



UNIVERSITATEA ECOLOGICĂ DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE ECOLOGIE ȘI
PROTECȚIA MEDIULUI



Program de studii universitare de licență: Ecologie și Protecția Mediului

Forma de învățământ: învățământ cu frecvență redusă

Suport de curs pentru disciplina:
CIRCUITE BIOGEOCHIMICE

Titular de disciplină:
Șef lucrări dr. Felicia Benciu

București
2021



CUPRINS

INTRODUCERE.....	6
<i>a. Date privind titularul de disciplina.....</i>	<i>6</i>
<i>b. Date despre disciplina.....</i>	<i>6</i>
<i>c. Obiectivele disciplinei.....</i>	<i>6</i>
<i>d. Competente acumulate dupa parcurgerea cursului.....</i>	<i>6</i>
<i>e. Resurse si mijloace de lucru.....</i>	<i>7</i>
<i>f. Structura cursului.....</i>	<i>7</i>
<i>g. Cerinte preliminare.....</i>	<i>8</i>
<i>h. Durata medie de studiu individual.....</i>	<i>8</i>
<i>i. Evaluarea.....</i>	<i>9</i>
CAPITOLUL 1.....	10
1. STRUCTURA PĂMÂNTULUI	10
1.1 Structura Pământului	10
1.2 Structura Pământului	12
1.3 Distribuția elementelor chimice	14
1.4 Ciclurile geochimice	16
2. IPOTEZE GEOCHIMICE	
PRIVIND COMPOZIȚIA ACTUALĂ A PĂMÂNTULUI	19
2.1 Ipoteze teoretice fizice	19
2.2 Ipoteze teoretice geochimice	19
2.3 Geochima elementelor chimice	22
2.3.1 Clasificarea cantitativă	22
2.3.2 Clasificarea calitativă	24
CAPITOLUL 2.....	26
3. ELEMENTE MAJORE ÎN MATERIA VIE	27

3.1	Elemente majore-minore-urme constitutive ale materiei vii	26
3.2	Carbohidrați	28
3.3	Lipide	29
3.4	Acizi nucleici	30
3.5	Proteine	33
4.	CICLUL HIDROGENULUI	37
4.1	Noțiuni generale	36
4.2	Apa	38
4.3	Atmosfera	39
4.4	Hidrosfera	40
4.4.1	Apa marină	40
4.4.2	Apa râurilor și izvoarelor	41
5.	CICLUL OXIGENULUI	46
5.1	Noțiuni generale	45
5.2	Oxigenul molecular din atmosferă	48
5.3	Oxigenul stratosferic și stratul de ozon	49
5.4	Ozonul troposferic	52
6.	CICLUL CARBONULUI	56
6.1	Noțiuni generale	55
6.2	Carbohidrații și lipidele	57
6.3	Enzime	58
6.4	Efectul de seră	60
7.	CICLUL AZOTULUI	64
7.1	Noțiuni generale	63
7.2	Ciclul azotului	64
7.2.1	Nitrificarea	66

7.2.2	Amonificarea	66
7.2.3	Denitrificarea	66
8.	CICLUL SULFULUI	64
8.1	Noțiuni generale	69
8.2	Ciclul sulfului	70
8.3	Măsuri de remediere a problemei bioxidului de sulf	73
9.	CICLUL FOSFORULUI	77
9.1	Noțiuni generale	76
9.2	Ciclul fosforului	77
10.	ELEMENTE MAJORE DIN CRUSTA PĂMÂNTULUI	81
10.1	Noțiuni generale - crusta terestră	81
10.2	Minerale silicatică - procese de alterare exogenă	12
10.3	Stările de oxidare ale Fe și stabilitatea lor în diverse medii	85
10.4	Stabilitatea compușilor de Al	88
10.5	Diferențe geochemice Ca - Mg	90
10.6	Diferențe geochemice Na - K	14
CAPITOLUL 3.....		99
11.	ELEMENTE MINORE ȘI PROBLEME DE MEDIU	100
11.1	Poluarea chimică	100
11.2	Elemente esențiale și elemente toxice	12
11.3	Ciclul plumbului	14
11.4	Ciclul mercurului	16
11.5	Diferențe geochemice Zn - Cd	12
11.6	Tratarea și conservarea depozitelor de deșeuri	14
12.	SUBSTANȚE ORGANICE PERICULOASE	113

12.1	Dioxinele	112
12.2	Bifenilii policlorurați	12
12.3	Insecticidele	14
12.4	Hidrocarburile aromatice polinucleate	16
 GLOSAR DE TERMENI		 113
 TESTE GRILĂ		 113
 BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ		 113

Introducere

Cursul este destinat, în principal, studenților Facultății de Ecologie și Protecția Mediului din cadrul Universității Ecologice din București – învățământ cu frecvență redusă (IFR), dar poate constitui un util material de studiu și pentru studenții la învățământ cu frecvență (IF).

a. Date privind titularul de disciplină

Nume și prenume:	FELICIA BENCIU
E-mail:	felicia.benciu@ueb.education

b. Date despre disciplină

Anul de studiu:	1
Semestrul:	2

c. Obiectivele disciplinei

Obiectivul general al disciplinei	- Introducerea cursanților în disciplina cicluri globale biogeofizice și încadrarea acestora într-un domeniu mai larg al științei mediului în care vor profesa ca viitori absolvenți. - Dezvoltarea capacității de a integra noțiuni specifice acestei discipline în domeniul larg al protecției mediului.
Obiectivele specifice	- Înțelegerea corectă a conceptelor majore ale circuitelor biogeofizice și aplicabilitatea acestora în protecția mediului. - Dezvoltarea capacității de a vizualiza într-un cadru mai larg diverse informații din chimie, biologie, geologie pentru dezvoltarea unei imagini de ansamblu a factorilor de mediu și implicațiile acestora în ciclurile naturale ale elementelor chimice.

d. Competențe acumulate după parcurgerea cursului

Competențe profesionale	- Identificarea și utilizarea surselor de informații necesare pentru întocmirea aplicațiilor la noțiunile teoretice prezentate la curs - Operarea cu un minim vocabular de termeni de specialitate - Exprimarea clară din punct de vedere al chimiei mediului a aplicabilității teoriei în practica de teren - Capacitatea de a prezenta simplu și clar, pentru un public neavizat, a consecințelor factorilor de mediu în circuitul natural al elementelor sau speciilor chimice.
-------------------------	--

Competențe transversale	• Utilizarea tehnologiilor și aparaturii specifice monitorizării parametrilor fizico-chimici ai unui sistem închis/ deschis • Capacitatea de evaluare a stadiului unui sistem închis/ deschis din punct de vedere al influenței factorilor naturali și/ sau antropici • Interpretarea buletinelor de analize chimice pe aer, apă, sol în vederea observării gradului de naturalețe versus poluare a unui sistem deschis
-------------------------	---

e. Resurse și mijloace de lucru

Pentru o pregătire temeinică, vă sugerăm să efectuați toate testele de evaluare, astfel încât rezultatul pregătirii dumneavoastră să fie cât mai obiectiv. De asemenea, vă sugerăm să vă alcătuiți propriile dumneavoastră planuri și scheme, acestea ajutându-vă la o mai bună sistematizare a cunoștințelor dobândite.

Fiecare curs debutează cu prezentarea obiectivelor pe care trebuie să le atingeți – din punctul de vedere al nivelului de cunoștințe – prin studierea temei respective. Vă recomandăm să le citiți cu atenție și apoi, la sfârșitul cursului, să le revedeți pentru a verifica dacă le-ați atins în întregime.

Testele de evaluare prezente la sfârșitul fiecărui curs vă vor ajuta să verificați modalitatea specifică de învățare și să vă îmbunătățiți cunoștințele. Timpul recomandat rezolvării testelor este de 30 de minute. Rezolvați testele numai după studierea în întregime a unui curs și nu vă uitați la răspunsuri decât după rezolvarea testului și numai dacă nu reușiți să găsiți răspunsul prin recitirea cursului.

La fiecare curs există indicată o bibliografie selectivă pe care vă sfătuim să o parcurgeți.

f. Structura cursului

Cursul de Circuite Biogeochimice este alcătuit din 3 capitole (fiecare capitol fiind aferent unei **unități de învățare**).

La sfârșitul fiecărui capitol beneficiați de modele de teste de autoevaluare care vă vor ajuta să stabiliți singuri ritmul de învățare și necesitățile proprii de repetare a unor teme. La sfârșitul suportului de curs sunt prezentate răspunsurile corecte la testele de autoevaluare a cunoștințelor.

Pentru disciplinele prevăzute cu seminar:

Totodată, sunt formulate **3 teme de control**, în vederea evaluării pe parcurs, astfel:

Tema 1 – Capitolul 1: „Realizați un referat de maximum 3 pagini în care să tratați diferențele-asemănările ale conținuturilor elementelor majore între Univers și diverse medii ale Pământului”;

Tema 2 – Capitolul 2: „Realizați un referat de maximum 3 pagini în care să tratați asemanări-deosebiri dintre ciclul carbonului și ciclul oxigenului”;

Tema 3 – Capitolul 3: „Realizați un referat de maximum 3 pagini în care să tratați asemanări-deosebiri dintre elementele esențiale și elementele toxice”.

Temele de control se prezintă de către fiecare student, iar rezultatele acestei evaluări se comunică de către cadrul didactic în mod direct și nemijlocit studenților.

Cursul de Circuite biogeochimice poate fi studiat atât în întregime, potrivit ordinii prestabilite a capitolelor, dar se poate și fragmenta în funcție de interesul propriu mai accentuat pentru anumite teme. Însă, în vederea susținerii examenului este obligatorie parcurgerea tuturor celor trei capitole și efectuarea testelor prezentate.

g. Cerințe preliminare

Pentru o mai bună înțelegere a materiei, este necesară coroborarea cunoștințelor dobândite în cadrul acestei discipline cu cele acumulate la Chimia Mediului, Fizica Mediului și Biologie, având în vedere că disciplina se studiază în anul I, semestrul 2.

h. Durata medie de studiu individual

Durata medie de învățare estimăm a fi de aproximativ 28 de ore, iar pentru examen ar fi necesar un studiu de o săptămână.

Studiarea fiecărui capitol necesită un efort estimat la 2 ore, astfel încât să se fixeze temeinic cunoștințele specifice acestui domeniu.

i. Evaluarea

La încheierea studierii cursului, este obligatorie realizarea unei teme de control ce conține 3 subiecte, din fiecare capitol.

Înainte de examen este indicat să parcurgeți din nou toată materia, cu atenție, durata estimată pentru această activitate fiind de aproximativ o săptămână.

Forma de evaluare (E-examen, C-colocviu/test final, LP-lucrări de control)		V
Stabilirea notei finale (procentaje)	- evaluarea finală	50 %
	- proiect	40 %
	- participare activă la laboratoare	10 %



CAPITOLUL 1

1. Structura Pământului



Introducere

- Introducerea cursanților în disciplina ciclurilor globale biogeofizice. Aflarea noțiunilor de divizarea și structurarea Pământului, ca planeta. Comparatie între elementele chimice majore din Univers versus Pământ și diferite medii ale acestuia: biosferă – litosferă – atmosferă – hidrosferă. Elementele unui ciclu geochimic și importanța acestuia.



Conținutul lecției

- 1.1 Introducere în cicluri globale biogeofizice
- 1.2 Structura Pământului
- 1.3 Distribuția elementelor chimice în Univers și pe Pământ
- 1.4 Ciclurile geochimice



1.1 *Introducere în ciclurile globale biogeofizice*

Viața pe Pământ se menține datorită fluxului de energie radiantă utilizată de plantele

verzi în procesul de fotosinteză. Transformările complexe ale substanțelor în organisme pe baza energiei chimice acumulate prin fotosinteză, sunt de natură biochimică; practic toate substanțele litosferei, în cantități diferite sunt antrenate în circuitul substanțelor în natură și trec prin organisme.

Obiectul principal al acestei discipline îl constituie circuitul elementelor în natură, cu acțiunea factorilor biotici, abiotici și antropogeni.

Organismele contribuie direct și indirect la procesele de alterare ale rocilor, prin acțiunea microorganismelor, formându-se învelișul de sol. Solul are o structură complexă incluzând atât componentele nevii, cât și componentele vii. Cele nevii sunt reprezentate de particulele solului de origine minerală, rezultate prin alterarea chimică a rocilor, iar componenta vie este reprezentată de fauna edafică.

Compoziția chimică a atmosferei este strâns legată de activitatea organismelor. Aerul uscat din atmosfera de la suprafața Pământului conține: azot ($78 \times 10^{-2} \text{ g/l}$), oxigen ($20 \times 10^{-2} \text{ g/l}$), argon ($9 \times 10^{-3} \text{ g/l}$) și bioxid de carbon ($33 \times 10^{-5} \text{ g/l}$ $33 \cdot 10^{-5} \text{ g/l}$). Exceptând argonul, consumul și furnizarea gazelor din atmosferă este reglată de organisme. În straturile superioare ale atmosferei, din oxigen se formează ozonul, ale cărui molecule absorb razele UV nocive pentru viață. Datorită formării acestui strat de ozon este posibilă existența vieții pe uscat și în straturile superioare ale apelor oceanelor.

În cadrul hidrosferei, compoziția chimică a apelor naturale se formează direct și indirect sub acțiunea organismelor. De exemplu, fierul ajunge în mare sub formă de compuși organici, o parte din acest fier se va depune pe cale biogenă, acumulându-se în scheletele organismelor marine.

Toate organismele în procesul activității lor vitale preiau substanțele din mediul înconjurător, le prelucreează și le reîntorc în mediu sub altă formă. Procesul continuu de trecere a elementelor chimice dintr-un compus în altul, din componența scoarței terestre în

organismele vii, scindarea lor ulterioară în compuși neorganici și elemente chimice și din nou trecerea în componența scoarței terestre constituie circuitul biogeochimic al elementelor chimice.

Circuitul natural este un **ciclu biogeochimic** deoarece în cadrul acestui circuit apar procese fizice, chimice și biologice. Alte cicluri care apar în natură și sunt, cel puțin în parte, legate de ciclul apei sunt ciclul carbonului și ciclul azotului. Există însă și cicluri naturale pentru alte elemente chimice.



1.2 Structura Pământului

Uscatul reprezintă 30% din suprafața totală a Pământului și este împărțit în continente, ele fiind delimitate de apa mărilor sau a oceanelor (70% din suprafața Terei) de linia de țărm. Zona dintre platforma marină și continent se numește shelf.

Trăsăturile structurale ale Pământului sunt prezentate în figura 1.1. și au suferit schimbări nesemnificative în ultimii ani. Pământul este divizat în zone concentrice, numite „învelișuri”, împărțire făcută din punct de vedere al vitezei de propagare a undelor seismice. Astfel, la limita dintre 2 învelișuri, vitezele undelor seismice se schimbă brusc (în sensul creșterii), fenomen numit ”discontinuitate seismică”, acestea purtând numele geofizicianului care le-a evidențiat prima oară.

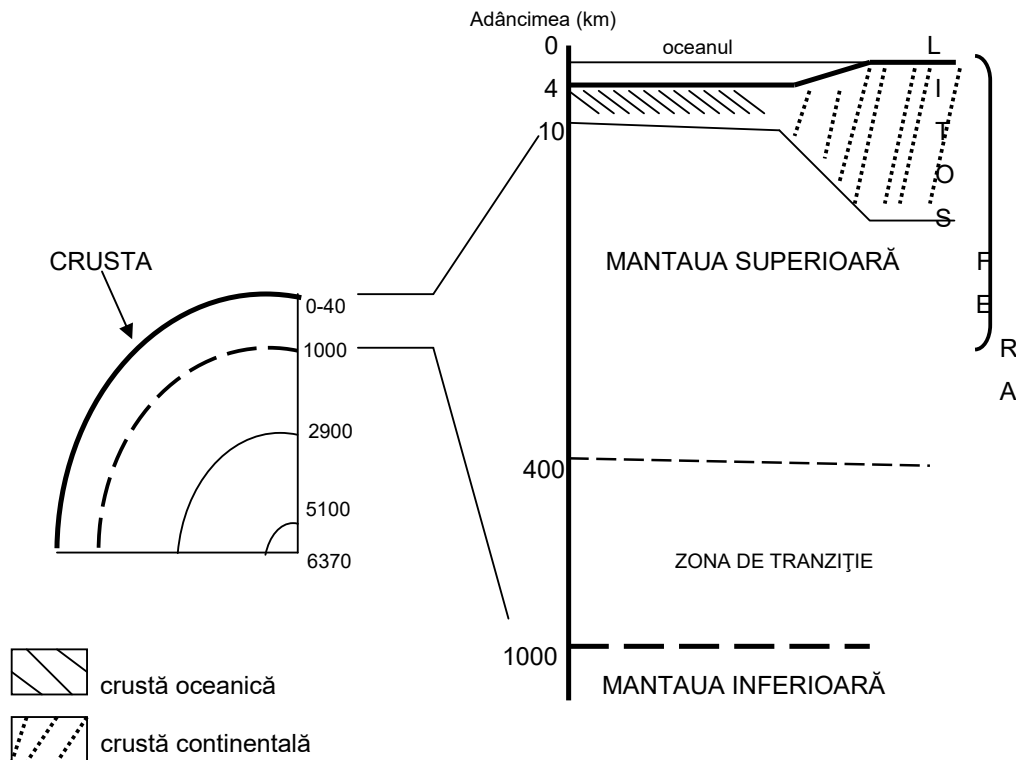
Discontinuitatea Moho (Mohorovičić) se află la o adâncime ce variază de la 3-4 km (sub ocean) până la 65-70 km (pe continent). Partea solidă superioară discontinuității Moho se numește crustă sau scoarța terestră, sub ea se află mantaua, iar de la 2900 km, nucleul.

Mantaua terestră este divizată în 3 învelișuri de discontinuități de ordinul al doilea

(ca intensitate), astfel:

- mantaua superioară = Moho – 400km
- zona de tranziție = 400 – 600 km
- mantaua inferioară = 600 – 2900 km.

Figura 1.1 - Structura Pământului



În mantaua superioară există discontinuități de ordinul al treilea, cea mai frecventă fiind plasată la 90-250 km, zonă în care contrar regulii generale de creștere, vitezele undelor seismice scad brusc sub valori normale adâncimii respective. Zona cu aceste viteze anormal de mici a fost numită astenosferă. Similar, zona superioară acesteia se numește litosferă și este zona cu o rigiditate mai mare, comparativ cu astenosfera.

Prin urmare, litosfera este alcătuită din crusta terestră și învelișul superior al mantalei superioare denumită și mantaua litosferică. Cele două învelișuri sunt separate între ele de discontinuitatea Moho.



1.3 Distribuția elementelor chimice

De importanță majoră este corelarea datelor geologice cu cele chimice, adică interpretarea diferențelor compoziționale dintre rocile crustei continentale și rocile crustei oceanice, dar și variația elementelor majore în diversele zone ale Pământului: atmosferă – ocean – crustă.

Pentru un studiu al schimbărilor chimice ce au loc în mediu, este foarte important să avem un sistem de referință. Acest sistem de referință ne poate permite să determinăm dacă schimbările chimice de mediu sunt normale sau anormale și care vor fi zonele afectate de aceste schimbări.

Cunoașterea compoziției chimice a unui sistem este necesară pentru înțelegerea schimbărilor chimice ce au loc. Compoziția chimică a diferitelor componente din mediul înconjurător și estimările cantitative sunt redată în tabelul 1.1 (însă valorile nu pot fi foarte exacte). Concentrațiile a celor zece elemente majore în Univers și pe Pământ se bazează pe câteva analize chimice și pe multe ipoteze; nici o zonă nefiind ușor accesibilă pentru analize directe.

De exemplu, oceanul și atmosfera sunt amândouă fluide, dar sunt stratificate și prin urmare nu pot fi considerate medii omogene. Concentrațiile elementelor majore sunt determinate empiric, însă elementele minore sunt mai puțin bine cuantificate din cauza concentrațiilor lor foarte mici determinate cu instrumente sensibile (care au abilitatea de determinare a cantităților mici) și datorită contaminărilor aferente ce devin critice.

Tabelul 1.1 – Distribuția a 10 elemente majore în Univers (% masă)

UNIVERS	PĂMÂNT	CRUSTĂ	OCEAN	ATMOSFERĂ	BIOSFERĂ
H 77	Fe 35	O 46,6	O 85,8	N 75,5	O 53
He 21	O 29	Si 29,5	H 11	O 23,2	C 39
O 0,8	Si 14	Al 8,2	Cl 1,94	Ar 1,3	H 6,6
C 0,3	Mg 14	Fe 5,0	Na 1,05	C $9,3 \times 10^{-3}$	N 0,5
Ne 0,2	S 2,9	Ca 3,6	Mg 0,13	Ne $1,3 \times 10^{-3}$	Ca 0,4
Fe 0,1	Ni 2,4	Na 2,8	S 0,09	Kr $0,45 \times 10^{-3}$	K 0,2
Si 0,07	Ca 2,1	K 2,6	Ca 0,041	He 72×10^{-6}	Si 0,1
N 0,06	Al 1,8	Mg 2,1	K 0,039	Xe 40×10^{-6}	P 0,1
Mg 0,06	Na 0,3	Ti 0,57	Br 0,007	H 23×10^{-6}	Mg 0,1
S 0,04	P 0,2	H 0,22	C 0,003	S 70×10^{-6}	S 0,07

Structura crustei ridică mari probleme. Prima problemă este definirea limitelor crustei. O altă problemă este constituția crustei din diferite tipuri de roci ca de exemplu: granite, bazalte, gresii, calcare, etc., fiecare având o compoziție chimică diferită. În plus, fiecare tip de rocă variază în compoziție de la o zonă la alta. Rocile de la suprafață sunt accesibile, dar cum se pot colecta eșantioane de la adâncimi de 40-50 km sau chiar mai mult? Prin urmare, estimările abundenței elementelor chimice în crustă, se bazează pe ipoteze trasate în urma unor analize chimice, pe diferite tipuri de roci.



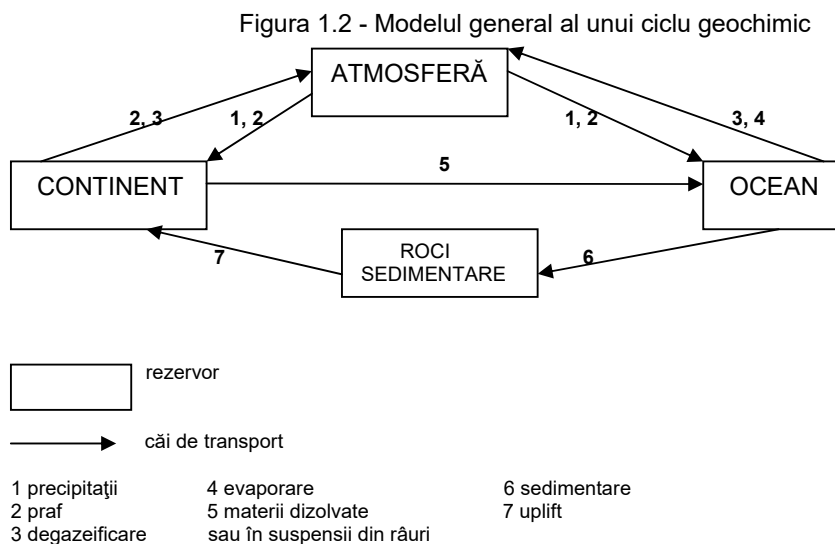
1.4 Ciclurile geochemice

Tabelul 1.1 arată distribuția elementelor chimice, ignorând migrarea substanțelor chimice dintr-o zonă în alta. Râurile sunt răspunzătoare de dizolvarea și transportul materialului în suspensie de pe uscat în ocean. Plantele eliberează O_2 în atmosferă prin fotosinteză și îl reiau în procesul de respirație.

Prezența și activitățile populației umane au cauzat schimbări în raportul natural de migrare al multor substanțe chimice. Pe lângă aceste creșteri de transfer ale componentilor deja existenți (ex: CO_2 = arderea combustibililor), au apărut și substanțe chimice noi (ex: D.D.T.), care au început să fie distribuite pe uscat și în ocean.

Migrările elementelor chimice dintre crustă, ocean și atmosferă pot fi descrise prin cicluri geochemice.

Ciclul geochimic este un model ce descrie migrarea unui element chimic sau specie chimică, care se produce în general la suprafața Pământului (figura 1.2); acestea sunt descrise prin rezervoare (unități chimice bine definite) și căile de transport prin care materialul este transferat dintr-un rezervor în altul.



Prezența H_2O și O_2 la suprafața Pământului are influență dominantă asupra reacțiilor ce apar în această zonă, multe din aceste reacții fiind influențate și de activitatea biologică.

Prin urmare, cunoașterea ciclurilor geochimice globale este importantă pentru a înțelege ce se întâmplă la scară mică, regional. De exemplu, contaminarea cu cadmiu de la mine și halde poate cauza moartea peștilor în râuri și este un eveniment de importanță locală, dar poate fi neglijabilă la nivel de ciclu global. Avem așadar nevoie de modele care să ne permită predicția evenimentelor ce pot avea loc la nivel local (regional).

Rezumat

Planeta Pământ este formată din mai multe medii-zone și anume: atmosfera, biosfera, hidrosfera și geosfera. Partea dură – geosfera este constituită din mai multe învelișuri concentrice delimitate de discontinuități seismice. Din punct de vedere al conținuturilor în elemente chimice există diferențe mari între diversele medii ale Pământului, dar și între acesta și Univers.

Migrarea unui element chimic sub diverse forme/ combinații chimice dintr-o zonă în alta și căile de transport respective constituie un ciclu geochimic. Prin urmare, totalitatea proceselor chimice, fizice, mineralogice, biologice prin care un element migrează dintr-o zonă în alta se numește ciclu biogeochimic.



Teste/ Întrebări pentru evaluarea cunoștințelor acumulate

1. Ce sunt ciclurile biogeochimice?
2. Ce semnifică discontinuitățile seismice?
3. Ce delimitează acestea?
4. De câte ordine sunt discontinuitățile seismice? Enumerați-le!
5. Ce delimitează discontinuitatea Moho?

6. De ce este delimitată astenosfera de litosferă?
7. Ce cuprinde litosfera?
8. Ce este un sistem de referință? Ce importanță are?
9. Ce diferențe semnificative sunt între Univers și Pământ din punct de vedere al abundenței elementelor chimice?
10. Ce este un ciclu geochimic și care sunt elementele componente?



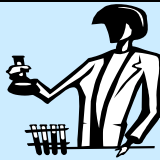
2. Ipoteze geochimice

privind compoziția actuală a Pământului



Introducere

- Prezentarea ipotezelor fizice și geochimice privind formarea Planetei Pământ. Explicarea compoziției actuale a Pământului prin evoluția de la protoplanetă la planetă. Diferențierea geochimică a elementelor chimice și importanța cunoașterii acestora.



Conținutul lecției

- 2.1 Ipoteze teoretice fizice
- 2.2 Ipoteze teoretice geochimice
- 2.3 Geochimia elementelor chimice
 - 2.3.1 Clasificarea calitativă
 - 2.3.2 Clasificarea cantitativă

Dacă vom compara frecvența elementelor în Univers și pe Pământ, vom observa o diferență majoră de compoziție; și anume reiese o sărăcire a Pământului, în gaze (H_2 , He, Ne), pe o parte și pe de altă parte o îmbogățire în Fe, Mg, Si, Ni, Ca, etc. Pentru a putea justifica această diferență trebuie să avem în vedere formarea Pământului.



2.1 Ipoteze teoretice fizice

Lipsa H_2 și a He din atmosfera Pământului se poate explica prin condițiile actuale de temperatură și masă ale acestuia. Astfel, se știe că vitezele moleculelor de gaze sunt funcție de temperatură și masele respective:

$$V_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (2.1)$$

unde: v_p – viteza probabilă

k – constanta lui Boltzmann ($k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K)

T – temperatura absolută

m – masa moleculei de gaz.

Atunci când viteza depășește viteza de evadare din câmpul gravitațional al Pământului, atmosfera va pierde gazul respectiv. Moleculele gazelor din atmosferă se mișcă în toate direcțiile, prin urmare pot executa salturi către limita superioară a atmosferei; în cazul în care viteza moleculelor unui gaz depășește viteza de evadare, care este funcție de accelerația gravitațională, moleculele respective vor fi capabile de a părăsi atmosfera Pământului.



