

ATLASUL GEOCHIMIC AL METALELOR GRELE DIN  
SOLURILE MUNICIPIULUI IAȘI ȘI ÎMPREJURIMI

THE GEOCHEMICAL ATLAS OF HEAVY METALS IN THE SOILS  
OF THE MUNICIPALITY OF IASI AND ITS SURROUNDING AREAS

## **Editori Asociați**

APOSTOAE LAVINIU

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași (interpretarea geostatistică a datelor)

POPA IONUȚ CIPRIAN

Universitatea Chieti/Pescara și Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași (interpolarea geostatistică a datelor, GIS și prelucrarea datelor)

SECU CRISTIAN

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași (cartografierea solurilor și utilizarea terenurilor)

LĂCĂTUȘU RADU

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași (interpretarea pedogeochemică a datelor)

GANDRABURA EMANOIL

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași (interpretarea pedogeochemică a datelor)

BULGARIU DUMITRU

Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași (interpretarea statistică a analizelor de control)

## **La realizarea atlasului au mai contribuit:**

### **Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași (coordonatorul proiectului)**

Stumbea Dan, Androne Delia Anne-Marie, Șabliovschi Victor, Gavriloaiei Traian, Răileanu Maricel, Aștefanei Dan, Pintilei Mitică, Stan Oana Cristina, Buliga Iuliana, Marin (cas. Pintilei) Claudia, Apostoae Liliana, Răus Mihaela Alina, Breabăn Iuliana, Juravle Doru-Toader, Roman Aurelian-Nicolae, Șerbănescu Iulian, Iacob Bogdan, Curcă Gianina.

### **P1 – Institutul de Cercetări pentru Pedologie și Agrochimie – ICPA București**

Lungu Mihaela (responsabil științific P1), Rizea Nineta, Lazăr Rodica, Stroe Venera Mihaela, Aldea Mihaela Monica, Chisinger Gabriel, Novacek Cristina, Soare Florica, Zamfir Maria, Pătrașcu Elena

### **P2 – Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară Ion Ionescu de Brad Iași (Facultatea de Agricultură)**

Teodorescu-Soare Eugen (responsabil științific P2), Filipov Feodor, Radu Raluca Elena, Raus Lucian, Voicu Marica

### **P3 – Academia Română, Filiala Iași (Colectivul de Geografie)**

Patriche Cristian Valeriu (responsabil științific P3), Stoleriu Cristian, Chelariu Daniela

### **P4 – Universitatea Köln, Institutul de Geologie și Mineralogie – Grupul de Sedimentologie, Germania**

Kaper Haino Uwe (responsabil științific P4), Seidler Thomas, Arends Kunt, Tougiannidis Nikolaos

### **P5 – Universitatea G. D’Annunzio Chieti-Pescara, Italia**

Popa Ionuț Ciprian (responsabil științific P5), Di Achille Gaetano, Pacifici Andrea

## **Associated Editors**

APOSTOAE LAVINIU

„Alexandru Ioan Cuza” University of Iași (geostatistic data interpretation)

POPA IONUȚ CIPRIAN

University Chieti/Pescara and „Alexandru Ioan Cuza” University of Iași (geostatistic data interpolation, GIS and data processing)

SECU CRISTIAN

„Alexandru Ioan Cuza” University of Iași (soil mapping and land use)

LĂCĂTUȘU RADU

„Alexandru Ioan Cuza” University of Iași (pedogeochemical data interpretation)

GANDRABURA EMANOIL

„Alexandru Ioan Cuza” University of Iași (pedogeochemical data interpretation)

BULGARIU DUMITRU

„Alexandru Ioan Cuza” University Iași (statistic interpretation of the external check)

## **Also contributing to the atlas achievement:**

### **„Alexandru Ioan Cuza” University of Iași (project coordinator)**

Stumbea Dan, Androne Delia Anne-Marie, Șabliovschi Victor, Gavriloaiei Traian, Răileanu Maricel, Aștefanei Dan, Pintilei Mitică, Stan Oana Cristina, Buliga Iuliana, Marin (cas. Pintilei) Claudia, Apostoae Liliana, Răus Mihaela Alina, Breabăn Iuliana, Juravle Doru-Toader, Roman Aurelian-Nicolae, Șerbănescu Iulian, Iacob Bogdan, Curcă Gianina.

