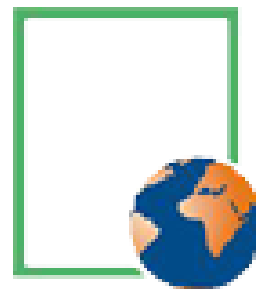




UNIVERSITATEA „BABEŞ-BOLYAI”
CLUJ-NAPOCA
FACULTATEA DE ŞTIINŢA ŞI
INGINERIA MEDIULUI



DATAREA APELOR SUBTERANE ŞI
CORECŢII DE VÂRSTĂ CU
AJUTORUL RADIOCARBONULUI

- Rezumatul tezei de doctorat -

Conducător științific

Prof. univ. dr. Constantin COSMA

Doctorand

Fiz. Alexandru Ionuț FĂURESCU

Cluj-Napoca
2013

MULȚUMIRI

Mulțumesc pentru încrederea și încurajarea de care m-am bucurat din partea conducătorului științific, domnului Prof. univ. dr. Constantin COSMA, sub îndrumarea căruia am elaborat această teză de doctorat.

Mulțumesc domnilor Conf. dr. Liviu DARABAN, Prof. univ. dr. Ioan ȘTEFĂNESCU și doamnei Dr. Maria SAHAGIA pentru onoarea de-a face parte din comisia de doctorat, pentru revizuirea atentă a lucrării și pentru comentariile și sugestiile utile pe care le-au adus.

Nu pot să nu amintesc aici și să nu adresez mulțumiri doamnei Dr. Fiz. Carmen VARLAM al cărei ajutor și sprijin sunt de neprețuit și care cu siguranță și-a lăsat amprenta asupra acestei lucrări. Mulțumesc de asemenea șefilor și colegilor mei din cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice – ICSI Rm. Vâlcea, în special domnului Director General Prof. univ. dr. Ioan ȘTEFĂNESCU pentru sprijinul acordat.

Prietenia, ajutorul reciproc și îndrumarea colegilor, din cadrul Laboratorului de Tritiu din al cărui colectiv fac parte și unde s-au desfășurat toate experimentele, Ing. Fiz. Denisa FĂURESCU, Dr. ing. Irina VAGNER, Dr. Chim. Gheorghe IONIȚĂ, Fiz. Diana BOGDAN și Roxana ALBULESCU mi-au fost de mare folos pe tot parcursul celor cinci ani de elaborare a tezei și doresc de asemenea să le mulțumesc pe această cale.

Mulțumesc pentru sprijinul acordat Administrației Bazinale de Apă OLT, în special domnului Director Tehnic ARA Dr. Ing. Toma BONCAN și doamnei Ing. Monica DRĂGHICESCU, șef Compartiment Hidrologie.

Și nu în ultimul rând, mulțumesc familiei mele, în special soției mele Denisa, ce mi-a fost alături toți acești ani și care m-a încurajat și ajutat continuu.

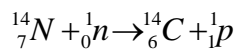
Cuprinsul tezei

LISTA FIGURILOR.....	VII
LISTA TABELELOR.....	XI
1. INTRODUCERE.....	1
2. CICLUL CARBONULUI ÎN MEDIU.....	5
2.1. Izotopii carbonului – proprietăți și terminologie.....	5
2.2. Evoluția și nivelul ^{14}C în mediu.....	11
3. COMPORTAMENTUL ^{14}C ÎN APA SUBTERANĂ.....	21
3.1. Transferul carbonului în apa subterană.....	21
3.1.1. Evoluția carbonului în apa subterană.....	21
3.1.2. Geochimia carbonaților.....	22
3.2. Utilizarea PHREEQC pentru modelarea proceselor chimice în apă.....	32
4. DATAREA APEI SUBTERANE ȘI MODELE DE CORECȚIE A VÂRSTEI.....	36
4.1. Raportarea activităților și concentrațiilor de ^{14}C	37
4.2. Identificarea și datarea apei subterane moderne.....	43
4.2.1. Viteza de deplasare a pick-ului H-3 din 1963.....	44
4.2.2. Dezintegrarea radioactivă.....	46
4.2.3. Modelul exponențial.....	46
4.2.4. Analize repetate.....	47
4.2.5. Interpretarea calitativă.....	47
4.3. Datarea apei subterane vechi.....	48
4.3.1. Corecția statistică (modelul STAT).....	53
4.3.2. Corecția alcalinității (modelul ALK).....	54
4.3.3. Corecția bilanțului de masă chimic (modelul CMB).....	55
4.3.4. Modelul $\delta^{13}\text{C}$	55
4.3.5. Efectul dizolvării magnezitului.....	57
4.3.6. Modelul Fontes-Garnie (schimbul cu matricea).....	58
4.4. Utilizarea NETPATH pentru modelarea vârstei apei subterane.....	60
5. DETERMINAREA ACTIVITĂȚII SPECIFICE A ^{14}C UTILIZÂND METODA SCINTILAȚIEI LICHIDE.....	65
5.1. Tehnici de analiză a radiocarbonului.....	65
5.2. Metode de prelevare și pregătire a probei pentru determinarea activității specifice a ^{14}C	67
5.3. Metoda scintilației lichide.....	74
5.4. Proceduri utilizate pentru pregătirea și determinarea activității concentrației de ^{14}C în probe de mediu.....	79
6. DATAREA UNUI REZERVOR DE APĂ SUBTERANĂ DIN ZONA BĂBENI-VÂLCEA ȘI CORECȚII DE VÂRSTĂ CU AJUTORUL RADIOCARBONULUI.....	89
6.1. Descriere rezervor.....	89
6.2. Rezultate și discuții.....	108

6.2.1. Analize fizico-chimice.....	108
6.2.2. Analize izotopice.....	142
6.2.3. Determinarea concentrației de tritiu.....	144
6.2.4. Datarea apelor subterane și corecții de vârstă cu ajutorul ^{14}C	146
7. CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE.....	153
BIBLIOGRAFIE.....	160

INTRODUCERE

Producerea naturală a ^{14}C se petrece în stratele înalte ale atmosferei datorită ciocnirii razelor cu atomii de azot, având o abundență în atmosferă de aproximativ un atom de ^{14}C la 10^{12} atomi de ^{12}C :



Acest ^{14}C se oxidează apoi în dioxid de carbon amestecându-se cu celelalte gaze atmosferice, rezultând un flux constant de $^{14}\text{CO}_2$ în troposfera unde acesta este încorporat de către vegetație prin fotosinteza și de asemenea în precipitații și oceane, formând carbonații, prin reacții de schimb ale CO_2 (figura 1). Mare parte din ^{14}C astfel încorporat în vegetație ajunge din nou în atmosferă fie prin descompunerea plantelor fie prin respirația rădăcinilor. Radiocarbonul din sol trece în apă sub formă de carbon anorganic dizolvat ($\text{DIC} = \text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) sau sub formă de carbon organic dizolvat (DOC). În consecință orice compus al carbonului derivat din CO_2 atmosferic poate fi o unealtă potențială în datarea cu radiocarbon.

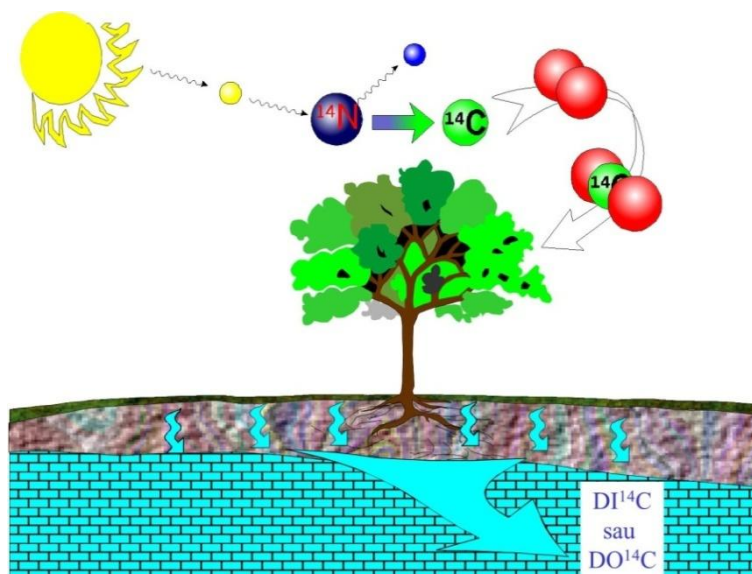


Figura 1. Calea de acces a ^{14}C în timpul fotosintezei, respirației în sol și dizolvării în apa subterană

Willard Frank Libby a câștigat Premiul Nobel în 1960 pentru dezvoltarea metodei de utilizare a radiocarbonului ca unealtă arheologică de datare. Primele încercări de confirmare a metodei au fost făcute pe probe cu vârstă cunoscută din Egiptul Antic. Experimentele făcute pentru dezvoltarea metodei s-au realizat pe o probă de lemn de accacia din mormântul faraonului Zoser (sau Djoser, Dinastia a treia, atestat între 2700 și 2600 î.e.n. sau BC). Teoria lui Libby spunea că dacă timpul de înjumătățire al ^{14}C este 5568 de ani, concentrația de ^{14}C găsită în proba măsurată va fi cam 50% din concentrația ce se găsește în lemnul zilelor noastre, iar cu ajutorul valorilor măsurate s-a confirmat această ipoteză. S-au efectuat și alte analize pe mai multe tipuri de lemn datat prin metoda dendrocronologică, care au confirmat cu o incertitudine de +/- 10% teoria lui Libby. Experimentele realizate au sugerat că timpul de înjumătățire măsurat a fost destul de precis, dar au și impus o alta ipoteză, infirmată de altfel mai târziu, conform căreia concentrația de radiocarbon atmosferic a rămas constantă în timp.

În scurt timp metoda a fost acceptată ca instrument științific, iar până la sfârșitul anilor '50 s-au dezvoltat 20 laboratoare ce utilizau datarea cu ^{14}C . Experimentele ulterioare au demonstrat că timpul de înjumătățire utilizat de Libby era cu aproximativ 3% mai scăzut decât în realitate, valoarea adevărată de 5730 +/- 40 de ani fiind cunoscută sub numele de timpul de înjumătățire Cambridge.