2.2 Ipoteze teoretice geochimice

Pentru a putea explica acea îmbogățire a Pământului, trebuie mai întâi să vedem evoluția acestuia, de la starea de protoplanetă și până în prezent, cu implicații în diferențierea geochimică.

Protoplaneta Pământ s-a separat ca o masă de gaz și pulbere cosmică animată de o mișcare de rotație, acum circa 4500 m.a. în urmă. Posibil este ca masa inițială să fi fost mult mare decât cea actuală, ca urmare a conținutului de gaze pierdut mai târziu. În timpul

condensării protoplanetei nebuloase, atomii au reacționat între ei dând naștere la combinații chimice posibile, conform legilor chimiei fizice, astfel:

- Oxigenul s-a combinat cu siliciul, aluminiul, fierul, calciul, sodiul, potasiul dând naștere la silicați, iar cu hidrogenul a format apa.
- Hidrogenul s-a combinat cu azotul, carbonul, formând amoniac, respectiv metan, dar și cu unele metale formând hidruri metalice.
- Fierul, la temperaturi de până în 25°C , în funcție de presiunea și concentrațiile existente a putut forma oxizi (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) și sulfuri (Fe_xS_y). Însă la temperaturi mai mari de 227°C , oxizii devin instabili, iar la peste 327°C , sulfurile se descompun, astfel că forma stabilă la aceste temperaturi era fierul metalic.
- Silicații și fierul metalic noi formați erau de forma și dimensiunile particulelor de praf. Amoniacul și apa au avut un rol catalizator în creșterea germenilor cristalini, rezultatul final fiind formarea Pământului solid.

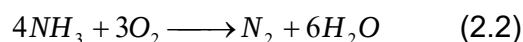
Astfel, corpul planetei, care se forma, consta din silicați și fier metalic, iar atmosfera sa era formată din H_2 , He, N_2 , NH_3 și CH_4 , asemănător planetelor actuale mari îndepărtate de Soare. Raportând conținuturile de gaze, din atmosfera inițială, la conținuturile din masa solidă nou formată, s-a putut aproxima că masa inițială ar fi fost de aproximativ 12.000 de ori mai mare decât cea actuală.

Paralel cu creșterea masei prin aglomerarea materiei din nebuloasă, crește și câmpul gravitațional al Pământului, ceea ce a dus la condensarea materiei și implicit la creșterea temperaturii. Această creștere paralel cu creșterea temperaturii Soarelui, a condus la pierderea H_2 și He, diminuând astfel, mult volumul și masa planetei noastre. Dacă această creștere a temperaturii ar fi stagnat la limitele actuale, atunci gazele inerte mai grele (Ar, Ne, Kr) ar fi trebuit să fie prezente, în concentrații mult mai mari, în atmosfera actuală a Pământului, deoarece viteza lor de evadare este comparabilă cu cea a oxigenului și

azotului. Reținerea gazelor inerte la nivele mai profunde ale Pământului, nu a fost posibilă datorită inerției lor chimice, acestea nu formează combinații cu alte elemente. Lipsa acestor gaze este explicată printr-o creștere majoră a temperaturii, în primele stadii ale evoluției, până la temperaturi apropiate de 3000°C. La aceste temperaturi, vitezele moleculelor de gaze erau enorme, astfel că s-a ajuns la evadarea lor din câmpul gravitațional al Pământului, atmosfera inițială a acestuia fiind pierdută din primele stadii evolutive. Elementele din atmosfera actuală: azotul, oxigenul, carbonul și hidrogenul provin din constituția chimică a interiorului Pământului, prin reținerea lor în diverse combinații (apa din unii silicați, azotul din azotați și amoniac, carbonul din carburile metalice, metan, grafit, etc).

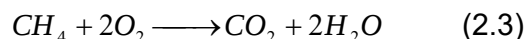
Ulterior, temperatura la suprafața Pământului a scăzut în timp, ca urmare a pierderii de căldură, prin radiație necompensată de căldura primită de la Soare. Acumularea elementelor radioactive în procesele de diferențiere geochimică, a avut ca rezultat o creștere a temperaturii interne a Pământului și implicit exudația gazelor prin fenomene de vulcanism.

Amoniacul rezidual din atmosfera inițială și azotul rezultat prin descompunerea azotaților (gaze exudate prin vulcanism), s-au putut acumula din nou în atmosferă. Amoniacul a reacționat cu oxigenul liber astfel:



Azotul molecular, fiind practic un gaz inert din punct de vedere chimic, s-a putut acumula până la procentul actual din atmosfera Pământului.

Metanul rezidual a putut reacționa cu oxigenul, dând naștere la noi compuși:



O parte din carbon a putut proveni și din descompunerea carburilor metalice; agresivitatea CO₂ în prezența apei, asupra silicaților a dus la reținerea unei mari cantități

de carbon sub formă de carbonați ca: CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 .

În privința apei, aceasta a continuat acumularea în decursul timpului, aportul de apă fiind mult mai mare decât pierderea prin disociere, ca urmare a formării unui ecran pentru radiațiile solare, constituit din ozon.



2.4 Geochimia elementelor chimice

Clasificările elementelor chimice din punct de vedere geochimic au fost realizate pe două principii :

- tendința naturală de asociere a elementelor chimice între ele;
- abundența lor în diferite medii ale Pământului, în principal conținutul elementelor chimice în crustă.

Tendința naturală de asociere a elementelor chimice se bazează pe structura învelișului electronic al atomilor care determină proprietățile lor chimice. În schimb, abundența elementelor este funcție de structura nucleului de care depinde stabilitatea atomului.

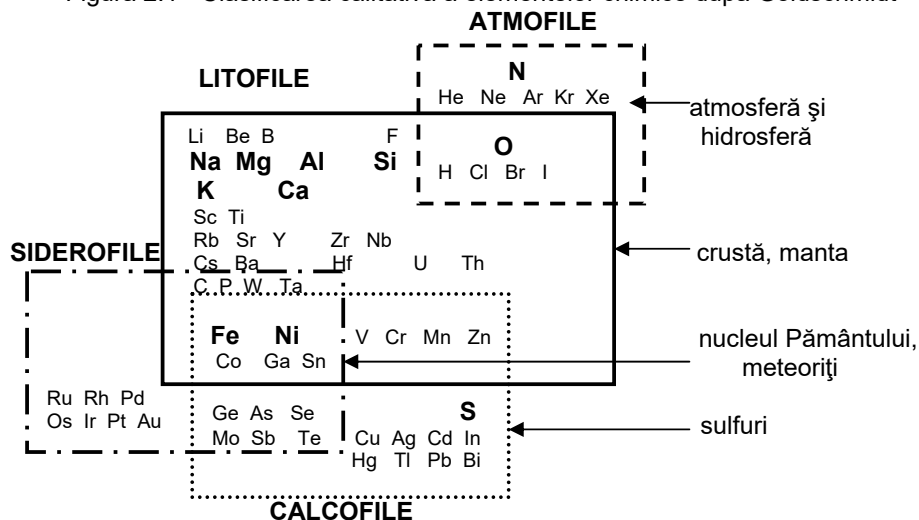
Prima clasificare este considerată calitativă, cea de-a doua fiind considerată cantitativă.

2.3.1 Clasificarea calitativă. Goldschmidt a clasificat elementele chimice în funcție de structura învelișului electronic al atomilor și de volumul atomic (figura 2.1). Acestea dau proprietățile chimice și prin urmare, tendința elementelor chimice de a forma combinații naturale bine definite sau de a se concentra într-unul sau altul din mediile Pământului. Astfel, elementele au fost împărțite în:

- a) elemente atmofile care se caracterizează prin configurații electronice de octet; aici se includ gazele rare și N_2 . Aceste elemente au tendința naturală de a se

concentra în atmosferă.

Figura 2.1 - Clasificarea calitativă a elementelor chimice după Goldschmidt



b) elemente litofile au configurație de 8 electroni pe ultimul strat, prin cedare de electroni de pe stratul de valență, formând cationi. Aceste elemente se concentrează în faze minerale de tipul sărurilor oxigenate și în special, în silicați. Ele constituie elementele majore ale litosferei: Si, Al, Mg, Ca, Na, K, etc.

c) elemente calcofile formează cationi, cu configurația electronică de pe ultimul strat de 18 electroni. Aceste elemente se combină preferențial cu sulfurul.

d) elemente siderofile se caracterizează prin învelișuri electronice prin completare. Acestea constituie fazele metalice din nucleu: Fe, Ni, Co, Pt, Ir, Os.

Mai târziu, Rankama și Sahama au clasificat elementele chimice în două clase:

-elemente oxifile cele a căror tendință naturală este de asociere cu oxigenul, formând compuși ionici. În aceste combinații oxigenul poate fi înlocuit de clor sau fluor.

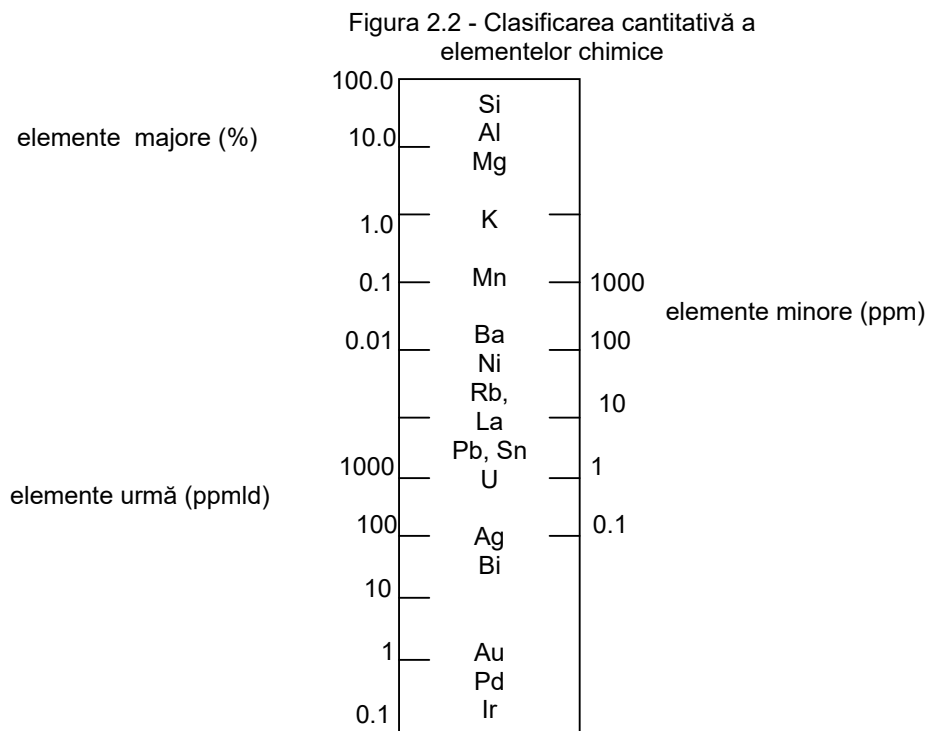
-elemente sulfofile cele ce se asociază preferențial cu sulfurul. Acesta, în combinații, poate fi înlocuit de arsen, stibiu, seleniu, telur, etc. Combinațiile respective sunt realizate prin legături metalice sau legături covalente.

2.3.2 Clasificarea cantitativă. Vinogradov a clasificat elementele chimice din

punct de vedere al abundenței lor în scoarța terestră, dar și al caracteristicilor geochemice în diferite faze minerale (figura 2.2):

- elemente majore sunt cele cu conținuturi >1%. Aici sunt incluse :O, Si, Fe, Ca, Na, K, Mg.

- elemente minore sunt cele cu conținuturi <1% și până la 10ppm. Elementele chimice cuprinse în această categorie: Mn, Zr, Ti, Cr, Ba, Pb, Sn. Ele formează minerale accesorii.



- elemente urmă sunt cele cu conținuturi < 10ppm, elemente ca U, Bi, Au, Pd, Ir, Hg, ș.a, care au tendința de a se găsi ca substituenți izomorfi și rar de a se concentra ca minerale proprii.

Pentru concentrații extrem de scăzute se utilizează raportarea la ppmld (părți per miliard). Echivalarea între aceste moduri de exprimare a concentrațiilor este următoarea:

$$1\% = 10.000 \text{ ppm}$$

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ g} / \text{t} = 10^{-4} \% = 1.000 \text{ ppmld}$$

În continuare se vor dezbate, din punct de vedere chimic, circuitele elementelor majore în univers (hidrogenul și oxigenul – ce element important și vital pe Pământ; aceste două elemente sunt totodată și elemente majore ale materiei vii, prin urmare vor fi incluse la capitolul respectiv), a elementelor majore ce constituie materia vie (carbonul, azotul, sulful, fosforul), a elementelor majore în litosferă și a elementelor minore care ajung factori poluanți, prin acțiunea antropogenă.

Rezumat

Ipotezele fizice și geochimice privind formarea planetei Pământ explică diferențierea geochimică a elementelor chimice dintre Univers și Pământ, dar și dintre mediile Pământului (biosferă, geosferă, hidrosferă, atmosferă). Clasificările geochimice ale elementelor chimice a adus lumina în ceea ce privește abundența și asocierea lor în diversele medii ale Pământului.



Teste/ Întrebări pentru evaluarea cunoștințelor acumulate

1. Care sunt ipotezele fizice?
2. Ce ipoteze geochimice cunoașteți privind formarea Pământului ?
3. Ce ipoteze stau la baza diferențierii conținutului de H_2 și He în atmosfera Pământului față de Univers ?
4. Dar pentru gazele rare Ar, Ne, Kr?
5. Care sunt principiile de clasificare geochimică al elementelor chimice?
6. Ce este clasificarea cantitativă?
7. Enumerați-le pe cele cunoscute!
8. Ce este clasificarea calitativă?
9. Care este diferența între element major și element minor? Dați câteva exemple!
10. Care este corespondența între diferite ordine de mărime: ppm – g/t - % - ppmld?



CAPITOLUL 2

3. Elemente majore în materia vie



Introducere

- Cunoașterea elementelor majore – minore – urmă din materia vie. Formarea de către acestea a principalelor clase de compuși organici constituenți a materiei vii și importanța lor.



Conținutul lecției

3.1 Elemente majore – minore – urmă constituențe a materiei vii

3.2 Carbohidrații

3.3 Lipidele

3.4 Acizii nucleici

3.5 Proteine

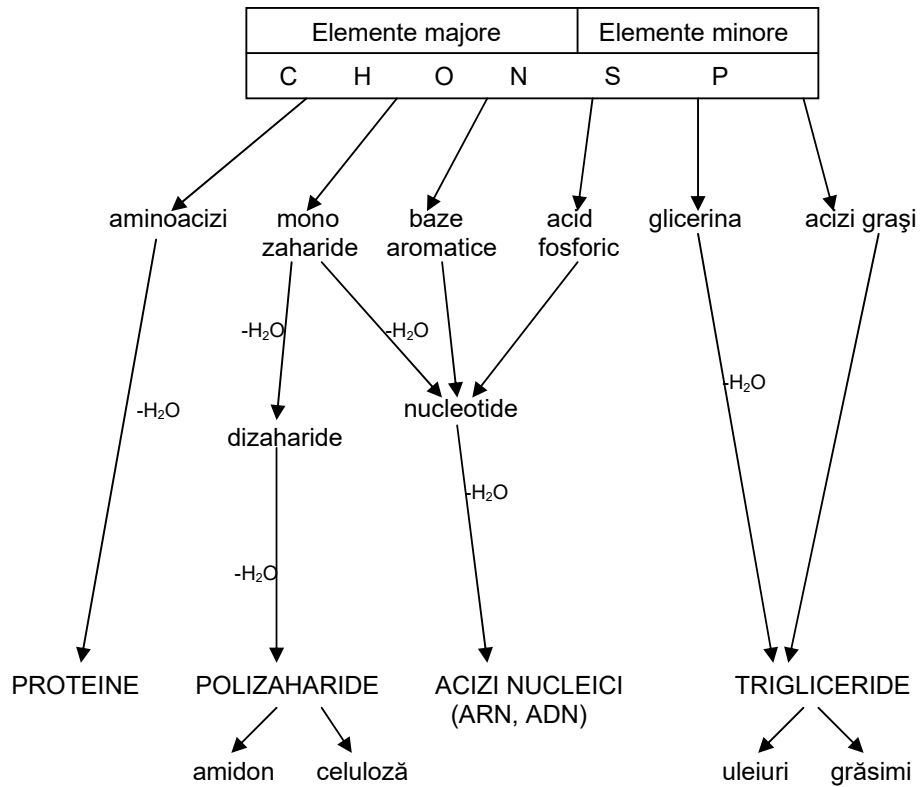


3.1 Elemente majore – minore – urmă constituențe a materiei vii

Metodele analitice au arătat existența a 90 de elemente chimice în structura organismelor; însă materia vie este constituită în proporție de 99,3% din atomi de carbon, hidrogen, azot și oxigen (elementele majore din materia vie). Ca elemente minore în organisme, de mare importanță sunt sulfurul și fosforul, care intră în constituirea structurilor

moleculare din majoritatea celulelor și al căror ciclu biogeochimic va fi dezbătut alături de ciclul elementelor majore.

Figura 3.1 – Schema elementelor majore și minore și clasele de compuși



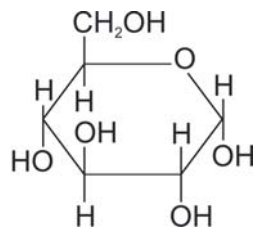
Moleculele organice din celule sunt produse prin legarea unor molecule mai mici, între ele. Astfel, când 2 molecule mai mici se combină, rezultând în urma reacției o moleculă de apă, atunci avem o *reacție de condensare*. Reacția reversibilă a acestora, și anume, când o moleculă mare se rupe, rezultând molecule mai mici, se realizează în prezența apei, în general este catalizată, și se numește *reacție de hidroliză*. În cazul, când un număr mai mare de molecule mici sunt condensate, vor rezulta molecule de glucide, proteine, acizi nucleici, etc. prin *reacții de polimerizare* (moleculele mici sunt numite monomeri).



3.2 Carbohidrații

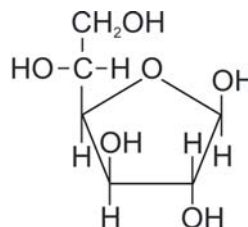
Au formula generală $C_x(H_2O)_y$ și sunt împărțiți în carbohidrați simpli și complecși. Termenii simpli ai seriei sunt monozaharidele care sunt constituite din cicluri de 5 (riboza $C_5H_{10}O_5$) sau 6 atomi de carbon (glucoza și fructoza $C_6H_{12}O_6$) alături de un atom de oxigen legat carbonilic ($-CH=O$ sau $-C=O$). Aceste molecule simple se pot combina, rezultând dizaharide (zaharoza $C_{12}H_{22}O_{11} = 1\text{glucoză} + 1\text{fructoză}$) sau polizaharide (amidonul, celuloza, etc), prin eliminarea uneia sau mai multor molecule de apă în urma reacțiilor de condensare și polimerizare.

Glucidele, numite și zaharide sau zaharuri, se formează în plantele verzi prin procesul de fotosinteză. După numărul atomilor de carbon din moleculă, glucidele pot fi dioze, trioze, tetroze, pentoze, hexoze, etc. Pentozele și hexozele sunt singurele glucide naturale, restul sunt compuși sintetici. După gruparea carbonil (aldehidă sau cetonă), glucidele pot fi aldooze (glucoza) și cetoze (fructoza).



glucoză

(α - D – glucopiranoză)



fructoză

(α - D –glucofuranoză)

Glucidele se pot clasifica și după numărul de glucide mai simple, rezultate prin hidroliză, astfel, sunt monozaharide, dizaharide....., polizaharide.

Cele mai importante monozaharide sunt pentozele $C_5H_{10}O_5$ și hexozele $C_6H_{12}O_6$. Dintre aldopentoze fac parte: arabinoza; riboza și dezoxi-riboza (acestea reprezintă componentele glucidice ale ARN-ului și ADN-ului).

Cele mai importante hexoze sunt aldohexozele: glucoza și galactoză și cetphexoză numită fructoză. Ele sunt cele mai răspândite monozaharide în natură, atât ca stare liberă, cât și sub formă de compuși.

Glucoza se află sub stare liberă în fructe și flori, alături de fructoză și zaharoză. Mierea este un amestec echimolecular de glucoză și fructoză. Glucoza combinată cu ea însăși sau cu alte monozaharide, formează dizaharide ca: maltoza, lactoza, zaharoza sau polizaharide ca: amidonul și celuloza. În organismul animal, glucoza există sub formă liberă, în sânge, sub formă de glicogen, depozitat mai ales în ficat. Atât excesul, cât și deficitul de glucoză, produc apariția unor tulburări de ordin metabolic și nervos.

Monozaharidele sunt cristalizate, incolore, dulci, solubile în apă.

Polizaharidele rezultă prin condensarea moleculelor de monozaharide, și pierderea de molecule de apă $(C_6H_{10}O_5)_n$.



3.4

3.3 Lipidele

Lipidele sunt cel mai divers grup de compuși, sunt solubili în solvenți nepolari (organici) și insolubili în apă. Dacă lipidele sunt solide la temperatura camerei sunt numite grăsimi (în general, sunt de origine animală), iar dacă sunt lichide se numesc uleiuri (origine vegetală). Lipidele se formează din molecule de polialcoolii (glicerina) și acizi grași. Dacă radicalul organic este nesaturat atunci lipidele sunt nesaturate, iar dacă atomii de carbon din radicalul organic sunt saturați atunci lipidele sunt saturate. Gradul de nesaturare al lipidelor crește cu numărul de legături duble din moleculă, ducând totodată și

la scăderea temperaturii de topire.

Lipidele sunt substanțele organice grase, insolubile în apă, dar solubile în majoritatea substanțelor organice, ce conțin grupa hidrocarbon. Acestea joacă un rol important în viața materiei vii. Lipidele au funcții:

- energetică și de rezervă (lipidele sunt mai energoeficiente ca proteinele, fiind păstrate în organism cel mai des în țesutul adipos);
- structurală (sunt prezente în cadrul membranei celulare, constituind un fel de barieră pentru substanțele de dinafară);
- regulatorie (hormonii lipidali);
- imunoprotectoare;
- de accelerare a metabolismului (în calitate de coenzime);
- de pigmenți.

Principalul rol al lipidelor în organisme este de izolatori termici -protecție mecanică - depozit de substanțe cu valoare energetică.



3.4 Acizii nucleici

Acidul nucleic este o macromoleculă complexă, ce conține informația genetică din celula dată. Acesta este alcătuit din mii de nucleotide. Termenul de acid nucleic a fost propus pentru prima dată de Richard Altmann, pentru a desemna substanțele complexe pe care acesta le observase în nucleu. Acizii nucleici reprezintă lanțuri polinucleotidice, formate din nucleotide, care la rândul lor sunt formate dintr-un radical fosforic (PO_4^{3-}), o pentoză (riboza sau dezoxiriboza) și o bază azotată. În cadrul acidului nucleic sunt

prezente legături covalente (în cadrul nucleotidelor între bazele azotate și pentoze) și legături de hidrogen (între bazele azotate a 2 nucleotide diferite, de ex.: între adenină și timină/uracil sau între citozină și guanină). Rolul acizilor nucleici în material vie:

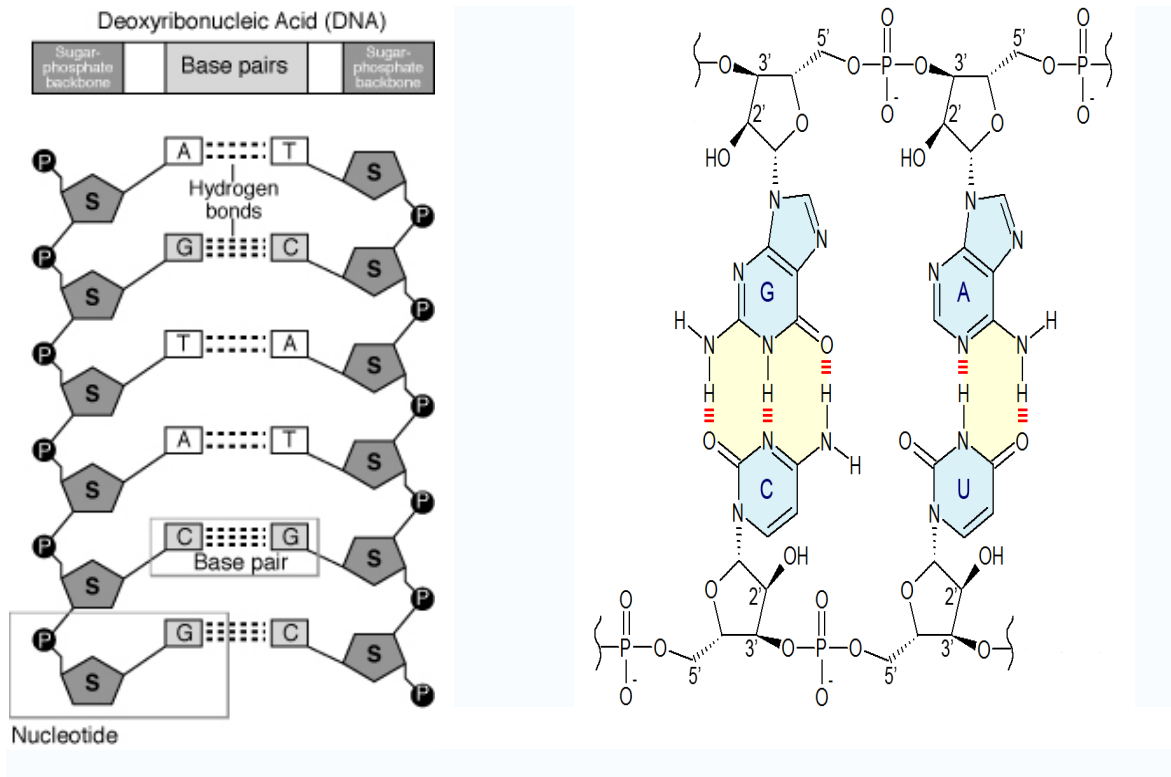
- Păstrarea informației genetice (atât ADN-ul, cât și ARN-ul).
- Sinteza proteinelor (numai ARN-ul).
- Acizii nucleici reprezintă substratul eredității.
- Ei au înscrisă, sub formă de codificare biochimică informația ereditară în catena polinucleatidică.

ADN-ul este "rețeta" necesară sintezei de proteine, molecule organice esențiale organismelor vii. Acidul dezoxiribonucleic are o structură de dublu helix - forma nu influențează funcția, în esență o "scară" dreaptă ar fi identică din punct de vedere funcțional, însă dublul helix economisește spațiu. "Scara" este alcătuită din două lanțuri organice elastice ce sunt conectate prin "trepte":

- "treptele" sunt de fapt doar de patru feluri, unind perechi de baze azotate, ce pot fi patru tipuri diferite de molecule organice, adenină (notată **A**), citozină (**C**), guanină (**G**) și timină (**T**);
- cele patru baze (**A**, **C**, **T** și **G**) nu se pot combina decât într-un anumit mod, adenina doar cu timina (**A + T** sau **T + A**), și respectiv citozina doar cu guanina (**G + C** sau **C + G**); cu alte cuvinte, o bază de tip **A** - în orice parte a lanțului s-ar afla - nu se poate combina decât cu o bază de tip **T**; în mod similar, **G** nu se poate combina decât cu **C**;
- ordinea contează: **A + T** nu este același lucru cu **T + A**; vezi codul genetic care e preluat de la ARN.

ADN-ul se găsește practic în orice celulă (de la organisme unicelulare cum ar fi bacteriile, protozoarele până la organismele pluricelulare (funzi, animale sau vegetale), precum și, în structura internă a unor virusuri. Structura ADN-ului este unică nu numai pentru o specie anume ci și pentru orice individ al oricărei specii animale sau vegetale. Mărimea ADN-ului celular, ca și aceea a patrimoniului genetic, nu dă decât destul de aproximativ informații despre complexitatea organismului, astfel încât omul are un patrimoniu genetic mai redus cantitativ decât al altor specii, mai puțin "complexe".