### **P1 – Pedological and Agrochemical Research Institute – ICPA București**

Lungu Mihaela (P1 scientific manager), Rizea Nineta, Lazăr Rodica, Stroe Venera Mihaela, Aldea Mihaela Monica, Chisinger Gabriel, Novacek Cristina, Soare Florica, Zamfir Maria, Pătrașcu Elena

### **P2 – „Ion Ionescu de Brad” Agriculture Sciences and Veterinary Medicine University Iași (Faculty of Agriculture)**

Teodorescu-Soare Eugen (responsabil științific P2), Filipov Feodor, Radu Raluca Elena, Raus Lucian, Voicu Marica

### **P3 – Romanian Academy, Iași Branch (Geography Section)**

Patriche Cristian Valeriu (P3 scientific manager), Stoleriu Cristian, Chelariu Daniela

### **P4 – University of Köln, Geology and Mineralogy Institute – Sedimentology Group, Germany**

Kaper Haino Uwe (P4 scientific manager), Seidler Thomas, Arends Kunt, Tougiannidis Nikolaos

### **P5 – „Gabriele D’Annunzio” Chieti-Pescara University, Italy**

Popa Ionuț Ciprian (P5 scientific manager), Di Achille Gaetano, Pacifici Andrea

ATLASUL GEOCHIMIC AL METALELOR GRELE DIN  
SOLURILE MUNICIPIULUI IAȘI ȘI ÎMPREJURIMI

THE GEOCHEMICAL ATLAS OF HEAVY METALS IN THE SOILS  
OF THE MUNICIPALITY OF IASI AND ITS SURROUNDING  
AREAS

Editori responsabili / Main Editors

**Ovidiu Gabriel IANCU, Nicolae BUZGAR**



Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza” Iași  
2008

Volumul a fost elaborat în cadrul Proiectului CEEEX 748

Traducere: Delia Androne

Revizia textului în limba engleză: Alistair Ian Blyth

Redactor: Dana Lungu

Tehnoredactor: George C-tin Ceobanu

Florentina Crucescu

**Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României**

**Atlasul geochimic al metalelor grele din solurile municipiului  
Iași și împrejurimi - The geochemical atlas in the soils of the  
municipality of Iași and its surrounding areas / ed.  
responsabili: Ovidiu Gabriel Iancu, Nicolae Buzgar. - Iași :  
Editura Universității „Al. I. Cuza” , 2008  
Bibliogr.  
ISBN 978-973-703-329-1**

I. Iancu, Ovidiu Gabriel (ed.)

II. Buzgar, Nicolae (ed.)

549(084)

552(084)

© Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza”, 2008  
700511 Iași, str. Păcurari nr. 9, tel./fax: 0232-314947

## Cuprins

Cuvânt înainte .....	7
1. Introducere .....	9
2. Metodologie .....	9
2.1. Probare .....	9
2.2. Pregătirea probelor și metode analitice .....	9
2.3. Precizia determinărilor .....	9
2.4. Analiza statistică .....	10
3. Realizarea hărților geochemice .....	11
3.1 Metode SIG în interpolarea datelor discrete pentru construirea harților de distribuție geochemică a elementelor grele cu potențial poluant .....	11
3.2. Reprezentarea grafică .....	12
3.3. Interpolarea .....	12
3.4. Prezentarea rezultatelor .....	13
4. Soluri – caracteristici geochemice .....	13
4.1. Pedogeneza .....	13
4.2. Distribuția .....	14
4.3. Caracteristicile fizice și chimice ale solurilor .....	15
5. Distribuția geochemică a metalelor grele .....	15
CADMIU .....	15
COBALT .....	17
CROM .....	18
CUPRU .....	19
FIER .....	20
MANGAN .....	21
MERCUR .....	22
NICHEL .....	23
PLUMB .....	24
ZINC .....	25
pH .....	27
CaCO <sub>3</sub> .....	29
6. Utilizarea terenurilor .....	29
6.1. Metodă de lucru .....	29
6.2. Utilizarea terenurilor (analiză pe clase) .....	29
Concluzii .....	31
Bibliografie .....	32

