



UNIVERSITATEA "BABEȘ – BOLYAI"
FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ
ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE



Rezumatul tezei de doctorat

***Studiul surselor de apă potabilă cu ajutorul izotopilor de
mediu***

Doctorand: Vremeră C. Raluca (căsătorită Popescu)

Conducător științific: CSI Dr. Axente Damian

**Cluj-Napoca
2015**

CUPRINS

Introducere	3
1. Abundența naturală și separarea izotopilor de mediu	5
1.1 Abundența naturală a izotopilor hidrogenului, oxigenului și azotului. Noțiuni de compoziție izotopică	5
2. Utilizarea izotopilor stabili în studiile de mediu	7
2.1 Hidrogen și oxigen	7
2.2 Azot	8
3. Rezultate experimentale	9
3.1 Determinarea $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ și $\delta^{15}\text{N}$ prin spectrometrie de masă	9
3.2 Studiul surselor de apă potabilă din Județul Vâlcea cu ajutorul izotopilor de mediu	9
3.2.1 Bazinul mijlociu al râului Olt	10
3.2.2 Lacul de acumulare Brădișor și râul Bistrița	13
3.2.3 Identificarea surselor de poluare cu ajutorul izotopului de mediu ^{15}N	17
3.3 Studiul surselor de apă minerală din România cu ajutorul izotopilor de mediu	19
Concluzii și observații finale	23
Contribuții originale	26
Lucrări publicate	27
<i>Bibliografie</i>	30

Cuvinte cheie: hidrologie izotopică, apă potabilă, apă de suprafață, precipitații, izvoare minerale, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$, surse de apă potabilă Jud. Vâlcea, România.

INTRODUCERE

Disponibilitatea apei, și în special a celei potabile, este una dintre cele mai mari probleme cu care se confruntă omenirea, datorită creșterii populației și, în consecință, a necesarului de apă pentru consum, procesele agricole și industriale. Ca urmare, sursele de apă necesită o administrare constantă în ceea ce privește calitatea lor și cantitatea necesară, conducând la dezvoltarea cercetărilor în domeniul hidrologiei.

Apa este omniprezentă la suprafața Pământului, unde este supusă transformărilor de fază, interacționează cu mineralele și atmosfera și participă în procese metabolice complexe, esențiale vieții. În timpul acestor procese au loc efecte izotopice la care participă izotopii hidrogenului și oxigenului din molecula de apă, aceștia fiind un trasor complex al fenomenelor ce au loc.

"Hidrologia izotopică" reprezintă utilizarea tehnicilor izotopice și nucleare în studiul ciclului apei. În anul 1960 a fost inițiat un program global de monitorizare a izotopilor în ape, inițial vizând tritiul, extins apoi la oxigen-18 și la celălalt izotop greu al hidrogenului - deuteriul. Acest program a presupus măsurători ale concentrației diferiților izotopi în râuri, lacuri, ape subterane și precipitații în locuri reprezentative pentru diferite zone climatice, ce au produs un număr mare de informații privind dinamica ciclului apei. Aceste informații nu au putut fi obținute cu ajutorul metodelor clasice din domeniu, fiind vorba despre timpul de staționare al apei în diferite rezervoare hidrologice, identificarea secțiunilor diferite în curenții de apă, viteza și mecanismele de schimb dintre stratosferă și troposferă, dintre emisferile nordică și sudică etc.

Cu ajutorul acestor informații privind dinamica ciclului apei, s-au putut aborda probleme mult mai specifice, ca de exemplu legătura, dintre apa de suprafață și apa subterană, sau din pânza freatică, originea geografică și temporală a reîncărcării apelor subterane, bilanțul de apă a unui sistem hidrologic etc.

În mod asemănător, informațiile privind izotopii stabili din precipitații au fost vitale pentru analiza căilor de circulație a vaporilor atmosferici și pentru determinarea legăturii dintre compoziția izotopică și caracteristicile climatice majore. Deoarece conținutul în izotopi grei ai precipitațiilor este dependent de parametri climatici și de căile de circulație atmosferică, a devenit evident faptul că acesta poate ajuta la monitorizarea schimbărilor climatice.

Creșterea activităților umane a condus la încărcarea rețelei hidrologice cu o cantitate mare de poluanți (de ex. compuși cu azot și fosfor, metale grele, agrochimicale etc.), ce a produs o deteriorare rapidă a calității apelor. Ca urmare, sursele de apă necesită o monitorizare constantă în ceea ce privește calitatea lor și identificarea surselor de contaminare, pentru a institui măsuri de reducere a poluării. Izotopii de mediu s-au dovedit a fi utili în identificarea surselor de poluare,

deoarece compoziția izotopică a contaminatului împreună cu variațiile spațiale și temporale ale concentrației acestuia dau informații despre sursă și procesele suferite de acesta.

Această teză de doctorat este un studiu de hidrologie izotopică a surselor de apă potabilă, incluzând date despre ape de suprafață, ape subterane și precipitații. În **primul capitol** sunt prezentate principiile teoretice ce stau la baza separării izotopice și efectele izotopice termodinamice și cinetice la H, O și N în procesele naturale, deoarece procesele de separare izotopică și distribuirea izotopilor de mediu sunt importante în interpretarea datelor obținute în cadrul studiilor efectuate. Cel de-**al doilea capitol** al tezei reprezintă un studiu bibliografic privind utilizarea izotopilor de mediu în caracterizarea surselor de apă. În **capitolul trei** sunt prezentate rezultatele experimentale obținute, incluzând și metodologia de prelevare, preparare și analiză a probelor, împreună cu informații despre asigurarea calității rezultatelor. În prima parte a acestui capitol sunt caracterizate cu ajutorul izotopilor stabili ^2H și ^{18}O sursele de apă potabilă din Județul Vâlcea, România, în cadrul întregii rețele hidrografice a județului. Este prezentat, de asemenea, un studiu de identificare a surselor de poluare cu compuși anorganici cu azot din zona industrială a județului, folosind izotopul ^{15}N . Cea de-a doua parte a capitolului trei cuprinde studiul, cu ajutorul izotopilor de mediu ^2H și ^{18}O , a principalelor izvoare de apă minerală de pe teritoriul României. Toate studiile hidrologice realizate includ și caracterizarea izotopică a precipitațiilor. Teza de doctorat se încheie cu un capitol de **concluzii** cu **bibliografia** utilizată.

Cea mai importantă contribuție originală a tezei de doctorat este caracterizarea rețelei hidrografice a Județului Vâlcea cu ajutorul izotopilor stabili ^2H , ^{18}O și ^{15}N . Trebuie menționat, de asemenea, că determinarea sursei de poluare a bazinului hidrologic al platformei chimice din Rm. Vâlcea, România, cu ajutorul variațiilor de concentrație a izotopului ^{15}N în compușii anorganici cu azot (nitrați, nitriți și amoniu) reprezintă primul studiu de acest fel din România.

1. ABUNDENȚA NATURALĂ ȘI SEPARAREA IZOTOPIILOR DE MEDIU

1.1 Abundența naturală a izotopilor hidrogenului, oxigenului și azotului. Noțiuni de compoziție izotopică

Izotopii unui element chimic sunt specii de atomi cu același număr atomic (Z), același număr de electroni (e) și protoni (n), dar cu număr de masă (A) diferit datorită diferenței în numărul de neutroni (n).

Abundența izotopică se exprimă în procente și este definită ca numărul relativ de atomi ai unui anumit izotop dintr-un amestec de izotopi ai unui element chimic, adică raportul dintre numărul de atomi ai unui izotop din elementul respectiv și numărul total de atomi ai tuturor izotopilor conținuți în acel element. În Tabelul 1 sunt prezentate abundențele naturale medii ale izotopilor stabili ai hidrogenului, oxigenului și azotului.

Tabelul 1. Abundențele naturale medii ale izotopilor stabili ai hidrogenului, oxigenului și azotului [1-3]

	Hidrogen		Oxigen			Azot	
Izotop	^1H	^2H	^{16}O	^{17}O	^{18}O	^{14}N	^{15}N
Abundență (%at)	99,985	0,015	99,757	0,038	0,205	99,630	0,370

Izotopii stabili ai hidrogenului și oxigenului formează 9 specii izotopice moleculare ale apei. Datorită abundențelor scăzute ale izotopilor grei, prezența în natură a speciilor moleculare ce conțin mai mult de unul dintre izotopii grei este neglijabilă, moleculele de interes în hidrologia izotopică fiind doar trei: $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ și $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$.

Raportul de abundență izotopică (R) pentru o specie izotopică moleculară este:

$$R = \frac{\text{abundența moleculei izotopice rare}}{\text{abundența moleculei izotopice majoritare}} \quad (1).$$

De exemplu, pentru izotopii ^{18}O și ^{16}O din molecula de apă, se poate scrie raportul izotopic:

$$R_{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}(\text{H}_2\text{O})} = \left(\frac{[\text{H}_2^{18}\text{O}]}{[\text{H}_2^{16}\text{O}]} \right)_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2),$$

unde $[\text{H}_2^{18}\text{O}]$ și $[\text{H}_2^{16}\text{O}]$ sunt concentrațiile speciilor izotopice moleculare.

Deoarece variațiile naturale ale abundenței izotopilor sunt mici, iar valoarea absolută a abundențelor izotopice este greu de măsurat, se introduce diferența dintre raportul izotopic al probei (X) față de raportul izotopic al unui compus de referință (Std) prin mărimea δ , definită ca:

$$\delta_x = \left(\frac{R_x - R_{Std}}{R_{Std}} \right) \cdot 1000 = \left(\frac{R_x}{R_{Std}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (3),$$

unde R sunt rapoarte izotopice $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ etc. Factorul 1000 transformă valorile δ în părți pe mie (permil) - ‰. Valorile δ negative vor indica abundențe mai mici ale izotopului greu în probă decât în materialul de referință, pe când cele pozitive vor arăta că izotopul greu este mai abundent în probă decât în referință [4-6]. Etaloanele cu valoare atribuită de 0‰, față de care se raportează toate măsurătorile rapoartelor izotopice, sunt reprezentate de "V-SMOW" (Vienna Standard Mean Ocean Water) pentru oxigen și hidrogen și de aerul atmosferic pentru azot.

Moleculele ce conțin izotopi diferiți ai aceluiași element au proprietăți fizico-chimice diferite, fapt ce se datorează în principal diferențelor de masă a izotopilor. Efectele izotopice conduc la distribuirea diferită a izotopilor unui element între moleculele aceluiași compus aflat în faze diferite, între compuși diferiți, sau între pozițiile neechivalente ale aceluiași compus, procese denumite separări izotopice [7,8].

Factorul elementar de separare (α) caracterizează distribuirea izotopului între două faze ale aceluiași compus sau între compuși diferiți (A și B), fiind definit ca raportul dintre rapoartele de abundență izotopică din cele două faze sau din cei doi compuși:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (4).$$

Dacă $\alpha > 1$, A este îmbogățit în izotopul greu, iar dacă $\alpha < 1$, A este sărăcit în izotopul greu. Pentru a observa sensul și mărimea modificării compoziției izotopice, s-a introdus coeficientul de îmbogățire izotopică definit ca:

$$\varepsilon_{A-B} = \alpha_{A-B} - 1 = \frac{R_A}{R_B} - 1 \quad (5).$$

Dacă $\varepsilon > 0$, A se îmbogățește în izotopul greu față de B, iar dacă $\varepsilon < 0$, A sărăcește în izotopul greu față de B, valoarea acestuia indicând mărimea efectului izotopic.