Figura 3.1 – Structura ADN-ului și ARN-ului



În **ARN**, uracilul înlocuiește timina și este alcătuit dintr-un singur lanț polinucleotidic, având structura cu o singură catenă. Este un complex macromolecular, structural și funcțional, similar în anumite privințe ADN-ului. Componentul pentozic al ARN-ului este riboza, iar bazele azotate sunt: adenina, guanina, citozina și uracilul.

Există două clase de ARN și anume: ARN genetic, care controlează ereditatea la unii virusi, și ARN non-genetic care este implicat în sinteza substanțelor proteice.

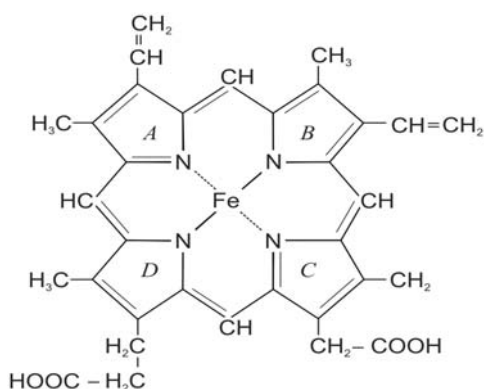
Din punct de vedere al structurii și funcțiilor sunt trei clase de acid ribonucleic celular: acidul ribonucleic mesager – **ARNm** (mai puțin de 5%), acidul ribonucleic solubil sau de transfer – **ARNs/ ARNt** (10-15%) și acidul ribonucleic ribozomal – **ARNr** (80-90% din ARN-ul celular).



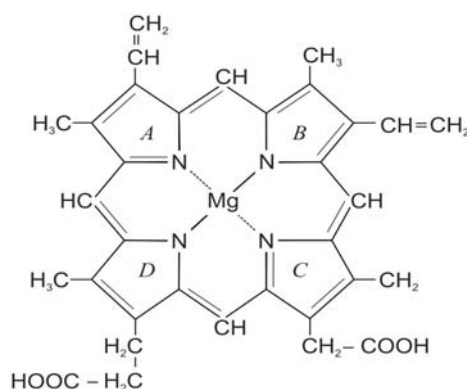
3.5 Proteinele

În compoziția chimică a proteinelor intră: C = 50-56%; O = 20-23%; N = 16%; H = 6,8-7,8%; S = 0-2%; iar în unele proteine intră și microelemente ca: Cl, Br, I, P, Cu, Fe, Co, etc. Proteinele sunt polimeri ai aminoacizilor, care s-au format prin eliminarea moleculelor de apă la unirea unei grupări amino ($-\text{NH}_2$), a unui aminoacid, cu o grupare carboxil ($-\text{COOH}$), a altui aminoacid. Proteinele sunt constituite din molecule de polipeptide cu mase moleculare mai mari de 10000. Proteinele pot fi solubile sau insolubile în apă.

Hemul (hemoglobina)



Clorofila



Proteinele solubile există în celule atât în stare dizolvată, cât și ca geluri hidratate. Din grupul acestora fac parte: histoproteinele (legate de acizii nucleici în nucleul celular), albuminele și globulinele.

În organismele vii, proteinele neutralizează atât acizii, cât și bazele, îndeplinind rolul unor soluții tampon, menținând astfel constant pH-ul lichidelor din organismul viu. Proteinele se dizolvă în soluții bazice sub formă de anioni, iar în soluții acide ca și cationi.

Peptidele se formează prin condensarea a două sau mai multe molecule de aminoacizi, putând rezulta polipeptide. Unele peptide au un rol însemnat în organism: hormonii hipotalamici, hormonii hipofizari, hormonii pancreatici, precum și hormonul glandelor paratiroide.

Proteidele includ holoproteinele (proteinele propriu-zise) și heteroproteinele (proteine conjugate). Prin hidroliză totală în cazul holoproteinelor se eliberează numai aminoacizi, iar heteroproteinele vor elibera pe lângă aminoacizi și componente neproteice. În funcție de compoziția chimică a acestor componenți neproteici, heteroproteidele sunt: cromoproteide, fosfoproteide, glicoproteide, lipoproteide, metaloproteide, nucleoproteide

Rezumat

Prezentarea principalelor clase de biomolecule cu funcțiile și importanța lor în materia vie, pentru cunoașterea importanței elementelor chimice majore și esențiale constituente. Majoritatea biomoleculelor sunt polimeri între clasele principale de compusi organici glucide sau carbohidrați de carbon, lipide, aminoacizi, baze heterociclice azotate, dar sunt constituite și din monomeri ai aceleiași clase de compusi organici, exemplu: glicanii (monozaharide), proteinele (α -aminoacizi), etc.



Teste/ Întrebări pentru evaluarea cunoștințelor acumulate

1. Care sunt elementele majore din materia vie?
2. Dar elementele minore?
3. Enumerați câteva clase de compuși constituenți ai materiei vii!
4. Ce sunt carbohidrații? Enumerați câțiva și spuneți importanța lor!
5. Ce sunt lipidele?
6. Care este rolul lor în organism?
7. Ce sunt acizii nucleici?
8. Enumerați diferențe între ARN și ADN!
9. De câte tipuri este ARN-ul?
10. Ce sunt proteinele? Dați exemple!

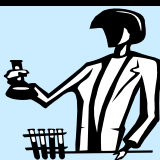


4. Ciclul hidrogenului



Introducere

- Prezentarea noțiunilor generale: caracteristicile hidrogenului, forme de stabilitate și compuși stabili. Principalele rezervoare ale hidrogenului – forma chimică în care apare și căile de migrare.



Conținutul lecției

4.1 Noțiuni generale

4.2 Apa

4.3 Atmosfera

4.4 Hidrosfera

4.4.1 Apa marină

4.4.2 Apa râurilor și izvoarelor



4.1 Noțiuni generale

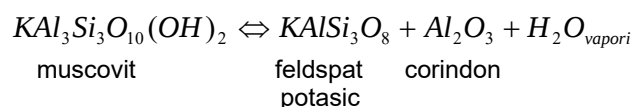
Este elementul chimic cel mai răspândit în Univers. În atmosfera stelelor calde și în spațiul interstelar, hidrogenul există sub formă de atomi liberi. În straturile exterioare (solide și lichide) ale Pământului, hidrogenul se găsește sub formă de combinații, principalul său compus fiind apa. Atmosfera Pământului conține numai urme de hidrogen

molecular și numai în straturile superioare. Alte combinații stabile ale hidrogenului, ce apar în natură, sunt combinațiile organice din materia vie și din zăcămintele de hidrocarburi (gazoase sau lichide).

Hidrogenul are trei izotopi, dintre care doi sunt stabili: ^1H - 99,984% și ^2H - 0,016% (cunoscut și sub denumirea de deuterium D) și un izotop instabil ^3H denumit tritium, a cărui timp de înjumătățire este de 12 ani. Raportul de abundență a celor doi izotopi stabili este foarte variat în apa naturală, și servește ca indicator al originii soluției respective, implicată într-un proces geologic.

Poziționarea hidrogenului în grupa I^A ar sugera că acesta are comportamentul chimic al unui metal alcalin, dar de fapt numai datorită valenței a fost asimilat acestei grupe. Energia de ionizare a hidrogenului este net superioară față de cea a metalelor alcaline și deoarece valența sa este dată de singurul electron de pe orbitalul 1s, prin urmare hidrogenul nu are proprietăți metalice.

În litosferă, hidrogenul apare în minerale hidratate (filosilicați); o creștere a temperaturii va duce implicit la un proces de deshidratare, eliberând



soluții apoase care au un rol important în metamorfismul regional. Așadar, apa este un accelerator a multor reacții geochimice.



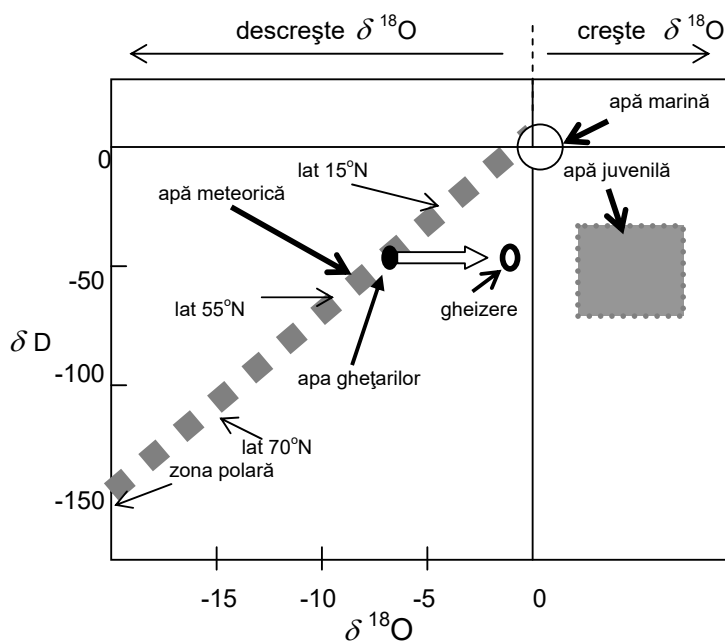
4.2 Apa

După cum am precizat și mai sus, compusul predominant al hidrogenului pe Pământ este oxidul său H_2O , care poate apare în stare solidă, lichidă sau gazoasă

(vapori). Prezența apei lichide din oceane, la suprafața Pământului, este unică în Sistemul Solar, această apariție este în strânsă legătură cu evoluția Pământului. Echilibrul gheață – apă joacă de asemenea, un rol foarte important în reglarea climei Pământului, dar și în procesele de eroziune și transport ale sedimentelor.

Molecula de apă H_2^{18}O este cu 11% mai grea decât cea a H_2^{16}O , ceea ce face dificil procesul de evaporare. Prin urmare este firesc, ca apa bogată în izotopii grei să predominie în zonele unde evaporarea este intensă, adică în zonele ecuatoriale, pe când în zonele polare vom avea o apă îmbogățită în izotopii ușori ai apei.

Figura 4.1 - Diagrama izotopilor D și ^{18}O



Raportul izotopilor (δ) de H și O face posibilă o separare a proceselor geologice, în funcție de apa implicată în procesele respective astfel:

- apa marină (denumită și apă captivă);
- apa meteorică (cu valori negative ale δD și $\delta^{18}\text{O}$);
- apa magmatică și metamorfică în echilibru izotopic la rocile silicatice de

temperatură mare (denumită apa juvenilă), cu valori pozitive $\delta^{18}\text{O}$ și negative a δD .

Analiza izotopilor pe depozitele de minereuri au arătat, în cele mai multe cazuri, valori δ negative, ceea ce indică o apă de origine metamorfică pentru soluțiile hidrotermale.

Precipitațiile devin progresiv mai bogate în izotopii grei o dată cu scăderea în latitudine, dar și cu creșterea distanței dintre continent și ocean.



4.3 Atmosfera

Aceasta conține vapori de apă în concentrații ce variază cu presiunea și temperatura, ce provin din evaporarea apelor din mări și oceane, și numai o mică parte, din evaporarea ghețarilor. Vaporii de apă din atmosferă se condensează sub formă de nori, ceață, ploaie, grindină sau zăpadă când este atinsă presiunea de saturație la temperaturile respective și sub formă de rouă, brumă sau chiciură, când condensarea apei are loc pe suprafețe reci.

Precipitațiile atmosferice reprezintă orice formă de apă care cade din atmosferă pe pământ. Formele de precipitații sunt: ploaia, zăpada (ninsoarea), lapovița, grindina, ploaia înghețată, chiciura și virga. Precipitațiile sunt o componentă de bază a circuitului apei în natură.



4.5 Hidrosfera

Hidrosfera (din limba greacă: *hidros* = apă și *sphaira* = sferă) descrie, în geografia fizică, masa totală de apă liberă în stare lichidă sau solidă de pe suprafața Pământului,

precum și de dedesubtul sau de deasupra acestei suprafețe.

Volumul mărilor și oceanelor reprezintă 71% din suprafața Pământului, iar din suprafața uscatului mai puțin de 10% este reprezentat de ghețari.

4.4.1 Apa marină. Apa marină reprezintă o soluție minerală ce conține 96,5 % apă pură și 3,5 % săruri dizolvate, gaze și particule în suspensie. În apa marină se găsesc toate elementele chimice cunoscute până în prezent. În cantități mai mari au fost constatate elementele clor, sodiu, magneziu, sulf și în cantități mai mici: brom, stronțiu, bor etc. Apa marină are o concentrație de 35 g/l săruri (din care 27 g/l este NaCl). Elementele conținute în litosferă apar și în apa marină, sub formă de ioni. Metalele sunt conținute sub formă de cationi (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , etc), halogenii sub formă de anioni (Cl^- , Br^- , etc), sulful ca ion sulfat SO_4^{2-} , iar carbonul sub formă de ion bicarbonat HCO_3^- sau carbonat CO_3^{2-} .

Elemente din apa marină (mg/l)

Clor	19000	Bor	4.8
Sodiu	10600	Siliciu	3.0
Magneziu	1300	Fluor	1.3
Sulf	900	Azot	0.8
Calciu	400	Argon	0.6
Potasiu	380	Litiu	0.2
Brom	65	Rubidiu	0.12
Carbon	28	Fosfor	0.07
Oxigen	8	Iod	0.05
Stronțiu	8	Bariu	0.03

Celelalte elemente chimice se găsesc în cantități foarte mici și alcătuiesc mai puțin de 1 % din conținutul chimic al apei. În apa marină există și elemente chimice biogene: azot, fosfor și alte microelemente necesare întreținerii vieții organismelor vii. Cantitatea de săruri dizolvată în apele oceanului planetar este de 50×10^{16} t. Ea poate să acopere fundul Oceanului cu un strat de 60 m grosime, suprafața uscatului cu un strat de 153 m,

iar toată suprafața Pământului cu un strat de 45 m grosime. În apa marină prevalează sărurile de sodiu (NaCl – 27,2 g/litru), dându-i apei un gust sărat. Ea mai conține MgCl_2 (3,8 g/litru) și MgSO_4 (1,7 g/litru), ceea ce determină gustul amar al apei. Apele oceanului planetar conțin argint – 0,3 mg/m³ și aur – 0,008 mg/m³. Cantitatea totală a aurului este 11 miliarde tone, însă concentrația lui nu este rentabilă pentru extragere.

Salinitatea mediului marin s-a format în decurs de 2,5 – 3 miliarde ani, adică odată cu formarea oceanului planetar. Acumularea sărurilor se datorează degazeificării topiturilor magmatice din scoarța terestră în decursul timpului geologic. Un rol important în formarea salinității apelor marine revine apelor fluviale, care transportă de pe continente cantități mari de săruri.

În apele oceanului sunt dizolvate gaze care provin din atmosferă, din apele aduse din râuri, din descompunerea substanțelor organice, de asemenea din activitatea vulcanilor submarini.

Capacitatea apei marine de dizolvare a gazelor depinde de temperatură, salinitate și presiune. Ea conține în stare dizolvată oxigen, bioxid de carbon, hidrogen sulfurat, amoniac, metan ș. a.

4.4.2 Apa râurilor și izvoarelor.

Apa meteorică poate străbate prin straturile permeabile până la stratul impermeabil, deasupra căruia formează o pânză de apă subterană, denumită pânza freatică. Aceasta poate fi scoasă la suprafață prin fântâni, puțuri sau sonde. Compoziția chimică a acestor ape, este dependentă de natura rocilor cu care este în contact. Cel mai scăzut conținut în săruri minerale îl are apa izvoarelor de munte (cca 50 mg/l) și cea provenită din topirea ghețarilor. Apele freatice au în general, un conținut mai mare în săruri minerale (2 g/l), iar

În apele râurilor se mai găsesc și substanțe minerale sub formă de suspensii și materii organice. Apa izvoarelor și a râurilor conține dizolvate: gaze din atmosferă (O_2 , N_2 , CO_2), cationi (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) și anioni (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-). O apă cu conținut mare de bicarbonat de calciu, este o apă dură, nu face spumă la contact cu săpunuri, iar la fierbere, depune carbonat de calciu. O apă subterană bogată în bicarbonat de calciu, la suprafață, degajă CO_2 și depune carbonat de calciu (formarea stalactitelor și stalacmitelor, a travertinului, etc.) Astfel, se pot separa diverse categorii:

- izvoare acide simple, cu conținut mare de CO_2 și puține săruri minerale;
- izvoare carbonice, cu carbonați și bicarbonați de sodiu, calciu, magneziu;
- izvoare alcaline, cu conținut mare de bicarbonat și mai mic de carbonați;
- izvoare sărate cu conținut de peste 15 g/l NaCl;
- izvoare amare, cu conținut de sulfați de sodiu și magneziu;
- izvoare sulfuroase, cu sulfuri alcaline și H_2S liber;
- izvoare iodurate cu conținut mare de ioni I^- ;
- izvoare arsenicale, cu conținut de arseniți (Me^+AsO_2 -metaarsenit, $Me^+_3AsO_3$ -ortoarsenit).

Apa minerală este o apă care conține minerale sau alte substanțe dizolvate, care modifică gustul acesteia sau care îi conferă o valoare terapeutică și care în general, este obținută dintr-o sursă minerală sau dintr-un izvor mineral natural. Substanțele dizolvate în apă pot include diferite săruri și compuși sulfuroși. Apa minerală poate fi *carbogazoasă* (cu efervescentă) sau *plată* (fără efervescentă). Cu cât apa potabilă conține mai multe minerale, cu atât mai *puternică* este proprietatea sa curativă; apele cu puține minerale sunt descrise a fi ape minerale *ușoare*. Se consideră că este apă minerală acea apă care conține cel puțin 250 de ppm solide dizolvate în total (TDS) și care provine de la un izvor

(sau o sursă subterană) protejat geologic și fizic. Nici un fel de minerale nu pot fi adăugate la această apă.

Cu toate acestea, în multe locuri, termenul de "apă minerală" este limbajul cotidian folosit pentru a descrie orice tip de apă carbogazoasă îmbuteliată sau apă gazoasă ca să o deosebească de apă potabilă de la robinet.

Apă potabilă face parte din categoria apelor dulci care au un grad de puritate (referitor la bacterii și substanțe toxice) ridicat încât este adecvat băutului, sau pentru bucătăria omului. Probleme ce pot apărea cu privire la înrăutățirea calității apei sunt în afară de o sursă necorespunzătoare și instalațiile de apă ce nu corespund din punct de vedere igienic. O apă potabilă de calitate bună trebuie să fie rece (5°), cu un gust plăcut, incoloră și inodoră, cu un conținut mediu de substanțe minerale (carbonați de calciu, magneziu, săruri de sulfați cu metalele amintite). Concentrația în minerale stabilește *duritatea apei* (în Germania fiind admisă o duritate de 25°cu un pH 6,5 - 9,5).

Condițiile de potabilitate ale apei sunt următoarele:

- să fie *incoloră, transparentă, inodoră*, relativ *insipidă*, să nu conțină substanțe chimice organice sau de altă natură peste limita maximă admisibilă de standardele obligatorii;
- să fie lipsită de microorganisme patogene și relativ patogene;
- microflora saprofită să fie limitată strict la un număr foarte redus;
- să aibă compoziție acceptabilă în săruri de calciu care imprimă așa - numita duritate a apei. Duritatea apei se exprimă în grade germane și este cuprinsă între 10 și 20 grade germane.

Apa râurilor este cea mai expusă poluării prin deșeurile industriale, puritatea

acestor ape fiind una din problemele principale actuale.

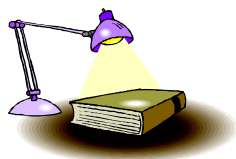
Rezumat

Aparitia apei pe Pamant joaca un rol important in definirea climei in diverse zone ale planetei. Apa ca si compus chimic, desi are aceeasi formula, o gasim sub diverse forme in atmosfera (vapori), in geosfera (minerale hidratate) si in hidrosfera (ca apa salmastra sau dulce). Apa potabila are o pondere mult mai mica fata de totalitatea apei lichide de pe planeta Pamant (hidrosfera).



Teste/ Întrebări pentru evaluarea cunoștințelor acumulate

1. Care sunt stările stabile ale hidrogenului în Univers?
2. Dar pe Pământ?
3. Caracterizați elementul chimic – hidrogen!
4. Caracterizați apa!
5. Sub ce forme stabile apare hidrogenul în atmosferă?
6. Ce este hidrosfera? Din ce este formată ca și raport aceasta?
7. Caracterizați apa mărilor/ oceanelor!
8. Clasificați izvoarele!
9. Ce este apa minerală?
10. Care sunt caracteristicile apei potabile?



5. Ciclul oxigenului



Introducere

- Prezentarea noțiunilor generale: caracteristicile oxigenului, forme de stabilitate și compuși stabili. Principalele rezervoare ale oxigenului – caracterizarea lor și căile de migrare dintre acestea. Diferența între prezența ozonului la nivel stratosferic și cel la nivel troposferic.



Conținutul lecției

- 5.1 Noțiuni generale
- 5.2 Oxigenul molecular din atmosferă.
- 5.3 Oxigenul stratosferic și stratul de ozon
- 5.4 Ozonul troposferic



5.1 Noțiuni generale

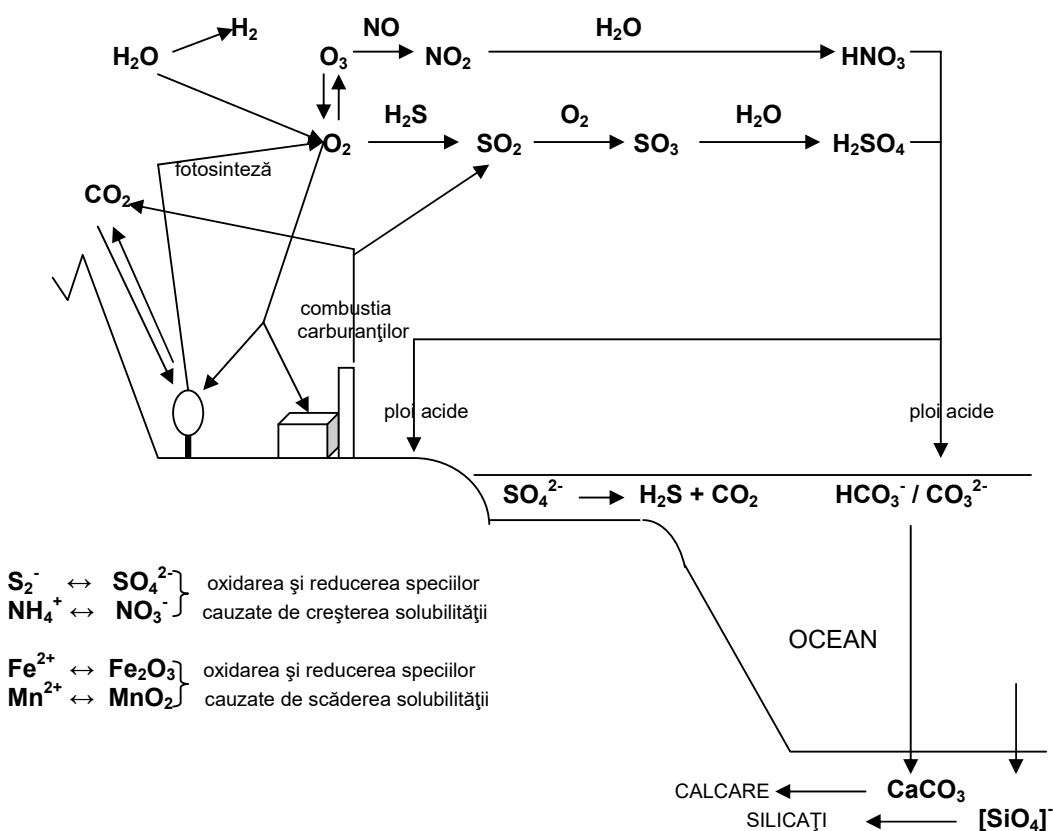
Oxigenul are un rol unic în compoziția lumii animale și vegetale. Este singurul element prezent în cantitate mare în geosferă, hidrosferă și biosferă. Din această cauză acordăm oxigenului o importanță deosebită.

Majoritatea rocilor minerale din scoarța terestră sunt silicați a căror principală

structură este $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Aproximativ 95% dintre rocile scoarței terestre sunt constituite din silicați minerali, iar cele 5% rămase sunt minerale care conțin oxigen, de exemplu: carbonați $[\text{CO}_3]^{2-}$; sulfati $[\text{SO}_4]^{2-}$; fosfați $[\text{PO}_4]^{3-}$.

În combinațiile acestor minerale, oxigenul are raza ionică de 140 pm (1picometru = 10^{-12} m), iar siliciul o rază de 26 pm, toate celelalte elemente majoritare (în afară de Ca = 100 pm, Na = 102 pm, P = 138 pm) au raze moleculare mai mici de 80 pm.

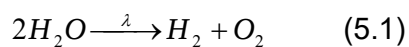
Figura 5.1 - Speciile chimice apărute în ciclul oxigenului



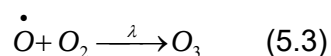
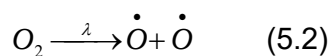
Speciile ce conțin oxigen cum ar fi $[\text{SiO}_4]^{4-}$ și carbonații $[\text{CO}_3]^{2-}$ sunt denumite oxianioni deoarece ele sunt electronegative și conțin O. Chiar și atunci când mineralul se alterează, oxianionul rămâne ca grupare anionică și este transportat de către apa oceanelor sau fixat în sedimente, prin precipitare chimică. Majoritatea oxigenului din scoarța terestră poate fi considerat, din punct de vedere chimic, inert.

În contrast, oxigenul din atmosferă este foarte reactiv, din punct de vedere chimic. El este prezent sub formă de oxigen molecular, O_2 . Reactivitatea oxigenului este așa de mare încât controlează ciclurile geochimice ale multor elemente, cum ar fi: carbonul, hidrogenul, azotul, sulful, fierul.

Moleculele de O_2 din atmosferă, au fost produse în urma procesului de fotosinteză; numai o cantitate mică este produsă de acțiunea razelor ultraviolete asupra moleculelor de apă din straturile înalte ale atmosferei. Această reacție se numește fotodisociație, iar hidrogenul rezultat este degajat în spațiu.



Razele ultraviolete stau, de asemenea la baza transformării O_2 în ozon, O_3 . Această reacție se numește fotoliză și are o mare importanță datorită abilității ozonului de a absorbi razele ultraviolete.



Această absorbție previne majoritatea efectelor energiei ultraviolete care sunt letale pentru marea parte a formelor de viață de pe Pământ. Pământul este înconjurat de un strat de ozon situat la o altitudine foarte mare. Acest strat filtrează aproximativ două treimi din razele ultraviolete (UV) emise de Soare. Dacă toate razele ar ajunge pe Pământ, ar fi dăunătoare vieții de pe planetă. Stratul de ozon este situat în stratosferă, întinzându-se de la 15 la 50 de km, fiind însă cel mai concentrat la 20-25 km. Practic, este vorba de aer ozonat și nu de ozon pur, având un număr mai mare de molecule de ozon în compoziție decât aerul obișnuit (care conține mai ales azot și oxigen).

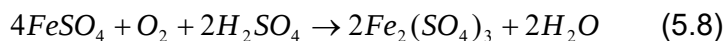
În stratul de ozon are loc o transformare continuă între diferitele forme de oxigen. Moleculele obișnuite de oxigen, O_2 , scindează în atomi de oxigen, O . Aceștia se unesc cu moleculele de oxigen formând ozonul, O_3 . În timp, ozonul se descompune din nou în oxigen normal O_2 și atomi singurari de oxigen, O .



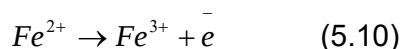
5.2 Oxigenul molecular din atmosferă.

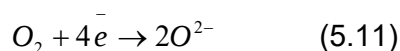
Se observă că CO_2 , SO_2 și N_xO_y , sunt compuși care, ca și oxigenul, sunt gaze în condiții normale de temperatură și presiune; acestea sunt compuse din molecule care conțin un număr mic de atomi și au o masă moleculară relativ scăzută: $CO_2 = 44$; $NO = 30$; $SO_2 = 64$. O excepție este apa, care cu toate că are o masă moleculară mică (18), există ca lichid în condițiile de temperatură exogene.