Timpul său lung de înjumătățire face radiocarbonul foarte important pentru datare, iar în prezent este utilizat intens în hidrologie la datarea apei subterane. În ultimul deceniu metodele de determinare a concentrațiilor de ^{14}C s-au îmbunătățit semnificativ făcând ca datarea cu ajutorul radiocarbonului să fie utilizată pe scară largă la nivel mondial, dar din păcate în România domeniul acesta fiind la început.

Toate experimentele necesare elaborării acestei teze de doctorat s-au desfășurat în Laboratorul de Tritiu din cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice – ICSI Rm. Vâlcea, singurul laborator din România ce face, prin metoda scintilației în mediu lichid, determinări ale activității concentrației de ^{14}C în probe de apă în scopul datării acestora. Astfel de determinări, dar numai în scopul monitorizării mediului se fac și de către Laboratorul Control Mediu al CNE Cernavodă.

Utilizarea metodei absorbției directe urmate de determinarea activității de ^{14}C prin metoda scintilației lichide face laboratorul din cadrul ICSI Rm. Vâlcea unic în

România. Printre preocupările colectivului de cercetare a acestui laborator în care îmi desfășor activitatea de mai mult de opt ani se numără și tema acestei teze de doctorat, laboratorul făcând parte de-a lungul timpului din multe proiecte din cadrul planului național de cercetare, un exemplu fiind proiectul „*Utilizarea și dezvoltarea de metode noi pentru investigarea și datarea schimbărilor majore de climă și nivel al mării din Delta Dunării și Marea Neagră în vederea reconstituirii evoluției și prognozarea riscurilor asociate (CLIMARISC)*” desfășurat în perioada 2007-2010.

Prin prezenta lucrare intitulată „***DATAREA APELOR SUBTERANE ȘI CORECȚII DE VÂRSTĂ CU AJUTORUL RADIOCARBONULUI***” mi-am propus să determin vârsta unui acvifer de pe teritoriul orașului Băbeni, județul Vâlcea. Obiectivele propuse pentru rezolvare în cadrul acestei cercetări fiind pe de o parte optimizarea și validarea metodei utilizată pentru pregătirea și determinarea activității concentrației de ^{14}C în probe de apă și pe de altă parte aplicarea modelelor de corecție pentru corectarea vârstelor obținute. Un alt obiectiv al acestei teze a fost corelarea izotopilor de mediu (^{14}C , ^3H , ^{18}O și ^2H) în vederea estimării condițiilor de alimentare a rezervorului de apă studiat.

Metoda utilizată pentru pregătirea probelor este cea a absorbției directe, ce urmărește principii asemănătoare cu cele ale metodei de sinteză a benzenului. Sintetizând procedurile de lucru acestea presupun următoarele etape și anume: pregătirea cocktailului de scintilație după metoda pusă la punct și optimizată în cadrul Laboratorului de Tritiu din cadrul ICSI Rm. Vâlcea; precipitarea carbonului anorganic dizolvat (DIC) în proba de apă sub formă de carbonat de bariu; acidificarea carbonatului de bariu în vederea obținerii bioxidului de carbon; absorbția CO_2 în cocktailul de scintilație și măsurarea propriu-zisă a activității specifice a ^{14}C utilizând spectrometrul cu scintilație lichidă Quantulus 1220. Analizele chimice și izotopice au fost făcute în laboratoarele specifice din cadrul ICSI Rm. Vâlcea, respectiv Laboratorul de Chimie și Laboratorul de analize fizico-chimice, de mediu și calitatea alimentelor. Modelarea efectuată pentru identificarea speciilor posibile și a indiciilor de saturație în probele de apă s-a făcut cu programul PHREEQC 2.10, iar pentru modelarea vârstei apei subterane s-a utilizat softul interactiv NETPATH (C) 2009, ambele programe fiind dezvoltate U.S. Geological Survey.

Prezenta lucrare este structurată în șapte capitole. **Primul capitol** este dedicat unei scurte introduceri ce prezintă sumar tema abordată, metoda utilizată, obiectivele

tezei, precum și o scurtă descriere a fiecărui capitol. Astfel, în **al doilea** al tezei, „*Ciclul carbonului în mediu*” am prezentat succint izotopii carbonului cu accent pe proprietățile acestora și terminologia utilizată în domeniu, precum și ciclul global al carbonului. Acesta în esență arată conținutul de carbon al rezervoarelor (atmosfera, biosfera terestră, hidrosfera și litosfera) și cum sunt legate unele de altele în așa fel încât să se mențină o stare de echilibru, în fiecare din rezervoarele considerate conținutul total de carbon rămânând constant pierderile fiind compensate de schimburile cu alte rezervoare.

În cel de-**al treilea capitol**, „*Comportamentul ^{14}C în apa subterană*” am prezentat evoluția carbonului în apa subterană și este de descrisă în detaliu geochimia carbonaților. De asemenea am detaliat modalitatea de utilizare a soft-ului PHREEQC 2.10. pentru modelarea proceselor chimice în apă.

În **al patrulea capitol**, „*Datarea apei subterane și modele de corecție a vârstei*”, am descris modalitatea de raportare a activităților și concentrațiilor de ^{14}C , metodele de identificare și datare a apei subterane moderne și datarea apei subterane vechi cu ajutorul radiocarbonului. De asemenea am prezentat câteva dintre modelele de corecție ce se folosesc în prezent precum și modalitatea de utilizarea programului NETPATH pentru modelarea vârstei apei subterane.

Al cincilea capitol, „*Determinarea activității specifice a ^{14}C utilizând metoda scintilației lichide*” cuprinde o scurtă prezentare a tehnicilor de analiză a radiocarbonului și a metodelor de prelevare și pregătire a probei pentru determinarea activității specifice a ^{14}C . În ultima parte a acestui capitol al am prezentat pe larg metoda scintilației lichide și o parte a contribuției personale și anume cea cu privire la optimizarea și validarea metodei utilizată pentru pregătirea și determinarea activității concentrației de ^{14}C prin scintilație lichidă.

În capitolul **al șaselea**, intitulat „*Datarea unui rezervor de apă subterană din zona Băbeni-Vâlcea și corecții de vârstă cu ajutorul radiocarbonului*”, este prezentată partea experimental, originală, concentrată pe o serie de măsurători și analize pentru determinarea vârstei unui acvifer de pe teritoriul orașului Băbeni, județul Vâlcea. Pentru acest lucru s-au prelevat și analizat probe de apă din 8 foraje ale Administrației Bazinale de Apă Olt, 3 fântâni domestice și din principalele râuri din zonă, râul Olt și respectiv râul Bistrița. De asemenea în acest capitol sunt prezentate și rezultatele identificate în urma aplicării modelelor de corecție asupra vârstelor obținute și au fost

estimate condițiile de alimentare ale rezervorului de apă studiat prin corelarea izotopilor de mediu analizați (^{14}C , ^3H , ^{18}O și ^2H).

Ultima parte a tezei, respectiv **capitolul al șaptelea** intitulat “*Concluzii și perspective*”, reunește concluziile preliminare schițate la finalul fiecărui capitol desprinse din investigațiile efectuate. Cu toate că teza dezvoltă o temă actuală și modernă aceasta rămâne deschisă pentru a se continua cu cercetări pe acest domeniu și după finalizarea acestei lucrări.

Teza de doctorat se încheie cu referințele bibliografice, care țintesc foarte precis această temă a datării apelor subterane și corecțiilor de vârstă cu ajutorul radiocarbonului, cu accent pe studiile recente din acest domeniu.

O parte a ideilor, discuțiilor și rezultatelor din aceasta teza de doctorat s-au valorificat prin publicarea unui număr de patru articole publicate în reviste de specialitate cotate ISI și a peste 15 comunicări la conferințe naționale și internaționale.

DATAREA UNUI REZERVOR DE APĂ SUBTERANĂ DIN ZONA BĂBENI-VÂLCEA ȘI CORECȚII DE VÂRSTĂ CU AJUTORUL RADIOCARBONULUI

Rezervorul de apă subterană studiat se află pe teritoriul orașului Băbeni, județul Vâlcea, iar forajele din care s-au prelevat probe de apă aparțin Administrației Bazinale de Apă OLT. Forate la începutul anilor 1970 aceste foraje sunt destinate monitorizării nivelului apei freatice în această zonă și de asemenea monitorizării compoziției chimice a apei pentru identificarea eventualelor surse de poluare ale acviferului.

Poziția geografică a teritoriului orașului Băbeni (24°30' E, 45°00'N), din punct de vedere morfologic și structural, se încadrează în Subcarpații Vâlcii, care la rândul lor se înscriu în zona morfostructurală a Podișului Getic.

Pentru îndeplinirea obiectivelor acestei teze am prelevat probe de apă din opt foraje, trei fântâni situate în continuarea forajelor de-a lungul căii de curgere a acviferului și de asemenea din principalele două râuri ce influențează corpul de apă subterană râul Olt, respectiv râul Bistrița. Pentru foraje s-au păstrat denumirile originale, acestea fiind notate începând cu F1 și terminând cu F8, iar fântânile au fost notate cu A, B, C în ordinea prelevării probelor de apă.

