13-31. doi:http://dx.doi.org/10.1007/s12665-012-2100-6 (**Current IF: 1.765**).

Pop D., Ionescu C., **Forray F.**, Tămaş C.G., Benea M. (2011) "Transylvanian gold" of hydrothermal origin: an EMPA study in an archaeological provenancing perspective. European Journal of Mineralogy 23:911-923. doi:10.1127/0935-1221/2011/0023-2156 (**Current IF: 1.483**).

Forray F.L., Smith A.M.L., Drouet C., Navrotsky A., Wright K., Hudson-Edwards K.A., Dubbin W.E. (2010) Synthesis, characterization and thermochemistry of a Pb-jarosite. Geochimica Cosmochimica Acta 74:215-224. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009 .09.033 (**Current IF: 4.331**).

Forray F.L., Drouet C., Navrotsky A. (2005) Thermochemistry of yavapaiite KFe(SO4)2: Formation and decomposition. Geochimica Cosmochimica Acta 69:2133-2140. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2004.10.018 (**Current IF: 4.331**).

Navrotsky A., **Forray F.L.**, Drouet C. (2005) Jarosite stability on Mars. Icarus 176:250-253. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2005.02.003 (**Current IF: 3.038**).