Prezența oxigenului atmosferic arată că reacțiile care au loc la suprafața Pământului, se produc în condiții de oxidare. O dovadă că atmosfera terestră primitivă nu conținea O_2 este prezența piritei, FeS_2 , în rocile sedimentare care în contact cu atmosfera actuală bogată în oxigen dă naștere la următoarele reacții:



În reacțiile de mai sus se observă că pirita s-a oxidat la sulfat, astfel că elementul donor de electroni devine oxidat. Dacă un atom pierde electroni în timpul oxidării, alt atom este gata să accepte acești electroni (reacțiile redox).

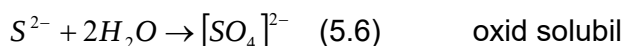
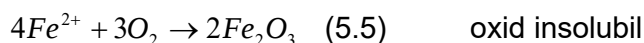




Reacția redox are loc între o substanță care acceptă electroni (agent oxidant) și una care donează electroni (agent reducător). Cu cât abilitatea de a atrage electroni este mai mică, cu atât agentul oxidant este mai puternic. Cu cât abilitatea de a atrage electroni este mai mare, cu atât agentul reducător este mai puternic.

Hydrogenul sulfurat, H_2S , rezultat din erupțiile vulcanice este transformat în atmosferă în bioxid de sulf, SO_2 . Acesta împreună cu cel produs din combustia hidrocarburilor și cel rezultat din industria extractivă, este transformat în sulfat $[SO_4]^{2-}$ și se întoarce pe suprafața terestră ca ploaie acidă.

La suprafața Pământului mineralele metalice, sulfurile în general, în contact cu O_2 atmosferic, vor fi transformate în oxizi metalici prin reacții redox de tipul:



În prezent, pare să existe o relație de echilibru între rata de formare și rata de utilizare a O_2 în atmosferă.



5.3 Oxigenul stratosferic și stratul de ozon.

Radiația electromagnetică de la Soare conține predominant lumină ultravioletă (care este radiație cu energie mai ridicată). Această parte ultravioletă a spectrului electromagnetic este deseori subdivizată în trei zone cu energie diferită :

UV-C cu $\lambda < 290$ nm, energia cea mai ridicată

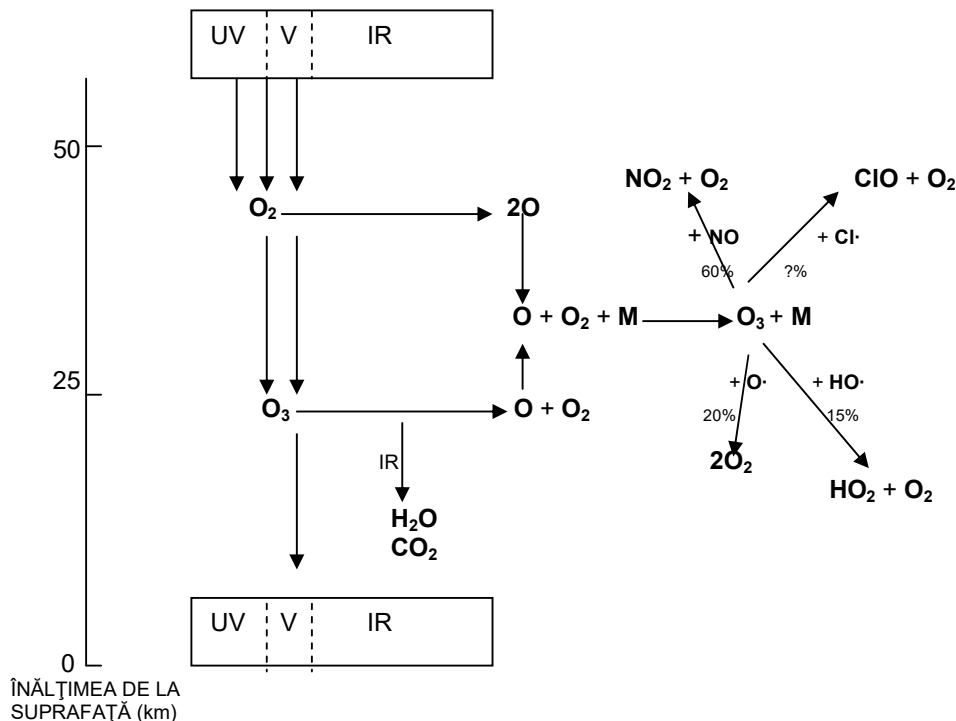
UV-B cu $\lambda = 290-320$ nm, energie intermediară

UV-A cu $\lambda = 320$ și 400 nm.

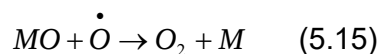
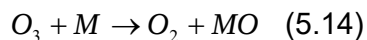
Legăturile din moleculele de oxigen pot fi rupte de ultravioletele "C" formându-se atomi de oxigen liberi O^* . La altitudini de peste 400 km majoritatea oxigenului este atomic O^* (radicali). La altitudini mai mici, pe măsură ce numărul moleculelor de O_2 și N_2 crește, se formează ozonul O_3 . Speciile moleculare M (de obicei N_2 și O_2), înlătură excesul de energie produsă când ozonul este format și așa se previne descompunerea indirectă a ozonului.

Totuși, concentrația de echilibru a ozonului ar fi mult mai ridicată decât este dacă singurele reacții care participă la distrugerea lui ar fi inițiate de radiația ultravioletă și de oxigenul atomic.

Figura 5.2 - Absorbția radiațiilor UV a ozonului în atmosfera Pământului



Alte câteva specii chimice din stratosferă sunt de asemenea, capabile să distrugă ozonul prin reacții care regenerează aceste specii pentru ca ele să poată reacționa.



Cele mai obișnuite specii M care apar natural reprezentate sunt radicalii liberi NO[•] și HO[•], dar recent s-au înregistrat creșteri semnificative de Cl[•] și Br[•] în stratosferă. S-a estimat că un atom de Cl[•] poate distruge 100.000 molecule de ozon. NO[•] și HO[•] de obicei distrug mai puține molecule de ozon înainte ca ciclul lor să fie întrerupt.

Concentrația de ozon din atmosferă variază cu altitudinea și atinge un maxim de aproximativ 10ppmv în stratosfera inferioară, aceasta constituind stratul de ozon.

Ozonului se formează deasupra regiunilor ecuatoriale unde incidența ultravioletelor C este maximă. Odată format, ozonul migrează spre poli existând în general o concentrație mai ridicată deasupra regiunilor polare.

O reducere a cantității de ozon din stratosferă va schimba proprietățile de absorbție ale energiei și asta ar putea avea efecte devastatoare asupra climatului global.

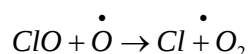
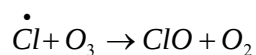
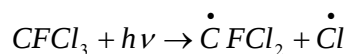
Termenul de "gaură de ozon" captează atenția, acesta este de fapt un termen incorect, el indicând o lipsă a ozonului, când de fapt concentrația a fost redusă mai mult de 50%. Concluziile sunt că valorile cele mai scăzute apar totdeauna primăvara.

Condițiile pentru distrugerea ozonului sunt :

- a) temperaturile foarte scăzute dezvoltate în atmosferă în timpul iernii antarctice;
- b) existența unui model a circulației stratosferice stabile;
- c) concentrația mărită de clor din stratosferă.

Întrebuințarea crescută a derivaților de clor drept agenți frigorifici, agenți spumanti, solvenți și în cutii de aerosol spray, a dus la creșterea rapidă a concentrației de clor din atmosferă. Nivelurile naturale de clor sunt de circa 0,6 ppmv. Clorofluorocarburile (CFC) s-au dezvoltat drept compuși derivați „inerți” netoxici, care ar putea fi folosiți fără nici un risc

în industrie și în casă. Din nefericire sunt atât de „inerți”, încât atunci când scapă în atmosferă, ei traversează troposfera și intră în stratosferă. Aici, ultravioletele C produc descompunerea fotochimică, producând atomi liberi de clor care catalizează descompunerea ozonului.



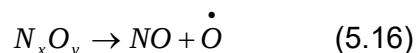
CFC-urile au viață lungă în atmosferă (65 de ani la $CFCl_3$ - CFC 11 și 130 de ani la CF_2Cl_2 - CFC 12). Retragera treptată a compușilor derivați de tipul CFC este dificilă pentru că înlocuitorii sunt fie mai toxici (amoniac), fie mai scumpi, ceea ce provoacă probleme țărilor sărace (India și China).

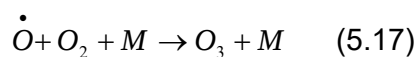


5.5 Ozonul troposferic.

Concentrația O_3 în troposferă este mult mai mică comparativ cu cea din stratosferă. Acest lucru este benefic, deoarece O_3 este toxic pentru plante (la mai puțin de 80 ppmv poate provoca încetinirea dezvoltării), iar pentru oameni poate fi fatal (120 ppmv poate provoca dificultate în respirație sau sufocarea). Concentrația naturală variază între 20 – 60 ppmv; unele cercetări arată chiar concentrații de 10 ppmv în jurul anilor 1900. Prin urmare ne interesează procesele formării și timpul de rezidență în troposferă.

Cea mai mare parte a ozonului troposferic se formează sub acțiunea razelor UV-A asupra oxizilor de azot:





O caracteristică importantă este aceea că producerea ozonului troposferic este strâns legată de prezența oxizilor de azot (proveniți din combustii, industria petrolieră, industria metalurgică, arderea pădurilor, etc), hidrocarburi și lumina solară. Hidrocarburile pot fi introduse în atmosferă prin arderea combustibililor sau pe căi naturale (emisii vulcanice). Nivelul ozonului troposferic în multe țări puternic industrializate pare să crească mai mult de 120ppmv, dar această creștere este diminuată în anotimpurile de primăvară și vară.

Concentrațiile mari de ozon în troposferă, sunt corelate cu creșterea problemelor bronhice și astmatice ale populației urbane. Asemănător, dezvoltarea în declin a pădurilor a fost inițial asociată cu ploile acide, însă ulterior cercetările au indicat efectul nociv al creșterii concentrației de ozon în troposferă.

Activitatea antropică reduce concentrația ozonului în stratosferă, și prin urmare creșterea nivelului radiațiilor UV-B va favoriza creșterea concentrației de ozon la nivelul troposferei, creștere care poate avea efecte maxim dăunătoare pentru culturi și oameni.

Substanțele oxidante de tipul ozonului și oxizilor de azot produc mari pagube în culturile vegetale atacând celulele palisadice producătoare de clorofilă. Ozonul atacă proteinele și aminoacizii, unele plante putând fi folosite ca indicatori biologici în poluările de acest gen, de exemplu: tutunul, unele specii de tutun pot reacționa chiar la concentrații de sub 0,1ppm.

Rezumat

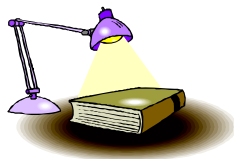
Apariția și importanța oxigenului în diversele medii ale Pământului este necesară în înțelegerea rolului major pe care îl are acest element chimic la suprafața Pământului. Felul

in care coordoneaza reactiile de la suprafata Pamantului este definitoriu in rolul de element major pe care il ocupa atat in atmosfera, in biosfera, in geosfera si hidrosfera. Reactivitatea lui este foarte mare sub formele chimice din atmosfera, faciliteaza reactiile chimice din exogen sub forma chimica din hidrosfera si ajunge sa fie inactiv sub forma chimica din geosfera.



Teste/ Întrebări pentru evaluarea cunoștințelor acumulate

1. Caracterizați elementul chimic – oxigen!
2. Ce sunt oxianionii si unde îi găsim? Exemplificați!
3. Ce este reacția de fotodisociație a moleculei de apă?
4. Dar reacția de fotoliză a moleculei de oxigen? Cum se formează molecula de ozon?
5. Care este molecula de oxigen prezentă preponderent în atmosfera Pământului?
6. Ce este ploaia acidă? Explicați fenomenul de producere!
7. Ce tip de reacții favorizează prezența oxigenului la suprafața Pământului?
8. Ce este stratul de ozon? Unde apare și ce rol are?
9. Care sunt condiții de distrugere a stratului de ozon?
10. În ce condiții apare ozonul la nivelul troposferei și ce semnifică?



6. Ciclul carbonului



Introducere

- Prezentarea noțiunilor generale: caracteristicile carbonului, forme de stabilitate și compuși stabili. Principalele rezervoare ale carbonului – caracterizarea lor și căile de migrare dintre acestea. Prezentarea principalilor compuși de importanță biologică ai carbonului. Efectul de seră – ce este și apariția/ importanța lui.



Conținutul lecției

6.1 Noțiuni generale

6.2 Carbohidrații și lipidele

6.3 Enzimele

6.4 Efectul de seră



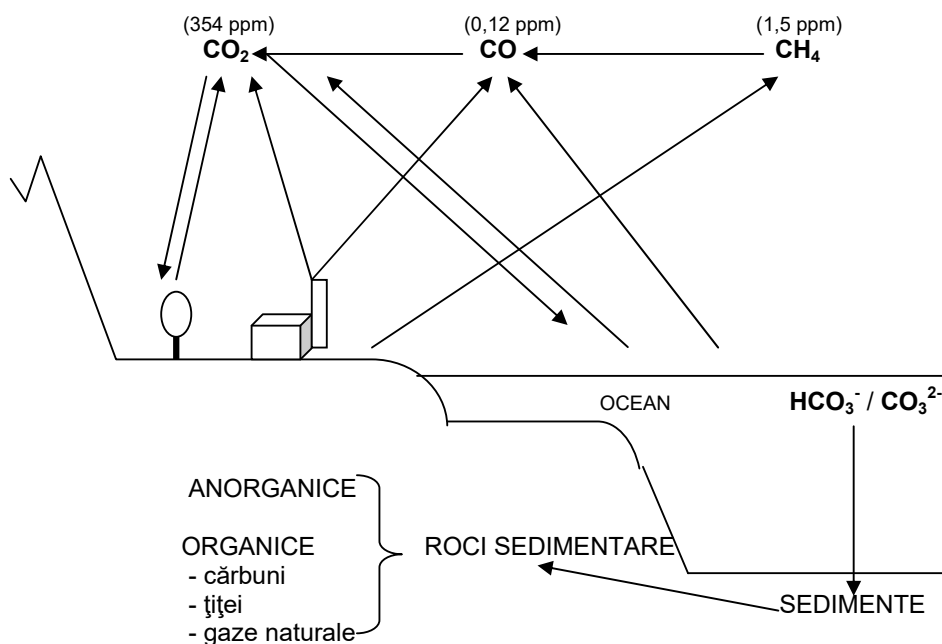
6.1 Noțiuni generale

Ciclul carbonului este o importantă sursă pentru suportul vieții, deoarece acest element este principalul constituent al materiei vii.

Carbonul se găsește preponderent în roci sub formă de carbonați (CO_3)²⁻, în general, asociat cu Ca (CaCO_3 -calcit, aragonit) ori carbon organic dispersat în rocile

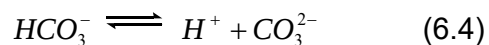
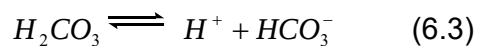
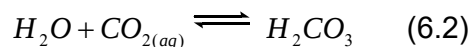
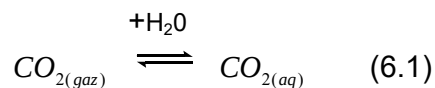
sedimentare, în special marne și în rocile caustobiolitice.

Figura 6.1 - Ciclul carbonului

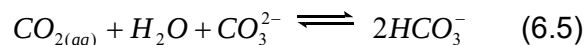


Oceanul este descris ca fiind "soluție tampon" deoarece o cantitate relativ mare de acid sau bază poate fi adăugată în mare fără ca aceasta să-și schimbe radical pH-ul. Apele cristaline, din lacuri sau râuri, nu sunt considerate a fi "tampon", deoarece pH-ul lor se modifică rapid odată cu adăugarea unei cantități minore de acid sau bază.

CO_2 dizolvat în apă dă o moleculă hidratată $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, care după aceea formează un echilibru conținând ionii bicarbonat (HCO_3^-) și carbonat (CO_3^{2-}). La pH mai mic decât cel al apei marine, acidul carbonic va fi de asemenea prezent.



În general, apele marine au un pH între 8 - 8,3. Când bioxidul de carbon se dizolvă în apa mării, ecuațiile însumate pot fi scrise astfel:



Echilibrul reacțiilor are o relație constantă între concentrația de reactanți din partea stângă a ecuației și concentrația de produși de reacție din partea dreaptă a ecuației.

Constanta de echilibru K pentru reacție este dată de expresia:

$$K_{eq} = \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_{2(aq)}] \times [H_2O] \times [CO_3^{2-}]}$$

Cu cât adâncimea este mai mare, concentrația ionului de CO_3^{2-} descrește și $CaCO_3$ devine solubil. Scoicile vor începe să se dizolve din această cauză, sub adâncimea de 200 m. Prezența speciilor variate de carbon anorganic joacă un rol important în controlul pH-ului apelor naturale.



6.2 Carbohidrații și lipidele

Cele două mari grupe de substanțe ce stochează energia sunt carbohidrații și lipidele. O sursă importantă de energie accesibilă biologic este descompunerea monozaharidelor precum glucoza. În prezența oxigenului molecular, descompunerea completă de la glucoză la bioxid de carbon și apă se realizează cu degajarea cantității maxime de energie (2880 kJ/mol) acumulată în timpul fotosintezei. Cea mai mare parte a acestei energii este transferată în interiorul organismului prin intermediul a 38 de molecule de ATP care sunt sintetizate în timpul acestui proces de respirație aerobă.

Primele etape ale oxidării glucozei duc la formarea acidului piruvic (CH_3COCOOH) și generarea de energie suficientă pentru două molecule de ATP. Până în acest punct, prezența oxigenului molecular nu este necesară, astfel încât etapele de oxidare sunt aceleași atât pentru respirația aerobă cât și pentru cea anaerobă (fermentarea). Respirația aerobă duce la producerea bioxidului de carbon și a apei, dar în cazul respirației anaerobe nu există un acceptor de electroni și astfel că, atomii de carbon din acidul piruvic nu pot fi transformați în bioxid de carbon. Cele mai cunoscute procese de fermentație sunt cele alcoolice în care se produce etanol (alcool etilic $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) și bioxid de carbon. Un alt exemplu de fermentare este acrirea laptelui în care se formează acid lactic ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$). Organismele care își obțin energie prin fermentare sunt în dezavantaj față de cele ce folosesc respirația aerobă având în vedere cantitatea redusă de energie dezvoltată în timpul fermentării. În cazul glucozei, fermentația produce 220 kJ/mol, în timp ce respirația aerobă, 2880 kJ/mol.

Energia maximă pe care un organism o poate obține dintr-o grăsime este dublă față de cea care poate fi obținută dintr-un carbohidrat luând în considerare aceeași greutate.

Carbohidrații pot fi transformați în grăsimi, când conținutul de hrană este mai mare decât nevoile directe, astfel, cantitățile de grăsime vor fi depozitate.



6.3 Enzimele

Sunt proteine sau proteide fără de care celule vii nu pot îndeplini reacții complexe într-un timp scurt, la temperatura mediului înconjurător. Astfel, ele catalizează reacțiile biochimice din organism, având un rol esențial în biosinteza și degradarea substanțelor din materia vie, întâlnindu-se în toate organismele animale, vegetale și în microorganisme, mai fiind denumite din această cauză biocatalizatori.

Fără enzime procesele biochimice s-ar desfășura cu viteze foarte mici. Acestea reprezintă macromolecule, compuse din lanțuri polipeptidice, având o masă moleculară între 10.000 - 1.000.000. Rolul enzimelor în organism:

- Descompunerea moleculelor mari;
- Accelerează procesele metabolice;
- Coordonează unele etape ale ciclului metabolic.

Enzimele au diferite grade de specificitate. Unele vor cataliza numai o anumită reacție a unui anumit compus, altele vor cataliza reacții la un anumit tip de legătură, de exemplu o legătură dublă, indiferent de prezența altor grupe.

O reacție este favorizată dacă energia totală din produsele chimice este mai scăzută decât totalul energiei din reactanți. În reacții, legăturile trebuie să se desfacă înainte ca reacțiile să poată să se producă; astfel, inițial legăturile necesită un surplus de energie numit energie de activare. Energia de activare se comportă ca o barieră pentru încheierea reacției: acolo trebuie să existe acest surplus de energie înainte ca energia să rezulte prin formarea produsului final. Cu cât energia de activare va fi mai mare, cu atât mai rapidă va fi continuarea reacției. Enzimele furnizează o energie de activare mică.



6.4 Efectul de seră

Efectul de seră este procesul de încălzire a unei planete din cauza radiației reflectate de aceasta, care, în condițiile prezenței unor gaze cu efect de seră în atmosferă, o parte semnificativă a radiației va fi reflectată înapoi spre suprafață.

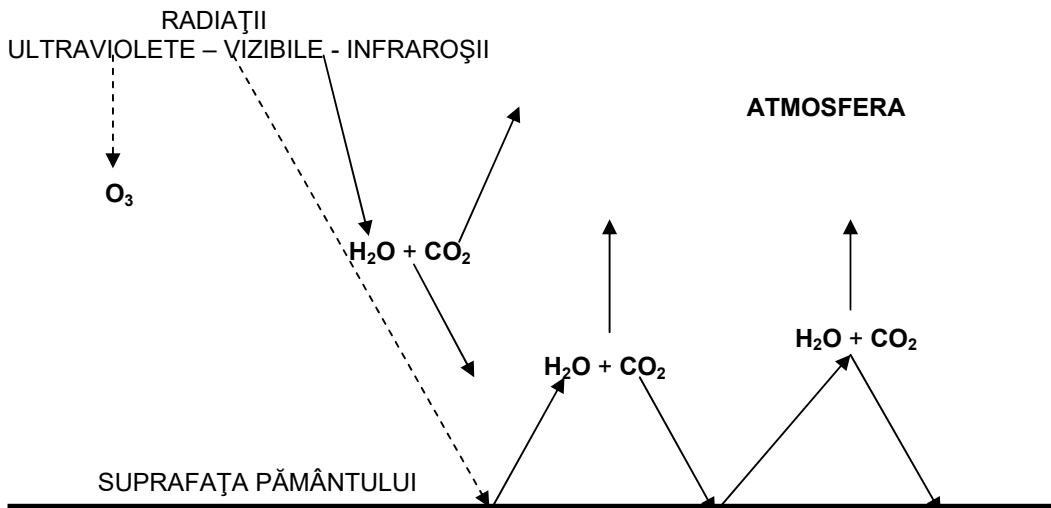
Acest fenomen a fost descoperit de Joseph Fourier în 1824. Acest efect este numit efect de seră datorită faptului că principiul de înmagazinare este similar cu cel care operează într-o seră, unde geamul reduce pierderea de radiație infraroșie.

Termenul de „efect de seră” este folosit cel mai adesea în vorbirea curentă pentru a evidenția contribuția unor anumite gaze emise natural sau artificial la încălzirea atmosferei terestre prin modificarea permeabilității atmosferei la radiațiile solare reflectate de suprafața terestră.

Principalul element responsabil de producerea efectului de seră sunt vaporii de apă (70%). Următoarea pondere o are dioxidul de carbon (9%), urmat de metan (9%) și ozon (7%).

În ultima jumătate de secol au fost emise în atmosferă cantități foarte mari de dioxid de carbon și metan, care au redus permeabilitatea atmosferei pentru radiațiile calorice reflectate de Pământ spre spațiul cosmic. Acest lucru a dus la începerea așa-numitului fenomen de încălzire globală.

Figura 6.3 - Absorbția radiațiilor de către moleculele din atmosfera Pământului.



Echilibrul termic al Pământului poate fi afectat de cantitățile crescute ale bioxidului de carbon atmosferic, pentru că moleculele sale absorb radiațiile electromagnetice infraroșii, în timp ce rămân transparente la radiațiile de undă scurtă: lumină și ultraviolete. Atunci când Pământul radiază energia solară care a ajuns la suprafața sa, radiația face parte din porțiunea infraroșie a spectrului. Cu cât temperatura radiației este mai joasă, cu atât este mai lungă lungimea de undă. Aceasta înseamnă că radiația solară este doar parțial absorbită de bioxidul de carbon la intrare, dar o proporție mai mare este absorbită la ieșire, captată și reflectată pe suprafața terestră.

În cazul atmosferei Pământului, efectul de seră a fost responsabil de încălzirea suficientă a acesteia pentru a permite dezvoltarea plantelor așa cum le cunoaștem noi azi. Cantitatea de radiație solară intrată în atmosfera Pământului este echilibrată de cantitatea părăsită. Dacă există o creștere a moleculelor de absorbție infraroșie din atmosferă, temperatura crește până când radiația emisă din nou echilibrează radiația absorbită. Dacă nu ar fi fost vaporii de apă și bioxidul de carbon din atmosferă, temperatura de la suprafața Pământului ar fi fost de aproximativ 254 K (-19°C) și viața nu ar fi putut exista.

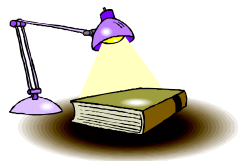
Rezumat

Importanța carbonului și proprietatea acestuia de a forma catena de carbon a dus la apariția biomoleculelor. Importanța bioxidului de carbon dizolvat în apa marină și apariția ionului bicarbonat a realizat ca aceasta să aibă caracter de soluție tampon. Importanța efectului de seră și moleculele responsabile de această încălzire a suprafeței Pământului a făcut posibilă apariția și menținerea vieții pe Pământ.



**Teste/ Întrebări pentru evaluarea
cunoștințelor acumulate**

1. Caracterizați principalii compuși de carbon!
2. Ce este soluția tampon?
3. De ce oceanul este descris ca fiind o soluție tampon?
4. Care sunt compușii de carbon care stochează energia?
5. Diferențe între respirația aerobă și cea anaerobă, energetic și chimic!
6. Diferențe între carbohidrați și lipide!
7. Ce sunt enzimele?
8. Ce este efectul de seră?
9. Care sunt moleculele responsabile de acest efect?
10. Efectul de seră este benefic?



7. Ciclul azotului



Introducere

- Prezentarea noțiunilor generale: caracteristicile azotului, forme de stabilitate și compuși stabili. Principalele procese din ciclul azotului – caracterizarea lor și căile de migrare dintre acestea.



Conținutul lecției

7.1 Noțiuni generale

7.2 Ciclul azotului

7.2.1 Nitrificarea

7.2.2 Amonificarea

7.2.3 Denitrificarea

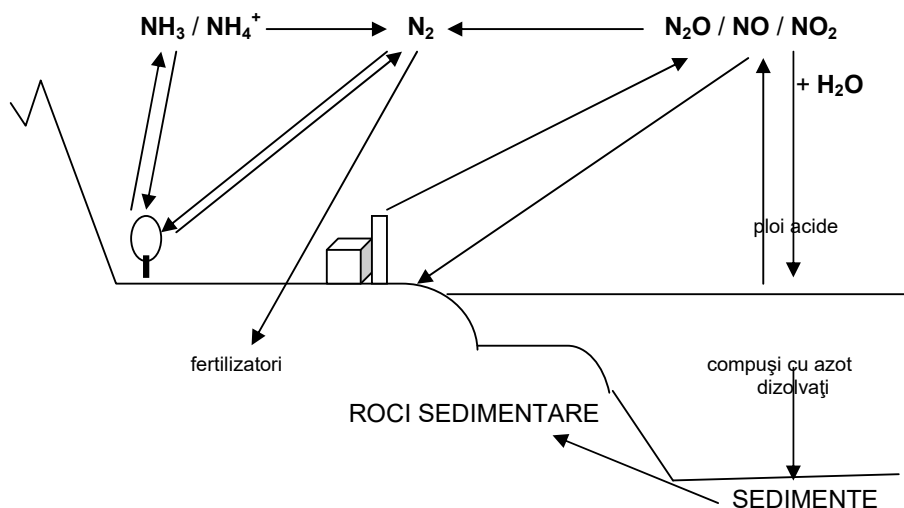


7.1 Noțiuni generale

Molecula de azot este alcătuită din doi atomi de azot și constituie 78% din atmosfera terestră; spre deosebire de oxigen (cealaltă componentă majoră a atmosferei terestre), azotul are o reactivitate chimică scăzută. Lipsa azotului duce la limitarea creșterii

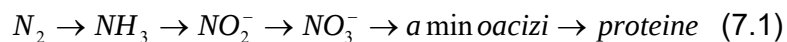
plantelor, în timp ce fertilizarea cu azotați duce la dezvoltarea și creșterea plantelor. Ciclul azotului este dominat de reacții ce implică organismele vii (figura 7.1).