## Summary

Foreword .....	7
1. Introduction .....	9
2. Methodology .....	9
2.1. Sampling .....	9
2.2. Preparation of Samples and Analytical methods .....	9
2.3. The Precision of Findings .....	9
2.4. Statistical analysis .....	10
3. Construction of geochemical maps .....	11
3.1. GIS methods for interpolation of discrete data for mapping the geochemical distribution of heavy metals in soil .....	11
3.2. Graphical representation .....	12
3.3. Interpolation of the data .....	12
3.4. Graphical presentation .....	13
4. Soils – geochemical characteristics .....	13
4.1. Pedogenesis .....	13
4.2. Distribution .....	14
4.3. Physical and chemical soil characteristics .....	15
5. Geochemical distribution of the heavy metals .....	15
CADMIUM .....	15
COBALT .....	17
CHROMIUM .....	18
COPPER .....	19
IRON .....	20
MANGANESE .....	21
MERCURY .....	22
NICKEL .....	23
LEAD .....	24
ZINC .....	25
pH .....	27
CaCO <sub>3</sub> .....	29
6. Land Use .....	29
6.1. Working method .....	29
6.2. Land use (class analysis) .....	29
Conclusions .....	31
References .....	32



## Cuvânt înainte

*Proprietatea metalelor grele de a se acumula în organismele vegetale și animale, inclusiv în cel uman, ca și patologia pe care o determină justifică interesul care se acordă acestor poluanți. Dacă nu sunt atent monitorizate, plumbul și alte metale grele din soluri, aer și ape pot pune în real pericol mediul ambiant și mai ales sănătatea umană. Metalele grele se întâlnesc în mediul ambiant în mod natural sau supraadăugat din surse artificiale – care derivă în principal din următoarele activități: termocentrale și alte instalații de ardere a combustibililor solizi și lichizi, circulația rutieră prin gazele de eșapament, prin evaporarea benzinei sau ca urmare a manipulării improprii. La nivelul întregii țări, poluarea chimică a solului afectează circa 0,9 milioane ha, din care poluarea excesivă circa 0,2 milioane ha; poluarea cu metale grele (mai ales Cu, Pb, Zn, Cd) și prin precipitații acide datorate SO<sub>2</sub> are efecte agresive deosebit de puternice asupra solului și a fost identificată în special în zonele Baia Mare, Zlatna sau Copșa Mică. Ca atare, este foarte utilă cunoașterea conținutului metalelor grele din solurile urbane pentru a stabili cu precizie gradul de poluare a unei suprafețe anume și eventualele măsuri care se pot lua în vederea diminuării efectelor poluării sau reabilitării zonelor afectate.*

*Atlasul geochimic al metalelor grele din solurile municipiului Iași și împrejurimi permite punerea în evidență a valorilor care depășesc pragurile de alertă sau de intervenție din solurile cu folosință sensibilă (soluri utilizate pentru zone rezidențiale și de agrement, în scopuri agricole, ca arii protejate sau zone sanitare cu regim de restricții) și intervenția autorităților pentru efectuarea lucrărilor de remediere și de eliminare sau diminuare a surselor generatoare de emisii poluante. Conform Ordinului nr. 756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, depășirea pragurilor de intervenție a concentrației unuia sau mai multor poluanți din soluri poate duce chiar la interzicerea utilizării zonelor pentru folosință sensibilă afectate până la remedierea cauzelor poluării.*

*Lucrarea este rezultatul unei cercetări aplicative desfășurată în comun de un consorțiu la nivel național și internațional format din Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, prin Facultatea de Geografie și Geologie (Departamentul de Geologie), Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Pedologie, Agrochimie și Protecția Mediului – ICPA București, Universitatea de Științe Agricole și Medicină Veterinară „Ion Ionescu de la Brad” Iași, prin Facultatea de Agricultură, Academia Română – Filiala Iași – prin Colectivul de Geografie, Universitatea din Köln, Germania reprezentată prin Institutul de Geologie și Mineralogie – Grupul de Sedimentologie și Universitatea G. D’Annunzio Chieti și Pescara din Italia reprezentată prin Departamentul de Științe (Școala de cercetare internațională în Științe Planetare).*

*Atlasul urmărește la nivel integrat soluționarea unei probleme de geochimie a mediului din municipiul Iași și împrejurimi și constituie o premieră la nivelul comunității ieșene, atât prin tematica abordată, cât și prin amploarea și multidisciplinaritatea investigațiilor care au fost efectuate.*

*Obiectivul de bază a fost realizarea unui studiu sistematic privind nivelurile de conținut și distribuția metalelor grele (Zn, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Cr, Co, Cd, Hg), elemente care de obicei se regăsesc în solurile din perimetrele urbanizate peste limitele naturale, ca rezultat al activităților antropice. Sperăm că atlasul de față va servi autorităților locale la evaluarea calității solurilor și prognoza evoluției nivelurilor de contaminare, inclusiv pentru identificarea și soluționarea surselor de poluare antropice în municipiul Iași.*