Tabelul.1. Coordonatele geografice ale locațiile de prelevare a probelor

Locația	Latitudine	Longitudine	Adâncime (m)
Foraj F1	44°58'45.79"N	24°16'57.39"E	15
Foraj F2	44°58'54.19"N	24°16'37.73"E	20.5
Foraj F3	44°59'16.03"N	24°16'11.91"E	10.5
Foraj F4	44°59'17.81"N	24°15'55.45"E	12
Foraj F5	44°59'11.76"N	24°15'10.90"E	17.1
Foraj F6	44°58'39.67"N	24°14'40.10"E	11.5
Foraj F7	44°58'34.13"N	24°14'40.22"E	15
Foraj F8	44°58'19.24"N	24°14'38.88"E	18

Fântâna C	44°58'6.57"N	24°14'34.19"E	~7
Fântâna B	44°57'42.25"N	24°14'32.90"E	~9
Fântâna A	44°56'29.42"N	24°14'21.36"E	~10
Olt	44°58'54.22"N	24°16'49.59"E	-
Bistrița	44°58'32.81"N	24°14'50.06"E	-

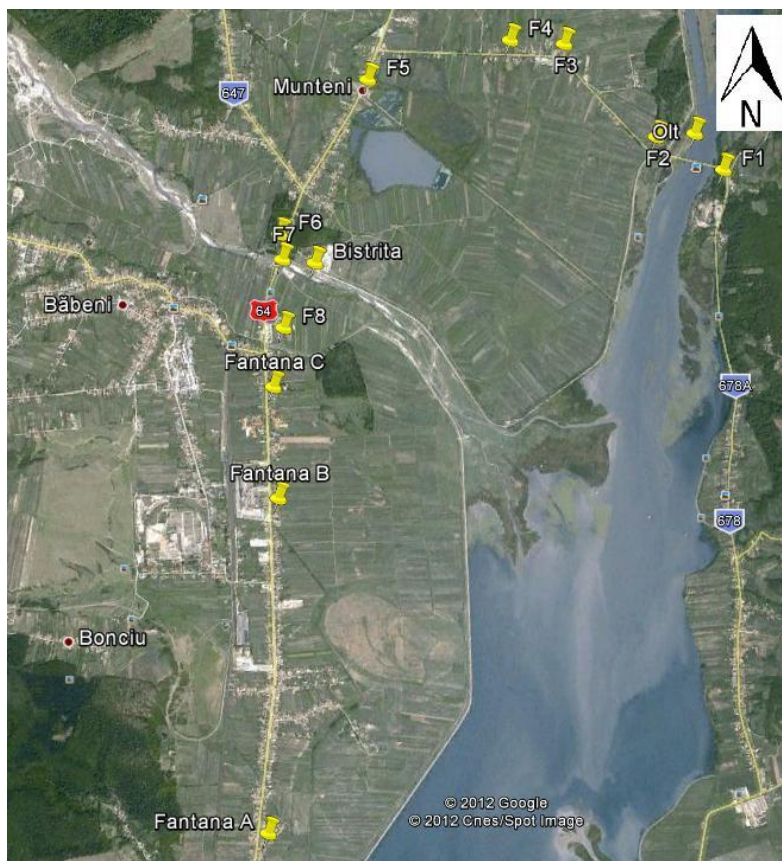


Figura 2. Localizarea pe harta a locațiilor de prelevare probe (construită cu ajutorul Google Earth 2012)

Forajul F1 este situat pe partea stângă a râului Olt în imediata vecinătate a podului situat pe drumul județean 678A ce leagă Orașul Băbeni de comuna Galicea. Descrierea litologică a acestui foraj arată faptul că succesiunea statelor prin care trece forajul F1 este următoarea: sol vegetal maroniu, nisip mediu grosier vânăt, nisip grosier cu pietrișuri, nisip grosier cu pietrișuri rare, argilă gălbuie nisipoasă, argilă vânătă puțin compactă, nisip fin argilos gălbui vânăt, nisip fin micaceu vânăt, nisip fin gălbui cu apă, nisip grosier cu elemente rare de pietriș cenușiu, nisip grosier și pietriș cenușiu vânăt și argilă vânătă gălbuie slab compactă.

Forajul F2 este situat pe partea stângă a drumului județean 678A la o distanță de 500 metri față de forajul F1. Descrierea litologică a acestui foraj arată faptul că succesiunea statelor prin care trece forajul F2 este următoarea: sol vegetal maroniu,

bolovăniș și pietriș gălbui albicios, argilă vânată nisipoasă, argilă gălbuie nisipoasă, argilă gălbuie slab compactă, argilă vânată slab compactă, nisip fin vânat micaceu, pietriș și nisip grosier vânat gălbui și argilă vânată slab compactă.

Forajul F3 este situat pe partea stângă a drumului județean 678A ce leagă Orașul Băbeni de comuna Galicea la o distanță de 890 metri față de forajul F2. Descrierea litologică a acestui foraj arată faptul că succesiunea statelor prin care trece forajul F3 este următoarea: sol vegetal maroniu, bolovăniș cu nisip mediu și grosier, bolovăniș cu elemente de pietriș și nisip grosier, nisip grosier gălbui, nisip grosier cu pietriș gălbui, nisip grosier cu elemente rare de pietriș și argilă vânată slab nisipoasă.

Forajul F4 este situat pe partea dreaptă a drumului județean 678A la o distanță de 370 metri față de forajul F3. Descrierea litologică nu a fost disponibilă și de aceea pentru calculele de vârstă pentru acest foraj se consideră că forajul F4 este identic cu forajul F3 dată fiind și distanța mică dintre acestea.

Forajul F5 este situat pe partea dreaptă a drumului național 64 ce leagă Municipiul Drăgășani de Municipiul Râmnicu Vâlcea la o distanță de 1000 metri față de forajul F4. Descrierea litologică a acestui foraj arată faptul că succesiunea statelor prin care trece forajul F5 este următoarea: sol vegetal maroniu, nisip grosier gălbui, argilă nisipoasă vânată, nisip argilos vânat, nisip grosier cu bolovănișuri (cu ϕ între 12 și 15 cm alcătuit din calcare, gresii, șisturi), argilă slab nisipoasă gălbui vânată compactă, nisip argilos vânat, nisip grosier și pietriș mediu gălbui și argilă vânată compactă.

Forajul F6 este situat pe partea dreaptă a drumului național 64 ce leagă Municipiul Drăgășani de Municipiul Râmnicu Vâlcea și pe partea stângă a râului Bistrița la o distanță de 1200 metri față de forajul F5. Descrierea litologică a acestui foraj arată faptul că succesiunea statelor prin care trece forajul F6 este următoarea: sol vegetal maroniu, nisip fin gălbui cu pietriș, nisip mediu cu pietriș cenușiu vânat, bolovăniș (cu ϕ între 12 și 15 cm alcătuit din calcare, gresii, șisturi) și pietriș grosier, argilă gălbuie slab nisipoasă vânată compactă, nisip fin argilos de culoare vânată micacee, bolovăniș (cu ϕ între 10 și 12 cm alcătuit din calcare, gresii, șisturi) și nisip grosier cu pietriș vânat și argilă nisipoasă vânată.

Forajul F7 este situat pe partea dreaptă a drumului național 64 ce leagă Municipiul Drăgășani de Municipiul Râmnicu Vâlcea și pe partea dreaptă a râului Bistrița la o distanță de 170 metri față de forajul F6. Descrierea litologică a acestui

foraj arată faptul că succesiunea statelor prin care trece forajul F7 este următoarea: sol vegetal brun maroniu, nisip fin gălbui cu pietriș, nisip fin vânat cu rare elemente de pietriș, nisip mediu și grosier cu elemente de pietriș, nisip grosier cu bolovăniș, bolovăniș și pietrișuri mai mari de 7 cm, bolovăniș (cu φ între 15-20 cm alcătuit din elemente de calcar, gresii, șisturi și pietriș grosier), nisip mediu și fin vânat și argilă vânată compactă.

Forajul F8 este situat pe partea dreaptă a drumului național 64 ce leagă Municipiul Drăgășani de Municipiul Râmnicu Vâlcea la o distanță de 450 metri față de forajul F7. Descrierea litologică a acestui foraj arată faptul că succesiunea statelor prin care trece forajul F8 este următoarea: sol vegetal maroniu, nisip fin micaceu gălbui maroniu cu elemente rare de cu pietrișuri, pietrișuri cu până la 10% bolovănișuri cu diametru mai mare de 7 cm cu apă, pietriș și nisip vânat, nisip grosier gălbui albicios, nisip grosier cu pietriș gălbui albicios, nisip fin, vânat, micaceu și argilă vânată puțin compactă.

S-au prelevat probe de apă și din trei fântâni situate pe teritoriul orașului Băbeni în continuarea forajelor de-a lungul căi de curgere a acviferului. Fântânile sunt situate pe partea dreapta a drumului național DN64 la următoarele distanțe: fântâna A față de fântâna B la 2260 m, fântâna B față de fântâna C la 760 m și fântâna C față de forajul F8 la 400 m.

Analize fizico-chimice

S-a arătat importanța caracteristicilor fizico-chimice ale probei de apă, nu numai pentru colectarea unei probe suficiente, necesare analizei dar și interpretării mai apoi a rezultatelor analizei de radiocarbon și utilizarea lor în determinarea vârstei. Indicatorii chimici urmăriți pentru proba de apă sunt: pH-ul, conductivitatea, bicarbonații (HCO_3^-), carbonații (CO_3^{2-}), clorurile (Cl^-), calciu (Ca^{2+}), magneziu (Mg^{2+}), sodiu (Na^+), potasiu (K^+), sulf față de sulfați (SO_4^{2-}) și temperatură.

Tabelul 2. Caracteristicile fizico-chimice ale unor probe de apă subterana

Nr. crt.	Locația	pH _i	C _i ($\mu\text{S/cm}$)	HCO_3^- (mg/l)	CO_3^{2-} (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)
1	Foraj F1	7.84	381	220	-	24.3	9.60	1.42	25.61	9.11	34.95
2	Foraj F2	7.84	551	180	10	87.7	79.00	1.82	59.70	8.88	30.50
3	Foraj F3	7.14	2520	13	-	-	768.16	2.07	86.41	10.48	306.5
4	Foraj F4	8.93	1042	230	34	49.8	162.14	5.28	156.8	7.93	24.12
5	Foraj F5	8.81	463	250	11	110.0	23.00	1.70	41.00	8.00	31.00
6	Foraj F6	8.66	718	230	-	76.6	84.93	2.93	52.77	10.21	109.00
7	Foraj F7	8.82	565	190	-	90.6	61.80	2.43	51.50	6.85	34.70

8	Foraj F8	8.75	390	90	-	13.0	77.21	4.06	7.40	2.64	34.85
9	Fântâna A	8.01	759	290	11	115	102.00	5.45	97.36	13.09	66.76
10	Fântâna B	7.81	855	280	-	130	116.00	7.37	96.25	14.68	68.16
11	Fântâna C	8.10	844	301	-	96.2	112.45	3.25	91.09	11.29	69.69
12	Râul Olt	8.93	837	110	-	33.3	6.90	3.02	57.00	5.63	70.50
13	Râul Bistrița	9.20	654	160	-	53.5	108.00	3.92	62.35	7.62	33.80

Datele prezentate mai sus au fost folosite ca date de intrare în programul PHREEQC. Unitățile de măsură folosite pentru concentrațiile anionilor și cationilor în apă (mg/l) trebuie specificate în datele de intrare. Din simularea la echilibru a speciilor apoase se observă pentru toate probele că specia bicarbonat este dominantă și se apropie ca și valoare a concentrației de datele inițiale. Datele de ieșire de mai sus arată faptul că toate sărurile ipotetice prezintă indici de solubilitate negativi, ceea ce ilustrează faptul că nu se atinge saturația pentru nici una din sărurile ipotetice cu conținut de carbon găsite în compoziția apei (aragonit CaCO_3 , artinit $\text{MgCO}_3:\text{Mg}(\text{OH})_2:3\text{H}_2\text{O}$, calcită CaCO_3 , $\text{CO}_2(\text{g})$, dolomită $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, dolomită(d) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, huntită $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, hidromagnezit $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2:4\text{H}_2\text{O}$, magnezită MgCO_3 , nahcolită NaHCO_3 , natron $\text{Na}_2\text{CO}_3:10\text{H}_2\text{O}$, nesquehonit $\text{MgCO}_3:3\text{H}_2\text{O}$, termonatrit $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{H}_2\text{O}$, tronă $\text{NaHCO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3:2\text{H}_2\text{O}$), aceasta păstrându-si astfel compoziția în timp și deci precipitarea pentru obținerea carbonatului de bariu făcându-se în bune condiții chiar și după o anumită perioadă de timp.