Figura 7.1 - Ciclul azotului și speciile chimice implicate



7.2 Ciclul azotului

Examinarea ciclului la azot, arată că migrarea azotului implică schimbări în starea de oxidare, schimbări de energie, reacții cu alte elemente. Cercetarea mai aprofundată a acestor factori, ne poate ajuta să înțelegem de ce, în acest caz, ciclul se rotește.



Cel mai mare proces biologic cu eliberare de electroni, este transformarea carbohidraților în bioxid de carbon:



Fixarea azotului necesită o sursă de electroni pentru a realiza reducerea azotului (0) la azot (-3).

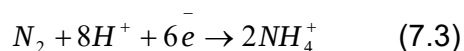
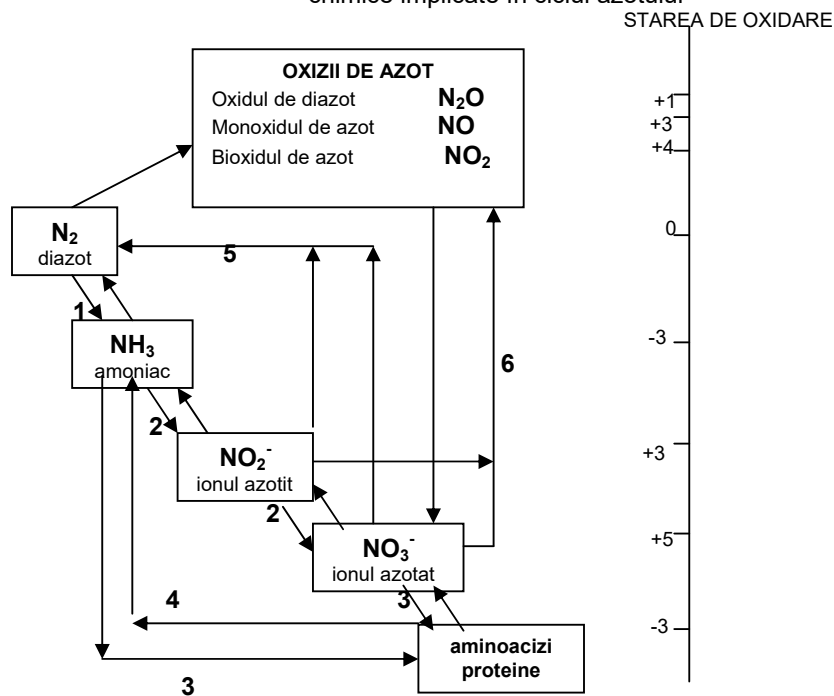


Figura 7.2 - Reprezentarea schematică a schimbărilor în starea de oxidare a diverselor specii chimice implicate în ciclul azotului



REAȚII

1 fixarea azotului

2 nitrificarea

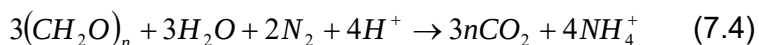
3 asimilarea de către plante

4 amonificarea

5 denitrificarea

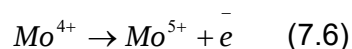
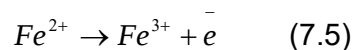
6 precipitații cu azotați (acid azotic), ploai acide

Așadar, reacția va fi favorizată din punct de vedere energetic, atunci când, este combinată cu o reacție de eliberare de electroni:



Fixarea naturală a azotului este realizată de microorganisme. Organismele simbiotice pot supraviețui numai dacă trăiesc în asociație cu alte organisme. Rădăcinile legumelor conțin bacterii de fixare a azotului. Enzima ce fixează azotul, constă din două proteine care conțin 2 atomi de molibden, 24-32 de atomi de fier, 24-30 de atomi de sulf și are o masă moleculară de aproape 220.000 u. Cei doi atomi de molibden sunt esențiali pentru activitatea enzimelor ce fixează azotul și nu se va face nici o fixare dacă sunt absenți.

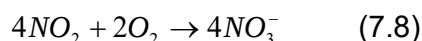
Transferul electronilor este favorizat de abilitatea ambilor ioni (de molibden, de fier) de a exista în două stări de oxidare interschimbabile.



Toată cantitatea de azot fixat de microorganisme este greu de estimat. S-a estimat că 12% din fotosinteza plantelor este folosită pentru fixarea azotului, astfel, trei molecule de O_2 sunt necesare pentru a oxida glucoza, producând energia necesară pentru fixarea moleculelor de N_2 .

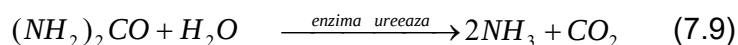
7.2.1 Nitrificarea

Această conversie a ionilor de amoniu în azotiți și azotați este esențială pentru creșterea majorității plantelor și depinde de capacitatea de conversie a amoniacului în azotați. Din nefericire, azotații sunt foarte solubili în apă și ușor de mobilizat din soluri.



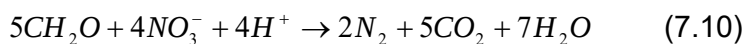
7.2.2 Amonificarea

Când plantele și animalele intră în putrefacție, moleculele mai complexe sunt transformate de microorganisme și convertite în molecule și ioni mai simpli.



7.2.3 Denitrificarea

Regenerarea N_2 este un proces care se poate desfășura în condiții aerobe și anaerobe (mediu terestru, respectiv oceanic). În condiții anaerobe, organismele pot folosi azotații ca acceptori de electroni (în locul O_2), fiind folosiți ca sursă de respirație.



Creșterea cantităților de azot folosit ca fertilizator în unele țări, a dus la o creștere a concentrației de azot în soluri și ape. Problema vine din faptul, că a crescut mult nivelul azotului în apa potabilă.

Methemoglobinemia este boala datorată reducerii abilității hemoglobinei de a transporta O_2 în celulele roșii. Azotul schimbă Fe^{2+} în Fe^{3+} , astfel oxigenul nu mai poate fi transportat de celulele roșii care conțin acești ioni oxidați.

Folosirea crescută de fertilizatori produce o creștere cu 0,25% pe an a cantităților de oxid de diazot, N_2O , acesta fiind produs de către microorganisme. N_2O , asemeni CFC-urilor, este foarte stabil, trece prin troposferă și intră în stratosferă unde se descompune sub influența razelor ultraviolete într-un amestec de circa 95% N_2 și 5% NO^* (unul din compușii distrugători de ozon).

Oxizii de azot sunt poluanți importanți ai atmosferei, fiind produși de mijloacele de transport, și în special în procesele de ardere. O altă acțiune nocivă a acestora este în prezența apei, când se formează acidul azotos sau azotic. De asemenea, oxizii de azot sunt responsabili de producerea ozonului troposferic.

Rezumat

Migrarea și fixarea azotului, ca element esențial al materiei vii, se realizează de către microorganismele de la nivelul radacinilor plantelor. De altfel, molecula de azot atmosferică are o inerție chimică foarte mare, fapt pentru care se găsește în această concentrație mare (78 %). Prezența oxigenului din sol va oxida amoniacul, ducând la formarea azotaților ce pot fi asimilați de către plante, abia în această formă chimică.



**Teste/ Întrebări pentru evaluarea
cunoștințelor acumulate**

1. Caracterizați molecula de azot?
2. Care este rezervorul principal al azotului?
3. Ce compuși ai azotului cunoașteți și care sunt rezervoarele acestora?
4. Care este procesul prin care molecula de azot devine asimilabilă organismelor?
5. Sub ce formă azotul este direct asimilat de către plante?
6. Ce este nitrificarea?
7. Ce este amonificarea?
8. Dar denitrificarea?
9. Cum se ajunge la creșteri ale cantităților de azot în apă?
10. Care sunt compușii cu azot poluanți atmosferici?



8. Ciclul sulfului



Introducere

- Prezentarea noțiunilor generale: caracteristicile sulfului, forme de stabilitate și compuși stabili. Principalele transferuri din ciclul sulfului – caracterizarea lor și căile de migrare dintre acestea. Măsuri de remediere a problemei SO₂ atmosferic.



Conținutul lecției

8.1 Noțiuni generale

8.2 Ciclul sulfului

8.3 Măsuri de remediere a problemei SO₂



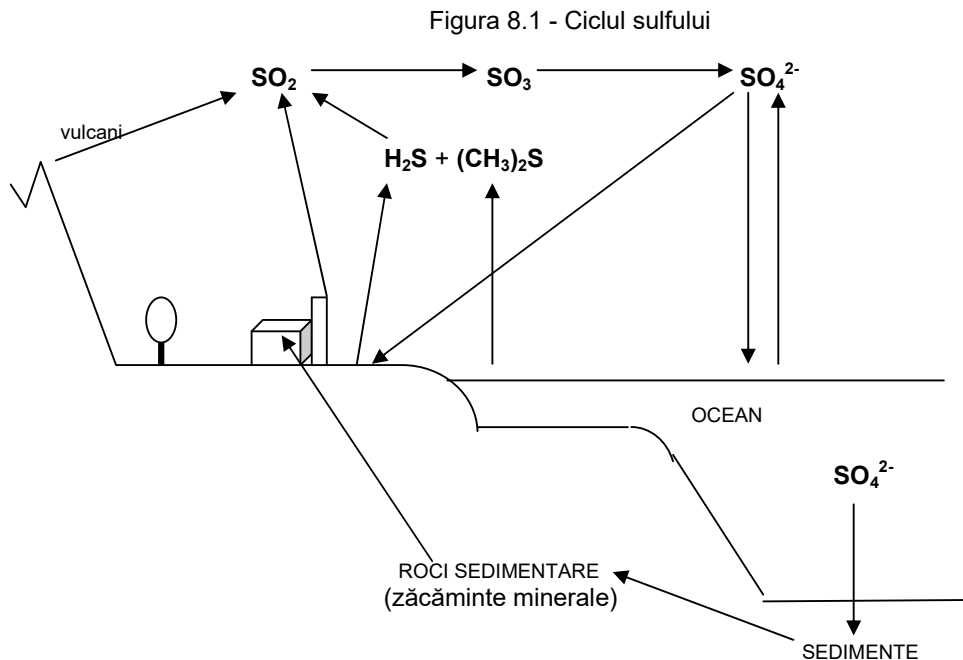
8.1 Noțiuni generale

Circuitul sulfului în scoarța terestră (figura 8.1) a fost amplu studiat de la începutul revoluției industriale. În ciuda dezbaterilor profunde referitoare la traiectoria sulfului, există totuși incertitudini în legătură cu emisiile antropice în atmosferă, precum și în legătură cu extracția și folosirea minereurilor, dar și a emisiilor oxizilor de sulf.

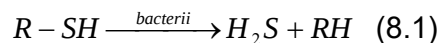


8.2 Ciclul sulfurului

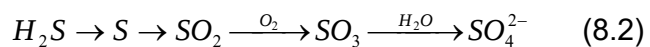
Majoritatea efectelor antropice conduc la o creștere a stării de oxidare a sulfurului. Circuitul sulfurului și azotului au o serie de similarități care vor fi dezbătute, însă marea diferență este aceea că rezervorul principal, pentru azot, este atmosfera.



Există o puternică analogie între sulf și azot în maniera în care microorganismele influențează circuitul lor biogeochimic. Fiecare element tinde să fie prezent în organismele vii, chiar în cea mai redusă formă : azot (-3), gruparea aminoacizilor $-\text{NH}_2$, respectiv sulf (-2), grupa sulfhidridelor $-\text{SH}$. Sulful este un constituent secundar al aminoacizilor și proteinelor. Capacitatea sulfurului de a se constitui în forma de sulf-sulf, permite o conexiune în proteine prin așa numitele legături disulfate. Atunci când sulfurul este descompus de către bacterii, primul produs rezultat este, în general, H_2S , în aceeași manieră în care azotul organic și hidrogenul produc amoniacul (NH_3) sau ioni de amoniu NH_4^+ .

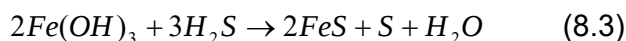


Acidul sulfhidric se oxidează rapid în formă de bioxid de sulf, iar ulterior în sulfat.

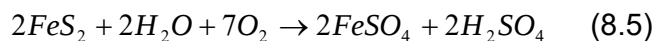


Oxidarea formelor reduse de sulf, de către oxigen se poate produce atât prin acțiunea microorganismelor în sol, cât și fără control biologic, în atmosferă.

H₂S este mult mai asociat cu sedimente anaerobe (mlaștini și mlaștină marină), dar poate fi eliminat și ca gaz în atmosferă. Culoarea neagră a multor sedimente se datorează prezenței sulfurilor de fier, dar și a resturilor organice.

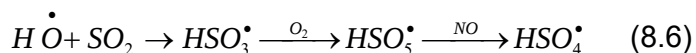


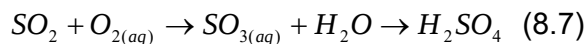
Asocierea sulfurilor (în special a piritelor) cu sedimentele marine, pot conduce la aciditate, atunci când acestea sunt expuse condițiilor exogene; oxidarea sulfurii conducând la formarea acidului sulfuric.



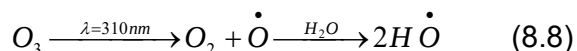
Această reacție se poate produce rapid în prezența apei și a oxigenului, în special când microorganismele sunt implicate. Problema devine mult mai serioasă în cazul zăcămintelor de minereuri (Pb, Cu, Zn, etc).

Bioxidul de sulf este introdus în atmosferă prin activitățile naturale și antropice; este oxidat printr-o varietate largă de reacții:





Reacțiile implică un număr de radicali liberi ($NO^\bullet$; $HSO_3^\bullet$; $HSO_4^\bullet$), toți fiind specii reactive conținând un singur electron pe ultimul strat. Radicalii liberi se pot forma în atmosferă prin numeroase reacții, de obicei în prezența radiațiilor UV (fotoliză), când o legătură covalentă e ruptă de absorbția radiațiilor solare.



Amestecul de SO_2 și sulfat are o durată de viață medie de 2 până la 6 zile în atmosferă, în tot acest timp putând străbate până la 4000 km. Majoritatea oxizilor de sulf care intră într-o pătură de ploaie vor fi eliminați la maxim 200 km.

Cele mai mari concentrații de SO_2 există în orașele mari, iar cele mai mici concentrații se află în zonele rurale, unde pot ajunge la 10%-20% din valoarea concentrației zonelor urbane. Extinderea ploilor acide se pare că se datorează folosirii hornurilor înalte care cauzează o dispersie mai mare.

Nivelul bioxidului de sulf peste 500 mg/m^3 (media zilnică), afectează pe cei ce suferă de astm și bronșită, dacă și nivelul fumului depășește $250 \text{ } \mu\text{g/m}^3$.

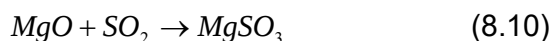
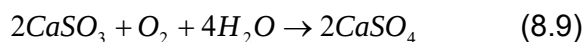
Bioxidul de sulf reacționează mai încet în condiții de secetă, dar în general efectele sunt aceleași. Prezența bioxidului de sulf atmosferic, a oxizilor de azot și implicit a ploii acide, au condus la creșterea gradului de coroziune a structurii metalice.



8.3 Măsuri de remediere a problemei SO₂

Sursa majoră a bioxidului de sulf responsabilă pentru creșterea frecvenței ploilor acide este arderea combustibililor minerali. Conținutul de sulf din diferiți combustibili este: cărbune (0,6%), păcură (0,75-3%), petrol (0,04%) și motorină (0,22%), gazul natural este fără sulf. Cam 61% din bioxidul de sulf provine din arderea cărbunilor, 25% din procesarea țițeiului, 10% din topirea minereurilor de calcopirită și 1,5% din topirea minereurilor de blendă și galenă.

Desulfurarea gazelor de ardere (îndepărtarea din gazele emise a oxizilor de sulf). Acest lucru este mai ușor pentru topitoriile unde concentrația oxizilor de sulf din gaze poate fi relativ mare (5-15%) și este posibilă conversia directă în acid sulfuric. Dacă acidul sulfuric nu se vinde, conversia în sulful elementar reduce problemele de depozitare și permite transportul mai ușor către alte piețe. În arderea combustibililor minerali, concentrația compușilor pe bază de sulf este de obicei mai mică de 0.3%. Aceste gaze diluate pot fi epurate cu soluții alcaline sau suspensii de diferiți compuși.



Desulfurarea combustibililor. Cam jumătate din sulful din cărbune este prezent sub formă de pirită, FeS₂ și aproximativ 80% din aceasta ar putea fi îndepărtată prin măcinarea cărbunelui, folosind diferite tehnici de separare. Îndepărtarea sulfului de natura organică este mult mai dificilă și cere transformarea cărbunelui în combustibil gazos sau lichid. Petrolul poate fi desulfurat în rafinării prin extinderea tehnicilor care sunt folosite în

prezent pentru îndepărtarea parțială a sulfului. În fiecare caz, costul procesului de desulfurare este mare.

Substituirea combustibilului. Aceasta include folosirea de combustibil cu nivel scăzut de sulfuri cum ar fi gazele naturale, înlocuirea stațiilor care merg pe bază de combustibil mineral cu cele nucleare și introducerea așa numitelor surse de energie alternativă, de exemplu energia solară, vântul, valurile, puterea apei, energia geotermală (deși aceasta din urmă este adesea asociată cu emisiile sulfuroase ca H_2S).

Acțiunea biologică a bioxidului de sulf se bazează pe faptul că în contact cu umiditatea atmosferică poate da acid sulfuros; în plus, se poate oxida la trioxid de sulf, iar în prezența apei va conduce la formarea ploilor acide.

Efectele dăunătoare asupra plantelor constă în atacul asupra clorofilei și prin precipitarea taninurilor, absorbția fiind funcție de activitatea fotosintetică, de conținutul de apă (favorizează formarea H_2SO_3) și de substanțele alcaline (favorizează oxidarea la sulfați). Ca indicatori biologici ai poluării cu SO_2 sunt lichenii și mușchii, deoarece ei absorb multă apă.

Rezumat

Prezența oxizilor de sulf din atmosfera este duplicată ca proveniență, deoarece cea mai mare cantitate provine din arderea carbunilor. Asadar, monitorizarea și observarea fenomenelor de poluare (ploile acide) au apărut de curând, după industrializarea majoră din secolul XVIII-XIX. Însa nu se poate spune că înainte de această perioadă, nu erau oxizi de sulf de proveniență antropică în atmosfera.



**Teste/ Întrebări pentru evaluarea
cunoștințelor acumulate**

1. Care sunt formele de stabilitate ale sulfului?
2. Unde apar compușii cu sulf?
3. Care este originea compușilor cu sulf?
4. Care sunt similitudinile cu ciclul azotului?
5. Ce implică prezența dioxidului de sulf în atmosferă?
6. Prezența dioxidul de sulf este benefică?
7. Ce măsuri de remediere cunoașteți?
8. Care sunt principalii răspunzători de formarea dioxidului de sulf?
9. Cu ce ar putea fi substituit combustibilul mineral?
10. Cum poate fi desulfurat combustibilul mineral?



9. Ciclul fosforului



Introducere

- Prezentarea noțiunilor generale: caracteristicile fosforului, forme alotropice și compuși stabili. Principalele transferuri din ciclul fosforului – caracterizarea lor și căile de migrare dintre acestea.



Conținutul lecției

9.1 Noțiuni generale

9.2 Ciclul fosforului



9.1 Noțiuni generale

Denumirea de "fosfor" provine de la termenul de origine greacă "phosphorus", ce înseamnă " Purtător de lumină". Ulterior, J. Kunckel in Germania și R. Boyle în Anglia redescoperă procesul de obținere. A. Lavoisier intuiește pentru prima dată că fosforul este un element chimic. I. Gahnn (1770), iar apoi Scheele (1777) semnalează prezența elementului în oase.

Fosforul nu poate exista liber în natură deoarece are o mare afinitate pentru oxigen. Se găsește numai sub formă de compuși, mai ales fosfați. Principalul mineral care conține fosfor este apatitul. Totodată se află în corpul plantelor și animalelor sub formă de

combinații anorganice (carapacea scoicilor, oasele vertebratelor) și sub formă de compuși organici (sânge, creier, păr, fibre musculare, gălbenuș de ou, lapte).

Fosforul a fost descoperit în anul 1669 de către alchimistul german Hennig Brand din Hamburg. Acesta a supus niște reziduuri de urină la un proces de calcinare în retortă, în absența aerului. Fosfații din urină au suferit un proces de reducere sub influența carbonului format prin pirogenarea resturilor organice conținute. Hennig a descoperit proprietatea fosforului de a lumina în întuneric cu lumina albastră, numindu-l "foc rece".

Fosforul apare în mai multe modifi cații alotrope fundamentale, cum ar fi: fosfor alb, roșu, negru, cele mai importante forme fiind fosforul alb și fosforul roșu. Din cauza solubilității în grăsimi, fosforul alb este toxic, spre deosebire de fosforul roșu.



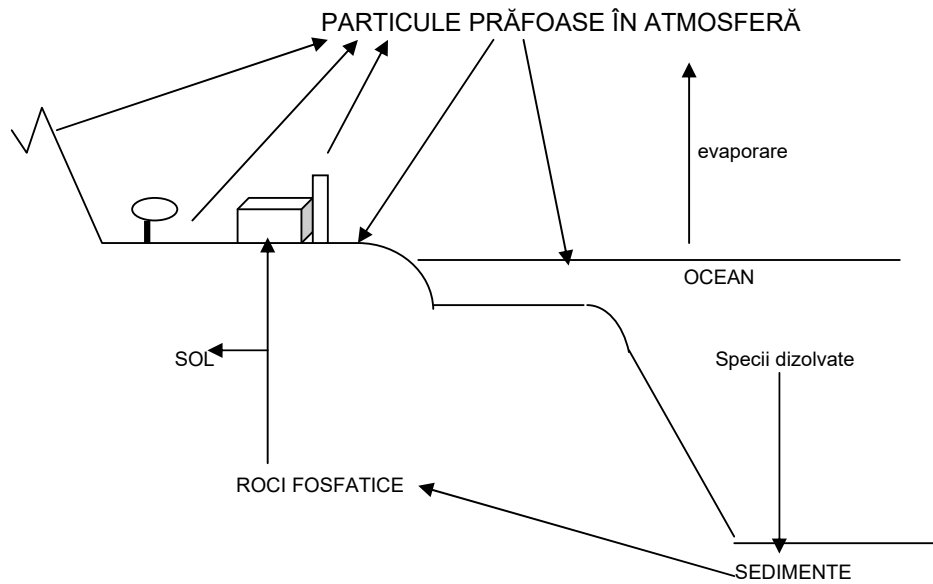
9.2 Ciclul fosforului

Solubilitatea compușilor naturali ai fosforului este foarte redusă, așadar fluxurile geochemice ale elementelor sunt în principal dependente de solidele aflate în suspensie, transferate de râuri, în oceane și de transferul prafului în atmosferă (figura 9.1).

În aproape toate cazurile, fosforul este prezent ca grupare ortofosfat (PO_4)³⁻, legat chimic, de cationi, în compușii anorganici insolubili sau ca un component al moleculelor organice.

Compușii anorganici tipici sunt apatitele $Ca_{10}(PO_4)_6(F,OH)_2$, fosfatul de calciu $Ca_3(PO_4)_2$, fosfatul de aluminiu $AlPO_4$ și fosfatul de fier. Compoziția actuală a mineralelor fosfatice este mult mai complexă, decât în cazul formulelor date, cu un grad ridicat de substituție izomorfă între ionii cationi Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} și Fe^{3+} , precum și existența unor cantități relativ mari de elemente urmă.

Figura 9.1 - Ciclul fosforului



Fosfatul este un constituent esențial al moleculele implicate în procesul de transfer energetic ATP, ADP și AMP, dar și al moleculelor purtătoare de informație genetică ADN-ul și ARN-ul. Acest lucru denotă faptul că fosforul este un element esențial tuturor organismelor vii și de multe ori, un factor limită în fertilizarea ecosistemelor terestre și acvatice.

Datorită ratei ridicate de multiplicare a algelor, apare fenomenul de dezvoltarea (boom-ul) algală. Lacurile sunt în special susceptibile de dezvoltarea algelor, datorită acumulărilor de nutrienți, fenomen cunoscut sub numele de eutrofizare, mult mai bine evidențiat, decât la cursurile de apă curgătoare.

Rezumat

Formele chimice în care apare fosforul sunt greu solubile, de aceea în cadrul acestui ciclu vorbim despre materii prafoase (atmosfera) sau materii în suspensii (hidrosfera). Prezența nutrienților (fosfați, azotați, sulfati) în cantitate mare (proveniență antropică) duce la fenomenul de eutrofizare în cazul apei din lacuri.



**Teste/ Întrebări pentru evaluarea
cunoștințelor acumulate**

1. Caracterizați elementul chimic – fosfor!
2. Care sunt compușii naturali ai fosforului?
3. Cum se comportă fosforul la întuneric?
4. Care sunt formele alotropice ale fosforului?
5. Care tip de fosfor este toxic și de ce?
6. Care este gruparea anionică în care apare fosforul?
7. Ce sunt apatitele?
8. De câte feluri sunt?
9. În ce compuși organici importanți biologic apare fosforul?
10. Ce este fenomenul de eutrofizare?



10. Elemente majore din crusta Pământului



Introducere

- Prezentarea diferențelor geochimice din crusta terestră. Căile de formare/cristalizare a mineralelor – rocilor – zăcămintelor. Stabilitatea mineralelor silicatiche - procesele de alterare exogenă. Prezența fierului – stabilitatea stărilor de oxidare. Implicațiile stabilității compușilor de aluminiu. Compușii stabili ai calciului și magneziului. Mineralele argiloase – diferențe geochimice potasiu - sodiu



Conținutul lecției

- | | |
|------|--|
| 10.1 | Noțiuni generale – crusta terestră |
| 10.2 | Mineralele silicatiche – procese de alterare exogene |
| 10.3 | Stările de oxidare ale fierului și stabilitatea lor în diverse medii |
| 10.4 | Stabilitatea compușilor de aluminiu |
| 10.5 | Diferențe geochimice calciul – magneziu |
| 10.6 | Diferențe geochimice sodiu - potasiu |



10.1 Noțiuni generale – crusta terestră

Crusta este stratul solid extern al Pământului, constituind 0,4% din masa totală a acestuia. Aceasta este mai bogată în siliciu și oxigen, decât celelalte structuri ale

Pământului. Primele determinări cantitative bazate pe ipoteze științifice, au fost realizate de Clarke (1889), care a dat o compoziție chimică medie a scoarței terestre, în sensul de diviziune geologică a Pământului, incluzând aici toate formațiunile cuprinse între suprafață și discontinuitatea Mohorovičić, înglobând regiunile de fund oceanic, platformele continentale și orogenele tinere.

Oxizi	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Masă(%)	55.2	15.3	2.8	5.8	0.2	5.2	8.8	2.9	1.9	1.6	0.3

Crusta este heterogenă datorită numărului foarte variat de tipuri de roci care intră în constituția sa. A fost aproximat un conținut al crustei terestre de 65% roci magmatice, 8% roci sedimentare și 27% roci metamorfice.

Mineralele sunt dependente de compoziția chimică a magmei și de temperatura lor de cristalizare. Astfel, mineralele de temperaturi înalte sunt bogate în Fe, Mg și Ca, în timp ce mineralele stabile la temperaturi joase conțin mai mult Na și K.

Silicații au fost împărțiți în funcție de conținutul de SiO₂ în: acizi (> 65%), intermediari (53 – 65%), bazici (45 – 52%) și ultrabazici (< 45%). Această împărțire nu implică în nici un fel termenii chimici de aciditate (prezența ionilor de hidrogen H⁺, pH) pentru tipuri particulare de roci. În general, rocile sunt mai acide, când au un conținut mare de SiO₂ liber (cuarț).