2. UTILIZAREA IZOTOPILOR STABILI ÎN STUDIILE DE MEDIU

2.1 Hidrogen și oxigen

Principalul rezervor de apă din biosferă îl reprezintă oceanele și, datorită compoziției lor izotopice stabile în ceea ce privește ^2H și ^{18}O , apa oceanică reprezintă etalonul cu valoare atribuită de 0‰, față de care se raportează toate măsurătorile rapoartelor izotopice ale oxigenului și hidrogenului (Standard Mean Ocean Water sau "SMOW"). Valorile $\delta^{18}\text{O}$ și $\delta^2\text{H}$ pentru precipitații, ape de suprafață și subterane sunt în majoritate negative comparativ cu apa oceanică (SMOW), excepție făcând anumite surse de apă ce au suferit o evaporare puternică (de ex. precipitațiile de scurtă durată din sezonul cald, râurile și lacurile din regiunile tropicale și semi-aride etc.).

Separarea izotopică a ^{18}O și ^2H în precipitații este influențată de:

- *latitudine*: sărăcirea în izotopi grei odată cu latitudinea [4,9];
- *temperatura*: la temperaturi scăzute se produce o separare izotopică mai puternică comparativ cu temperaturile mai crescute [10].
- *apropierea de coastă*: pe măsură ce apa se deplasează spre interiorul continentelor are loc o sărăcire progresivă a izotopilor grei;
- *altitudine*: înregistrarea unor valori $\delta^{18}\text{O}$ și $\delta^2\text{H}$ mai scăzute la altitudini mai mari [10,11];
- *cantitatea de precipitații*: precipitațiile sunt mai sărăcite în izotopii grei în timpul unor evenimente mai mari cantitativ [4];
- *an*: valorile medii anuale ale $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ din precipitații variază de la un an la altul [4];
- *umiditate*: în regiunile umede precipitațiile sunt mai sărăcite în izotopii grei, comparativ cu cele formate la umiditate mai scăzută [10].

Linia meteorică globală a apei (Global Meteoric Water Line) a lui Craig [12] definește relația dintre $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$:

$$\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10 (\text{‰}) \quad (6).$$

Datele despre distribuția globală a izotopilor în apele meteorice sunt obținute în cadrul GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation) stabilite de IAEA (International Atomic Energy Agency) împreună cu WMO (World Meteorological Organization) la începutul anilor 1960. În cadrul acestui program, eșantioane lunare (medii ponderate) de precipitații sunt colectate din întreaga lume și apoi sunt analizate în vederea determinării conținutului de ^{18}O , ^2H și ^3H .

După căderea precipitațiilor, au loc procese adiționale care modifică compoziția izotopică a apei de suprafață rezultate, precum procesul de evaporare, care apare la suprafața surselor de apă,

determinând o îmbogățire în izotopi grei. Izotopii grei ai apei (^{18}O și ^2H) se îmbogățesc de obicei în apele cu timp de staționare mare (lacuri), în zonele cu vânturi puternice, în cele cu temperaturi mari și în zonele aride și se sărăcesc, odata cu, creșterea altitudinii și latitudinii, cele mai scăzute valori regăsindu-se în Antarctica [4]. Lacurile, râurile și alte surse de apă prezintă un domeniu de variabilitate izotopică mai mic comparativ cu apa meteorică. Ca rezultat, apele dezvoltă compoziții izotopice unice, care pot da indicații despre locul de unde provin și despre procesele prin care au trecut.

În zonele cu climat temperat și umed compoziția izotopică a apei subterane este asemănătoare cu cea a precipitațiilor din zona de reîncărcare, un rezervor păstrându-și amprenta izotopică în timp. Variațiile sezoniere ale precipitațiilor sunt atenuate în timpul transportului și depozitării acestora în pământ. Gradul de atenuare variază cu adâncimea, cu suprafața și caracteristicile geologice ale rocilor, dar în general, apele subterane de adâncime nu prezintă variații sezoniere ale valorilor $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ și au o compoziție izotopică apropiată de media anuală a precipitațiilor. Cu ajutorul studiilor izotopice, pentru un rezervor de apă subterană se poate determina sursa de reîncărcare, se poate diferenția încărcarea difuză sau cea dintr-o sursă precisă [4]; se poate determina contribuția diferitelor surse (ape de suprafață, precipitații, zăpadă topită, ape subterane) folosind modele matematice [13]; este posibilă identificarea direcției de deplasare a apei în rezervorul subteran [14] etc.

2.2 Azot

Azotul din ape poate fi de origine atmosferică (N_2) sau poate proveni din poluarea cu îngrășăminte sau materie organică (deșeuri animaliere sau ape menajere). Mărirea concentrației de azot din apele de suprafață și cele subterane a fost atribuită urbanizării, cultivării solurilor, creșterii animalelor și evacuării deșeurilor. Astfel, sursele principale ale excesului de azot din apele de suprafață și cele subterane sunt:

- creșterea mineralizării compușilor organici cu azot din solurile folosite pentru cultivare [15]. Azotatul produs prin mineralizarea compușilor organici din sol tinde să aibă valori $\delta^{15}\text{N}$ similare acestuia (+4 la +9 ‰) [15];

- scurgerile de pe terenurile agricole din timpul precipitațiilor abundente;
- utilizarea îngrășămintelor cu azot. Majoritatea azotului din îngrășăminte păstrează $\delta^{15}\text{N}$ a azotului atmosferic (0 ‰), fără să sufere separări izotopice semnificative [16].
- evacuarea deșeurilor menajere, de la creșterea animalelor și a efluenților industriali [17];
- creșterea absorbției de azot din atmosferă [18].

Transformările ce pot afecta concentrația compușilor cu azot într-o apă curgătoare sunt procesele de mineralizare (transformarea azotului organic în amoniu), imobilizare (transformarea

amoniului sau nitraților în azot organic), nitrificare (oxidarea amoniului la nitrați), denitrificare (reducerea nitraților la N₂ sau N₂O) și volatilizare a amoniului. Amestecarea cu apă din alte surse (de exemplu precipitații, afluenți, apă subterană) pot afecta, de asemenea, ciclul azotului din apa curgătoare [19]. Variațiile spațiale și temporale ale concentrațiilor compușilor cu azot, împreună cu variațiile rapoartelor izotopice ale acestora, dau informații despre procesele ce au loc în sursa de apă [20].

3. REZULTATE EXPERIMENTALE

3.1 Determinarea $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ și $\delta^{15}\text{N}$ prin spectrometrie de masă

Determinarea $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ și $\delta^{15}\text{N}$ s-a realizat prin spectrometrie de masă IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry), prin echilibrare izotopică cu gaz ($\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$) și prin analiză elementală ($\delta^{15}\text{N}$). Incertitudinea de măsurare a fost de $\pm 1\%$ pentru $\delta^2\text{H}$, $\pm 0,1\%$ pentru $\delta^{18}\text{O}$ și de $\pm 0,3\%$ pentru $\delta^{15}\text{N}$.

3.2 Studiul surselor de apă potabilă din Județul Vâlcea cu ajutorul izotopilor de mediu

Studiul surselor de apă potabilă din Județul Vâlcea cu ajutorul izotopilor de mediu, prezentat în acest subcapitol al lucrării de doctorat, se axează pe lacul de acumulare Brădișor, ce face parte din bazinul hidrologic al râului Lotru, component al bazinului mijlociu al râului Olt; și râul Bistrița, afluent al râului Olt. Apa potabilă din lacul de acumulare Brădișor reprezintă sursa pentru aproximativ 85% din necesarul de apă al Județului Vâlcea, pe când râul Bistrița furnizează restul de 15% și este folosit ca sursă de apă de proces pentru platforma industrială a orașului Rm. Vâlcea.

O primă etapă în cadrul acestui studiu a fost reprezentată de amprentarea bazinului mijlociu al râului Olt, care include sursele de apă potabilă menționate. De asemenea, pentru zona de studiu a fost construită Linia Meteorică Locală multianuală [21-25]. Utilizând aceste date, au fost determinate și explicate variațiile și procesele ce au avut loc în cadrul surselor de apă studiate [26-31].

Creșterea activităților umane a condus la încărcarea rețelei hidrologice cu o cantitate mare de poluanți (de ex. compuși cu azot și fosfor, metale grele, agrochimicale etc.), ce a produs o deteriorare rapidă a calității apelor. Ca urmare, sursele de apă necesită o monitorizare constantă în ceea ce privește calitatea lor și identificarea surselor de contaminare, pentru a institui măsuri de

reducere a poluării. Izotopii de mediu s-au dovedit a fi utili în identificarea surselor de poluare, deoarece compoziția izotopică a contaminatului împreună cu variațiile spațiale și temporale ale concentrației acestuia dau informații despre sursă și procesele suferite de aceasta. Astfel, s-au identificat sursele de poluare cu azot a bazinului hidrologic al zonei industriale a orașului Rm. Vâlcea, datele obținute fiind incluse în ultima parte a acestui subcapitol al tezei de doctorat.

3.2.1 Bazinul mijlociu al râului Olt

Acest studiu se referă la porțiunea mijlocie a râului Olt aflată în Județul Vâlcea, ce traversează de la nord la sud o distanță de 135 km. În partea de nord a zonei investigate relieful este muntos, râul Olt traversând Carpații Meridionali printr-un defileu ce separă piscuri de 1800 - 2000 m, regiune denumită Valea Oltului. După ieșirea din defileu, râul traversează formațiunile Podișului Subcarpatic Getic/Meridional, Platoului Getic și Câmpiei Române, lărgindu-și treptat bazinul. Au fost analizate probe de apă colectate din 21 de puncte ale bazinului mijlociu al râului Olt, din râul Olt și principalii afluenți ai acestuia, din noiembrie 2007 până în octombrie 2013 [26-31].

De asemenea, în perioada septembrie 2008 - octombrie 2013 au fost colectate probe individuale și medii ponderate de precipitații din locația Rm. Vâlcea [21-25], ce au fost folosite pentru a calcula media multianuală ($\delta^{18}\text{O} = -8,44\text{‰}$, $\delta^2\text{H} = -58,3\text{‰}$) și pentru a construi Linia Meteorică Locală (LMWL), având ecuația $\delta^2\text{H} = 8,04x\delta^{18}\text{O} + 9,79$ [26].

Compoziția izotopică a oxigenului ($\delta^{18}\text{O}$) pentru toate probele de apă a variat de la $-12,30\text{‰}$ la $-7,73\text{‰}$, într-un domeniu de $4,97\text{‰}$, cu o valoare medie de $-9,83\text{‰}$ și o deviație standard de $\pm 0,67\text{‰}$. Compoziția izotopică a hidrogenului ($\delta^2\text{H}$) a probelor de apă colectate a variat între un minim de $-90,3\text{‰}$ și un maxim de $-54,6\text{‰}$ (domeniu de $35,7\text{‰}$), cu o valoare medie de $-70,2\text{‰}$ și o deviație standard de $\pm 6,5\text{‰}$ [26]. Valorile izotopice pentru bazinul mijlociu al râului Olt (râul Olt și afluenții acestuia) au fost distribuite de-a lungul LMWL, având o corelație liniară $\delta^2\text{H} = 7,11x\delta^{18}\text{O} - 0,21$ (Fig. 1).