*Atlasul poate avea și un impact economic în măsura în care agenții economici vor conștientiza importanța angajării unor specialiști care să monitorizeze în permanență gradul poluării solurilor din zonele unde își desfășoară activitatea.*

## Mulțumiri

*Această lucrare a fost susținută de un grant de cercetare al Ministerului Educației, Cercetării și Tineretului (CEEX – MENER 748/2006). Suntem recunoscători domnului Prof.dr. Friederich Koller de la Universitatea din Viena, Austria și doamnei dr. Jolanda Burdea de la Universitatea din Katowice, Polonia, pentru controlul extern al probelor din cadrul programului CEEPUS. Adresăm mulțumiri de asemenea Primăriei municipiului Iași pentru facilitarea accesului în incinta unităților economice unde a fost necesară prelevarea unor probe de sol.*

## Foreword

*Interest in heavy metals is justified given that these pollutants have the property of accumulating in vegetal and animal, including human, organisms, with pathological effects. If they are not carefully monitored, lead and other heavy metals in the soil, air and water can place the environment and above all human health in real danger. Heavy metals occur naturally in the environment, or are supra-added from artificial sources, mainly derived from the following activities: power stations and other installations that burn solid and liquid fuels; exhaust fumes from motor vehicles; evaporation of petroleum; and improper handling of these substances. At the level of the country as a whole, chemical pollution of the soil affects around 0.9 million hectares, of which 0.2 million hectares are heavily polluted. Heavy-metal pollution (above all with copper, lead, zinc and cadmium) and acid rain caused by SO<sub>2</sub> have especially devastating effects, and have been identified at Baia Mare, Zlatna and Copșa Mică in particular. As such, knowledge of the heavy-metal content of urban topsoils is highly useful in establishing precisely the level of pollution in a specific area, and in taking measures to diminish it and rehabilitate affected zones.*

*The Geochemical Atlas of Heavy Metals in the Soils of the Municipality of Iași and its Surrounding Areas allows quantities in sensitive-use areas (soils used in residential and recreational areas, for agricultural purposes, or restricted sanitary zones) that exceed the alert or intervention thresholds to be highlighted and the authorities to intervene in order to carry out remedial work and eliminate or reduce the sources of pollutant emissions. In accordance with Order no. 756/1997 issued by the Ministry of Waters, Forests, and Environmental Protection, concentration of one or more pollutants in the soil in excess of intervention limits may even lead to a ban on use of affected zones for sensitive purposes until the cause of pollution is remedied.*

*This work is the result of applied research jointly undertaken by a national and international consortium, made up of the Geography and Geology Faculty (Geology Department) of Alexandru Ioan Cuza University, Iași; the National Research and Development Institute for Pedology, Agrochemistry and Environmental Protection – ICPA Bucharest; the Agricultural Faculty of the Ion Ionescu de la Brad University of Agricultural Science and Veterinary Medicine, Iași; the Geography Team of the Iași Branch of the Romanian Academy; the Sedimentology Group of the Geology and Mineralogy Institute of Cologne University, Germany; and the Science Department of the School of International Research in the Planetary Sciences of the G. D’Annunzio Chieti and Pescara University, Italy.*

*At an integrated level, the atlas sets out to solve a problem of environmental geochemistry in the Municipality of Iași and its surrounding areas, and represents a first at the level of the Iași community, both in the subject tackled and in the amplitude and multidisciplinary nature of the investigations that have been carried out.*

*The fundamental object was to achieve a systematic study of the content levels and distribution of heavy metals (Zn, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni, Cr, Co, Cd, Hg), elements which are usually to be found at above natural levels in the soils of urbanised perimeters as a result of anthropic activities. We hope that this atlas will serve the local authorities in evaluating the quality of soils and forecasting the evolution of levels of contamination, as well as in identifying and solving the sources of anthropic pollution in the Municipality of Iași.*

*The atlas may also have an economic impact, inasmuch as economic agents will become aware of the importance of hiring specialists to monitor permanently the level of soil pollution in those areas where they carry on their activities.*

## Acknowledgements

*This work has benefited from a grant awarded by the Romanian Ministry of Education, Research and Youth (CEEX – MENER 748/2006). We are grateful to Professor Dr. Friederich Koller of the University of Vienna, Austria, and to Dr. Jolanda Burda of the University of Katowice, Poland, for their external checks of samples within the framework of the CEEPUS programme and to the City Hall of Iași for supporting us to take samples from the perimeter of some economic units.*





## 1. Introducere

Zona studiată are dimensiunile aproximative de 16/16 km și cuprinde intravilanul municipiului Iași și împrejurimile propuse în Programul de constituire a zonei metropolitane Iași. Populația zonei metropolitane Iași este de circa 400.000 locuitori, cu o densitate de 149,6 locuitori/km<sup>2</sup>.