Analize izotopice

În ceea ce privește determinarea rapoartelor izotopice $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ și $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ din probele de apă prelevate acestea au fost determinate în “Laboratorul de analize fizico-chimice, de mediu și calitatea alimentelor (LAFMCA)” din cadrul ICSI Rm. Vâlcea și s-a utilizat un spectrometrul de masă cu sector magnetic în flux continuu CF-IRMS Delta V Plus este configurat și destinat pentru asemenea analize.

Valoarea minimă a raportului izotopic $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ s-a înregistrat pentru proba de apă prelevată din râul Olt, iar valoarea maximă pentru proba de apă prelevată din Fântâna A. De asemenea în ceea ce privește raportul izotopic $^2\text{H}/^1\text{H}$ valoarea minimă și valoarea maximă s-au înregistrat pentru aceleași locații râul Olt, respectiv Fântâna A. Din figura de mai jos se poate concluziona că toate locațiile sunt influențate de precipitații într-o măsură mai mare sau mică, conținutul mediu de deuteriu fiind cel al apei meteorice locale. Se poate observa și faptul că probele se grupează după conținutul izotopic în trei grupuri distincte: foraje, fântâni și râuri. În ceea ce privește

$\delta^{13}\text{C}$ valorile determinate sunt utilizate în rularea modelelor de corecție ce țin cont de acest parametru.

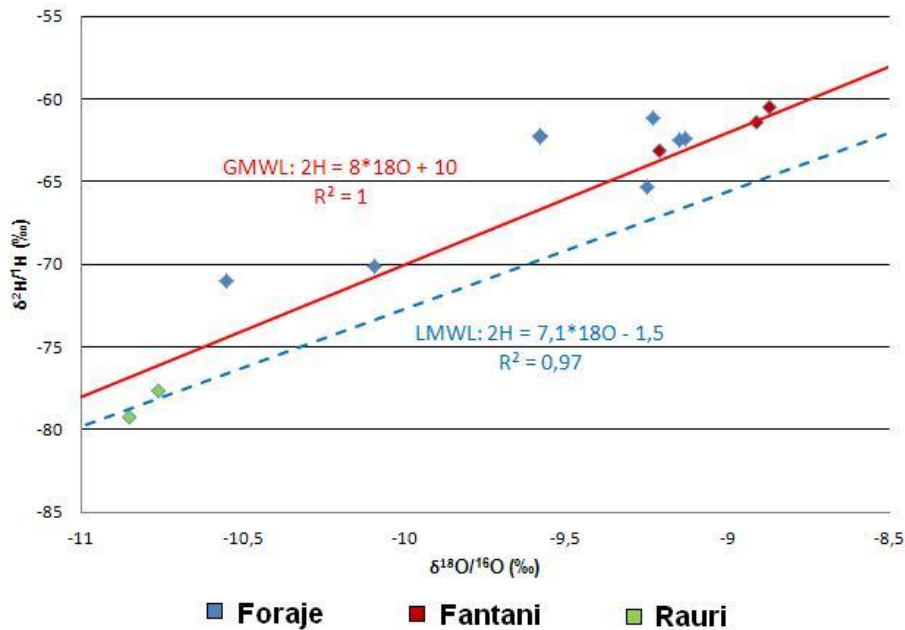


Figura 3. Variația rapoartelor izotopice $^2\text{H}/^1\text{H}$ și $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ pentru probele analizate

Determinarea concentrației de tritii

Măsurările pentru determinarea concentrației de tritii în probele recoltate s-au efectuat pe spectrometrul cu scintilație lichidă tip Quantulus 1220, construit special pentru probe de mediu și radioactivitate scăzută. În figura de mai jos este reprezentată variația concentrației de tritii pentru probele analizate. Identificându-se următoarele concluzii:

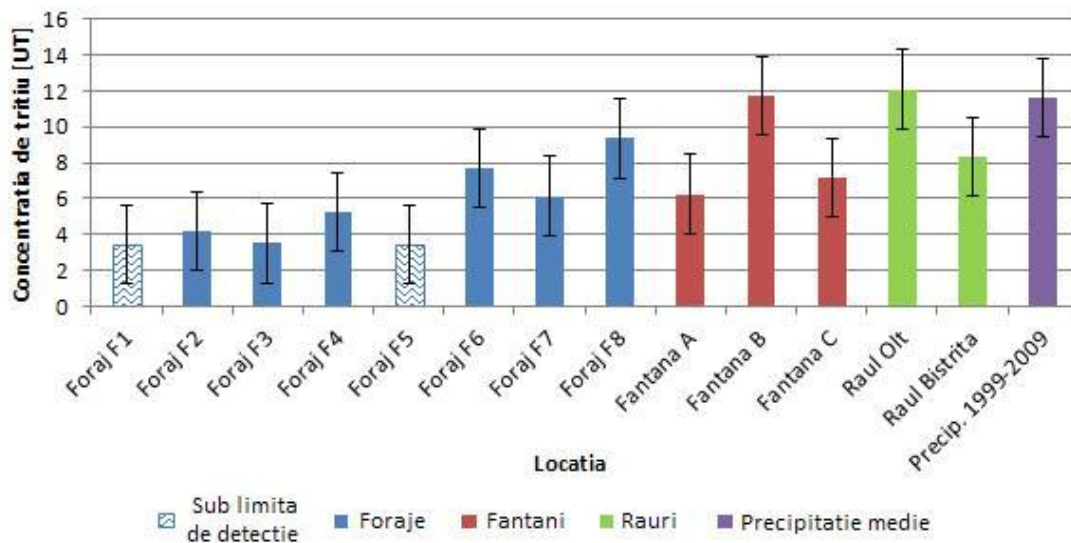


Figura 4. Variația activității concentrației de tritii pentru probele analizate

- activitatea concentrației de tritium măsurate a variat între 12.10 ± 2.21 UT (râul Olt) și activități ale concentrației sub limita de detecție (forajele F2 și F5). Maximul se întâlnește în apa de suprafață, lucru de așteptat aceasta fiind puternic influențată de precipitații, iar media anuală ponderată la cantitatea de precipitații pentru tritium în această zonă este de 11.62 ± 2.20 UT (perioada de observații 1999-2009, Varlam, 2010)

- în ceea ce privește concentrația de tritium întâlnită pentru râul Bistrița, aceasta a fost mai mică comparativ cu râul Olt sau precipitația medie acest lucru putând indica faptul că acest râu are un aport apă subterană;

- activitatea concentrației de tritium determinată pentru cele trei fântâni s-a regăsit în intervalul 6.25 - 11.70 UT, valoarea mai mare fiind determinată pentru Fântâna B ceea ce indică faptul că aceasta este probabil influențată în principal de precipitații, în contrast cu celelalte două pentru care aportul de apă subterană este posibil să fie unul însemnat;

- din punct de vedere al activității concentrației de tritium cele 8 foraje se pot împărți în două categorii și anume: forajele cu concentrații ale tritiului mai mari (F6, F7 și F8) cu activități cuprinse între 6.14 - 9.35 UT și foraje cu concentrații mai mici de tritium (F1, F2, F3, F4 și F5) cu activități de maxim 5.22 ± 2.10 UT și minime sub limita de detecție. Dacă prima categorie este clar influențată de precipitații, asupra forajelor F1, F2, F3, F4 și F5 influența este mai puțin vizibilă.

Datarea apelor subterane și corecții de vârstă cu ajutorul ^{14}C

În ceea ce privește conținutul de ^{14}C acesta a fost determinat utilizând procedurile pentru pregătirea și determinarea activității concentrației de ^{14}C în probe de apă descrise în capitolul 5, subcapitolul 5.4 al prezentei lucrări. Sintetizând procedurile de lucru presupun următoarele etape și anume:

- pregătirea cocktailului de scintilație după metoda pusă la punct și optimizată în cadrul Laboratorului de Tritium din cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice – ICSI Rm. Vâlcea din al cărui colectiv fac parte și unde s-au desfășurat toate experimentele necesare elaborării acestei teze de doctorat.

- precipitarea carbonului anorganic dizolvat (DIC) în proba de apă sub formă de carbonat de bariu;

- acidificarea carbonatului de bariu în vederea obținerii bioxidului de carbon;
- absorbția CO₂ în cocktailul de scintilație;
- măsurarea propriu-zisă a activității specifice a ¹⁴C utilizând spectrometrul cu scintilație lichidă Quantulus 1220.

În următor sunt prezentate valorile obținute pentru cele 8 foraje și 3 fântâni studiate, acest tabel sintetizând toate datele de intrare utilizate pentru calcularea vârstelor utilizând modelele de corecție.