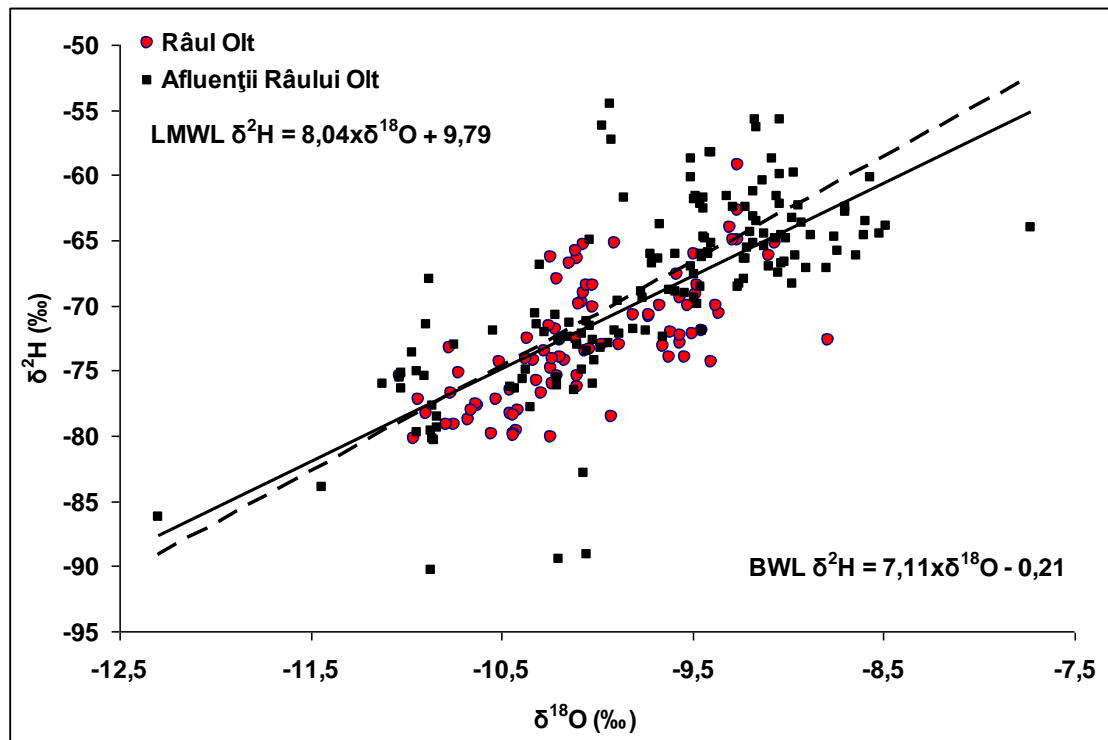


Fig. 1 Graficul δ pentru bazinul mijlociu al râului Olt, pentru perioada noiembrie 2007 - octombrie 2013 (Linia Meteorică Locală LMWL - linie punctată; Linia Baziului mijlociu al râului Olt BWL – linie întregă)

Râul Olt a prezentat valori scăzute și variații mici pentru ambii izotopi. Pentru râul Olt valorile $\delta^{18}\text{O}$ s-au aflat între $-11,03\text{‰}$ și $-8,79\text{‰}$ (domeniu de $2,24\text{‰}$), cu o valoare medie de $-10,10 \pm 0,50 \text{‰}$; pe când afluenții au avut variații mai mari (de $4,57\text{‰}$), între $-12,30\text{‰}$ și $-7,73\text{‰}$, cu o valoare medie de $-9,70 \pm 0,73\text{‰}$. Valorile $\delta^2\text{H}$ ale râului Olt au variat între $-80,2\text{‰}$ și $-59,2\text{‰}$, pe un domeniu de $21,0\text{‰}$, cu o valoare medie de $-72,7 \pm 4,7\text{‰}$. Afluenții au avut variații ale $\delta^2\text{H}$ de $35,7\text{‰}$, între $-90,3\text{‰}$ și $-54,6\text{‰}$, având o valoare medie de $-68,6 \pm 7,0\text{‰}$.

Variațiile izotopice mici ale râului Olt se pot explica prin prezența barajelor (ce au un rol de reglare a debitului, reducând astfel variațiile sezoniere și amplitudinea variațiilor izotopice [32]) și prin adaosul de apă subterană cu o compoziție izotopică săracită și constantă. Îmbogățirea în ^{18}O a râului Olt se datorează evaporării sau adăugării de precipitații; în timp ce sărăcirea acestui izotop se datorează adăugării de apă subterană și/sau zăpadă topită, ce prezintă un conținut scăzut de ^{18}O .

Calcul de amestecuri

În Fig. 2 [26] este prezentată variația ^{18}O de-a lungul porțiunii mijlocii a râului Olt din perioada noiembrie 2010 - august 2011, pentru identificarea efectelor datorate evaporării, adăugării de ape subterane și intrării afluenților ce adună ape din regiuni alpine și de deal.

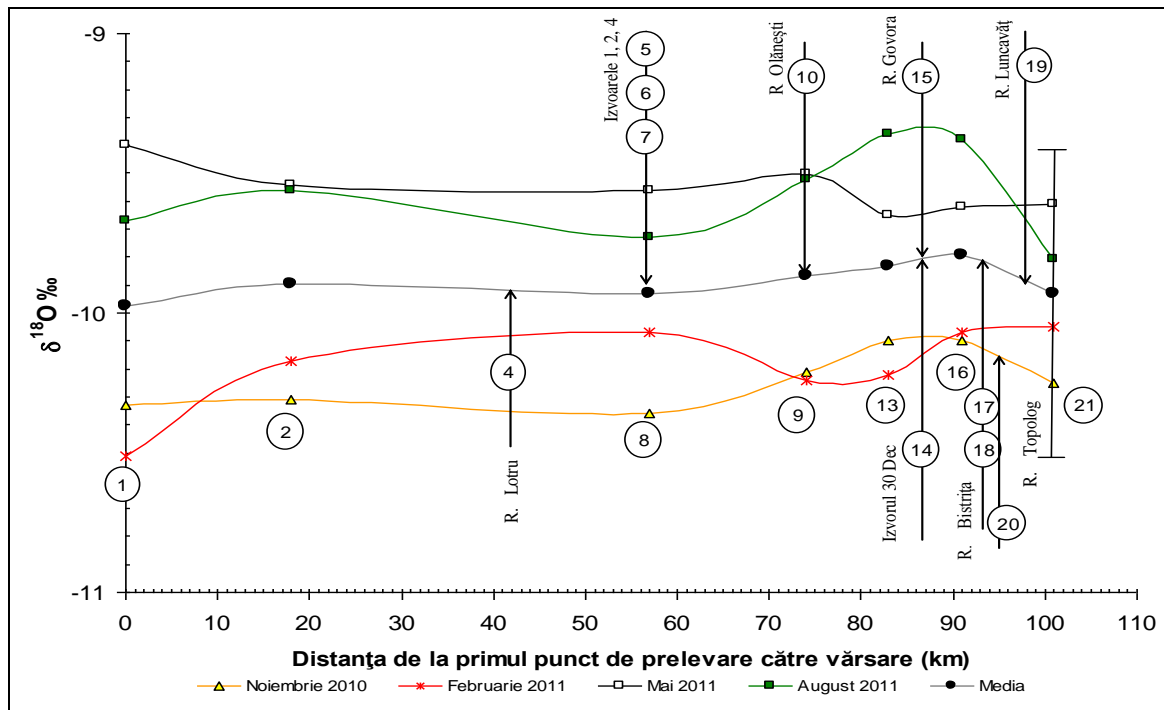


Fig. 2 Variația $\delta^{18}\text{O}$ de-a lungul porțiunii mijlocii a râului Olt (punctele de intrare ale afluenților reprezintă ordinea de confluență de la nord la sud) (adaptată după [26])

Calcululele de amestec făcute la punctul de intrare al afluenților arată că doar râul Lotru în luna februarie are o influență semnificativă (de 0,11‰) asupra conținutului în ^{18}O al râului Olt, îmbogățindu-l de la -10,17‰ la -10,07‰.

Variațiile sezoniere ale ^{18}O și ^2H - În Figura 3 sunt prezentate variațiile ^{18}O și ^2H pentru râul Olt și afluenții acestora (inclusiv lacul de acumulare și izvoarele) ca valori medii (cu domeniul de variație) pentru fiecare lună a anului, comparate cu cantitatea medie a precipitațiilor din luna respectivă.

În ceea ce privește variația $\delta^{18}\text{O}$, valori scăzute se observă în lunile reci (octombrie - aprilie) și ridicate în cele calde (mai - septembrie). De asemenea, râul Olt este mai sărăcit în ^{18}O decât afluenții acestuia, excepție făcând lunile ianuarie, septembrie și decembrie, când compoziția în ^{18}O este asemănătoare sau ușor mai îmbogățită. $\delta^2\text{H}$ prezintă variații sezoniere asemănătoare cu cele ale $\delta^{18}\text{O}$, cu singura deosebire că luna mai nu mai prezintă cele mai mari valori, perioada iulie - septembrie corespunzând celei mai mari îmbogățiri izotopice. În mod similar, râul Olt este mai sărăcit în ^2H decât afluenții acestuia.