## 2. Metodologie

### 2.1. Probare

Studiul a avut în vedere prelevarea unui număr de aproximativ 1.030 de probe din solurile municipiului Iași și din împrejurimi. Probele de sol au fost colectate dintr-o rețea de 500 m, de la o adâncime de 0-25 cm, cu o sondeză de 25 cm lungime (Harta 1).

### 2.2. Pregătirea probelor și metode analitice

Probele – cu greutate între 1,5 și 2,5 kg – au fost uscate, sitate la fracția < de 1 mm și analizate prin Spectroscopie de Absorbție Atomică (AAS – tip Solaar) și Spectrometrie de Fluorescență de RX (EDXRF Epsilon 5). pH-ul a fost determinat cu un pH/Ion Metru de tip Corning M-555. Controlul extern a fost efectuat pe 100 de probe (10%) prin Spectrometrie de Fluorescență de Raze X (XRF) la Universitatea din Viena, Austria, prin Spectroscopie de Absorbție Atomică (AAS) la Universitatea din Katowice, Polonia, și prin Spectrometrie de Masă cu Plasmă Cuplată Inductiv (ICPMS) la Universitatea din Köln, Germania.

### 2.3. Precizia determinărilor

Pentru controlul analitic al rezultatelor, au fost efectuate analize duplicate pentru un număr de probe stabilit în concordanță cu numărul total de probe de sol analizate, tipul de sol analizat și caracteristicile geochemice ale zonei de prelevare, respectiv tipul elementului analizat (Davis, 1973). Analizele pentru controlul rezultatelor au fost efectuate prin spectrometrie de absorbție atomică și fluorescență de raze X în trei laboratoare diferite (ICPA București, Universitatea Katowice/Sosnowiec – Polonia și Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași – Departamentul de Geologie). În cazul fiecăreia dintre metodele de analiză utilizate au fost stabilite condițiile optime pentru sampling primar și sampling secundar, astfel încât să fie îndeplinite condițiile și criteriile optime pentru intercompararea rezultatelor (Gill, 1997; John et al., 1984; McFarren et al., 1970). Pentru stabilirea relevanței analitice a rezultatelor au fost aplicate procedeele standard de calcul statistic, iar pentru eliminarea datelor nesigure s-a aplicat tehnica propagării erorilor (Dean, 1995; Gill, 1997; Miller și Miller, 1993; Roman et al., 1998).

Parametrii statistici estimați pentru stabilirea relevanței analitice a rezultatelor:

(i) Media aritmetică a determinărilor

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (1)$$

în care:  $n$  – numărul de determinări,  $X_i$  – valoarea determinărilor individuale;

(ii) Eroarea absolută

$$E_a = X - \bar{X} \quad (2)$$

## 1. Introduction

The area under study extends approximately as far as the limits of 16/16 km, and comprises the Iași City area and the surrounding areas put forward by the Programme to establish the Iași Metropolitan Area. The population of the Metropolitan Area is about 400,000 inhabitants, with a density of 149.6 inhabitants/km<sup>2</sup>.

## 2. Methodology

### 2.1. Sampling

The study focused on about 1,030 soil samples from Iași City and the surrounding areas. Topsoil samples were collected within a 500 m grid, from a depth of 0-25 cm, using a 25-cm long hand sampler (Map no. 1).

### 2.2. Preparation of Samples and Analytical methods

The samples, weighting between 1.5 and 2.5 kg, were dried and sieved to < 1-mm fractions and then randomised and analysed using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) and X-ray Fluorescence Spectrometry (EDXRF Epsilon 5). In addition, pH was determined using a Corning M-555 pH/Ion Meter. External checks were performed on 100 samples (10%), using X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF), at the University of Vienna, Austria; AAS, at the University of Katowice, Poland; and ICPMS, at the University of Cologne, Germany.