Tabelul 3. Activitatea specifică a ¹⁴C utilizată pentru determinarea și modelarea vârstei apei subterane în locațiile studiate

Locația	Rata de numărare (CPM)	Eficacitatea (%)	Activitatea (Bq)	Activitatea specifică C-14 (Bq/gC)	¹⁴ C _{DIC} (pMC)
F1	6.778 ± 0.083	64.93	0.1068 ± 0.0025	0.14645 ± 0.0034	64,80
F2	6.269 ± 0.080	64.78	0.0937 ± 0.0024	0.13007 ± 0.00333	57,55
F3	3.984 ± 0.064	65.10	0.0352 ± 0.0021	0.23834 ± 0.01422	105,45
F4	7.845 ± 0.089	65.07	0.1341 ± 0.0024	0.19600 ± 0.00351	86,72
F5	6.485 ± 0.081	64.86	0.0992 ± 0.0025	0.14012 ± 0.00353	62,00
F6	8.135 ± 0.091	64.98	0.1415 ± 0.0027	0.21391 ± 0.00408	94,64
F7	8.412 ± 0.092	65.03	0.1486 ± 0.0027	0.22686 ± 0.00412	100,38
F8	6.329 ± 0.080	64.89	0.0952 ± 0.0024	0.24117 ± 0.00608	106,71
Fântâna A	8.596 ± 0.0093	65.09	0.1533 ± 0.0027	0.22757 ± 0.00401	100,69
Fântâna B	8.796 ± 0.0094	64.81	0.1584 ± 0.0028	0.22783 ± 0.00403	100,81
Fântâna C	8.819 ± 0.0095	64.91	0.1590 ± 0.0028	0.22511 ± 0.00396	99,60

Pentru concentrația de radiocarbon din atmosferă (¹⁴C_{atm}) am considerat cea mai bună aproximare la o valoare egală cu 100 pMC, valoare specifică atmosferei de dinainte de testele nucleare din anii '60. În ceea ce privește raportul izotopic δ¹³C am considerat că valoarea acestuia pentru carbonat este 0 ‰, iar pentru CO₂ sol este egală cu -21 ‰ valori ce sunt utilizate și în literatura de specialitate în astfel de cazuri. Valorile constantelor de echilibru K₁ și K_{CO2} pentru sistemele cu conținut de carbonați ce le-am utilizat pentru determinarea produșilor de reacție la echilibru chimic au fost cele pentru 25 °C (Drever, 1997). Pentru factorii de fracționare izotopică în timpul schimbului de carbon în sistem au fost utilizate valorile pentru 25 °C (Clark, 1999).

Utilizând modelele de corecție a vârstei am calculat factorii de diluție pentru corecția alcalinității (modelul ALK), corecția bilanțului de masa chimic (modelul CMB-Chem și CMB-Alk), modelul $\delta^{13}\text{C}$ și pentru schimbul cu matricea (modelul Fontes-Garnie). Pentru corecția statistică (modelul STAT) s-a ales valoarea mediană a intervalului considerat caracteristic pentru substratul ce conține carbonați cu o granulație fină (0.75 – 0.90). Chiar dacă saturația în calcit este atinsă în zona de alimentare a majorității acviferelor, în special pentru acviferele care conțin roci calcaroase, în cazul acviferului studiat în această lucrare saturația nu este atinsă lucru demonstrat de valorile negative ale indicelui de saturație pentru calcită obținute în urma modelării PHREEQC. Din acest motiv nu am considerat efectul dizolvării magnezitului și în consecință nu am aplicat acest model de corecție. În figura de mai jos este reprezentată variația factorilor de diluție corespunzători modelelor de corecție considerate..

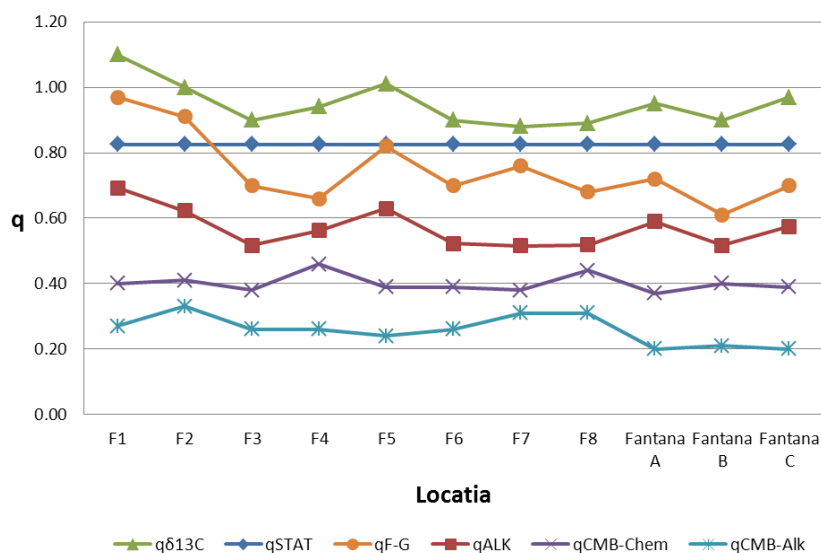


Figura 5. Variația factorilor de diluție corespunzători modelelor de corecție considerate

Media valorilor factorului de diluție pentru modelul $\delta^{13}\text{C}$ este de 0.949, urmat de factorul de diluție pentru modelul de corecție statistică cu o valoare de 0.825 și factorul de diluție pentru modelul Fontes-Garnie cu o medie de 0.748. Pentru modelul de corecție a alcalinității și modelele CMB-Chem și CMB-Alk s-au determinat valori medii de 0.569, 0.401 și respectiv 0.259. De remarcat este faptul că cu cât valoarea factorului de diluție este mai apropiată de 1 cu atât influența sa asupra vârstei este mai mică.

În figura 6 sunt reprezentate vârștele necorectate și cele corectate cu ajutorul modelelor de corecție $\delta^{13}\text{C}$, STAT, F-G, ALK, CMB-Chem și CMB-Alk.

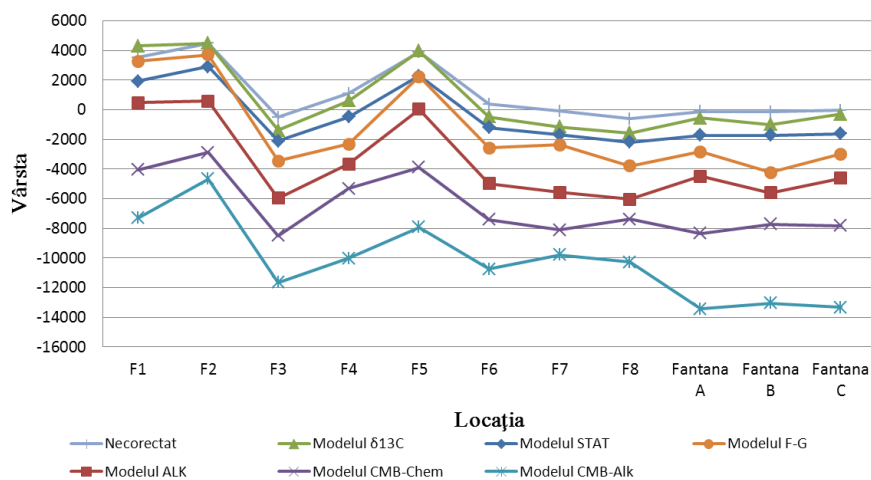


Figura 6. Variația vârștelor (în ani BP) necorectate și a celor corectate cu ajutorul modelelor de corecție considerate

Se observă faptul că valorile cele mari au fost obținute pentru vârștele necorectate pentru ca vârșta necorectată presupune că dizolvarea carbonaților se face numai în condiții deschise lucru puțin probabil pentru corpul de apă subterană studiat. Aceste condiții sunt excepționale, iar reacțiile datorate schimbului cu matricea și cele datorate dizolvării dolomitei nu sunt luate în calcul. Pe de altă parte modele ce consideră sistemul complet închis (modelul ALK, CMB-Chem și CMB-Alk) fac corecții mult mai mari decât ar fi necesar în realitate și de aceea nu se potrivesc cu sistemul studiat. În consecință modelele $\delta^{13}\text{C}$ și F-G, ce presupun că dizolvarea carbonaților se face în condițiile unui sistem parțial deschis, sunt cele mai reprezentative pentru forajele și fântânile studiate. Conform valorilor furnizate de aceste modele în Tabelul sunt prezentate intervalele în care se regăsesc vârștele probelor analizate.

Tabelul 4. Intervalele în care se regăsesc vârștele probelor analizate și media acestora (în ani BP)

Locația	Vârșta	Media
F1	~3200 – 4300	3782
F2	~3700 – 4500	4105
F3	Modernă	-
F4	Modernă	-
F5	~2200 – 3900	3100
F6	Modernă	-
F7	Modernă	-
F8	Modernă	-

Fantana A	Modernă	-
Fantana B	Modernă	-
Fantana C	Modernă	-

Interpretarea vârstelor apei subterane obținute prin datarea cu ajutorul radiocarbonului și ulterior corectate cu modelele de corecție descrise în aceasta lucrare, trebuie făcută întotdeauna împreună cu cât mai multe informații suplimentare posibile. Acestea includ o bună cunoaștere din punct de vedere hidrogeologic a acviferului studiat și a ariei de alimentare a acestuia. Dizolvarea carbonaților este însoțită adesea și de alte procese secundare cum ar fi reducerea sulfatilor sau dizolvarea dolomitei. Din aceste motive vârstele în sine trebuiesc utilizate cu precauție, dar cu toate acestea pot furniza informații utile pentru estimarea unor parametri ai corpului de apă cum ar fi vitezele medii de tranzit al apei subterane. În practică, acestea sunt considerate mai aproape de realitate și se obțin din interpretarea valorilor relative a datărilor cu radiocarbon obținute din două puncte de colectare situate pe linia de curgere a apelor subterane. În *Tabelul 5* sunt prezentate valorile obținute pentru vitezele medii de tranzit ale acviferului studiat.

Tabelul 5. Vitezele medii de tranzit în acviferul studiat

Pereche foraje	Diferența vârstelor medii	Distanța (m)	Viteza (m/an)
P1 – P2	322	500	0,6
P2– P5	1005	1980	0.5
		Medie	0,55

Viteza medie de tranzit a acviferului studiat este 0.55 m/an, valoare specifică acestui tip de acvifer, și a fost determinată ținând cont de diferența vârstelor medii a forajelor cu apă subterane veche și distanța dintre acestea. Acest parametru poate fi și utilizat atât pentru dezvoltarea durabilă pe termen mediu și lung a zonei studiate, cât și pentru managementul resurselor de apă în condițiile în care datorită schimbărilor climatice apa va fi cea mai importantă resursă naturală.

CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE

Carbonul (C) este un element important al biosferei acesta fiind baza lanțului alimentar jucând un rol cheie în fiecare parte a proceselor biogeochimice. Bioxidul de carbon (CO_2) este un important gaz cu efect de seră. Concentrația sa în atmosferă a crescut de la aproximativ 270 ppm la începutul revoluției industriale la aproximativ 360 ppm. Această schimbare a concentrației de CO_2 reprezintă o creștere globală cu aproximativ 30% în mai puțin de 200 de ani. Datorită potențialului de a afecta clima la nivel global, procesele care afectează ciclul carbonului au devenit în ultimii ani de un mare interes.

Tehnicile pentru studiul proceselor ciclului carbonului ce utilizează izotopii acestuia câștigă tot mai mult teren datorită avantajelor tehnicilor analitice și creșterii complexității subiectelor studiate. Tehnicile izotopice furnizează unelte pentru cercetarea modalităților de schimb între atmosfera, sistemele biologice și sistemele geologice. Astfel variațiile naturale sau antropogene ale abundenței izotopice a carbonului pot fi utilizate pentru investigarea transferului carbonului între diferite sisteme în anumite momente de timp.

Carbonul are trei izotopi deosebit de utili ca și trăsori în ecosistemele terestre: izotopul stabil ^{12}C cu o abundență de 98,89%; izotopul stabil ^{13}C cu o abundență de 1,11%; și izotopul radioactiv ^{14}C cu timpul de înjumătățire de 5730 ani. ^{12}C mai este numit și izotopul „ușor” al carbonului, comparativ cu ^{13}C și ^{14}C numiți izotopii „grei” al carbonului. Producerea naturală a ^{14}C , postulată pentru prima dată de Willard Frank Libby, se petrece în stratele înalte ale atmosferei datorită ciocnirii razelor cosmice producătoare de neutroni cu atomii de azot. Rata de producere a fost calculată din inventarul total de ^{14}C având o valoare de $1,0 \times 10^{15}$ Bq/an, destul de apropiată de estimările lui inițiale le lui Libby calculate din fluxul razelor cosmice ($1,4 \times 10^{15}$ Bq/an). ^{14}C este produs de asemenea în reactoarele nucleare și în timpul testării armelor nucleare. Odată produs, acesta se oxidează la $^{14}\text{CO}_2$ și sub această formă este

încorporat în ciclul global de carbon prin aceleași procese ca și $^{12}\text{CO}_2$ și $^{13}\text{CO}_2$. În consecință, orice material ce conține carbon derivat din CO_2 atmosferic este potențial eligibil pentru datarea cu ajutorul radiocarbonului.

În apa subterană ciclul carbonului începe cu reacțiile chimice din zona de alimentare. În apele subterane de mică adâncime evoluția geochemică este dominată de reacțiile bicarbonaților, aceștia fiind în general anionii dominanți în corpurile de apă dulce. Activitatea microbiologică joacă un rol cheie în descompunerea compușilor organici și în evoluția reacțiilor redox. Înțelegerea evoluției carbonaților și a ciclului carbonului în apa subterană este necesară pentru stabilirea calității apei subterane și pentru interpretarea corectă a vârstei apei subterane.

Pentru simularea reacțiilor chimice și proceselor de transport în ape naturale și ape poluate am utilizat PHREEQC 2.10, un software dezvoltat de U.S. Geological Survey. PHREEQC calculează concentrațiile elementelor, molalitățile și activitățile speciilor apoase, pH-ul, pe-ul, indicii de saturație precum și transferurile interfazice necesare pentru a se atinge echilibrul, folosind reacțiile geochemice reversibile și ireversibile. Indicatorii utilizați în aceasta teză de doctorat ce au fost calculați cu acest software sunt indicii de saturație și distribuția speciilor apoase.

În lume există acvifere cu vârste cuprinse între zeci de ani și mii de ani. Pe de altă parte apa subterană ce face parte din ciclu hidrologic este reînnoită continuu, iar exploatarea sa este sustenabilă. Apele subterane de adâncime pot conține apă modernă și veche, și oricum prezența chiar și a unei componente minore de apă modernă este importantă deoarece indică conectarea hidraulică a acviferului cu pânza freatică. În consecință exploatarea excesivă poate crește contribuția componentei moderne.

Apa subterană modernă face parte dintr-un ciclu hidrologic activ și este considerată cea realimentată în ultimele câteva decenii. Adesea metodele clasice dau cea mai bună indicație dacă apele subterane se realimentează activ. Câteva exemple de astfel de metode sunt: maparea hidrogeologică, fluctuații sezoniere ale nivelului apei, variații temporale ale compoziției geochemice sau a compoziției izotopilor stabili, identificarea poluării antropice (nitrați), etc.. Cu toate acestea izotopii sunt utilizați atunci când informațiile hidrogeologice sunt insuficiente sau neclare, și mai important atunci când se dorește determinarea vârstei apei recent realimentate.

Evoluția geochemică poate fi, și de cele mai multe ori este, mult mai complexă decât o prezintă relațiile matematice ale modelor de corecție a vârstei. Cea mai potrivită modalitate de corecție a vârstelor determinate cu ajutorul radiocarbonului se

alege în funcție de sistemul geochimic particular al apelor subterane și de datele disponibile. În general aceste modele supraestimează vârsta apei subterane, dar totuși această vârstă este mai aproape de adevăr decât cea necorectată.

NETPATH este un soft interactiv dezvoltat de US Geological Survey ce utilizează concentrațiile mineralelor și gazelor dizolvate în apă, și compoziția izotopică a apei dintr-un rezervor subteran în diferite puncte de probare, modelarea și interpretarea vârstei apei subterane obținute cu ajutorul radiocarbonului fiind una din opțiunile sale. Softul utilizează datele chimice și izotopice caracteristice unei probe dintr-un corp de apă subterană pentru a examina toate reacțiile geochimice posibile și pentru a stabili fazele ce pot exista. În acest soft interactiv sunt utilizate aproape toate modelele descrise anterior în aceasta lucrare, ele fiind adaptate și perfecționate pentru a lucra interdependent cu datele de intrare utilizate.

Ca și contribuție originală se poate sublinia dezvoltarea, optimizarea și validarea metodei, în vederea obținerii unor rezultate cât mai precise, punerea la punct a unei proceduri clare pentru investigarea rezervoarelor subterane, ce nu se rezumă doar la datarea cu radiocarbon, ci înglobează toți parametrii necesari managementului apei subterane. Deși tipul de măsurare a radiocarbonului propus în această teză este unul clasic, optimizările aduse domeniului de preparare, permit scăderea timpului și costurilor financiare, putând fi cu succes aplicate unui număr mare de probe, lucru obișnuit în studiile hidrologice.

Experimentele efectuate pentru punerea la punct a procedurii de pregătire a probelor de apă demonstrează că tehnica absorbției directe și procedurile de rutină dezvoltate în laborator conduc la rezultate reproductibile cu nivel constant de atenuare în probele pregătite, rezultatele obținute validând procedura de măsurare a ^{14}C prin scintilație lichidă a laboratorului.

Pentru îndeplinirea obiectivelor acestei teze am prelevat probe de apă din opt foraje, trei fântâni situate în continuarea forajelor de-a lungul căii de curgere a acviferului și de asemenea din principalele două râuri ce influențează corpul de apă subterană râul Olt, respectiv râul Bistrița. Rezervorul de apă subterană studiat se află pe teritoriul orașului Băbeni, județul Vâlcea, iar forajele din care s-au prelevat probe de apă aparțin Administrației Bazinale de Apă Olt.

Indicatorii fizico-chimici urmăriți, atât pentru a fi siguri de colectarea unei cantități suficiente de probă necesare analizei cât și pentru interpretarea mai apoi a

rezultatelor analizei de radiocarbon și utilizarea lor în determinarea vârstei au fost: pH-ul, conductivitatea, bicarbonații, carbonații, clorurile, calciu, magneziu, sodiu, potasiu și sulf față de sulfati. Datele obținute au fost folosite ca date de intrare în programul PHREEQC. Datele de ieșire au arătat faptul că toate sărurile ipotetice prezintă indici de solubilitate negativi, ceea ce ilustrează faptul că nu se atinge saturația pentru nici una din sărurile ipotetice cu conținut de carbon găsite în compoziția apei, aceasta păstrându-si astfel compoziția în timp și deci precipitarea pentru obținerea carbonatului de bariu făcându-se în bune condiții chiar și după o anumită perioadă de timp.

În ceea ce privește rapoartele izotopice $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ și $^2\text{H}/^1\text{H}$ se poate concluziona că toate locațiile sunt influențate de precipitații într-o măsură mai mare sau mai mică, conținutul mediu de deuteriu fiind cel al apei meteorice locale. Se poate observa și faptul că probele se grupează după conținutul izotopic în trei grupuri distincte: foraje, fântâni și râuri.

Din analiza rezultatelor obținute în urma determinării concentrației de tritium în probele recoltate, se pot identifica următoarele concluzii:

- activitatea concentrației de tritium măsurate a variat între 12.10 ± 2.21 UT (râul Olt) și activități ale concentrației sub limita de detecție (forajele F2 și F5). Maximul se întâlnește în apa de suprafață, lucru de așteptat, aceasta fiind puternic influențată de precipitații, iar media anuală ponderată la cantitatea de precipitații pentru tritium în această zonă este de 11.62 ± 2.20 UT (perioada de observații 1999-2009, Varlam, 2010)

- în ceea ce privește concentrația de tritium întâlnită pentru râul Bistrița, aceasta a fost mai mică comparativ cu râul Olt sau precipitația medie, acest lucru putând indica faptul că acest râu are un aport de apă subterană;

- activitatea concentrației de tritium determinată pentru cele trei fântâni s-a regăsit în intervalul 6.25 - 11.70 UT, valoarea mai mare fiind determinată pentru Fântâna B ceea ce indică faptul că aceasta este probabil influențată în principal de precipitații, în contrast cu celelalte două pentru care aportul de apă subterană este posibil să fie unul însemnat;

- din punct de vedere al activității concentrației de tritium cele 8 foraje se pot împărți în două categorii și anume: forajele cu concentrații ale tritiului mai mari (F6, F7 și F8) cu activități cuprinse între 6.14 - 9.35 UT și foraje cu concentrații mai mici de tritium (F1, F2, F3, F4 și F5) cu activități cuprinse între 5.22 ± 2.10 UT și limita de

deteție. Dacă prima categorie este clar influențată de precipitații, asupra forajelor F1, F2, F3, F4 și F5 influența este mai puțin vizibilă.