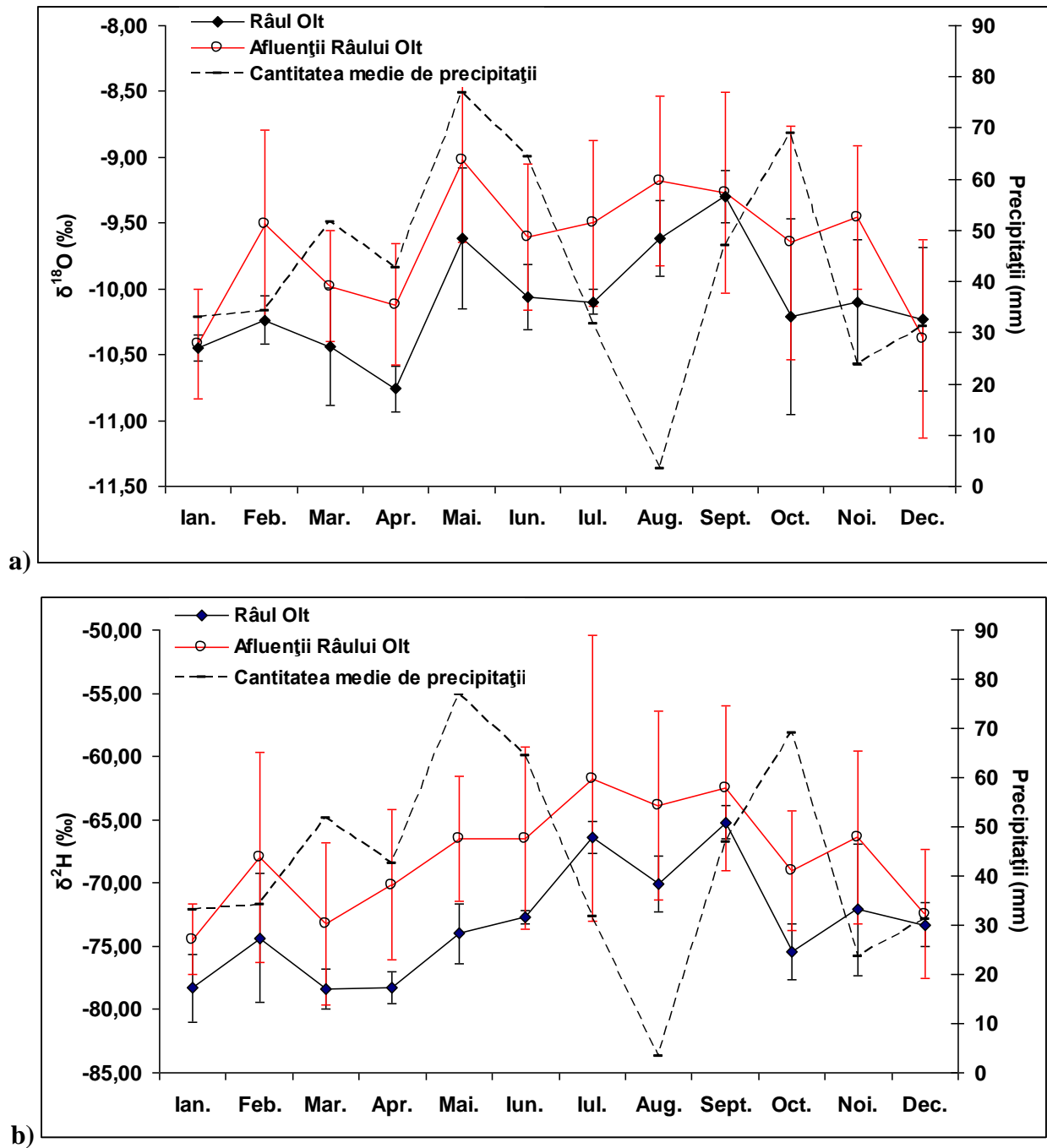


Fig. 3 Variațiile în timp ale $\delta^{18}\text{O}$ (a) și $\delta^2\text{H}$ (b) pentru râul Olt și afluenții acestuia comparativ cu cantitatea medie de precipitații.

3.2.2 Lacul de acumulare Brădișor și râul Bistrița

Lacul de acumulare Brădișor, sursa de apă potabilă a reședinței de județ Rm.Vâlcea și a orașelor învecinate, ce deservește o populație de aproximativ 300.000 de oameni, are un volum de 39 milioane de m³ și propria hidrocentrală, fiind ultima treaptă a bazinului râului Lotru, înainte de vărsarea în râul Olt.

Râul Bistrița este poziționat la sud față de lacul de acumulare Brădișor, în zona de deal a Podișului Subcarpatic Meridional. Are o lungime de 42 km, cu un debit mediu de 2,9 m³/s, alimentând cu apă potabilă o populație de 65.000 de oameni din mai multe localități și fiind sursa de apă de proces pentru platforma industrială chimică a orașului Rm. Vâlcea. Probele au fost prelevate lunar din lacul de acumulare Brădișor (înainte de intrarea în hidrocentrală, unde sursa de apă a fost omogenă și reprezentativă pentru întregul lac de acumulare) și din râul Bistrița în perioadele noiembrie 2007 - octombrie 2008, noiembrie 2010 - august 2011 și noiembrie 2012 - octombrie 2013.

Rezultatele analizelor $\delta^{18}\text{O}$ și $\delta^2\text{H}$ sunt prezentate sintetizate în Tabelul 2, ca valori medii, între minime și maxime [26,33-35].

Tabelul 2. Compoziția izotopică a apelor potabile din Județul Vâlcea [26,33-35]

Sursa de apă	Locație	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)
Lacul de acumulare Brădișor	Malaia	-10,24 ± 0,35 (-10,89 ÷ -9,92)*	-71,9 ± 11,8 (-89,5 ÷ -54,6)
Bistrița	Bărbătești	-9,30 ± 0,21 (-9,47 ÷ -9,03)	-66,5 ± 2,1 (-69,9 ÷ -64,6)
Bistrița	Băbeni	-10,07 ± 0,80 (-11,12 ÷ -8,60)	-71,3 ± 7,4 (-90,3 ÷ -60,2)

*valoare medie ± deviație standard (minim ÷ maxim)

Pentru sursele de apă potabilă din Județul Vâlcea, au fost urmărite variațiile izotopilor stabili (Fig. 4 și 5). Acestea au fost interpretate folosind și cantitățile medii lunare de precipitații.

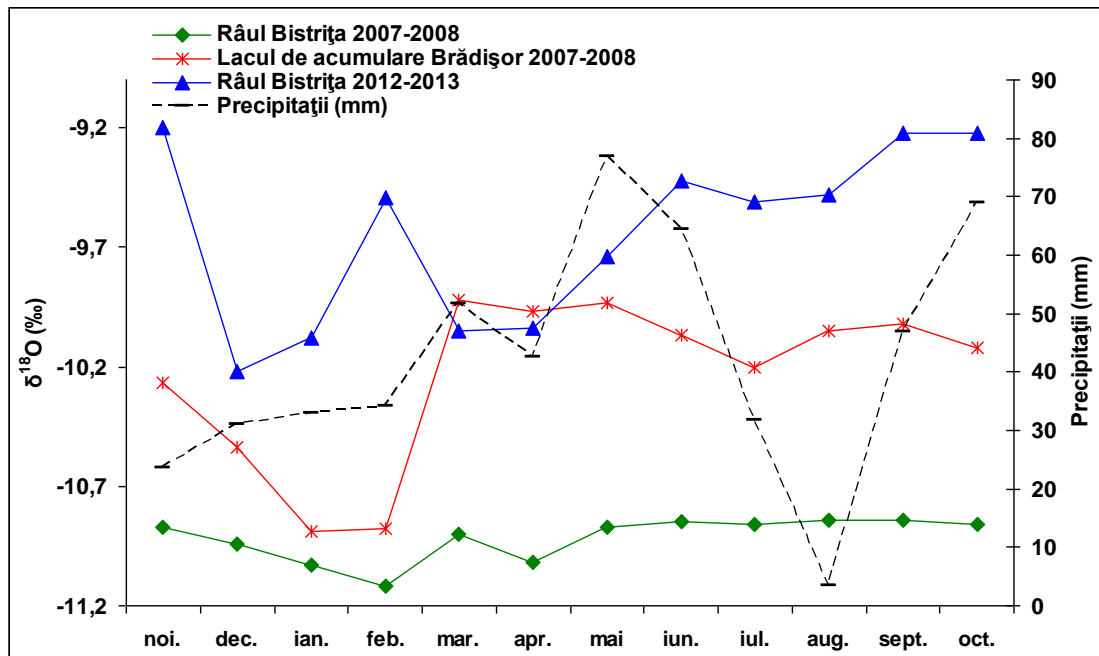


Fig. 4 Variațiile valorilor $\delta^{18}\text{O}$ (‰) pentru perioadele de prelevare noiembrie 2007 - octombrie 2008 și noiembrie 2012 - octombrie 2013, comparativ cu cantitatea medie de precipitații

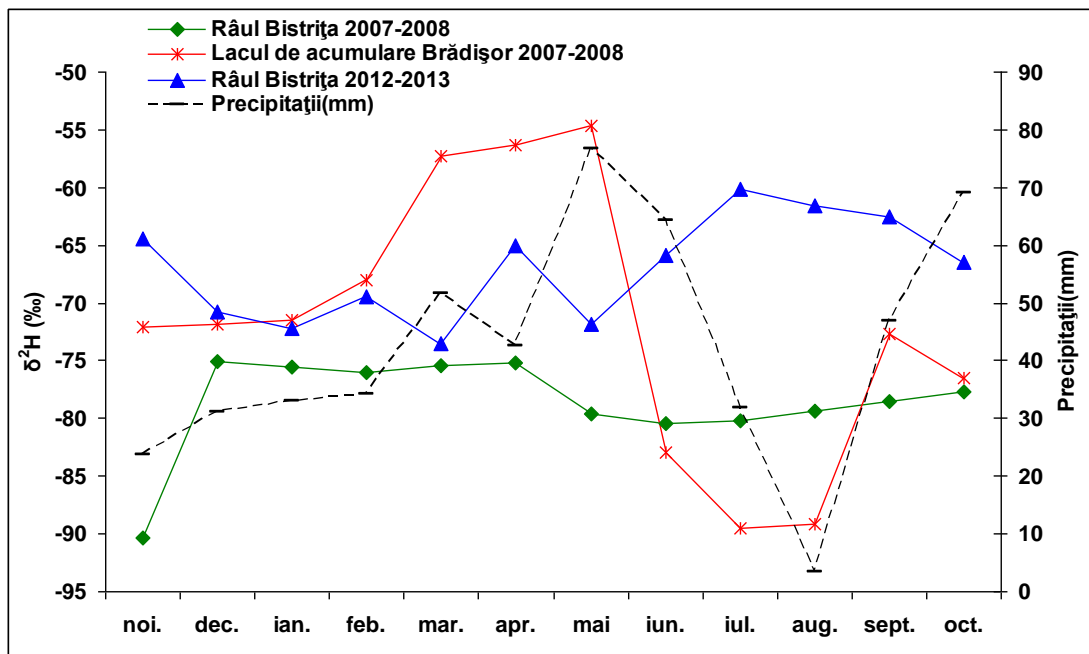


Fig. 5 Variațiile valorilor $\delta^2\text{H}$ (‰) pentru perioadele de prelevare noiembrie 2007 - octombrie 2008 și noiembrie 2012 - octombrie 2013, comparativ cu cantitatea medie de precipitații

Prin corelarea celor două seturi de valori izotopice ($\delta^2\text{H}$ în funcție de $\delta^{18}\text{O}$), s-au obținut următoarele linii ale apelor (Figura 6):

$$\text{Râul Bistrița: } \delta^2\text{H} = 7,63x\delta^{18}\text{O} + 5,38\text{‰} \quad (7)$$

$$\text{Lacul Brădișor: } \delta^2\text{H} = 3,72x\delta^{18}\text{O} - 33,77\text{‰} \quad (8),$$

care prezintă pante mai mici decât Linia Meteorică Locală (LMWL cu ecuația $\delta^2\text{H} = 8,04x\delta^{18}\text{O} + 9,79\text{‰}$), indicând o îmbogățire izotopică datorată evaporării. Dintre cele două surse de apă potabilă, râul Bistrița prezintă asemănarea cea mai mare cu Linia Meteorică Locală, indicând precipitațiile ca sursă predominantă de alimentare a acestuia.