Rocile bazaltice (bazice și ultrabazice) sunt asociate crustei oceanice, iar rocile granitice (acide și intermediare) sunt asociate crustei continentale.

Elementele minore, prezente ca < 1% din masa topiturii, urmează 2 căi de îmbogățire, în timpul diferențierii și solidificării magmei. Deoarece elementele majore au fost îndepărtate prin cristalizare, elementele minore se vor concentra în magma

remanentă, cristalizarea lor formând **depozitele de minerale metalice concentrate**, ce vor putea fi supuse extracției miniere.

O altă cale pe care o pot urma elementele minore este cea a **substituirii izomorfe** a elementelor majore din structura cristalină a mineralelor. Această substituție este posibilă în anumite condiții, și anume atunci când elementele chimice care se substituie au afinitate chimică mare și de asemenea, trebuie ca raportul razelor ionice să nu fie mai mare de 15%. Astfel, grupul olivinei $(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_4$ este în realitate o serie izomorfă între fayalit (termenul bogat în fier - FeSiO_4) și forsterit (termenul bogat în magneziu - MgSiO_4). Substituția între Fe^{2+} (75 pm) și Mg^{2+} (72 pm) este posibilă datorită diferenței mici între razele ionice.

Prin urmare, crusta terestră este formată în principal din silicați și adesea, de minerale metalice care s-au concentrat în timpul diferențierii magmatice, formând zăcămintele de minereuri care constituie surse pentru exploatarea minieră.



10.2 Mineralele silicatică – procese de alterare exogenă

Crusta este alcătuită, în general, din minerale silicioase, care au fost clasificate în funcție de aranjamentul unității tetraedrice $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Unitatea individuală de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ poate fi considerată ca fiind alcătuită din patru ioni de O^{2-} și unul de Si^{4+} , ocupând vârfurile unui tetraedru. Legătura Si-O are un puternic caracter covalent, covalență estimată la un procentaj de 52%. Legătura Si-O (cu energie de legătură de 372 kJ/mol), este de două ori mai puternică decât legătura Si-Si (cu energie de legătură de 180 kJ/mol). De aceea,

combinația Si-O este structura preferată în scoarța Pământului, acolo unde există suficient oxigen care să permită formarea legăturii.

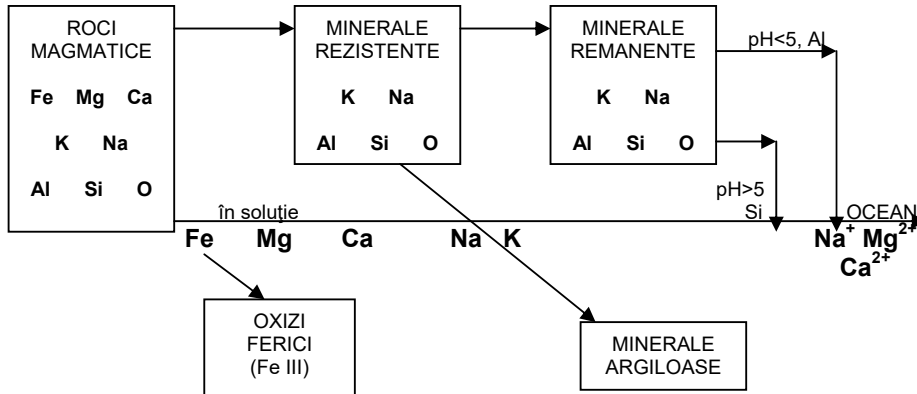
Minerale silicaticе sunt caracterizate de aranjamentul structural al unităților de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ și a cationilor prezenți, însă la majoritatea silicaților există tendința de substituție a unui element cu un altul de mărime similară (substituție izomorfă).

Când Al^{3+} înlocuiește câțiva atomi de Si^{4+} , structura necesită cationi cum ar fi Ca^{2+} , K^+ sau Na^+ pentru a-și recâștiga neutralitatea, astfel de minerale sunt denumite aluminosilicați.

Rocile magmatice și metamorfice sunt instabile în condiții exogene (temperaturi și presiuni normale), astfel că ele vor suferi **procesе de alterare chimică și fizică**, adesea ele fiind acoperite de un strat numit sol. Chiar și acolo unde rocile apar neacoperite de sol ori alt material fragmentat, o examinare atentă arată faptul că, suprafața stratului prezintă o mică diferență de aspect și compoziție față de zonele interne. De asemenea, după o perioadă de timp, straturile exterioare sunt alterate/ degradate. Degradarea rocilor solide face parte din procesul universal, în care rocile și mineralele se alterează, până când ating echilibrul chimic și fizic a noilor condiții de temperatură și presiune. Procesul poate fi împărțit în două mecanisme, ce acționează împreună și își consolidează reciproc acțiunile:

- a) **Dezagregarea fizică (mecanică)** - roca și mai apoi fragmentele de rocă sunt sfărâmate, în timp sub acțiunea factorilor fizici (vânt, îngheț-dezgheț, temperatură, etc).
- b) **Alterarea chimică** - în care compoziția chimică a rocilor este schimbată, rezultând compuși sau specii noi, stabile în noile condiții de temperatură și presiune.

Figura 11.1 - Procesele generale care au loc la alterarea rocilor magmatice



Desfacerea mecanică în mici particule induce o suprafață de contact favorabilă reacțiilor chimice; schimbările în compoziția chimică tind să slăbească structura, care devine astfel, ușor de desfăcut.

Compoziția rocii și condițiile de alterare controlează împreună proporția produșilor solubili și insolubili din timpul procesului de alterare. Majoritatea mineralelor în rocile magmatice au fost formate la temperaturi înalte și presiuni mari. În general, cu cât temperatura în timpul formării este mai mare, cu atât este mai mare și probabilitatea de a se altera. Cu cât o legătură este mai ionică, cu atât solubilitatea ei în apă crește. Combinația Si-O are un caracter mai covalent față de combinația metal-oxigen din minerale.

Trebuie subliniat, că apa este o condiție necesară pentru aceste reacții: în multe zone aride aportul apei este atât de mic, încât alterarea fizică este mecanismul dominant. Reactivitatea soluțiilor este sporită de prezența ionilor H^+ care ajută la dizolvarea elementelor metalice. Aciditatea apei poate crește din trei cauze majore:

- Gazele dizolvate din atmosferă. Cel mai semnificativ exemplu este bioxidul de carbon (CO_2) care induce un pH de 5,7. În unele regiuni ale globului (Europa de

Nord), contribuția bioxidului de sulf a devenit chiar mai importantă, uneori pH-ul scăzând în jurul valorii de 4.

- b) Oxidarea plantelor. Aceasta poate crește concentrația de CO_2 în atmosfera solului (gazul ocupând spațiul dintre straturile solului), cu 1%.
- c) Formarea acidului organic care se produce în timpul descompunerii plantelor, se poate ajunge la valori de pH de 4.

În intervalul de pH = 5 - 9, siliciul este mai solubil decât aluminiul, fierul va fi extras din minerale sau sol, lăsând hidrați de aluminiu și oxihidroxizi de fier, care vor forma solurile lateritice (bogate în oxizi de aluminiu) sau solurile feralitice (bogate în oxizi de fier). Când pH-ul este mai scăzut de 5, aluminiu devine mai solubil decât siliciul și va fi mobilizat. Solubilitatea fierului crește, de asemenea, odată cu scăderea pH-ului, în special în soluțiile apoase, care oferă condiții de reducere.

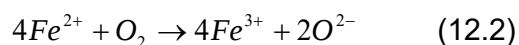
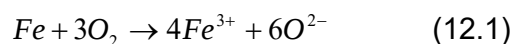
În final, atât componentele solubile, cât și particulele reziduale, rezultate în urma alterării, vor fi transportate în oceane. Cei mai importanți agenți transportatori sunt râurile (89%), ghețarii (7%) și apa subterană (2%) având, de asemenea, o contribuție semnificativă.



10.3 Stările de oxidare ale fierului și stabilitatea lor în diverse medii

Nucleul Pământului este cu preponderență compus din fier lichid, iar mantaua conține o ridicată proporție de silicați feromagnezieni, ambele având o concentrație de fier mai ridicată, decât cea a crustei. Starea de oxidare a fierului se schimbă de la 0 (fierul metalic), la Fe^{2+} în mineralele feromagneziene și respectiv Fe^{3+} în roci sedimentare.

Atmosfera bogată în oxigen a Pământului asigură instabilitatea celor două stări Fe^0 și Fe^{2+} , astfel că, în condiții normale de suprafață, ambele stări ale fierului trec în Fe^{3+} în urma oxidării, producând culorile caracteristice ale variatelor specii de oxihidroxizi de fier: roșcat -maro - ocru.

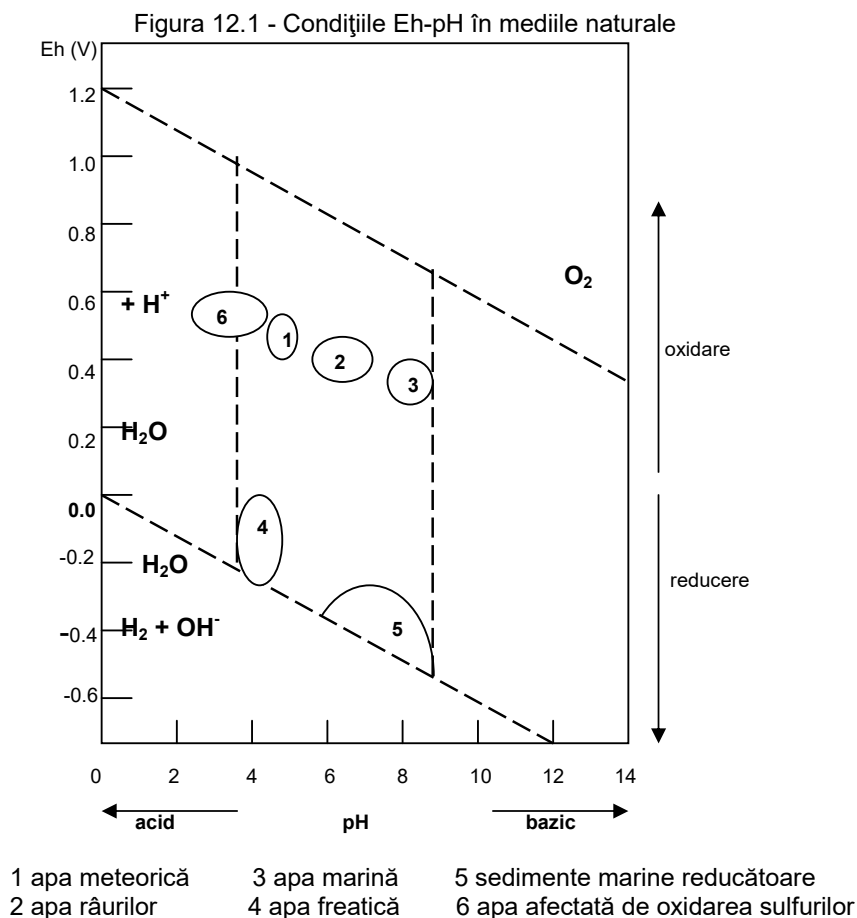


Datorită solubilității scăzute a oxizilor de fier (III), ciclul fierului este dominat de reacții de transfer solide, iar majoritatea compușilor cu fier din mediul oceanic sunt transportați de râuri în suspensii solide.

Transformările stărilor de oxidare a fierului din crusta Terrei sunt de o importanță majoră în înțelegerea proprietăților chimice și a mobilității sale.

Diagrama Eh – pH, cunoscută ca diagrama Pourbaix, este utilă în ilustrarea modului, în care un element poate rămâne stabil, în condiții specifice de Eh și pH. Condițiile exogene presupune valori ale Eh-ului limitate la câmpul cuprins între +0.6V și – 0.8V, iar în prezența apei între valorile + 0.2V – 0.5V.

Limitele normale ale pH-ului apei în sisteme naturale este între 4 și 9 fiind controlat de sistemul $CO_2 / HCO_3^- / CO_3^{2-}$, valori mai scăzute de 4 ale pH-ului, sunt cauzate de oxidarea sulfurilor, iar valori mai ridicate de 9, ale pH-ului sunt asociate mediului alcalin, în general datorat prezenței carbonatului de sodiu, în regiuni deșertice.



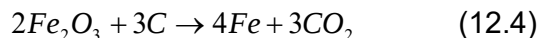
În sistemele naturale există mai multe specii chimice dizolvate, care pot influența comportamentul chimic al fierului, intrând în reacție cu acesta, pentru formarea altor compuși sau complecși stabili (acizi organici cu Fe^{3+}).

Concentrația de fier din biosferă este mult mai scăzută, decât în litosferă, însă fierul este esențial în funcționarea tuturor organismelor. Una din funcțiile fierului este rolul de căraș al oxigenului. Oxigenul este condus în celulele organismului, de către moleculele de hemoglobină; afinitatea hemoglobinei pentru O_2 variază odată cu pH-ul, fiind mai scăzută la un pH redus (concentrație de CO_2 crescută în țesuturi).

Monoxidul de carbon complică mult mai puternic, formând carboxihemoglobina (HbCO) un compus mult mai stabil decât oxihemoglobina:



În cazul intoxicației cu monoxid de carbon se administrează oxigen pur în respirație, echilibrul reacției de mai sus se deplasează în sens invers și conversia HbCO spre HbO₂ are succes.



Fierul este obținut din diverse minereuri (hematit, Fe₂O₃; goetit, FeO(OH); magnetit Fe₃O₄; siderit, FeCO₃). Unul din motivele pentru care fierul a fost folosit de oameni este că obținerea sa, se realizează ușor folosind carbonul.

Industria fierului și oțelului este pe locul doi în topul celor mai poluante industrii, producția de cocs este pe locul I – iar costurile pentru un control adecvat al poluării sunt mari din pricina marilor cantități de material cu care se lucrează.

Fierul, deși nu este un element toxic, ci din contră este foarte important pentru efectuarea funcției respiratorii, constituie totuși un agent poluant, deoarece prezența sa în apă conduce la colorarea ei și influențează gustul băuturilor preparate cu apa respectivă. Se poate admite o limită de 0,3 ppm. O apă cu conținut mare de fier nu se poate utiliza nici în alte aplicații industriale, mai ales că aceasta este un mediu propice dezvoltării de culturi bacteriene, ce pot înfunda canalizarea.

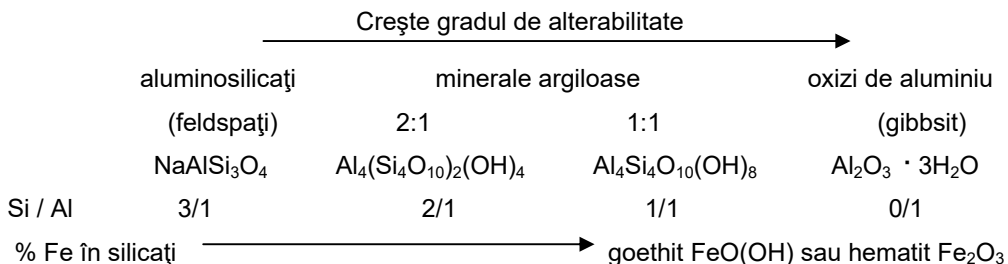


10.4 Stabilitatea compuşilor de aluminiu

Aluminiul este al treilea element majoritar în crusta Pământului, asemănător oxigenului, constituie element major în silicați; este un component structural esențial, în aluminosilicați, iar în piroxenii și amfibolii, aluminiul este substituent izomorf al Si⁴⁺.

Proporția de aluminiu este variabilă în timp, cantitatea de aluminiu din sol, putând fi un indicator al intensității proceselor de alterare.

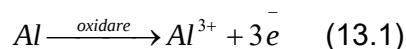
Figura 13.1 - Schimbările chimice din procesele de alterare ale silicaților



Aluminiul este al doilea metal, după fier ca utilizare. Atât aluminosilicații, cât și oxizii hidrați sunt stabili, în timp ce metalul este mai puțin stabil, chiar decât fierul metalic, în condiții exogene. De aceea, producția de aluminiu pur este un proces consumator de multă energie care urmează o cale total diferită față de cea a obținerii fierului și oțelului.

Bauxita este exploatată minier, de regulă în carieră, din depozite care s-au format în condiții climatice tropicale. Roca sfărâmată este tratată cu hidroxid de sodiu fierbinte aflat sub presiune pentru îndepărtarea impurităților, astfel fiind obținut Al_2O_3 pur. Alumina, Al_2O_3 , este redusă la stadiul de aluminiu topit prin electroliză. Clorura de aluminiu AlCl_3 , nu poate fi utilizată, deoarece spre deosebire de clorura de sodiu, are caracter covalent și sublimază la o temperatură de 180°C .

Aluminiul are proprietatea de a fi ușor, este bun conducător de căldură și electricitate, este ductil. Este utilizat în construcții, transport, în electricitate etc. Rezistența la coroziune a aluminiului este mare, datorită stratului de Al_2O_3 care se formează rapid la suprafața metalului, prevenind astfel oxidarea.



Stratul de Al_2O_3 nu este un bun conducător de electroni, are solubilitatea scăzută; prin formarea acestui strat oxidic, nu mai există contact între metal și acceptorul de electroni, O_2 .

În condiții alcaline ($\text{pH} > 10$) sau acide ($\text{pH} < 4.5$) stratul oxidic va fi îndepărtat formându-se specii solubile, apărând astfel coroziunea. În mod similar, apa de mare conține ioni de clor care împreună cu aluminiul formează complecși solubili, aceștia dizolvând stratul oxidic.

Prezența speciilor de aluminiu pare să joace un rol în controlul pH-ului apei acide din sol (pH între 3-6). Crescând aciditatea, fie prin ploi acide, fie prin descompunerea materiei organice din păduri, se va favoriza levigarea aluminiului din soluri.

Aluminiul solubil are o toxicitate moderată pentru majoritatea plantelor, iar efectul acidifierea solului este de reducere a concentrației unor elemente esențiale și creșterea concentrației de elemente toxice. S-a emis ipoteza că ar exista trei faze ale efectului ploilor acide în zonele împădurite:

- (a) Pomii beneficiază de prezența sulfatilor și azotaților care îmbunătățesc calitatea solului sărac.
- (b) Continua aciditate reduce neutralitatea solului, ducând la levigarea nutrienților metalici (calciu, magneziu).
- (c) Procesul este accelerat, iar aluminiul este extras din solul mineral, făcând solul toxic pentru pomi. În același timp, metalele grele, de asemenea toxice, sunt mobilizate. Valoarea critică a pH-ului este în jurul valorii de 4,2 datorită cantităților mari de aluminiul acumulat, sub această valoare.

Aluminiul este mai puțin toxic pentru oameni în concentrație mică, cantitatea de aluminiu dizolvată în apă fiind în mod normal foarte scăzută ($50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Există o posibilă legătură între aluminiu și boala Alzheimer; la pacienții care suferă de această maladie, au fost depistate concentrații mult peste medie a aluminiului în creier. Totuși, nu a fost posibil

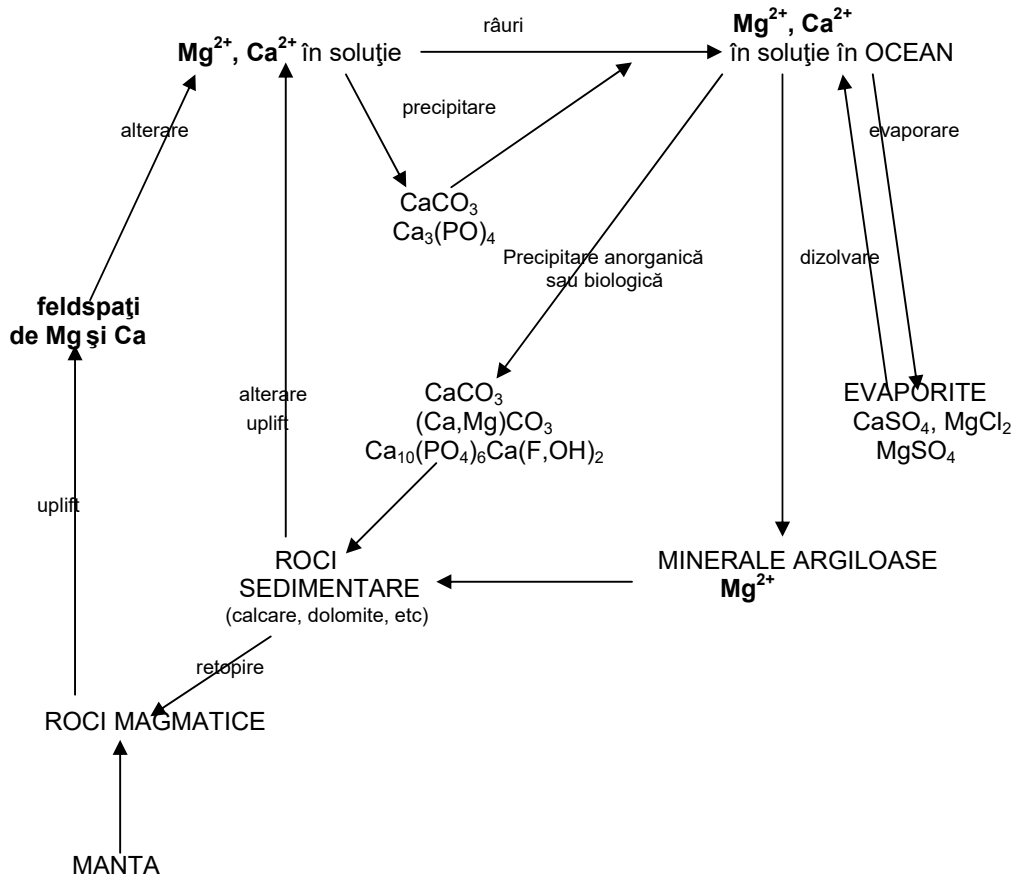
să se depisteze dacă aluminiul este agentul principal cauzator sau dacă se întâmplă pur și simplu, datorită unor schimbări în biochimia pacienților.



10.5 Diferențe geochimice calciu – magneziu

Magneziul și calciul fac parte din grupa metalelor alcalino-pământoase, ambele fiind componente majore în crusta Pământului; datorită structurii electronice similare (doi electroni pe ultimul strat), comportamentul chimic în reacții este similar. Alături de fier, sunt cationii majoritari ce constituie baza rocilor magmatice.

Figura 14.1 - Ciclurile geochimice ale calciului și magneziului



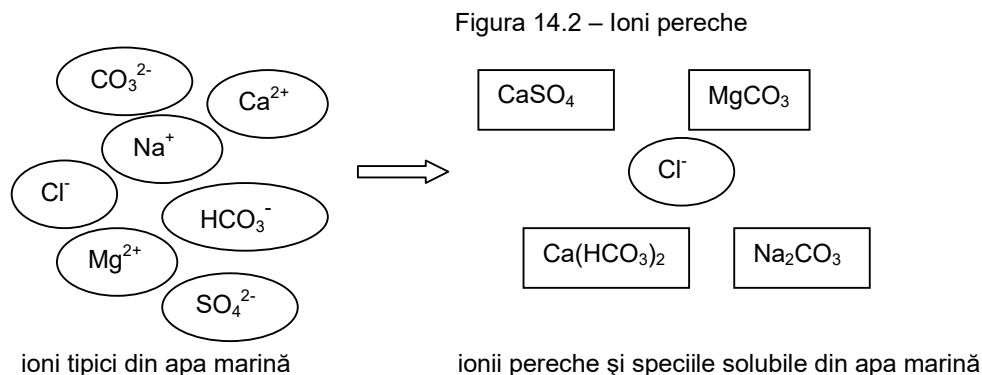
În ciuda afinității lor chimice, există un număr limitat de substituții ce pot avea loc între magneziu și calciu în minerale, acest lucru se datorează diferenței mari a razelor ionice, a Mg^{2+} fiind 75 pm, iar a Ca^{2+} fiind 100 pm. Astfel, Fe^{2+} (raza ionică 72 pm) formează serii minerale izomorfe cu Mg^{2+} , iar Na^+ (raza ionică 102 pm) cu Ca^{2+} .

Ciclurile geochimice ale celor două elemente sunt similare, exceptând diferențele de solubilitate dintre unii compuși ai acestora. Solubilitatea scăzută a carbonatului de calciu $CaCO_3$ comparată cu cea a carbonatului de magneziu $MgCO_3$, conduce la formarea depozitelor sedimentare extensive $CaCO_3$. O parte din magneziu (cca 0,5%), este încorporat în aceste depozite de calcar și formează dolomitul ($CaCO_3 \times MgCO_3$). Sărurile de calciu (anhidritul – sulfatul de calciu $CaSO_4$ și gipsul $CaSO_4 \times 2H_2O$) și de magneziu (cloritul - $MgCl_2 \times 6H_2O$ și sulfatul hidratat $MgSO_4 \times 7H_2O$), sunt găsiți în depozitele evaporitice; solubilitatea scăzută a sulfatului de calciu ducând la formarea sa în primul rând. Acest proces de precipitare va favoriza înlocuirea calciului cu magneziul din apa de mare. Există o reducere substanțială în proporția de calciu comparativ cu a magneziului în apa mării ($Ca^{2+} = 1,2\%$ dizolvat; $Mg^{2+} = 3,7\%$ dizolvat), comparativ cu apa râurilor ($Ca^{2+} = 20\%$, și $Mg^{2+} = 3,4\%$ solid dizolvat).

Comportamentul calciului în oceane a suferit transformări majore odată cu dezvoltarea formelor de viață care au schelete calcaroase. Inițial, transformarea carbonatului de calciu din oceane a decurs ca o reacție de precipitare anorganică.

Solubilitatea scăzută a compușilor anorganici de calciu, în special a carbonaților de calciu și apatitelor (hidroxoapatite $Ca_3(PO_4)_2 \times Ca(OH)_2$; fluoroapatite $Ca_3(PO_4)_2 \times CaF_2$), le-au făcut pe acestea foarte potrivite pentru construcția scheletului. Exoscheletul insectelor este în cele mai multe cazuri alcătuit din polimeri organici (chitina), altele precum radiolarii, au exoschelet silicatic (SiO_2); majoritatea nevertebratelor, au în componența scheletului calcit și aragonit.

Apa de mare este o soluție relativ concentrată care conține un mare număr de specii chimice în afara ionilor liberi dizolvați de calciu și carbonați. De o importanță aparte sunt speciile numite , ioni pereche, aceștia sunt asociații între



doi ioni încărcăți pozitiv și negativ, care formează noi specii solubile și care reduc concentrația ionilor hidrați liberi. Concentrația ionilor carbonați este redusă la aproximativ 10% din valoarea așteptată, datorită ionilor pereche.

Duritatea apei - apa dură care conține bicarbonat de calciu și magneziu, se spune ca are o duritate temporară deoarece echilibrul se inversează la fierbere și carbonații precipită, putându-se astfel îndepărta calciul și magneziul din soluție.



Mai rar întâlnit este tipul de duritate care indică prezența sărurilor: sulfați și cloruri de calciu și magneziu, aceasta se numește duritate permanentă și nu sunt îndepărtate prin fierberea apei. Solubilitatea sulfatului de calciu este scăzută la creșterea temperaturii, depunerea acestuia în conducte fiind mică. Ambele tipuri de duritate conduc la formarea unei spume insolubile de săpun.

Numeroase studii au arătat că pare să existe o corelație nefastă între mortalitatea survenită în urma unor boli cardiace și duritatea apei. Cu cât apa este mai dură, cu atât crește numărul deceselor datorate bolilor de inimă. Totuși, nu se poate vorbi despre “factorul apă” ca despre un factor direct cauzator al deceselor cauzate de boli de inimă, în pofida celor spuse mai sus. Probleme similare s-au înregistrat și în corelarea nivelului crescut de aluminiu cu boala Alzheimer.