În ceea ce privește vârsta necorectată se observă faptul că forajele F1, F2, F4, F5 și F6 au vârste pozitive ceea ce înseamnă că acestea sunt la o primă analiză ape subterane vechi, în timp ce pentru forajele F3, F7, F8 și fântânile A, B și C s-au obținut vârste negative de unde rezultă coroborând și cu activitatea concentrației de tritium și rapoartele izotopice $^2\text{H}/^1\text{H}$ și $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ faptul că probele de apă prelevate din aceste locații sunt ape moderne cu proveniență din precipitații.

S-au calculat factorii de diluție pentru corecția alcalinității (modelul ALK), corecția bilanțului de masa chimic (modelul CMB-Chem și CMB-Alk), modelul $\delta^{13}\text{C}$ și pentru schimbul cu matricea (modelul Fontes-Garnie). Factorul de diluție pentru modelul $\delta^{13}\text{C}$ este cel mai mare cu o medie de 0.949, urmat de factorul de diluție pentru modelul de corecție statistică cu o valoare de 0.825 și factorul de diluție pentru modelul Fontes-Garnie cu o medie de 0.748. Cei mai mici factori de diluție au fost obținuți pentru modelul de corecție a alcalinității și modelele CMB-Chem și CMB-Alk cu valori medii de 0.569, 0.401 și respectiv 0.259.

Prin aplicarea modelului $\delta^{13}\text{C}$ s-au obținut pentru forajele F1, F2, F4 și F5 vârste pozitive în timp ce pentru celelalte foraje și fântâni s-au obținut vârste negative. Prin rulara modelului statistic s-au obținut vârste negative pentru toate locațiile cu excepția forajelor F1, F2 și F5. Prin aplicarea modelul Fontes-Garnie au rezultat vârste pozitive pentru forajele F1, F2 și F5 și vârste negative pentru celelalte. Prin corecția vârstelor cu modelul ALK au rezultat vârste negative ale majorității probelor analizate. Corectarea vârstelor cu modelele CMB-Chem și CMB-Alk a dus la obținerea pentru toate probele analizate de vârste negative.

Modelele ce consideră sistemul complet închis (modelul ALK, CMB-Chem și CMB-Alk) fac corecții mult mai mari decât ar fi necesar în realitate și de aceea nu se potrivesc cu sistemul studiat, iar în consecință modelele $\delta^{13}\text{C}$ și Fontes-Garnie, ce presupun că dizolvarea carbonaților se face în condițiile unui sistem parțial deschis, sunt cele mai reprezentative pentru forajele și fântânile studiate. Conform valorilor furnizate de aceste modele intervalele în care se regăsesc vârstele sunt pentru forajul F1 ~3200 – 4300, pentru forajul F2 ~3700 – 4500, iar pentru forajul F5 ~2200 – 3900.

Vârstele în sine trebuiesc utilizate cu precauție, dar cu toate acestea pot furniza informații utile pentru estimarea unor parametri ai corpului de apă cum ar fi vitezele medii de tranzit al apei subterane. În practică aceste viteze sunt considerate mai

aproape de realitate și se obțin din interpretarea valorilor relative a datărilor cu radiocarbon obținute din două puncte de colectare situate pe linia de curgere a apelor subterane. Acest parametru poate fi utilizat atât pentru dezvoltarea durabilă pe termen mediu și lung a zonei studiate, cât și pentru managementul resurselor de apă în condițiile în care datorită schimbărilor climatice apa va fi cea mai importantă resursă naturală. Pentru acviferului studiat viteza medie de tranzit calculată a fost de 0.55 m/an.

În concluzie utilizarea datării apei subterane cu ^{14}C nu este relevantă fără a parcurge câteva etape esențiale identificate în această lucrare și anume:

- caracterizarea litologică a punctelor de probare;
- caracterizarea in situ a probei de apă prelevate (minim pH, temperatură, conductivitate și alcalinitate, parametri ce se pot modifica pe parcursul transportului și a eventualei depozitări);
- caracterizarea chimică a probei prelevate (anioni și cationi principali);
- determinarea rapoartelor izotopice pentru izotopii stabili ai hidrogenului, oxigenului și carbonului;
- stabilirea indicilor de saturație și identificarea speciilor majore ale carbonului (HCO_3^- , CO_3^{2-} , etc);
- măsurarea activității specifice a radiocarbonului și normalizarea sa în vederea determinării vârstei;
- alegerea modelelor adecvate de corecție a vârstei, coroborând informațiile litologice, fizico-chimice și izotopice;
- determinarea vitezelor medii de tranzit și a gradului de protecție a rezervorului subteran.

Această procedură este aplicată cu succes în cadrul institutului nostru, dotat cu infrastructura necesară efectuării tuturor investigațiilor descrise în etapele necesare a fi parcurse pentru determinarea vârstei și a gradului de protecție a unui rezervor de apă subterană.

În perspectivă se prevede corelarea acestor investigații cu izotopii azotului pentru identificarea surselor acestuia în rezervoarele de apă subterană, având în vedere ca limitele maxime legale pentru nitrați, nitriți și amoniu în apa potabilă sunt foarte mici, respectiv 50 mg/l (NO_3^-), 0.5 mg/l (NO_2^-) și 0.5 mg/l (NH_4^+). Conform aceluiași reglementări concentrația de azot de natură organică și anorganică nu trebuie

să depășească 1 mg/l, dar dacă se demonstrează ca prezența NH_4^+ este de origine endogenă limita impusă este de 5 mg/l.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

Clark, D.I., Fritz, P., 1999. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, 2nd edition, Lewis Publishers, New York: 119-123.

Drever, J.I., 1997. *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*, 3rd edition, Prentice Hall, New Jersey, p. 436.

Faurescu, I., Varlam, C., Stefanescu, I., Vagner, I., Faurescu, D., 2008. Radiocarbon Measurements in Romanian Danube River Water, LSC 2008 Advances in Liquid Scintillation Spectrometry: 339-344.

Faurescu, I., Feru, A., Varlam, C., Faurescu, D., Vagner, I., Cuna, S., Cosma, C., 2011. Use of C-14 and Environmental Isotopes to Estimate Aquifer Recharge Conditions. *Romanian Journal of Physics*, 56(1-2), 250–256.

Varlam, C., 2010. Teza de doctorat: Utilizarea tritiului ca trasor în mediu, Universitatea din Bucuresti.

Varlam, C., Stefanescu, I., Dului, O., Faurescu, I., Popescu, 2009. Applying direct liquid scintillation counting to low level tritium measurement. *Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 67 (5): 812-816.

Varlam, C., Faurescu, I., et al, 2006. Optimisation of C-14 Concentration Measurement in Liquid Samples Using Direct Absorption Method and Liquid scintillation Counting. *Proceedings of International Conference “Liquid Scintillation Counting – LSC 2005*, editors: S. Chalupnik, F. Schonhofer, J. Noakes, 423-428.

Varlam, C., Stefanescu, I., Varlam, M., Popescu, I., Faurescu, I., 2007. Applying the direct absorption method and LSC for C-14 concentration measurement in aqueous samples, *Radiocarbon*, 49(2): 281-289.

Varlam, C., Stefanescu, I., Cuna, S., Vagner, I., Faurescu, I., Faurescu, I., 2010. Radiocarbon and tritium levels along Romanian Lower Danube River, *Radiocarbon*, 52(2-3): 783-793.

ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

I. Articole publicate în reviste de specialitate cotate ISI: (11)

1. C. Varlam, I. Stefanescu, M. Varlam, I. Popescu, **I. Faurescu**, “Applying the direct absorption method and LSC for C-14 concentration measurement in aqueous samples”, *RADIOCARBON*, vol. 49, nr. 2, p 281-289, 2007, factor de impact: 2,84

2. I. Popescu, G. Ionita, I. Stefanescu, C. Varlam, D. Dobrinescu, **I. Faurescu**, “Improved characteristics of hydrophobic polytetrafluoroethylene-platinum catalysts for tritium recovery from tritiated water”, *FUSION ENGINEERING AND DESIGN*, vol. 83, nr. 10-12, p 1392-1394, 2008, factor de impact: 1,49

3. C. Varlam, I. Stefanescu, I. Popescu, **I. Faurescu**, “Tritium level along Romanian Black Sea Coast”, *FUSION SCIENCE AND TECHNOLOGY*, vol. 54, nr. 1, p 285-288, 2008, factor de impact: 1,12

4. C. Varlam, I. Stefanescu, O.G. Dului, **I. Faurescu**, I. Popescu, “Applying direct liquid scintillation counting to low level tritium measurement”, *APPLIED RADIATION AND ISOTOPES*, vol. 67, nr. 5, p 812-816, 2009, factor de impact: 1,172

5. C. Varlam, I. Stefanescu, S. Cuna, I. Vagner, **I. Faurescu**, D. Faurescu, “Radiocarbon and Tritium levels along Romanian Lower Danube River”, *RADIOCARBON*, vol. 52, nr. 2-3, p 783-793, 2010, factor de impact: 2,84

6. **I. Faurescu**, C. Varlam, I. Stefanescu, S. Cuna, I. Vagner, D. Faurescu, D. Bogdan, “Direct absorption method and liquid scintillation counting for C-14 measurements in organic carbon from sediments” *RADIOCARBON*, vol. 52, nr. 2-3, p 794-799, 2010, factor de impact: 2,84

7. **I. Faurescu**, A. Feru, C. Varlam, D. Faurescu, I. Vagner, S. Cuna, C. Cosma, “Use of C-14 and environmental isotopes to estimate aquifer recharge

conditions”, ROMANIAN JOURNAL OF PHYSICS, vol. 56, nr. 1-2, p 250-256, 2011, factor de impact: 0,414

8. C. Varlam, I. Stefanescu, **I. Faurescu**, I. Vagner, D. Faurescu, D. Bogdan, “Establishing Routine Procedure for Environmental Tritium Concentration at ICIT”, ROMANIAN JOURNAL OF PHYSICS, vol. 56, nr. 1-2, p 73-79, 2011, factor de impact: 0,414