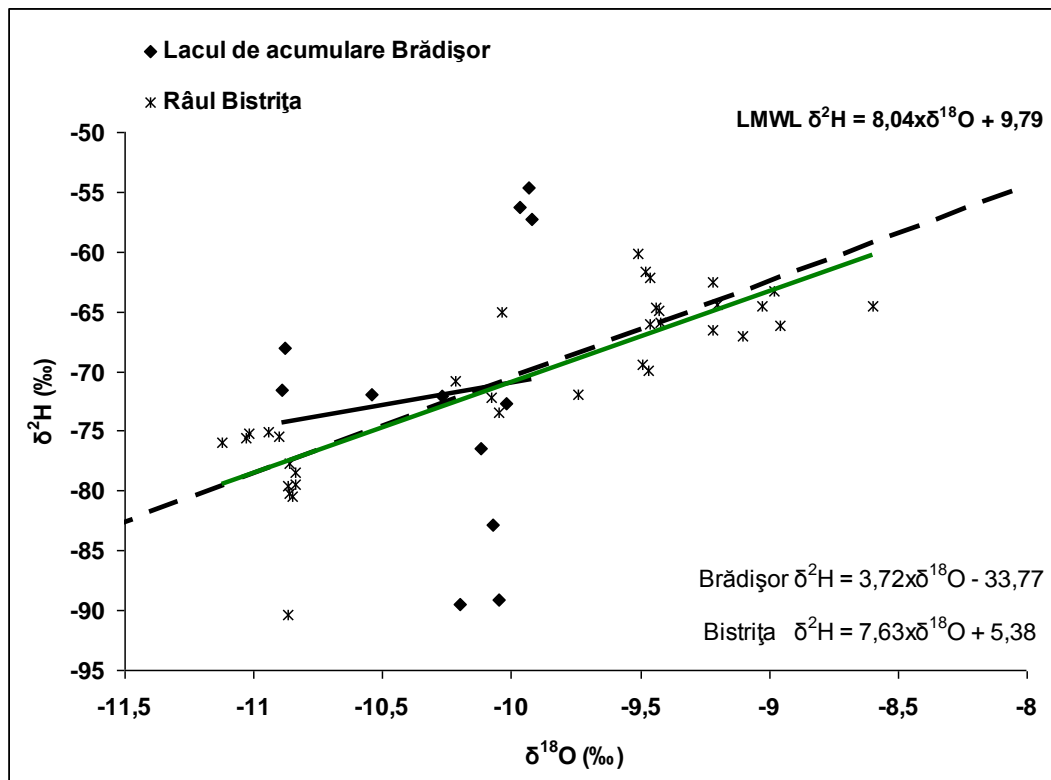


Fig. 6 Corelarea valorilor $\delta^{18}\text{O}$ (‰) și $\delta^2\text{H}$ (‰) (graficul δ) pentru lacul de acumulare Brădișor (noiembrie 2007 - octombrie 2008 - linie neagră întregă) și râul Bistrița (noiembrie 2007 - octombrie 2008, noiembrie 2010 - august 2011, noiembrie 2007 - octombrie 2008 - linie verde), LMWL - Linia Meteorică Locală (linie punctată)

3.2.3 Identificarea surselor de poluare cu ajutorul izotopului de mediu ^{15}N

În acest studiu a fost caracterizat bazinul hidrologic al unei platforme chimice importante din România, zona industrială a orașului Rm. Vâlcea, din punct de vedere chimic (concentrațiile compușilor anorganici cu azot) și izotopic ($\delta^{15}\text{N}$ al compușilor anorganici cu azot) [35,36]. Astfel, pe o perioadă de un an (din noiembrie 2012 până în octombrie 2013) au fost prelevate lunar probe de apă din râul Olt și cei mai importanți afluenți ai acestuia din zona industrială, determinandu-se variațiile sezoniere și spațiale ale parametrilor fizico-chimici studiați și sursa de poluare a apelor studiate.

A fost studiat bazinul râului Olt în zonele rezidențială și industrială ale orașului Rm. Vâlcea, alcătuit din râul Olt pe o lungime de 50 km și 6 afluenți ai acestuia, ce drenează o suprafață de aproximativ 2500 km². Apele din acest bazin hidrologic au utilizare rezidențială, industrială (platformă chimică) și agricolă, ca surse de apă potabilă, apă de proces, evacuare a apelor reziduale și pentru generarea de curent electric. Această zonă are o populație de aproximativ 170.000 de locuitori dispersați în orașul Rm. Vâlcea (municipiul reședință de județ a Județului Vâlcea) și alte zece localități mai mici. Platforma chimică de la Rm. Vâlcea este formată în principal din societățile S.C. Oltchim S.A., S.C. Uzinele Sodice Govora - Ciech Chemical Group S.A. și CET Govora S.A. Platforma produce pe an sute de mii de tone de sodă calcinată, silicați de sodiu, derivați ai sării (sodă caustică, acid clorhidric, hipoclorit, polimeri clorurați și alți compuși organoclorurați), pololi, poliuretani, derivați carbonilici etc.

Analizele s-au realizat pe probe de apă de suprafață prelevate din 11 locații din zonele rezidențială și industrială ale orașului Rm. Vâlcea. Un alt set de probe a fost reprezentat de probele de precipitații medii lunare din zona de studiu, caracterizate fizico-chimic în același mod.

Pentru toți compușii cu azot s-au înregistrat valori crescute și domenii mai mari de variații în lunile reci (din noiembrie 2012 până în aprilie 2013). În lunile mai calde (mai - octombrie 2013) concentrațiile au fost mai scăzute, iar variațiile mai mici (Fig. 7 - [35]). Acest comportament se explică printr-o activitate microbiană mai scăzută în lunile reci, față de condițiile biologice mai active din timpul lunilor calde, ce duc la transformări mai rapide ale compușilor azotului în sursa de apă [37].

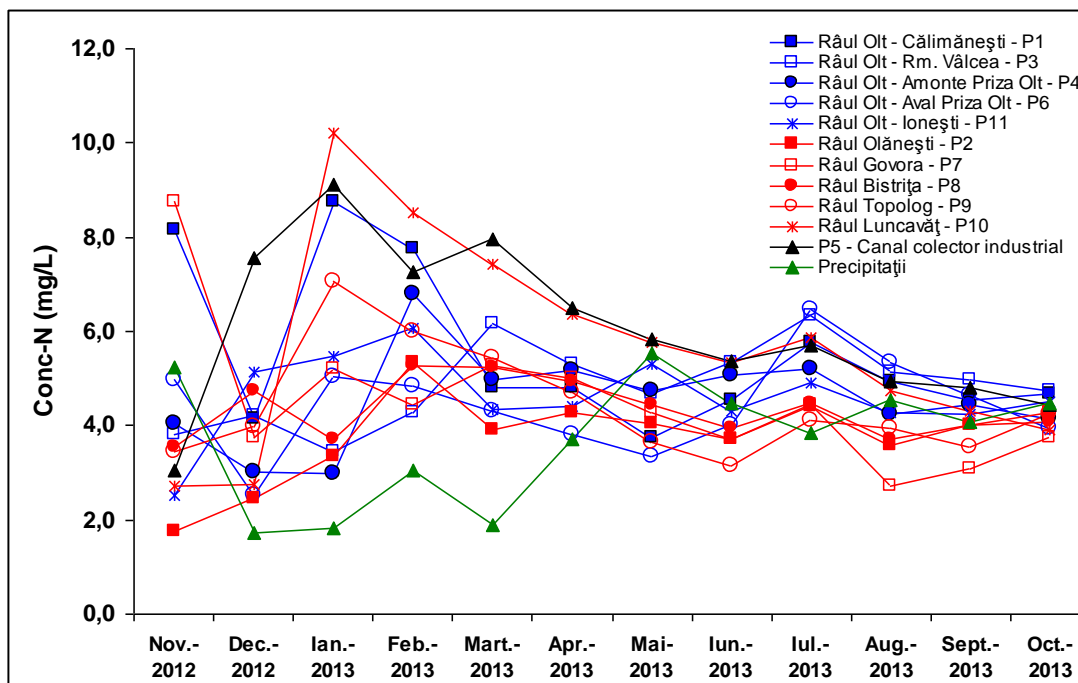


Fig. 7 Variația concentrației de azot total anorganic pentru fiecare punct de prelevare pe durata studiului (noiembrie 2012 - octombrie 2013) (adaptată după [35])

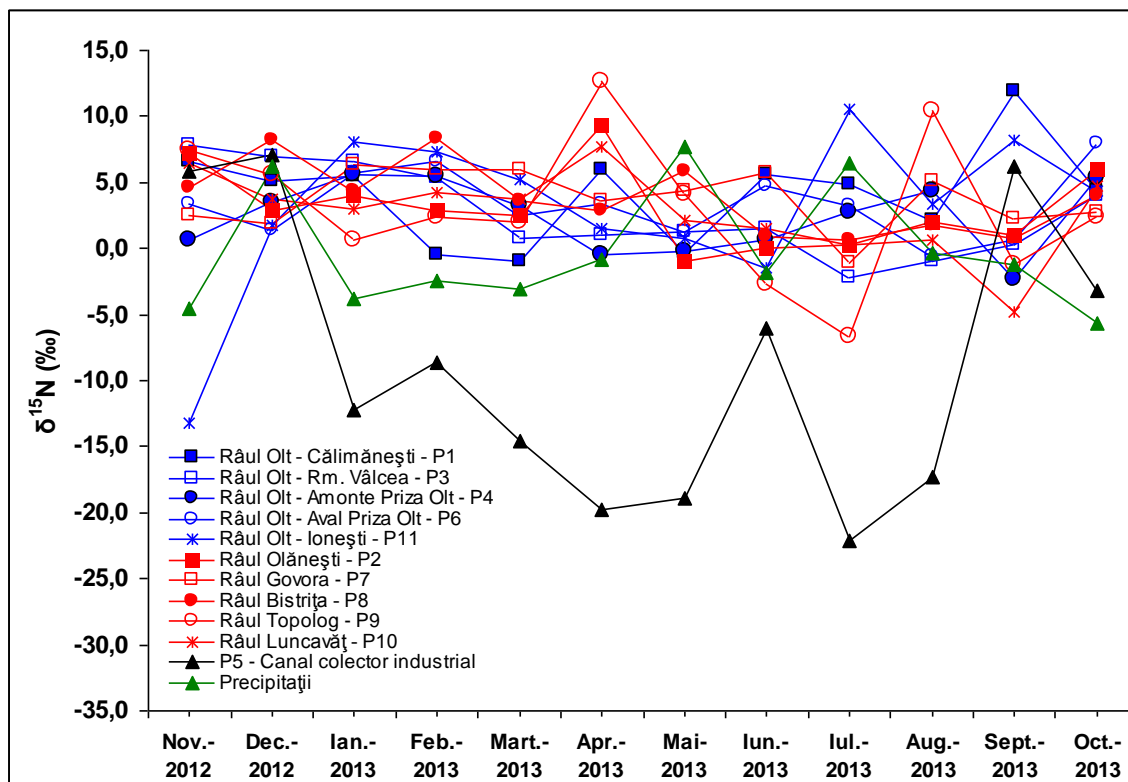


Fig. 8 Variația $\delta^{15}\text{N}$ pentru fiecare punct de prelevare pe durata studiului (noiembrie 2012 - octombrie 2013) (adaptată după [35])

Valorile $\delta^{15}\text{N}$ au variat între -22,1‰ și +12,6‰, cu o valoare medie de +1,9‰. În mod diferit față de concentrația azotului total, s-au observat variații mai mari ale $\delta^{15}\text{N}$ în lunile calde (aprilie - octombrie 2013), decât în cele reci (Fig. 8 - [35]). Pentru apa reziduală de pe platforma chimică (P5) se observă o amprentă $\delta^{15}\text{N}$ specifică, valorile sărăcite (medie de -8,6‰) indicând o sursă industrială pentru compușii anorganici cu azot. Probele medii de precipitații au avut valori mai scăzute ale $\delta^{15}\text{N}$ decât apele de suprafață, cuprinse între -5,7‰ (octombrie 2013) și +7,7‰ (mai 2013), cu o medie de -0,3‰. $\delta^{15}\text{N}$ pentru probele de apă de suprafață a avut valori medii între +2,4‰ (râul Olt în amonte de Priza Olt) și +4,2‰ (râul Olt la Călimănești). Proba de apă din râul Olt la Ionești (P11) în noiembrie 2012 (-13,2‰), indică o evacuare de azot anorganic de origine industrială [35].