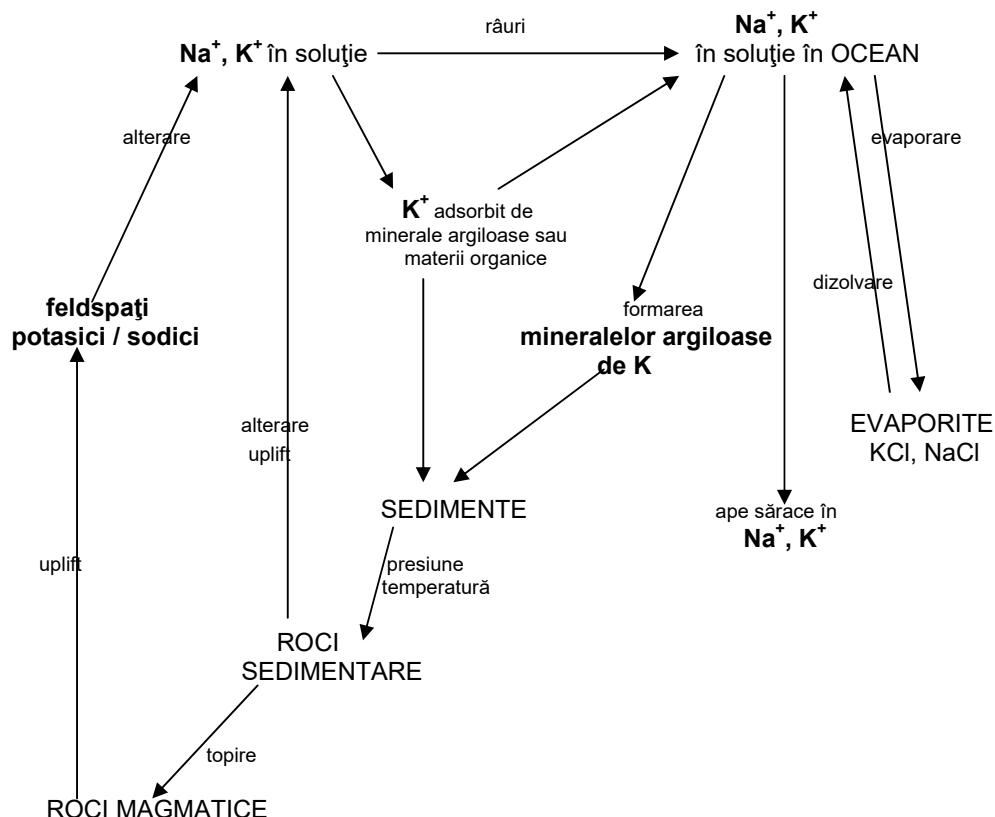


10.6 Diferențe geochimice sodiu - potasiu

Majoritatea compușilor sodiului, exceptând silicații, au o solubilitate mare, ceea ce înseamnă, că o dată ce mineralele primare au fost alterate, sodiul a fost rapid levigat din soluri și transferat în ocean. Singurul obstacol în îndepărtarea rapidă, sub formă de soluție, este tendința ionilor de sodiu de a fi puternic adsorbiți de argile și materii organice. Concentrația sodiului (media: 6 mg/kg) în apele dulci este mai mică, decât concentrația de calciu (media: 15 mg/kg), ca o consecință a stabilității mai mari a silicaților de sodiu și a concentrației medii mai scăzute a acestora în scoarța Pământului.

Potasiul și sodiul fac parte din grupa I^A a Sistemului periodic; sărurile lor simple au solubilități similare, dar comportamentul lor geochimic diferă din mai multe puncte de vedere. Astfel, sodiul și calciul realizează serii izomorfe la silicați, datorită razelor lor ionice similare, în timp ce potasiul se găsește în alte tipuri de silicați (feldspați, mize). Silicații de potasiu prin alterare, eliberează ioni de potasiu, iar aceștia sunt chiar și mai puternic absorbiți de argile, decât ionii de sodiu. Spre deosebire de sodiu, potasiul este rapid reîncorporat în structurile silicice, cu formarea mineralelor argiloase, iar concentrarea acestuia în materia organică este de aproximativ de 15 ori mai mare, decât cea a sodiului.

Figura 16.1 - Ciclurile geochimice ale sodiului și potasiului



Mineralele argiloase sunt hidroxi-silicații de aluminiu, asociați cu apă, care conțin cantități mici de magneziu, fier, sodiu, potasiu și calciu. Sunt minerale cu granulație fină (sub $2 \mu m$). Ele iau naștere prin procese de degradare suferite de silicați la suprafața scoarței pământului sau prin procese de diagenază (sedimente supuse la presiuni și temperaturi ridicate). Acestea au structură stratificată, compusă din straturi de unități tetraedrice $[SiO_4]^{4-}$ și unități octaedrice $[Al_2O_6]^{6-}$. Cea mai simplă structură a mineralelor argiloase, este la grupa caolinitului de tip 1:1 $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$, cu un strat octaedric și unul tetraedric, așezate alternativ, legate prin legături de hidrogen între atomii de oxigen dintr-un strat și grupările hidroxil din următorul strat. Legăturile de hidrogen împiedică intrarea altor grupuri între straturile individuale și păstrează structura relativ rigidă.

Următoarea grupă de minerale argiloase, de tip 2:1 - smectitele, sunt constituite dintr-un strat octaedric intercalat între două straturi tetraedrice; reprezentative aici sunt

montmorillonitul $[Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_2]$ și illitul $[K_{0-2}Al_4(Si_{8-6}Al_{0-2})O_{20}(OH)_4]$. Atomii de oxigen ai unui strat, stau întotdeauna față în față cu atomii de oxigen ai următorului strat și prin urmare, nu se pot realiza legături de hidrogen. Astfel, straturile nu sunt atât de puternic ținute împreună și între acestea pot pătrunde cationi și molecule mici, ca cele de apă. Argilele de acest tip sunt expansive, au proprietatea de a gonfla atunci când apa intră între straturi, distanța putând crește de la 0,96 nm la 2,14 nm.

Substituția Si^{4+} cu Al^{3+} și a Al^{3+} cu cationi bivalenți, lasă o deficiență de sarcină pozitivă, care poate fi compensată:

- (a) - cu OH^- în locul O^{2-} ,
- (b) - prin cationi suplimentari,
- (c) - prin adsorbție de cationi pe suprafața straturilor.

Posibilitatea de schimb cationic este denumită capacitate de schimb de cationi (CEC), cotată ca mili-echivalenți per 100 g sol (1 mili-echivalent = 1 milimol de cationi unipozitiv, de ex. Na^+ , care este $23 \times 0,001$ g; 1 mili-echivalent = 0,5 milimol de cationi bipozitiv, de ex. Ca^{2+} , care este $20 \times 0,001$ g). Materiile organice schimbă cationi, în principal, datorită prezenței grupării carboxilice (ionul carboxilic $-COO^-$). Humusul are, de obicei, o capacitate de schimb cationic foarte mare, de ex. CEC a turbei = 300 - 400, în comparație cu CEC a solului tipic = 10 - 30. Caolinitul are o CEC relativ scăzută, care se datorează schimbării ionilor de H^+ din gruparea hidroxil. În montmorillonit, acestea reacționează în mod similar, dar gradul mai mare de substituție izomorfă și excesul de sarcină negativă, conduc la o CEC mai mare.

Capacitatea de adsorbție, a unui ion din soluție, pe suprafața argilei sau a humusului depinde de:

- (a) concentrația de ioni de metale prezenți,
- (b) aciditatea solului.

Concentrația unui ion în soluție poate fi redusă prin ceea ce își iau rădăcinile plantelor.

Lichidele din organisme. Lichidul extracelular este, de obicei, compus dintr-o soluție apoasă care conține cationi de sodiu, potasiu, magneziu și calciu, anionii majori fiind clorul și bicarbonatul, alături de proteine solubile și acizi organici. Alte specii solubile sunt prezente ca și constituenți minori.

Concentrațiile de ioni, în interiorul și în afara celulelor, sunt adesea destul de diferite; astfel, la om sunt concentrații mari de ioni de potasiu și magneziu, în interiorul celulelor și concentrații mari de ioni de sodiu și calciu, în serul sângelui.

Concentrația de cationi în lichidele intracelulare și extracelulare la om

	Na⁺	K⁺	Mg²⁺	Ca²⁺
Ser sanguin(g/dm ³)	3,3	0,2	0,03	0,1
Lichid celular (g/dm ³)	0,23	4,3	0,49	0,00004

Această caracteristică este de mare importanță pentru funcționarea metabolică corectă a organismelor. De exemplu, diferența concentrațiilor de sodiu și potasiu, conduce la diferențe de potențial electric, de o parte și de cealaltă a membranelor, schimbarea acestei diferențe de potențial, prin influxul brusc al ionilor de sodiu, face posibilă transmiterea impulsurilor nervoase. Atât sodiul, cât și potasiul, au capacitatea de a trece prin peretele celular. Din cauza diferențelor de concentrație, tendința naturală ar fi ca sodiul să treacă din soluția cu concentrație mare din afara celulei, în soluția cu concentrație mai mică din interiorul celulei, iar potasiul să migreze în sens opus.

Apa trece prin membrana semipermeabilă de la soluția mai diluată către soluția mai concentrată, până când concentrația speciilor dizolvate este egalată. Acest proces se numește osmoza. Migrarea solventului poate fi împiedicată prin aplicarea unei presiuni asupra soluției mai concentrate, care se numește presiune osmotică. Cu cât este mai

mare diferența de concentrație în cele două părți ale membranei semipermeabile, cu atât este mai mare tendința solventului de a trece și cu atât este mai mare presiunea osmotică.

Rezumat

Comportamentul geochimic diferit al elementelor majore din crusta terestră dictează formarea mineralelor constituente ale acesteia. Insa mineralele formate in conditii de temperatura si presiune diferite de cele din mediul exogen vor suferi procese de alterare fizica si chimica, ducand la formarea de neominerale, stabile in mediul exogen.



Teste/ Întrebări pentru evaluarea cunoștințelor acumulate

1. Ce este crusta terestră? Ce elemente majore formează crusta terestră?
2. Cum se diferențiază mineralele-roci – zăcămintele?
3. Ce este substituția izomorfă? Care sunt condițiile de substituție?
4. Care este unitatea structurală caracteristică silicaților?
5. Ce sunt procesele de alterare? De câte feluri sunt?
6. Care sunt stările de oxidare ale fierului și mediile de stabilitate? Care este rolul principal al fierului în organisme?
7. Ce semnificație are creșterea de proporție a aluminiului? Exemplificați!
8. Ce este duritatea apei?
9. Ce sunt ionii pereche?
10. Caracterizați mineralele argiloase!



CAPITOLUL 3

11. Elemente minore și probleme de mediu



Introducere

- Definirea termenilor: poluare chimică, elemente esențiale, elemente toxice. Cunoașterea compușilor cu plumb: naturali și antropici. Cunoașterea compușilor de mercur: naturali și antropici. Comparăție între compușii zincului și apariția cadmiului. Metodologia utilizată la tratare depozitelor de deșeuri



Conținutul lecției

- 11.1 Poluarea chimică
- 11.2 Elemente esențiale și elemente toxice
- 11.3 Ciclul plumbului
- 11.4 Ciclul mercurului
- 11.5 Diferențe geochimice zinc - cadmiu
- 11.6 Tratarea și conservarea depozitelor de deșeuri

Din cauza proceselor industriale și agricole, ciclurile biogeochimice ale acestor elemente au fost modificate semnificativ, preocuparea principală fiind efectul lor de poluare. Unele dintre aceste efecte au fost deja descrise; acum se vor studia câteva cazuri care subliniază conflictul între “umanitate” și “natură”.

Poluarea reprezintă contaminarea mediului înconjurător cu materiale care interferează cu sănătatea umană, calitatea vieții sau funcția naturală a ecosistemelor (organismele vii și mediul în care trăiesc). Chiar dacă uneori poluarea mediului înconjurător este un rezultat al cauzelor naturale cum ar fi erupțiile vulcanice, cea mai mare parte a substanțelor poluante provine din activitățile umane. Sunt două categorii de materiale poluante (poluanți).

- **Poluanții biodegradabili** sunt substanțe, cum ar fi apa menajeră, care se descompun rapid în proces natural. Acești poluanți devin o problemă când se acumulează mai rapid decât pot să se descompună.
- **Poluanții nondegradabili** sunt materiale care nu se descompun sau se descompun foarte lent în mediul natural. Odată ce apare contaminarea, este dificil sau chiar imposibil să se îndepărteze acești poluanți din mediu.



11.1 Poluarea chimică.

Poluarea chimică este înțeleasă ca fiind nivelul ridicat de concentrație al unor specii chimice care afectează negativ mediul natural. Poluarea poate fi înțeleasă și ca prezența prea mare a concentrării unei resurse în locul nepotrivit, la momentul nepotrivit. Aceasta subliniază aspectul că, poluarea implică folosirea greșită a resurselor; ceea ce poate fi corect pentru un sistem poate fi incorect pentru un altul. Folosirea fertilizanților cu azot este un bun exemplu de substanță chimică care poate fi atât o resursă utilă, cât și un poluant. Azotul adăugat în sol, în timpul procesului de creștere, este folosit de plante

pentru dezvoltare, iar dacă este lăsat să pătrundă într-un bazin acvifer, poate face apa nepotabilă, ducând la eutrofizarea bazinului.

Există tendința de a considera poluarea ca fiind numai antropogenă, dar există și procese naturale care induc efecte dăunătoare identice cu cele produse antropogen. De exemplu: infiltrațiile naturale de țiței sau concentrațiile mari de metale toxice din sol, datorate alterării naturale a zăcămintelor.

Este foarte ușor să recunoaștem fenomene de poluare intense cum ar fi smogul sau scufundarea unui petrolier. Ceea ce este mai greu de observat sunt schimbările lente și modificările ecosistemelor. Problema poate rămâne necunoscută până este:

- fie prea târziu ca să inversăm efectele;
- fie prea târziu pentru a salva populația afectată.

Aceasta se datorează variațiilor naturale din ecosistem care fac schimbările greu de detectat, dar și perioadei lungi de timp care trece între apariția contaminării și apariția unui efect evident.

Activitățile umane au crescut numărul unor fluxuri asociate ciclurilor naturale (în special căile de transport al bazinelor terestre către cele oceanice).

Extracția mineralelor utile prin minerit, cariere și procesele ulterioare au un efect mult mai specific și localizat, decât creșterea eroziunii datorată schimbării utilizării terenurilor. Carierele de piatră de construcție, extracția de pietriș și nisip pentru construcții, a argilei și calcarului pentru ciment și industria chimică, a rocilor fosfatice pentru fertilizanți și a clorurii de sodiu și potasiu pentru produse chimice și fertilizanți, mobilizează cantități mult mai mari decât o face extracția minieră. Vom insista mai mult asupra metalelor grele, deoarece sunt mai limitate ca resurse și pun probleme de mediu mai grave.



11.2 Elemente esențiale și elemente toxice.

Este simplist să declarăm că anumite elemente sunt esențiale și altele toxice. Unele elemente s-a arătat că sunt esențiale pentru viață, dar în concentrații excesive, toate elementele sunt dăunătoare.

Forma chimică a unui element modifică utilitatea acestuia în organism. Hidrogenul, carbonul și azotul sunt esențiale pentru om, dar sunt inutile în forma lor elementară și sunt foarte toxice combinate ca (HCN) cianuri. Elementul trebuie să fie într-o formă disponibilă pentru a interacționa cu organismul. Deși azotul constituie 80% din atmosferă, sub forma moleculară nu este disponibil pentru majoritatea organismelor vii și deci nici nu este esențial, dar nici toxic; pur și simplu nu interacționează. Azotatul NO_3^- este forma solubilă și disponibilă pentru majoritatea organismelor; dar s-a observat la ciclul azotului, că prezența nutrienților și concentrația azotatului sunt definitorii pentru dezvoltarea și moartea organismelor.

Elementele esențiale sunt necesare alcătuirii componentelor chimice care împreună constituie organismul viu. Există 11 elemente esențiale principale (hidrogen, carbon, azot, oxigen, sodiu, magneziu, fosfor, sulf, clor, potasiu și calciu) și încă alte 15 elemente minore (bor, fluor, siliciu, vanadiu, crom, mangan, fier, cobalt, nichel, cupru, zinc, selenium, molibden, cositor și iod), care sunt prezente de obicei în plante sau animale în concentrație mai mică de 0,01%, dar care sunt esențiale pentru anumite organisme (ex. borul este esențial pentru plante, dar nu pentru animale).

Trebuie știut că metale ca fierul, zincul și cuprul sunt elemente esențiale, dar pot deveni toxice, când concentrația este mare. Efectul depozitării reziduurilor pe uscat încă nu este înțeles foarte bine. Absorbția metalelor de către plante depinde de mobilitatea lor.

Solurile cu pH ridicat și cu o capacitate ridicată de schimb cationic au tendința de a imobiliza surplusul de metale, însă la o schimbare ulterioară a condițiilor, în special, o scădere a pH-ului poate duce la eliberarea metalelor.

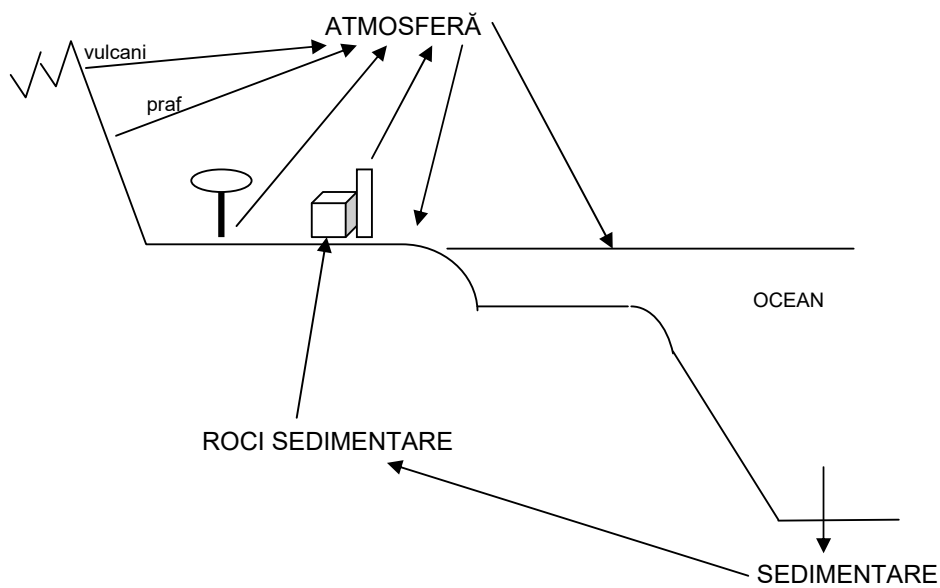
Cadmiul a devenit un pericol pentru mediul ambiant abia în ultimul timp, prin utilizările sale industriale în sudură, fabricarea pigmentilor și a catalizatorilor.



11.3 Ciclul plumbului

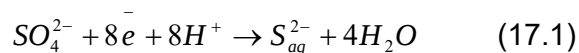
Cercetările asupra ciclului geochimic al plumbului au arătat că rata de extracție este de aproape 10 ori mai mare decât rata naturală de descompunere. Cele două mari întrebuințări ale plumbului sunt la acidul de baterie pentru autovehicule și la compușii alchili ai plumbului adăugați în benzină. Rezultatele făcute pe calota de gheață a Groenlandei indică o creștere a concentrației de plumb în gheață.

Figura 17.1 - Ciclul plumbului



Media ratei emisiilor antropice în a doua jumătate a sec. XIX, era de 22×10^6 kg/an, în principal datorită topirii minereului de plumb și arderii cărbunelui, actual rata este de 20 de ori mai mare, 450×10^6 kg/an. Aproximativ 94% a plumbului din atmosferă, provine din surse antropice, cu o densitate mult mai mare în zonele urbane cu trafic intens.

Sulfura de plumb este asociată și cu argile negre; aceste depozite marine cu granulație fină, s-au format în condiții reducătoare, sulfatul fiind redus la sulfură, iar sulfurile insolubile ale metalelor ca plumbul, cuprul și mercurul au precipitat.



Galena are o solubilitate scăzută (10^{-27} mol/dm³), dar și solubilitatea altor compuși ai plumbului este de obicei mai mică de 10^{-6} mol/dm³. Procesele de alterare a rocilor, din zonele minelor de plumb, duc la apariția compușilor de plumb în apele naturale.

Dicloretanul C₂H₄Cl₂ și dibrometanul C₂H₄Br₂ sunt adăugați în petrol pentru a preveni depunerile de plumb la motoarele ce funcționează pe bază de benzină, ce conține compuși plumb-alchil. Plumbul se combină cu clorul sau bromul, formând halogenuri volatile, care sunt eliberate de motoare odată cu gazele de evacuare. Compușii reci formează particule fine (în general mai puțin de 2 μm diametru) care pot fi larg răspândiți și care pot fi ușor inspirați de plămâni.

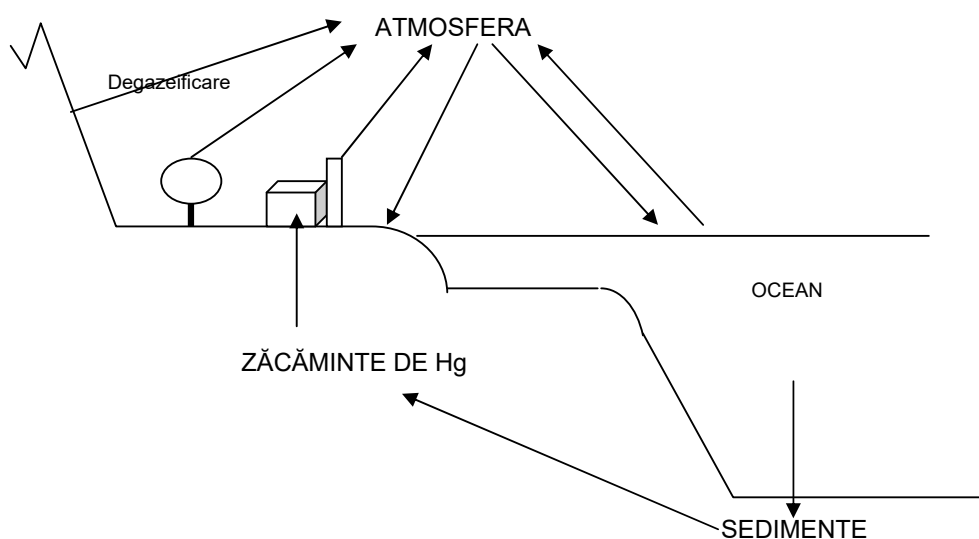


11.4 Ciclul mercurului

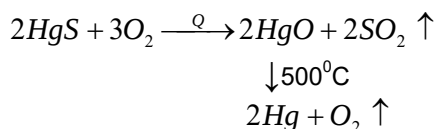
Mercurul este mai puțin obișnuit în scoarța terestră decât plumbul, ca urmare și procesul geochimic are fluxuri mai mici. Mercurul este singurul metal care se găsește în

stare lichidă, la temperaturi normale, densitatea lui fiind de 15,5 ori mai mare decât a apei. Are o volatilitate ridicată: aerul la temperatura de 20°C aflat în echilibru cu mercurul va conține 14 mg Hg/m³. Nivelul maxim al vaporilor toxici, se numește TLV (valoarea limită), pentru mercur această concentrație este 0,05 mg Hg/m³ aer.

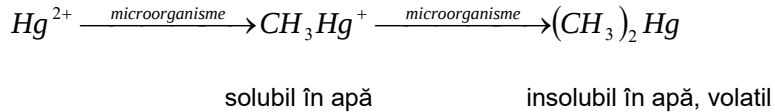
Figura 18.1 - Ciclul mercurului



Din cauza asocierilor mercurului cu minele de plumb, zinc, argint, prezența în atmosferă a unor cantități mari ale vaporilor de mercur sau în aerul din sol, poate fi utilizat pentru a indica prezența acestor zăcămine. Concentrația vaporilor de mercur poate fi determinată cu ajutorul unor instrumente portabile, care permit folosirea metodei în exploatările miniere. Mercurul este descris ca un element indicator pentru zăcămintele de Pb-Zn, Ag. Cei mai mulți compuși cu mercur sunt volatili; chiar și sulfura de mercur HgS (cinabrul), care este principalul mineral de mercur, volatilizează 10 mg Hg/m³ aer uscat. Cinabrul este ușor redus la metal prin încălzire în aer :



Cea mai importantă diferență între ciclurile plumbului și mercurului este reacția de metilație. Mercurul are stările de oxidare 0, +1 și +2, iar metilația este o trăsătură importantă a ciclului său, mai ales în cazul acumulării lui de către pești și oameni.



Metilmercurul este principalul compus al mercurului găsit în pești și aproximativ 90% din acesta este absorbit de oameni. Metilația mercurului este în special importantă în râurile și lacurile, care au pH-ul scăzut continuu sau intermitent.

Așa cum există microorganisme care produc metilmercur, există și microorganisme care îl descompun, astfel încât nivelul normal din apă nu crește foarte mult.

În ciuda dispersiei crescute a mercurului prin minerit, prin folosirea compușilor cu mercur și a combustibililor fosili, există puține dovezi despre contaminare la aceeași scară la care apare plumbul. Diferența dintre cele două metale poate fi explicată prin existența în atmosferă a compușilor naturali ai mercurului, mascând compușii de natură antropogenă. În privința plumbului, o cantitate mult mai mare este introdusă în atmosferă din surse antropogene, decât din surse naturale. Dovezile că mercurul cauzează probleme de sănătate, larg răspândite, sunt foarte rare.

Există metode foarte sensibile, care pot detecta mercurul până la micrograme per kg, dar volatilitatea mare a multor compuși ai mercurului cauzează dificultăți. Eșantioanele trebuie colectate într-un mod care să evite contaminarea și trebuie să fie reprezentative pentru masa investigată.

Pe timpul păstrării, mercurul poate fi pierdut, prin difuzia formelor gazoase în aer sau ar putea fi absorbit de materiale din pereții recipientului. O soluție apoasă păstrată așa cum a fost colectată, în timp de 21 de zile, pierde 77% din mercurul original prin absorbirea de către pereții containerului și încă 18% prin volatilizare. Un alt eșantion, cu

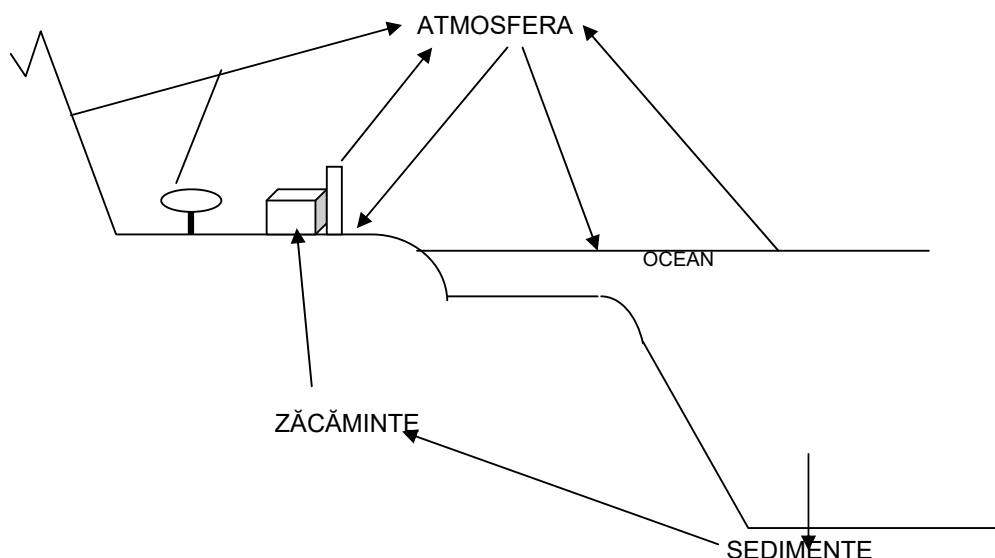
aceeași soluție, la care s-a adăugat bicromat de potasiu și acid azotic, pierde numai 1% prin absorbție și 1% prin volatilizare. Bicromatul de potasiu oxidează compușii volatili în ioni de mercur (II), iar ionii de hidrogen din acid rivalizează pentru locurile de absorbție ale pereților containerului. Eșantioanele solide, de obicei, trebuie dizolvate înaintea analizelor, iar pierderea mercurului poate foarte ușor să apară mai ales în timpul proceselor care necesită încălzire. Containerele închise sau condensatoarele foarte eficiente pot rezolva această problemă.