9. M. Sahagia, A. Luca, A.C. Watjen, A. Antohe, C. Ivan, C. Varlam, **I. Faurescu**, P. Cassette, “Establishment of the Rn-222 traceability chain with the Romanian standard system”, NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS IN PHYSICS RESEARCH A, vol. 631, nr. 1, p 73-79, 2011, factor de impact: 1,207

10. M. Sahagia, A. Luca, A.C. Watjen, A. Antohe, C. Ivan, D. Stanga, C. Varlam, **I. Faurescu**, L. Toro, M. Noditi, P. Cassette, “Results Obtained In Measurements Of Rn-222 With The Romanian Standard System”, ROMANIAN JOURNAL OF PHYSICS, vol.56, nr. 5-6, p 680-691, 2011, factor de impact: 0,414

11. C. Varlam, I. Stefanescu, **I. Faurescu**, D. Faurescu, D. Bogdan, A. Soare, Ghe. Ionita, „Tritium Monitoring in the Environment at Tritium Separation Facility – ICIT”, FUSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 60, No. 3, p 1002-1005, ISSN 1536-1005, 2011, factor de impact: 1,12

II. Lucrări prezentate la conferințe și simpozioane internaționale: (20)

1. C. Varlam, I. Stefanescu, M. Varlam, **I. Faurescu**, I. Popescu – “Direct liquid scintillation measurement applied to environmental water sample” - 14th National Conference on Physics, September 13-17, Bucharest, ABSTRACTS, Vol.I, ISBN 973-718-304-5 (cotat INIS-AIEA)

2. C. Varlam, I. Stefanescu, M. Varlam, **I. Faurescu**, I. Popescu, D. Dobrinescu – “Traceability of tritium concentration measurements performed by liquid scintillation method” – 14th National Conference on Physics, September 13-17, Bucharest, ABSTRACTS, Vol.I, ISBN 973-718-304-5 (cotat INIS-AIEA)

3. C. Varlam, **I. Faurescu** et al. “Optimisation of C-14 Concentration Measurement in Liquid Samples Using Direct Absorption Method and Liquid scintillation Counting”, Proceedings of International Conference “Liquid Scintillation Counting – LSC 2005”, editors: S. Chalupnik, F. Schonhofer, J. Noakes, Radiocarbon, 2006, ISBN 0-9638314-5

4. **I. Faurescu**, C. Varlam, I. Stefanescu, I.Vagner, D. Faurescu, “Radiocarbon Measurements in Romanian Danube River Water”, LSC 2008 Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, p 339-344, 2008

5. Varlam, C., Stefanescu, I., Popescu, I., **Faurescu, I.**, “Tritium low-level measurement by liquid scintillation counting”, The 13th International Conference “Progress in Cryogenics and Isotopic Separation, 7-9 Noiembrie 2007, Calimanesti-Caciulata, Romania, ISSN 1582-2575

6. Varlam, C., Stefanescu, I., Varlam, M., **Faurescu, I.**, Popescu, I., Dobrinescu, D., “Low-level tritium measurements in environmental water samples by liquid scintillation counting” - Workshop “Underground Laboratories and Measurement of Low Level Activities”, Bucuresti, 25-27 Aprilie 2007

7. Varlam, C., Stefanescu, I., **Faurescu, I.**, Dobrinescu, D., Popescu, I., “Dilution factor for Danube - Black Sea Canal water in Agigea - Black Sea area using tritiated wastewater from NPP Cernavoda” - 9th Workshop of the European Society for Isotope Research, Cluj-Napoca, 23-28 Iunie 2007

8. Varlam, C., Stefanescu, Popescu, I., **Faurescu, I.**, “Tritium Low-level Measurement by Liquid Scintillation Counting “ - 2nd International Workshop on Application of the Ionizing Radiation and Nuclear Analytical Techniques in Industry, Health and Environment at High Performance “NUCLEAR-PT” Bucuresti, 7-9 Octombrie 2007

9. Varlam, C., Popescu, I., **Faurescu, I.**, Dobrinescu, D., „Establishing routine procedure for environmental tritium concentration at ICIT”-International Conference on Environmental Radioactivity: From Measurements and Assessments to Regulation, Viena, Austria, 22–27 Aprilie 2007

10. Varlam, C., Stefanescu, I., **Faurescu, I.**, Popescu, I., “Tritium level along Romanian Black Sea coast” - 8th International Conference on Tritium Science and Technology, Rochester, New York, SUA, 16-21 Septembrie 2007

11. Varlam, C., Stefanescu, I., Popescu, I., **Faurescu, I.**, Dobrinescu, D., “Tritium level in environment at ICIT”, International Conference “Quality of life and environment in the frame of E.U. sustainability”, Belgrad, Serbia, 15-17 Noiembrie 2007

12. Varlam, C., Stefanescu, I., Dobrinescu, D., Popescu, I., **Faurescu, I.**, “Interference phenomena in azeotropic distillation for liquid scintillation

measurement” Conferinta Internationala “Sustainable Development through Nuclear Research and Education NUCLEAR 2008”, Pitesti, 28-30 Mai 2008

13. Varlam, C., Stefanescu, I., Popescu, I., **Faurescu, I.**, Toma, A., Dulama, C., Dobrin R., „Tritium monitoring in environment at tritium facility – ICIT”, Volume of works LSC 2008, ISBN 978-0-9638314-6-0, Davos, Elvetia, 25-30 Mai 2008

14. Varlam, C., Stefanescu, I., **Faurescu, I.**, Popescu, I., Dobrinescu, D., “Monitoring tritiated wastewater in Agigea-Black Sea area”- International Conference "Hazards –Detection and Management”, Dresda, Germania, 3-8 Mai 2008

15. Varlam, C., Stefanescu, I., Popescu, I., **Faurescu, I.**, Dobrinescu, D., „Environmental monitoring of tritium risk along Romanian Danube Sector” International Conference "Hazards–Detection and Management”, Dresda, Germania, 3-8 Mai 2008

16. Varlam, C., Stefanescu, I., **Faurescu, I.**, Vagner, I., Faurescu, D., „Establishing routine procedure for water extracted from vegetation, Proceeding of the 14th International Conference “Progress in Cryogenics and Isotopic Separation”, ISSN: 1582-2575, Calimanesti-Caciulata, 29-31 Octombrie 2008

17. Varlam, C., Stefanescu, I., Dului, O., **Faurescu, I.**, Popescu (Vagner), I., „Applying direct liquid scintillation counting to low level tritium measurement”- 5th International Conference on Radionuclide Metrology – Low-level radioactivity measurement techniques, Braunschweig, Germania, 22-26 Septembrie 2009

18. Varlam, C., Stefanescu, I., Vagner, I., **Faurescu, I.**, Faurescu, D., „Tritium level along Romanian Danube river sector” – 3rd European IRPA Congress, Helsinki, Finlanda, 14-18 Mai 2010

19. Vagner, I., Varlam, C., Marinescu, D., **Faurescu, I.**, Faurescu, D., Bogdan, D., „Environmental sample preparation methods for liquid scintillation tritium analysis” - A-XXXII-A Conferinta Nationala de Chimie, Calimanesti – Caciulata, 3-5 octombrie 2012

20. Vagner, I., Varlam, C., Marinescu, D., **Faurescu, I.**, Faurescu, D., Bogdan, D., „Preparation methods for tritium liquid scintillation analysis from environmental samples” - The 18th International Conference “Progress in Cryogenics and Isotopic Separation, 25-26 octombrie 2012, Calimanesti-Caciulata, ISSN 1582-2575

III. Experiința acumulată în proiecte naționale în calitate de membru în colectiv:

1. MENER Ctr. 466/2004, „Utilizarea apei reziduale de la CNE pentru estimarea poluării apelor estuariene – monitorizarea H-3 și C-14 în probe de apă din zona litoralului românesc”, 2004 – 2006

2. CEEEX AMCSIT 63/2005, “Rețea de cercetare pentru monitorizarea integrală a radioactivității și a izotopilor de mediu în bazinul românesc al Dunării”, 2005 – 2008

3. CEEEX MENER 613/ 2005, Subctr. 13925/2005, “Platforma integrată de utilizare a tehnicilor izotopilor de mediu în gestionarea resurselor de ape minerale – Studiu de caz din arealul Carpaților Orientali”, 2005 – 2008

4. PN 06-13 01 02/2006, „Studii hidrologice utilizând trăsori izotopici”, 2006 – 2009

5. Subcontract 10666/2006 la contractul Ceres CEEEX nr. 06-11/52/2006, Cercetări integrate privind evaluarea și modelarea zonelor hiporeice prin dezvoltarea de metode de înaltă rezoluție (CIZOH), 2006 -2008

6. Subcontract ICSI la contractul PNCDI II nr. 71-102-2/2007 (SEPRAD), „Realizarea sistemului etalon primar de radon al României pentru asigurarea trasabilității naționale și internaționale a măsurătorilor”, 2007 – 2010

7. Subcontract ICSI la contractul PNCDI II nr. 71-009/2007 (MONA), „Cercetări pentru dezvoltarea unui program de monitorizare a amplasamentelor de depozitare a deșeurilor radioactive. Studiu de caz: DFDSMA”, 2007 – 2010

8. Subcontract ICSI la contractul PNCDI II nr. 31-068/2007 (CLIMARISC), „Utilizarea și dezvoltarea de metode noi pentru investigarea și datarea schimbărilor majore de climă și nivel al mării din Delta Dunării și Marea Neagră în vederea reconstituirii evoluției și prognozarea riscurilor asociate”, 2007 – 2010

9. Subcontract ICSI la contractul PNCDI II nr. 72-222/ 2008 (ECORAD) „Dezvoltarea de metode și tehnici analitice pentru determinarea conținutului de apă tritiată din organisme vii și tritium legat organic necesar pentru validarea modelelor radioecologice”, 2008 – 2011

10. PN 09-19-05 01/2009, "Tehnici și proceduri pentru determinarea radioactivității în mediu", 2009 - 2011

11. BS7-049/P1/2011, „Radiation background of Black Sea coastal environment”, 2011 – prezent

12. PNCDI II nr. 141/2012, Realizarea Camerei de Radon – Stand de Etalonare a Aparaturii de Masurare a Concentratiei de Radon si Descendenti in Aer (CARSTEAM)”, 2012 – prezent

13. Cooperare bilaterala Romania – Slovenia ctr. 532/2012, „Metode LSC pentru determinarea H-3 si C-14 in probe de mediu”, 2012 - prezent