Calcul de amestecuri - Prin corelarea concentrațiilor totale de azot anorganic cu valorile $\delta^{15}\text{N}$ ale acestora și ținând cont de debitele apelor de suprafață și cantitatea medie de precipitații, s-au făcut calcul de amestecuri pentru fiecare lună din perioada de studiu, pentru a determina procesele care au loc de-a lungul râului Olt.

Cele mai multe procese de transformare a compușilor cu azot au avut loc în perioada aprilie - octombrie 2013. Pentru un alt număr de tranziții (~15%), concentrația totală a azotului nu s-a modificat, dar $\delta^{15}\text{N}$ a variat, indicând un amestec de transformări ale azotului (formare cuplată cu descompunere a compușilor anorganici cu azot). Adiții de azot anorganic din alte surse, în special surse antropogene [37], au fost observate în perioada decembrie 2012 - mai 2013. Aceste surse difuze de azot au fost reprezentate de evacuări agricole și ale deșeurilor menajere [35].

3.3 Studiul surselor de apă minerală din România cu ajutorul izotopilor de mediu

În munții Carpați din România sunt multe izvoare de ape minerale, ce sunt folosite ca sursă de apă potabilă sau în scopuri terapeutice. Majoritatea izvoarelor minerale exploatate se găsesc în Carpații Orientali și mai puțin în cei Meridionali și Occidentali, datorită influenței factorilor exogeni (cantitatea de precipitații, temperatura, morfologia terenului) și endogeni (caracteristici geologice și tectonice [38]).

În Carpații Orientali se găsesc numeroase izvoare minerale, în special izvoare reci, bogate în CO_2 , cu compoziție chimică complexă, datorită structurii geologice diverse și prezenței lanțului vulcanic Oaș-Gutâi-Călimani-Harghita [34]. În comparație cu Carpații Orientali, Carpații Meridionali și cei Occidentali conțin mai puține surse de apă minerală, cum ar fi cele de la Valea

Cernei (la Herculane), Arad (Lipova) și Stâna de Vale. Pentru aceste ape minerale nu există date izotopice publicate.

Acest studiu realizează o descriere a compoziției chimice și izotopice a apelor minerale (carbogazoase și necarbogazoase) din șase zone recunoscute pentru calitatea apelor din Munții Carpați (Vatra Dornei, Borsec, Sf. Gheorghe/Bodoc din Carpații Orientali; Băile Herculane/Domogled din Carpații Meridionali; Lipova și Stâna de Vale din Carpații Occidentali), pentru a determina geneza și mecanismele lor de reîncărcare [39]. Pentru fiecare zonă de studiu, a fost analizată compoziția izotopică ($\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$) a unor probe medii lunare de precipitații (pentru fiecare zonă studiată fiind trasată Linia Meteorică Locală) și izvoare minerale (ape subterane) pentru a determina relația dintre cele două. Pe o perioadă de un an, au fost colectate probe de apă subterană din 17 foraje și izvoare aflate în șase regiuni distincte din Munții Carpați [39].

Precipitațiile - În Tabelul 3 sunt prezentate liniile meteorice locale (LMWL) [39].

Tabelul 3. Liniile meteorice locale (LMWL) pentru zonele studiate [39]

Zona studiată	LMWL
Borsec	$\delta^2\text{H} = 7,68 \delta^{18}\text{O} + 6,49$
Vatra Dornei	$\delta^2\text{H} = 7,78 \delta^{18}\text{O} + 6,80$
Bodoc	$\delta^2\text{H} = 8,02 \delta^{18}\text{O} + 4,98$
Domogled	$\delta^2\text{H} = 8,72 \delta^{18}\text{O} + 15,00$
Lipova	$\delta^2\text{H} = 9,10 \delta^{18}\text{O} + 16,41$
Stâna de Vale	$\delta^2\text{H} = 8,31 \delta^{18}\text{O} + 5,72$

Compoziția izotopică a apelor subterane - Valorile δ ale probelor de apă subterană au fost de la -89‰ la -67‰ pentru $\delta^2\text{H}$ (valoarea medie = -77‰) și de la -11,7‰ la -8,1‰ pentru $\delta^{18}\text{O}$ (valoarea medie = -10,1‰), majoritatea probelor având valori în domeniul -80‰ la -70‰ pentru $\delta^2\text{H}$, și, respectiv, de la -11‰ la -9‰ pentru $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 9) [39].

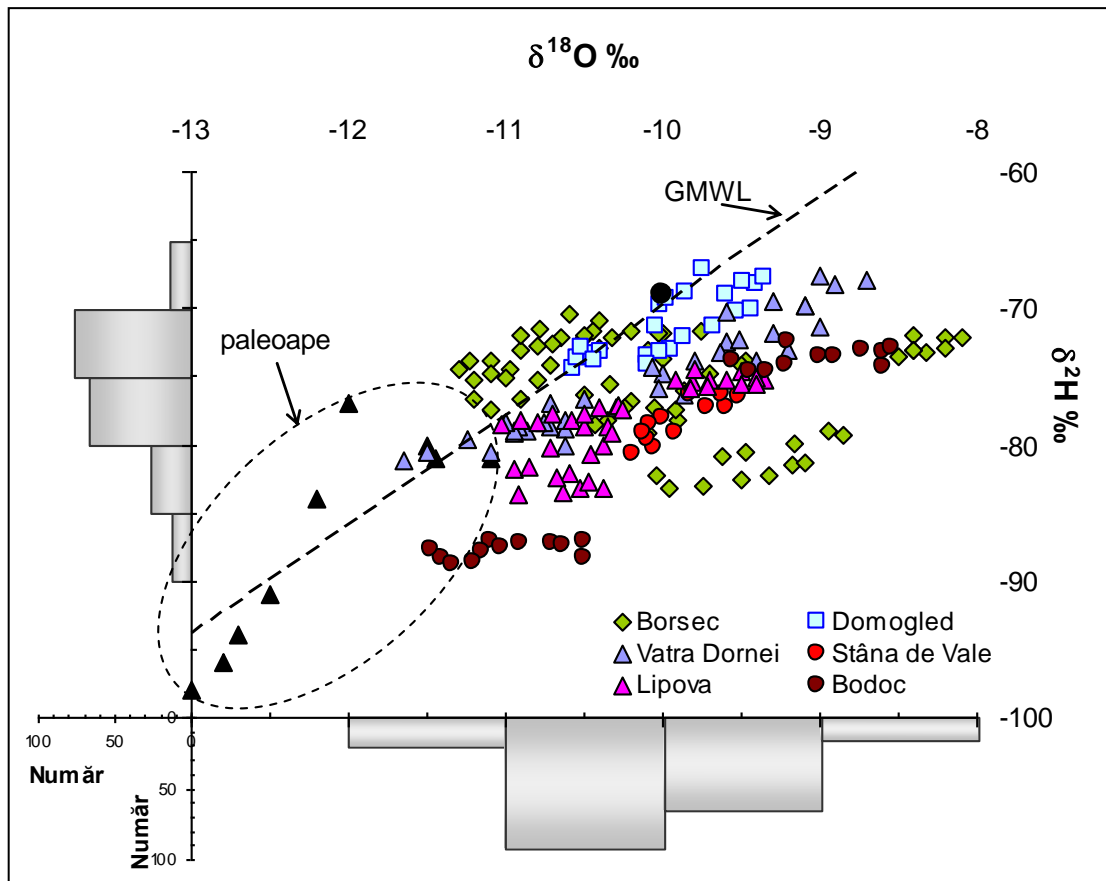


Fig. 9 Valorile $\delta^{18}\text{O}$ și $\delta^2\text{H}$ pentru toate probele de apă subterană comparate cu date din [14] ale precipitațiilor locale moderne (punct negru) și apele subterane din Pleistocen din România (triunghiuri negre) (adaptată după [39])

Majoritatea surselor de apă, ce reflectă compoziția izotopică medie a precipitațiilor, se găsesc în partea de vest a României, la Stâna de Vale și Domogled. Izvoarele care interacționează mai mult cu structurile geologice și surse de apă de adâncime se găsesc în Carpații Orientali, la Vatra Dornei, Bodoc și Borsec (Tabelul 4 - [39]).

Tabelul 4. Compoziția izotopică ($\delta^{18}\text{O}$ și $\delta^2\text{H}$) a probelor de apă subterană [39]

Loc/Sursă		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)
Vatra Dornei	foraj PN	$-10,2 \pm 0,5^*$ ($-11,0 \div -9,5$)	$-76 \pm 2,3$ ($-80 \div -72$)
	foraj MD1	$-9,2 \pm 0,3$ ($-9,6 \div -8,7$)	$-71 \pm 2,1$ ($-74 \div -68$)
	MD2	$-11,0 \pm 0,3$ ($-11,7 \div -10,6$)	$-79 \pm 1,1$ ($-81 \div -77$)
Borsec	BS1	$-11,0 \pm 0,3$ ($-11,3 \div -10,4$)	$-74 \pm 2,1$ ($-78 \div -70$)
	BS2	$-10,5 \pm 0,3$ ($-10,9 \div -10,0$)	$-72 \pm 0,5$ ($-73 \div -72$)
	BS3	$-10,4 \pm 0,4$ ($-11,1 \div -9,8$)	$-75 \pm 2,4$ ($-79 \div -72$)
	BS4	$-9,4 \pm 0,4$ ($-10,0 \div -8,9$)	$-81 \pm 1,4$ ($-83 \div -79$)

Loc/Sursă		$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)
	foraj BF1	$-10,0 \pm 0,3$ (-10,4 ÷ -9,5)	$-76 \pm 1,8$ (-79 ÷ -74)
	foraj BF2	$-8,3 \pm 0,1$ (-8,5 ÷ -8,1)	$-73 \pm 0,6$ (-74 ÷ -72)
Sf.Gheorghe/ Bodoc	B1	$-11,0 \pm 0,3$ (-11,5 ÷ -10,5)	$-88 \pm 0,6$ (-89 ÷ -87)
	B2	$-9,0 \pm 0,4$ (-9,6 ÷ -8,5)	$-74 \pm 0,7$ (-75 ÷ -72)
B.Herculane/ Domogled	D1	$-10,3 \pm 0,3$ (-10,6 ÷ -9,7)	$-72 \pm 2,4$ (-74 ÷ -67)
	D2	$-9,7 \pm 0,3$ (-10,1 ÷ -9,4)	$-71 \pm 2,3$ (-74 ÷ -68)
Lipova	foraj L1	$-10,6 \pm 0,2$ (-11,0 ÷ -10,4)	$-82 \pm 1,2$ (-84 ÷ -80)
	foraj L2	$-9,6 \pm 0,2$ (-9,9 ÷ -9,4)	$-75 \pm 0,4$ (-76 ÷ -75)
	foraj L3	$-10,6 \pm 0,3$ (-11,0 ÷ -10,3)	$-78 \pm 0,6$ (-79 ÷ -77)
Stâna de Vale	foraj IM	$-9,9 \pm 0,2$ (-10,2 ÷ -9,5)	$-78 \pm 1,5$ (-81 ÷ -76)

* valoare medie \pm deviație standard (valoare minimă ÷ valoare maximă)

CONCLUZII ȘI OBSERVAȚII FINALE

Rezultatele studiilor hidrologice realizate în cadrul acestei teze de doctorat permit formularea concluziei generale că izotopii de mediu (^2H , ^{18}O , ^{15}N etc.) sunt trasorii cei mai utili pentru determinarea originii apelor, a relației dintre precipitații, apa de suprafață și cea subterană, a migrării apelor și la identificarea surselor de poluare, oferind informații ce nu pot fi obținute cu ajutorul tehnicilor de investigare clasice din domeniul hidrologiei.