11.5 Diferențe geochimice zinc – cadmiu

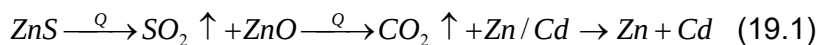
Zincul este un element esențial, însă cadmiul nu are nici o funcție biologică funcțională cunoscută, pentru om. Ciclurile zincului și ale cadmiului sunt foarte strâns legate între ele, deoarece mineralele de zinc conțin mici cantități de cadmiu. Zincul, cadmiu și mercurul fac parte din aceeași grupă a sistemului periodic, având același aranjament de electroni pe straturile exterioare.

Figura 19.1 - Ciclul cadmiului și a zincului



Totuși, structura lor internă diferă și prin urmare unele proprietățile chimice sunt diferite. De exemplu ionul de zinc hidratat (Zn_{aq}^{2+}) este relativ mai stabil decât ionul de cadmiu hidratat (Cd_{aq}^{2+}). Ca urmare, când zincul și cadmiul concurează pentru formarea legăturilor în specii insolubile, cadmiu tinde spre o legătură mai puternică decât zincul, în special dacă se formează legătura metal-sulf, astfel cadmiul substituie zincul din numeroasele enzime ce conțin zinc sau în rețelele mineralelor de zinc. Mobilizarea zincului și a cadmiului dată de activitatea antropică, depășește cu mult procesul natural al ciclului.

Zincul este folosit pentru a preveni coroziunile (prin galvanizare) în aliaje, în coloranți, în vopsele și cauciucuri. Cadmiul este obținut ca produs secundar din metalurgia zăcămintelor de zinc.



Dispersia zincului duce totodată la dispersia cadmiului, fosfații fertilizatori conțin 5 – 100 mg/kg Cd. Valorile crescute din reziduurile de canalizare reflectă folosirea cadmiului în activitatea industrială și casnică.



11.7 Tratarea și conservarea depozitelor de deșeuri.

Problema acestora devine din ce în ce mai mare din mai multe motive. Ca majoritatea problemelor de mediu, creșterea populației și creșterea standardelor de viață, au dus ca probleme pe o scară relativ mică, să devină probleme globale ale resurselor.

Așadar, în continuare se vor simula etapele unui program de tratare și conservare a reziduurilor, depozitelor de deșeuri, etc.

Probleme - Eliminarea reziduurilor.

Soluții - Colectarea și depozitarea deșeurilor.

Probleme - Bacteriile patogene, virușii, paraziții care cauzează boli endemice. Poluarea apelor curgătoare duce la apariția de epidemii. În orașele cu populații mari, colectarea și eliminarea reziduurilor se face mai greu. Mirosul materiei colectate, creează probleme.

Soluții - Construirea unor sisteme de canale de scurgere.

Comparația concentrațiilor de metal în reziduurile uscate din canalizare și sol.

Concentrația în reziduurile de canalizare(mg/ kg)			Media concentrației în sol(mg/ kg)	Media concentrației în canalizare(mg/ kg)
metal	medie	Interval variație de		Media concentrației în sol
Hg	2	0-5	0,25	8
Cd	20	0-300	0,4	50
Cu	250	1-3000	50	5
Cr	500	10-5000	50	10
Pb	700	50-5000	25	28
Zn	3000	500-25000	100	30
Fe	16000	2000-42000	30000	0,5

Probleme - Apele netratate, din canalele de scurgere, omoră formele de viață mai evolute. Apele încep să emane mirosuri, iar transparența apei scade. Rezervele de apă, ale orașelor din aval, se contaminează.

Soluții - Construirea stațiilor de tratare.

Probleme - Costurile cresc foarte repede de la prima etapă până la a 3-a etapă de tratare; calitatea finală a apei depinde de gradul de tratare. Materia solidă trebuie eliminată.

Soluții - Solidele pot fi depozitate pe pământ datorită conținutului în azot, fosfor, potasiu și materie organică, acestea ajută la înlocuirea fertilizatorilor.

Probleme - Zonele urbane și industriale produc reziduuri cu conținut foarte mare de metale. Așadar, doar o cantitate limitată poate fi aplicată fără a afecta recoltele și consumatorii, în plus acestea pot conține microorganisme patogene.

Soluții - Solidele pot fi descărcate în ocean departe de țărm.

Probleme - Conținutul toxic va afecta organismele marine.

Soluții - Reziduurile să fie arse.

Probleme - Este costisitor; necesită multă energie înainte ca reziduurile să fie arse.

Poate apărea poluarea aerului, dacă gazele nu sunt filtrate. Cenușa va conține o concentrație și mai mare de metale toxice, prin urmare trebuie depozitată în locuri special amenajate pentru a preveni poluarea apelor.

Soluția finală - Reducerea numărului populației, reducerea contaminării industriale a râurilor, folosirea în cantități mici a potențialilor compuși chimici.

Soluția interimară - Maximizarea folosirii sistemelor naturale de detoxifiere a zonelor contaminate.

Rezumat

Elementele minore în diverse forme chimice, în concentrații peste concentrația lor naturală duc la agresiunea materiei vii, până la blocarea unor funcții în organismele respective. Din acest motiv este de dorit ca prin exploatarea lor, să cunoaștem caile de migrare și acumulare în materia vie, până să aibă efecte ireversibile.



Teste/ Întrebări pentru evaluarea cunoștințelor acumulate

1. Ce definiție are poluarea chimică?
2. Care este diferența între poluare chimică și contaminare chimică?
3. Ce sunt elementele esențiale?
4. Dar cele toxice?
5. Există o delimitare clară între cei doi termeni?
6. Care sunt compoziții naturale ai plumbului?

7. Dar cei antropici? Care sunt implicațiile acestora?
8. Care sunt compușii naturali ai mercurului?
9. Ce caracteristică a mercurului diferențiază ciclul mercurului de al plumbului?
10. Care este caracteristica zincului și cea a cadmiului care face posibilă polarea cu cadmiu?



12. Substanțe organice periculoase



Introducere

- Cunoașterea principalelor clase de compuși organici toxici naturali și sintetici (condițiile de formare ale acestora).



Conținutul lecției

- 12.1 Dioxinele
- 12.2 Bifenilii policlorurați
- 12.3 Insecticidele
- 12.4 Hidrocarburi aromatice polinucleate

Producția pe scară largă a produselor chimice organice sintetice a început la mijlocul secolului al XIX-lea. Unii compuși sintetizați, cum ar fi fenilbenzenii policlorurați (PCB) și hidrocarburile cloro-fluorurate (CFC), erau fabricați datorită faptului că erau foarte stabili. Acum se știe că această stabilitate, care îi făcea atât de corespunzători pentru utilizarea lor, creează probleme atunci când acești produși sunt eliberați în atmosferă, datorită faptului că microorganismele și alți agenți, care produc în mod normal biodegradarea materialelor organice naturale, nu au capacitatea să descompună aceste molecule stabile sau le descompun extrem de lent.

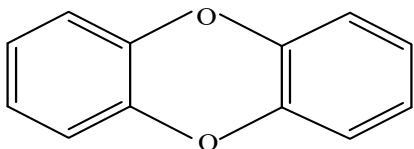
Concentrațiile substanțelor organice naturale cancerigene în alimente sunt de multe ori mai mari decât concentrațiile de substanțe chimice sintetice, de exemplu: suc de

portocale (30 ppm); mere, cartofi (50 ppm); cafea fiartă (90 ppm); salata (300 ppm); zmeura, căpșuni (1000 ppm). Alcoolul (etanol) este cancerigen și potența acestuia, poate fi comparată cu aceea a celor mai puternice dioxine.

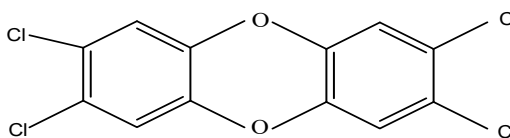


12.1 Dioxinele.

Dioxinele sunt două grupe de compuși care rezultă din fabricarea unor compuși organici clorurați sau atunci când compușii clorurați sunt arși la temperaturi relativ scăzute (sub 1000°C). Aceste două grupe sunt: (a) dibenzo-p-dioxinele policlorurate (PCDD) și (b) dibenzofuranii policlorurați (PCDF).



dibenzo-p-dioxină



2,3,7,8-tetraclorodibenzo-dioxină

Compușii din grupa dioxinei sunt produși secundari într-o serie de procese care implică utilizarea clorului și a compușilor pe bază de clor.

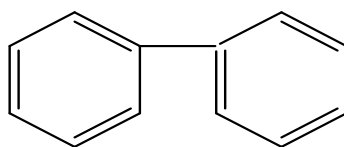
Dioxinele sunt substanțe contaminatoare conținute în clor-fenoli, ierbicide halogenate, precum și din bifenili policlorurați (PCB). Prin urmare, aceștia se găsesc oriunde au fost folosite sau depozitate aceste substanțe chimice. Se știe că dioxinele sunt prezente la niveluri foarte scăzute, dar nu se știe care este nivelul de siguranță.

Clorofenolii, cum este binecunoscutul TCP (triclorofenol) sunt utilizați pe scară largă la conservarea lemnului, la insecticide și ierbicide; ei sunt produși intermediari în producția de hârtie, vopsele și textile.



12.2 Bifenilii policlorurați

Bifenilii policlorinați (PCB) constituie o altă grupă de compuși organici clorurați care conțin cantități mici de dioxine. Arderea amestecurilor cu conținut de clor în incineratoarele orașelor și în cele industriale va produce compuși cu dioxină, dacă temperatura nu depășește 1200°C.



bifenil

Aceasta înseamnă că incineratoarele urbane mai vechi pot constitui surse locale semnificative de dioxine, emițând 1000 — 7500 μg/t de deșeuri solide incinerate, în funcție de compoziție. Multe materiale plastice, cum ar fi clorura de polivinil (PVC), conțin compuși organici cu clor, care pot fi implicați în producerea dioxinei. Benzina cu plumb conține compuși cu clor, ca diclor-etan, pentru eliminarea plumbului produs în timpul combustiei. De aceea, emisiile autovehiculelor și lubrifianții uzați conțin cantități mici de dioxine.

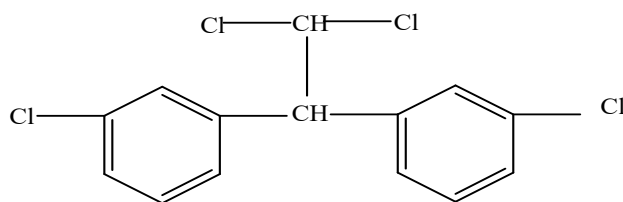


12.3 Insecticidele

Efectul insecticid al 1,1,1 -trichloro-2,2-di-(4-chlorophenyl)-ethane, inițial denumit dichlorodiphenyltrichloroethane, adică DDT, a fost pentru prima dată exploatat în anii '40. La începutul anilor '60 s-a exprimat îngrijorarea în legătură cu persistența DDT și a unora

dintre produșii de degradare ai acestuia, DDE și DDD, împreună cu dovezi că acești compuși se acumulează în unele organisme.

Figura 20.1 - Structura DDT –ului (1,1,1-tricloro-2,2-dipara-clorofenil-etane)



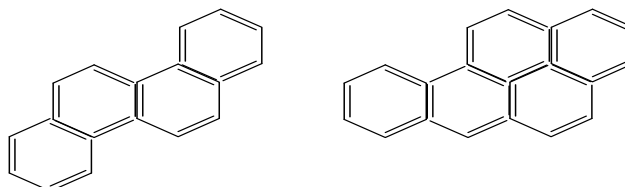
Persistența DDT în sol și pe frunze a însemnat că acesta putea să intre în lanțul trofic și să fie constant reciclat. Solubilitatea mare preferențială a DDT în grăsimi (acesta fiind lipofil) indică faptul că poate fi stocat în țesutul adipos conducând la un proces de bioamplificare.



12.4 Hidrocarburile aromatice polinucleate.

Hidrocarburile aromatice polinucleate (sau policiclice) conțin două sau mai multe nuclee aromatice condensate. Opt dintre PAH-uri sunt considerate cancerigene; compușii fiind produse secundare ale arderii incomplete. Sursele naturale includ incendiile din păduri sau preerii, precum și erupțiile vulcanice.

Figura 20.2 - Structurile crisenei și benzo-pirenei



Sursele antropogene includ autovehiculele (în special motoarele diesel), cocseriile, fabricile de asfalt, țigările și grătarele. PAH-urile se pot forma din orice sursă de hidrocarburi, dacă sunt îndeplinite condițiile arderii incomplete datorită lipsei de oxigen.

Utilizarea crescândă a combustibililor fosili a sporit expunerea oamenilor la PAH-uri, încălzirea gospodăriilor cu cărbune era sursa majoră a PAH-urilor, acestea având tendința să fie absorbite pe suprafața particulelor de funingine și fum. Relația dintre funingine și cancer a fost recunoscută la coșari încă din secolul al XIX-lea.

Pentru nefumători, alimentația este în mod normal sursa principală (peste 95%) de PAH-uri cancerigene (ingerarea medie zilnică de aproximativ 3 μg), cu excepția situației în care petrec mult timp în prezența fumătorilor sau în atmosfera urbană poluată, caz în care cantitatea pe care o ingeră poate crește cu încă 2 — 5 μg .

Există mari dificultăți în stabilirea gradului de risc pe care îl reprezintă concentrațiile foarte scăzute a diverselor specii chimice. Cum putem să identificăm cauza cancerului atunci când populația este expusă la un număr mare de factori chimici declanșatori, posibili și diferiți, care pot fi de origine naturală sau antropică? În plus, pot exista efecte sinergice între aceste substanțe chimice, care pot spori considerabil riscul pe care îl prezintă fiecare substanță chimică separat. Timpul lung de inducție între expunere și manifestarea clinică a cancerului poate face imposibilă precizarea cu siguranță a cauzei.

Rezumat

Cunoașterea claselor mari de compusi organici sintetici periculoși ca: dioxinele, hidrocarburile aromatice polinucleate, insecticidele, policlorurile și polifenilii, din punct de vedere al provenienței/ utilizării, pentru a putea anihila expunerea organismelor vii la efectele ireversibile, în cele mai multe cazuri, ale acestora.



**Teste/ Întrebări pentru evaluarea
cunoștințelor acumulate**

1. În alimente există substanțe organice cancerigene? Exemplificați!
2. Ce sunt dioxinele?
3. Când apar?
4. Ce sunt bifenilii policlorurați?
5. În ce condiții apar?
6. Ce sunt insecticidele?
7. Care sunt implicațiile acestora asupra organismelor?
8. Ce sunt hidrocarburile aromatice polinucleate?
9. În ce condiții apar?
10. Care sunt în general condițiile de apariția a substanțelor organice periculoase?



Glosar de termeni

Agenții frigorifici - sunt substanțe folosite ca agent de lucru în instalații frigorifice sau pompe de căldură, ce suferă reversibil schimbări de fază de la gaz la lichid, transportând astfel căldura de la un mediu la altul. Transferul de căldură se face prin încălzire, vaporizare (trecerea din stare lichidă în stare gazoasă preluând căldură) și apoi, prin răcire și condensare (trecerea din stare gazoasă în stare lichidă cedând căldură) la temperaturi scăzute sau ale mediului ambiant.

Alotropia (forme alotropice) - este proprietatea unor elemente chimice de a lua 2 sau mai multe forme, când atomii sunt așezați diferit în funcție de legăturile chimice. Acestea se numesc *forme alotropice* ale aceluia element.

Atmosfera - (gr., *athmos* = aer și *spherein* = sferă, înveliș), desemnează învelișul de aer al Pământului. Atmosfera planetei noastre este practic 100 % gazoasă, conținând însă și urme de substanțe solide, prezente în stare fin divizată. Atmosfera actuală a Pământului conține: azot bimolecular (N_2) (78,2 %), oxigen bimolecular (O_2) (20,5 %), argon, Ar, (0,92 %), bioxid de carbon, CO_2 , (0,03 %), ozon, oxigen trimolecular

(O_3) și alte gaze, praf, fum, alte particule în suspensie, etc.

Biosfera - este spațiul de pe Pământ unde există viață, incluzând partea inferioară a atmosferei, partea superioară a uscatului (litosferă) și hidrosferă.

Cloroza frunzei – expunerea îndelungată a ozonului troposferic la vegetație, având ca efect îmbătrânirea prematură și eventual căderea frunzelor atacate.

Condiții exogene – condiții termodinamice de temperatură și presiune ($25^{\circ}C$ și 1 atm) de la suprafața Pământului, în care factorii abiotici: oxigenul bimolecular, apa, bioxidul de carbon, etc. și cei biotici: microorganismele influențează reacțiile – echilibrele chimice.

Coroziunea - transformarea materială a suprafețelor de metal, cauzată de influența mediului de contact. Ca și rezultat se compune *oxidul* metalului respectiv.

Exploatarea în carieră – este realizarea extragerii zăcămintului la suprafața pământului.

Factori abiotici - prezintă un ansamblu de elemente fizice care influențează organismele vii (temperatura, lumina, precipitațiile, presiunea etc.)

Factori antropici - sunt forme de activitate a societății omenești ce modifică natura în calitate de mediul de viață pentru alte specii.

Factori biotici - reprezintă forme de acțiune ale ființelor vii, una asupra alteia (paraziții, dăunătorii, competiția intraspecifică și interspecifică).

Fotosinteza - este procesul de fixare a bioxidului de carbon din atmosferă de către plantele verzi (cu clorofilă), în prezența radiațiilor solare, cu eliminare de oxigen și formare de compuși organici (glucide, lipide, proteine) foarte variați. Deși apa participă în fotosinteză, ca și dioxidul de carbon, ea nu constituie, nici chiar când este în cantități reduse, un factor limitant pentru toate speciile.

Humus - **Humus** se numește un amestec complex de substanțe organice amorfe (produși de transformare avansată a resturilor organice și produși de resinteză microbiană și din substanțe humice propriu-zise, cum ar fi acizi humici, acizi fulvici și humina), aflate în sol, de obicei până la o adâncime de 20-30 cm. Mai concret, humusul este rezultatul descompunerii naturale biologice și chimice a substanței organice, așa cum sunt materialul vegetal, animalele moarte, plantele și excrementele animalelor. El asigură elementele pentru hrana plantelor și cele care reprezintă un factor de protecție împotriva bolilor, prin prezența

unor substanțe numite *fitoalexine*, care au un rol asemănător anticorpilor.

Loessul - rocă sedimentară neconsolidată, alcătuită în mare parte dintr-un nisip fin (20-50 %) și un praf argilos, transportate de vânt, de culoare galbenă, rareori cenușie sau brună, cu aspect poros. Solul derivat din loess formează unul dintre cele mai productive pământuri de cultură.

Microelemente - (numite și *oligoelemente*) sunt elemente chimice care se găsesc în cantități foarte mici în soluri, roci, ape și organisme care sunt necesare pentru sporirea recoltei, îmbunătățirea calității produselor vegetale și protecției plantelor și animalelor împotriva bolilor și agenților patogeni.

Polimeri – (gr., polu = mult și meros = parte) substanță compusă din molecule cu masă moleculară mare, formate dintr-un număr mare de molecule mici identice, numite monomeri, legate prin legături covalente. Exemple cunoscute de polimeri sunt plasticul, ADN-ul și proteinele.

Roca caustobiolitică – este rocă sedimentară, (gr. *haustos*=care arde, *bios*=viață, *lithos*=piatră), cu proprietăți de ardere și sunt folosite combustibili. Ca stare de agregare apar sub formă: gazoasă (zăcămintele de gaze naturale), lichidă (țițeiul/ petrolul) și solidă (cărbuni, etc).

Solul - este partea superioară, afânată, a litosferei, care se află într-o continuă evoluție sub influența factorilor pedogenetici; este stratul superficial al Pământului în care se dezvoltă viața vegetală. Stratul fertil al solului conține nutrienți și este alcătuit din humus și din loess.

Stalactite – stalagmite - sunt formațiuni care se formează în peșteri din picăturile de apă cu un conținut ridicat de minerale dizolvate, cel mai frecvent dintre acestea fiind calcarul (carbonatul de calciu). Stalactita este un tip de speleotemă ce atârna de tavanul sau pereții peșterilor, iar stalagmita se formează pe planșeul peșterilor crescând de jos în sus datorită apei picurate și depunerea carbonatului de calciu.

Undele seismice - sunt unde elastice care pot traversa un mediu fără a se modifica. Vibrațiile unui seism se propagă în toate direcțiile. Se disting două tipuri de unde, undele de volum care traversează Pământul și undele de suprafață care se propagă la suprafața Pământului. Viteza lor de propagare și amplitudinea lor sunt modificate de către structurile geologice pe care ele le traversează de aceea.

Valența (numărul de oxidare) - caracterizează capacitatea de combinare a unui atom cu un alt atom. Ea este dată de numărul electronilor cu care atomul participă la formarea

legăturilor chimice și variază în funcție de atom și grupare chimică.

Zăcămintele - sunt concentrații naturale de substanțe minerale utile în scoarța terestră, a căror calitate și cantitate permite extragerea lor rentabilă pentru a fi folosite în economia mondială. Zăcămintele se pot localiza sub formă de straturi, lentile, filoane, cuiburi sau corpuri neregulate în roci, diferite după proveniență și vârstă.

Zăcămintele hidrotermale – iau naștere în cavitățile rocilor prin depunerea mineralelor din soluții hidrotermale separate de magmă în ultimul stadiu de diferențiere a acestora (minereuri de fier, cupru, plumb, zinc, nichel, cobalt, staniu, wolfram, molibden, mercur, stibiu, arseniu, bismut, beriliu, aur argint, uraniu, unele minerale nemetalifere: azbest, talc, baritină, cuarț piezooptic, spat de Islanda etc.).

Zona de șelf - este spațiul maritim sau oceanic, cu adâncimi de la 20 – 50 m până la 250 m și reprezintă o prelungire a uscatului sub apa mării.



Teste grilă

1. Crusta este:

- a) heterogenă datorită variației de roci,
- b) omogenă datorită alcătuirii sale.

2. Rocile magmatice și metamorfice sunt:

- a) instabile în condiții exogene,
- b) stabile la presiuni și temperaturi normale (de suprafață).

3. Mineralele silicatiche sunt:

- a) caracterizate de unitatea $(SiO_4)^{4-}$,
- b) cele care au numai siliciu.

4. Aluminosilicații sunt:

- a) derivați ai silicaților prin substituția Si^{4+} de către Al^{3+} ,
- b) derivați ai silicaților prin procese metamorfice.

5. Caracterul legăturii ionice:

- a) crește proporțional cu solubilitatea ei în apă,
- b) scade proporțional cu solubilitatea ei în apă.

6. Procesul de alterare constă în:

- a) dezagregarea fizică și alterarea chimică,
- b) dezintegrare moleculară și structurală.

7. Dezagregarea fizică este procesul:

- a) mecanic de fragmentare a rocii sub acțiunea factorilor externi,
- b) prin care se schimbă compoziția chimică a rocii.

8. Aciditatea apei poate crește prin:

- a) dizolvarea gazelor din atmosferă,
- b) oxidarea atmosferei.

9. Instabilitatea stărilor de oxidare inferioare ale fierului este datorată:

- a) atmosferei bogate în oxigen a Pământului,
- b) atmosferei bogate în azot a Pământului.

10. Echilibrele Pourbaix:

- a) arată domeniile de stabilitate a compușilor naturali în condiții de suprafață,
- b) arată domeniile posibile și adecvate ecologic.

11. Oxigenul este transportat de către hemoglobină:

- a) prin intermediul ionilor bivalenți de fier,
- b) prin intermediul ionilor trivalenți de fier.

12. Fierul este obținut din minereuri:

- a) hematit, goethit,
- b) pirită, marcasită.

13. Aluminiul este:

- a) al treilea element majoritar în crusta Pământului și element major în silicați,
- b) component structural esențial în structura organismelor ecologice.

14. Proporția de aluminiu este:

- a) un indicator al proceselor de alterare,
- b) un indicator al proceselor chimice universale.

15. Rezistența la alterare a aluminiului este mare datorită:

- a) stratului oxidic, de Al_2O_3 format la suprafața metalului,
- b) stratului superficial de licheni format la suprafața metalului.

16. Aluminiul solubil:

- a) are o toxicitate ridicată pentru majoritatea plantelor,
- b) are o toxicitate industrială ridicată.

17. Magneziul și calciul sunt:

- a) cationi majoritari în rocile magmatice,
- b) cationi minori în rocilor magmatice.

18. Care afirmație este adevărată:

- a) Fe^{2+} formează serii minerale izomorfe cu Mg^{2+}
- b) Na^+ formează serii minerale izomorfe cu Ca^{2+} .

19. Denumiți sărurile de calciu:

- a) CaSO_4
- b) $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$

20. Denumiți sărurile de magneziu:

- a) $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$

21. Sărurile de calciu și magneziu sunt:

- a) constituite în depozite evaporitice,
- b) constituite în depozite magmatice și metamorfice.

22. Care afirmație este adevărată:

- a) scheletul poate fi interior și se numește exoschelet,
- b) scheletul poate fi interior și se numește endoschelet.

23. Ionii pereche sunt:

- a) asociații între cationi și anioni, care formează specii solubile,
- b) asociații între cationi și anioni, care formează specii minerale noi dezintegrabile.

24. Duritatea temporară este dată de:

- a) sărurile de bicarbonat de calciu și magneziu,
- b) sărurile de bicarbonat de fier și mangan.

25. Duritatea permanentă este dată de:

- a) sulfații și clorurile de calciu și magneziu,
- b) sulfații și clorurile de mangan și fier.

26. Mineralele argiloase sunt:

- a) silicați de aluminiu hidratați,
- b) oxizi de aluminiu.

27. Argilele de tip expansiv sunt cele care:

- a) înglobează între straturi molecule mai mici sau cationi,
- b) consumă molecule mai mici sau cationi.

28. Osmoza este procesul:

- a) prin care apa trece prin membrana semipermeabilă de la soluția mai diluată la soluția mai concentrată,
- b) prin care apa trece prin membrana semipermeabilă de la soluția mai concentrată la soluția mai diluată.

29. Poluarea cu mercur este cauzată:

- a) de volatilitatea mare a mercurului,
- b) de masa atomică mare a mercurului.

30. Care afirmație este adevărată:

- a) zincul este element esențial,
- b) cadmiul este element esențial.



Răspunsuri la teste grilă

18.A

1. A

2. A

3. A

4. A

5. A

6. A

7. A

8. A

9. A

10.A

11.A

12.A

13.A

14.A

15.A

16.A

17.A

19. CaSO_4 - anhidrit

$\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ - gips

20. $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ - clorit

$\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – sulfat de

magneziu hidratat

21.A

22.B

23.A

24.A

25.A

26.A

27.A

28.A

29.A

30.A



Bibliografie selectivă și resurse internet

Dold B., (2000) – Basic concepts in environmental geochemistry of sulphide mine-waste, Decimo Noveno Curso Internacional de Postgrado en Metalogenia, Ouinto-Ecuador, Society of Economic Geologists.

Duffus J.H., (2002) – « Heavy Metals » - A meaningless term ?, Pure and Applied Chemistry, IUPAC, 74, nr.5.

Fortescue, C.A.J., (1980) – Environmental geochemistry: a holistic approach, New York & Berlin: Springer Verlag.

Gill R., (1996) – Chemical Fundamentals of Geology, Second edition, Published by Chapman & Hall, London.

Likens, G.E., Bormann, N.F., Pierce, S.R., Johanes, M.N., (1977) – Biogeochemistry of a forrested ecosystem, New York: Springer Verlag.

Normstrom D.K., (1982) – The effect of sulphate on aluminium concentrations in natural waters: some stability relations in the system $Al_2O_3-SO_3-H_2O$ at 298K, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 46.

O'Neill P., (1993) – Environmental Chemistry, Second Edition, Chapman & Hall, London.

Stanley, E.M., (1991) – Environmental chemistry, Chelsea, Michigan.

Stoessell K. Ronald, (2003) – Environmental Geochemistry,
www.uno.edu/~gege/stoessell/envgeoch.htm.

Șecleman, M., Marin, C., Luca, A., (1999) – Introducere în geologie generală,
Editions du Goéland, București.

wikipedia.ro

White W.M., (1998) - Reaction at the Earth's Surface: Weathering, Soils, and
Stream Chemistry. On line book at Cornell University.