Studiul surselor de apă din Județul Vâlcea.

- Valorile izotopice pentru bazinul hidrologic s-au distribuit de-a lungul Liniei Meteorice Locale, râul Olt prezetând o compoziție izotopică mai sărăcită în izotopi grei (^2H și ^{18}O) și variații mai mici decât afluenții lui. Acest comportament, care se observă în mod normal la râurile cu debit mare, se explică prin existența barajelor de acumulare (care au un rol de reducere a variațiilor sezoniere) și prin adăugarea de apă subterană, cu o compoziție izotopică aproape constantă.

- Variațiile și compozițiile izotopice mai mari observate la afluenți se datorează debitului mai mic și surselor diferite de alimentare (precipitații) în comparație cu râul Olt.

- Compoziția izotopică a bazinului mijlociu al râului Olt este distribuită pe o dreaptă cu panta mai mică decât Linia Meteorică Locală, indicând pentru aceste surse de apă o îmbogățire în izotopi grei, ce are loc în timpul sezonului cald (primăvară - toamnă).

- În ceea ce privește sursele de apă potabilă din Județul Vâlcea, respectiv, lacul de acumulare Brădișor și râul Bistrița, studiul realizat cu ajutorul izotopilor de mediu a arătat că în lunile cu precipitații abundente (iarna, primavara și toamna) acestea se reîncarcă cu apă din precipitații, iar vara reîncărcarea se face majoritar din apă subterană. În sezonul cald (primăvara și vara), cele două surse de apă potabilă sunt îmbogățite în izotopi grei datorită evaporării.

Studiul cu ^{15}N realizat în zona industrială a orașului Rm. Vâlcea.

- Concentrații mai mari de azot anorganic au fost măsurate în intervalul noiembrie 2012 și aprilie 2013, fiind desemnate, cu ajutorul calculelor de amestecuri, ca adaosuri din surse agricole/rezidențiale.

- Azotul anorganic din canalul colector al apelor reziduale industriale a prezentat o amprentă $\delta^{15}\text{N}$ specifică. De asemenea, a fost identificată o evacuare industrială de azot în râul Olt la Ionești în noiembrie 2012.

- Concentrațiile compușilor anorganici cu azot și amprenta lor izotopică a indicat ca surse principale de poluare cu azot activitățile agricole și evacuarea deșeurilor menajere, sursele

industriale contribuind doar într-o mică măsură, datorită volumul mic de evacuări și prezenței stațiilor de tratare înaintea evacuării în mediul natural.

- Probele medii de precipitații au avut cele mai scăzute concentrații de azot și o amprenta $\delta^{15}\text{N}$ specifică, comparativ cu apele de suprafață și apele reziduale industriale.

Studiu privind izvoarele minerale din lanțul Carpatic al României.

- Compoziția chimică a rocilor întâlnite de-a lungul traseului subteran, timpul de traversare a acestor roci, amestecarea cu alte surse de apă subterană, sunt factori ce influențează caracteristicile fizico-chimice ale unei ape minerale.

- Majoritatea surselor de apă, ce reflectă compoziția izotopică medie a precipitațiilor, se găsesc în partea de vest a României, la Stâna de Vale și Domogled.

- Izvoarele care interacționează mai mult cu structurile geologice și surse de apă de adâncime se găsesc în Carpații Orientali, la Vatra Dornei, Bodoc și Borsec.

- Modurile diferite de reîncărcare determină diversitatea mare a tipurilor de apă pentru principalele ape minerale din România.

CONTRIBUȚII ORIGINALE

Cea mai importantă contribuție originală a tezei de doctorat este caracterizarea rețelei hidrografice a Județului Vâlcea cu ajutorul izotopilor stabili ^2H , ^{18}O și ^{15}N . Astfel, în studiul bazinului hidrologic al râului Olt din Județul Vâlcea s-au obținut Linia Meteorică Locală, amprenta izotopică ($\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$) a râului Olt și a afluenților acestuia, inclusiv a surselor de apă potabilă ale județului (lacul de acumulare Brădișor și râul Bistrița), și s-au determinat principalele procese de reîncărcare a apelor din cadrul bazinului. Trebuie menționat faptul că acesta reprezintă primul studiu de caracterizare a rețelei hidrografice a Județului Vâlcea cu ajutorul izotopilor de mediu ^2H și ^{18}O .

O altă contribuție originală a acestei teze de doctorat a fost dezvoltarea unei metode de determinare a $\delta^{15}\text{N}$ din compușii anorganici cu azot (nitrați, nitriți și amoniu), în vederea caracterizării și identificării diferitelor surse de poluare. Astfel, s-a stabilit că principalele surse de poluare a bazinului hidrologic din zona industrială a orașului Rm. Vâlcea sunt activităților agricole și deversarea deșeurilor menajere. De asemenea, s-a obținut amprenta izotopică $\delta^{15}\text{N}$ a compușilor anorganici cu azot de origine industrială, ce a folosit la identificarea unei evacuări industriale în mediu. Trebuie menționat că determinarea sursei de poluare cu ajutorul variațiilor de concentrație a izotopului ^{15}N în compușii anorganici cu azot reprezintă primul studiu de acest fel din România.

Al treilea studiu din cadrul acestei teze de doctorat a urmărit principalele izvoare de apă minerală din România. Pentru fiecare sursă de apă minerală s-a obținut Linia Meteorică Locală și s-au determinat principalele procese de reîncărcare. A fost observat faptul că izvoarele minerale din vestul României reflectă compoziția izotopică medie a precipitațiilor, pe când izvoarele din Carpații Orientali provin din surse de apă de adâncime și interacționează mai mult cu structurile geologice. Acest studiu a fost realizat la nivel național și reprezintă o caracterizare a principalelor izvoare de apă minerală din Carpații Orientali, Meridionali și Occidentali cu ajutorul izotopilor de mediu ^2H și ^{18}O .

Rezultatele obținute în cadrul acestor teze de doctorat au fost prezentate comunității științifice prin:

- publicarea a 4 lucrări originale în reviste cu factor de impact (IF = 0.266 - 4.099);
- publicarea a 5 lucrări originale în reviste indexate în baze de date naționale și internaționale;
- participarea la 4 manifestări internaționale;
- participarea la 10 manifestări naționale.

Lista lucrărilor publicate, acceptate spre publicare și în curs de publicare pe tematica tezei de doctorat

Reviste cu factor de impact (IF):

1. **Vremeră R.**, Costinel D. și Ionete R.E., Isotopic characterization of the major water source of Rm. Vâlcea area, Romania, Asian Journal of Chemistry, **2011**, vol. 23(12), pag. 5202-5204, (IF: 0.266/2011);
2. **Popescu R.**, Costinel D., Ionete R.E. și Damian Axente, *Isotopic fingerprint of the middle Olt River basin, Romania*, Isotopes in Environmental and Health Studies, **2014**, vol. 50(4), DOI:10.1080/10256016.2014.959443, (IF: 1.294/2014);
3. Ionete R.E., **Popescu R.*** și Costinel D., An isotopic survey of some mineral water resources in the Carpathian chain (Romania), Environmental Engineering and Management Journal, acceptată spre publicare: **2014**, (IF: 1.258/2014), *autor corespondent;
4. **Popescu R.**, Mimmo T., Dincă O., Capici C., Costinel D., Șandru C., Ștefănescu I., Ionete R. și Axente D., Industrial area investigation using stable isotopes, acceptată spre publicare în Science of the Total Environment (IF: 4.099/2014).

Reviste indexate în baze de date naționale sau internaționale:

1. Costinel D., **Vremeră R.** și Grecu V.V., Stable isotope signature (D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) in a hydrologic study, Progress of Cryogenics and Isotopes Separation, **2008**, vol.21+22, pag. 18 – 23;
2. Costinel D., Voicu V.V., **Vremeră R.** și Cună S., Stable oxygen and hydrogen isotopes measurement by CF-IRMS with applications in hydrology studies, Journal of Physics: Conference Series, **2009a**, vol. 182(012038), IOP Publishing, DOI: 10.1088/1742-6596/182/1/012038;
3. Costinel D., Grecu V.V., Cună S., **Vremeră R.** și Făurescu I., The stable isotopes in the hydrology studies at Râureni – Vâlcea area, Progress of Cryogenics and Isotopes Separation, **2009b**, vol. 23+24, pag. 19-24;
4. Costinel D., Ionete R.E. și **Popescu R.**, Environmental Isotopes in Hydrological Investigation at Râureni-Vâlcea Area, Progress of Cryogenics and Isotopes Separation, **2011**, vol. 14(1), pag. 121-126;
5. Șandru C., David E., **Popescu R.** și Ionete R.E., Determining Ammonium and Nitrate Pollution of the Olt River Basin in Rm. Vâlcea Industrial Area, Progress of Cryogenics and Isotopes Separation, **2013**, vol.16(1), pag. 81-88.

Lista participărilor la manifestări științifice naționale și internaționale pe tematica tezei de doctorat

Manifestări internaționale:

1. Conferința internațională "Isotopes 2009", organizată de Institutul Național de C-D pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare - ITIM Cluj-Napoca, 25-29.05.2009, Cluj-Napoca - **Vremeră R.**, Axente D., Costinel D. și Ionete R.E., "Hydrogen isotopic variations in the major water source of Rm.Vâlcea, Romania", **prezentare orală**;
2. A 37-a Conferință internațională a Societății Slovace de Inginerie Chimică, SSCHE 2010, 24-28.05.2010, Taranske Matliare, Slovacia - **Vremeră R.**, Costinel D. și Ionete R.E., "Isotopic characterisation of the major water source of Rm.Vâlcea area, Romania";
3. "Isotopes 2013", 16-21.06.2013, Sopot, Polonia - **Popescu R.**, Costinel D. și Ionete R.E., "Isotopic fingerprinting of the Middle Olt River Basin, Romania";
4. Simpozionul internațional IAEA "Isotope Hydrology", 11-15.05.2015, Viena, Austria - **Popescu R.**, Ionete R.E., Costinel D., Dincă O.R., Ioniță G. și Axente D., "Industrial area investigation using stable isotopes".

Manifestări naționale:

1. Al doilea „The European Polar Research Icebreaker AURORA BOREALIS – FP7 project” organizat de Academia Română, Institutul de Cercetare Polară din România și Fundația Europeană de Științe pentru Cercetări Marine și Polare „Alfred Wegener”, 16-17.11.2007, București - Costinel D., Iordache A. și **Vremeră R.**, „Stable isotope signature (D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$): important element in paleoclimate reconstruction";
2. Conferința internațională anuală "Nuclear 2008" - Sustainable Development through Nuclear Research and Education, organizată de Institutul de Cercetări Nucleare - ICN Pitești, 28-30.05.2008, Pitești - Costinel D., Iordache A. și **Vremeră R.**, "Stable isotope signature (D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$): Important element in Paleoclimate Reconstruction";
3. Conferința Națională de Fizică (CNF), 10-13.09.2008, București - Costinel D., **Vremeră R.** și Grecu V.V., "Stable isotope signature (D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$): important element in paleoclimate reconstruction", **premiul al II-lea la secțiunea postere**;
4. A 14-a Conferință cu participare internațională "Progrese în criogenie și separarea izotopilor", organizată de Institutul Național de C-D pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice - ICSI Rm. Vâlcea, 29-31.10.2008, Călimănești-Căciulata:
 - a) Costinel D., **Vremeră R.** și Grecu V.V., "Stable isotope signature (D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) in a hydrologic study";

- b) Ferdeș O.S., Mladin C., Petre R.M., Mitu F., Costinel D., **Vremeră R.** și Șandru C., "The characterisation of physical and chemical properties of Qlarivia line of deuterium depleted water";
5. A 15-a Conferință "Progrese în criogenie și separarea izotopilor", 28-30.10.2009, Călimănești-Căciulata - Costinel D., Grecu V.V., Cună S., **Vremeră R.** și Făurescu I., "The stable isotopes in the hydrology studies at Râureni-Vâlcea area";
6. Workshopul internațional "Water Quality", 2010, București:
- a) Costinel D., Ionete R.E., **Vremeră R.** și Ștefănescu I., "The Climatic Information Contained in Water Isotopes – a review";
- b) Costinel D., Ionete R.E., **Vremeră R.**, Ștefănescu I. și Tițescu G., "CF-IRMS Applications for Isotopic Fingerprinting of Different Water Sources";
7. Conferința internațională anuală "Nuclear 2010" on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, organizată de Institutul de Cercetări Nucleare - ICN Pitești, 26-28.05.2010, Pitești - **Vremeră R.**, Costinel D., Ionete R.E. și Soo C.J., "Isotopic Fingerprinting of Brădișor Reservoir from Rm. Vâlcea, Romania";
8. A 16-a Conferință cu participare internațională "Progrese în criogenie și separarea izotopilor", organizată de Institutul Național de C-D pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice - ICSI Rm. Vâlcea, 13-15.10.2010, Călimănești-Căciulata - Costinel D., Ionete R.E., **Vremeră R.** și C. Soo C.J., "The Potential of Deuterium and Oxygen Isotopes in Evaluating Different Water Sources";
9. Conferința de Fizică TIM 10 – Universitatea de Vest din Timișoara, 25-27.11.2010, Timișoara - **Popescu R.**, Costinel D. și Ionete R.E., "Stable Isotopes Distribution in the Olt Valley Rivers";
10. Tritium Management Workshop, 21.06.2013, Rm. Vâlcea - **Popescu R.**, Costinel D., Dincă O.R. și Ionete R.E., "Stable isotopes characterization of the Middle Olt River Basin".

BIBLIOGRAFIE

- [1] Hoefs J., *Stable Isotope Geochemistry*, Editura Springer, Berlin, 2009, pag. 4-13, 23-30, 35-42, 48-68, 103-109, 142-144, 149-155, 203-205;
- [2] Rosman K.J.R. și Taylor P.D.P., *Isotopic Compositions of the Elements 1997*, Raport tehnic al IUPAC, *Pure & Applied Chemistry*, 1998, vol. 70(1), pag. 217-235;
- [3] Mook W.G., *Introduction to Isotope Hydrology. Stable and Radioactive Isotopes of Hydrogen, Oxygen and Carbon*, Taylor & Francis Group, Londra, 2006, vol I pag. 1, 31-67, 89-123; vol II pag. 17-19, vol III pag. 1-47, 59-92;
- [4] Mook W.G. și de Vries J.J., *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Application*, Volumul I. Introduction, Theory, Methods, UNESCO/IAEA, Viena-Paris, 2001;
- [5] Brenna J.T., Corso T.N., Tobias H.J. și Caimi R.J., *High-Precision Continuous-Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry*, *Mass Spectrometry Reviews*, 1997, vol. 16, pag. 227-258;
- [6] Criss R.E., *Principles of stable isotope distribution*, Oxford University Press, New York, 1999, pag. 15-23, 30-31, 40-51, 162 – 166;
- [7] Kaiser J., *Stable isotope investigations of atmospheric nitrous oxide*. Lucrare de dizertație pentru doctorat, Hamburg, 2002, pag. 6-9;
- [8] Arnikaar H.J., *Isotopes in the Atomic Age*, John Wiley & Sons, 1989, pag. 8-9, 14-31, 78-88;
- [9] Yurtsever Y., *Worldwide survey of stable isotopes in precipitation*. Report of the Isotope Hydrology Section, International Atomic Energy Agency, Viena, 1975, pag. 1-40;
- [10] Dansgaard W., *Stable isotopes in precipitation*, *Tellus*, 1964, vol. 16(4), pag. 436-68;
- [11] Clark I. și Fritz P., *Environmental isotopes in hydrogeology*, Lewis Publishers, New York, 2007, pag. 21-37;
- [12] Craig H., *Isotopic variations in meteoric waters*, *Science*, 1961, vol. 133, pag. 1702-03;
- [13] Maloszewski P. și Zuber A., *Principles and practice of calibration and validation of mathematical models for the interpretation of environmental tracer in aquifers*, *Advances in Water Resources*, 1993, vol. 16, pag. 173-190;
- [14] Plothner D. și Geyh M.A., $\delta^{18}\text{O}$ values as tracer of artificial groundwater recharge downstream of a reservoir, *Memories XXII (partea a 2-a)*, IAH, Lausanne, 1991, pag. 533-539;
- [15] Heaton T.H.E., *Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review*, *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 1986, vol. 59, pag. 87-102;
- [16] Papp D.C., *Deuterium content and salinity of the present free waters from Rodna-Bârgău Mountains, Romania: an assessment for their origin and underground dynamics*, *Journal of Geochemical Exploration*, 2000, vol. 69-70, pag. 429-433;

- [17] Gormly J.R. și Spalding R.F., Sources of contaminants of nitrate-nitrogen in ground water of the central plateau region, Nebraska, *Groundwater*, 1979, vol. 17, pag. 291-301;
- [18] Benkovitz C.M., Schotz M.T., Pacyna J., Tarrason L., Dignon J., Voldner E.C., Spiro P.A., Logan J.A. și Graedel T.E., Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen, *Geophysical Research*, 1996, vol. 201, pag. 29239-29253;
- [19] Segal-Rozenhaimer, M., Shavit, U., Vengosh, A., Gavrieli, I., Ferger, E., Holtman, R., Mayer, B. și Shaviv, A., Sources and transformation of nitrogen compounds along the lower Jordan River, *Journal of Environmental Quality*, 2004, vol. 33, pag. 1440-1451;
- [20] Battaglin W.A., Kendall C., Chang C.C.Y., Silva S.R. și Campbell D.H., Chemical and isotopic evidence of nitrogen transformation in the Mississippi River, 1997-98, *Hydrological Processes*, 2001, vol. 15, pag. 1285-1300;
- [21] Costinel D., Vremeră R. și Grecu V.V., Stable isotope signature (D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) in a hydrologic study, *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation*, 2008, vol.21+22, pag. 18 – 23;
- [22] Costinel D., Voicu V.V., Vremeră R. și Cună S., Stable oxygen and hydrogen isotopes measurement by CF-IRMS with applications in hydrology studies, *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, vol. 182(012038), IOP Publishing, Doi: 10.1088/1742-6596/182/1/012038;
- [23] Costinel D., Grecu V.V., Cună S., Vremeră R. și Făurescu I., The stable isotopes in the hydrology studies at Râureni – Vâlcea area, *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation*, 2009, vol. 23+24, pag. 19-24;
- [24] Costinel D., Ionete R.E. și Popescu R., Environmental Isotopes in Hydrological Investigation at Râureni-Vâlcea Area, *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation*, 2011, vol. 14(1), pag. 121-126;
- [25] Costinel D., Ionete R.E., Vremeră R. și Ștefănescu I., The Climatic Information Contained in Water Isotopes – a review, *Workshopul internațional “Water Quality”*, 2010, București;
- [26] Popescu R., Costinel D., Ionete R.E. și Damian Axente, Isotopic fingerprint of the middle Olt River basin, Romania, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2014, vol. 50(4), DOI:10.1080/10256016.2014.959443, (IF: 1.294);
- [27] Popescu R., Costinel D. și Ionete R.E., Isotopic fingerprinting of the Middle Olt River Basin, Romania, *Isotopes 2013*, 16-21.06.2013, Sopot, Polonia;
- [28] Costinel D., Ionete R.E., Vremeră R., Ștefănescu I. și Tițescu G., CF-IRMS Applications for Isotopic Fingerprinting of Different Water Sources, *Workshopul internațional “Water Quality”*, 2010, București;

- [29] Costinel D., Ionete R.E., Vremeră R și C. Soo C.J., The Potential of Deuterium and Oxygen Isotopes in Evaluating Different Water Sources, A 16-a Conferință "Progrese în criogenie și separarea izotopilor", 13-15.10.2010, Călimănești-Căciulata;
- [30] Popescu R., Costinel D. și Ionete R.E., Stable Isotopes Distribution in the Olt Valley Rivers", Conferința de Fizică TIM 10 – Universitatea de Vest din Timișoara, 25-27.11.2010, Timișoara;
- [31] Popescu R., Costinel D., Dincă O.R. și Ionete R.E., Stable isotopes characterization of the Middle Olt River Basin, Tritium Management Workshop, 21.06.2013, Rm. Vâlcea;
- [32] Varlam C., Ștefănescu I., Șteflea D. și Feru A., Natural sparkling water sources analysis based on tritium measurements, în: Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, Editori Mobius S., Noakes J. și Schonhofer F., 2002, pag. 189-195;
- [33] Costinel D., Grecu V.V., Vremeră R. și Cună S., Stable oxygen and hydrogen isotopes measurement by CF-IRMS with applications in hydrology studies, Journal of Physics: Conference Series, 2009a;182:012038;
- [34] Vremeră R., Costinel D. și Ionete R.E., Isotopic characterisation of the major water source of Rm. Valcea Area, Romania, Asian Journal of Chemistry, 2011, vol. 23(11), pag. 5202-04;
- [35] Popescu R., Mimmo T., Dincă O., Capici C., Costinel D., Șandru C., Ștefănescu I., Ionete R. și Axente D., Industrial area investigation using stable isotopes, acceptată spre publicare în Science of the Total Environment (IF: 4.099).
- [36] Șandru C., David E., Popescu R. și Ionete R.E., Determining Ammonium and Nitrate Pollution of the Olt River Basin in Rm. Vâlcea Industrial Area, Progress of Cryogenics and Isotopes Separation, 2013, vol.16(1), pag. 81-88;
- [37] Wassenaar L.I., Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- , Applied Geochemistry, 1995, vol. 10, pag. 391-405;
- [38] Pătru I., Zaharia L. și Oprea R., Geografia fizică a României, Editura Universitară, București, 2006;
- [39] Ionete R.E., Popescu R.* și Costinel D., An isotopic survey of some mineral water resources in the Carpathian chain (Romania), Environmental Engineering and Management Journal, acceptată spre publicare: 2014, (IF: 1.258), **autor corespondent*.