### 2.3. The Precision of Findings

In order to draw up an analytical check of the results, duplicate analyses were performed on a number of samples, established according to the total number of soil samples investigated, the type of soil analysed, the geochemical characteristics of the area sampled, and the type of element analysed (Davis, 1973). Analyses of the results of this check were carried out using atomic absorption spectrometry and X-ray fluorescence at three different laboratories (ICPA Bucharest; Katowice/Sosnowiec University, Poland; and the Geology Department of A. I. Cuza University, Iași). For each and every analysis used, method optimal conditions were established for primary and secondary sampling, in order to achieve the conditions and optimal criteria for cross-comparison of results (Gill, 1997; John et al., 1984; McFarren et al., 1970). For an assessment of the analytical relevance of the results of analysis, standard procedures of statistical calculation were applied, while unreliable data were eliminated using the error propagation technique (Dean, 1995; Gill, 1997; Miller and Miller, 1993; Roman et al., 1998).

The statistical parameters estimated for analytical result relevance assessment are as follows:

(i) Arithmetic mean

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (1)$$

where  $n$  is the number of determinations, and  $X_i$  is the value of the individual determination

(ii) Residual error

$$E_a = X - \bar{X} \quad (2)$$

(iii) Eroarea relativă

$$E_r = \frac{E_a}{\bar{X}} \times 100 \quad (3)$$

(iv) Abaterea medie

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{n} \quad (4)$$

(v) Abaterea standard (eroarea medie pătratică)

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (5)$$

(vi) Dispersia de selecție

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1} \quad (6)$$

(vii) Eroarea medie pătratică a mediei de selecție

$$S_{\bar{X}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

În tabelul 1 sunt prezentate valorile medii ale parametrilor statistici pentru determinarea concentrațiilor metalelor grele din solurile studiate.

Tabelul 1. Mărimile statistice estimate pentru determinarea metalelor grele din solurile studiate.

Specificații	$E_r$ , %	$\bar{d}$	s	$s^2$	$S_{\bar{X}}$	Probabilitatea, %
Zn	9.1587	12.5197	16.7809	722.0153	12.2271	95.06
Cu	3.6899	1.8794	3.1248	33.4671	1.9314	97.14
Fe	8.1748	2321.8740	3283.6260	14.7473x10 <sup>6</sup>	2321.8960	92.57
Mn	6.6268	24.1227	50.9129	4823.2870	37.6255	93.25
Pb	5.8211	1.6608	2.3541	6.8763	1.6646	97.87
Cd	13.4636	0.1592	0.2240	0.1755	0.1424	97.61
Co	9.5336	1.1288	1.5984	4.2388	1.1303	92.08
Ni	6.8017	4.0167	6.0752	141.2248	4.2958	94.21

#### 2.4. Analiza statistică

Un set de analize singulare au fost prelucrate statistic. Au fost obținute următoarele valori statistice: media aritmetică și geometrică, mediana, modul, deviația standard, varianța, asimetria, curba Kurtosis, coeficientul de variație, quartilele inferioare și superioare, valorile minime și maxime și numărul de probe (Tabelul 2).

Parametrii statistici furnizează date asupra locației, răspândirii și formei. Conținuturile medii (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg) sunt înregistrate cu valorile 114,78; 45,36; 27,73; 0,36 și 0,17 mg/kg; și totuși, alți parametri ai tendinței centrale, mediana și modul, necesită utilizarea cu prudență a mediei aritmetice ca un parametru global estimativ precis. Valorile ridicate ale varianței și ale deviației standard descriu marea variabilitate a valorilor datelor. Gradul ridicat de asimetrie este, de asemenea, confirmat de coeficienții de variație (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg). Quartilele superioare indică faptul că 75% dintre valori sunt situate într-un interval restrâns, iar media, care este ridicată, nu reflectă majoritatea datelor (Zn,

(iii) Relative error

$$E_r = \frac{E_a}{\bar{X}} \times 100 \quad (3)$$

(iv) Mean deviation

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|}{n} \quad (4)$$

(v) Sample standard deviation

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (5)$$

(vi) Sample variance

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1} \quad (6)$$

(vii) Mean standard deviation

$$S_{\bar{X}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

Table 1 lays out the average values of the statistical parameters for determination of concentrations of heavy metals within the soils under investigation.

Table 1. Estimated statistical parameters for determination of heavy metals within soils under investigation.

Specifications	$E_r$ , %	$\bar{d}$	s	$s^2$	$S_{\bar{X}}$	Probability, %
Zn	9.1587	12.5197	16.7809	722.0153	12.2271	95.06
Cu	3.6899	1.8794	3.1248	33.4671	1.9314	97.14
Fe	8.1748	2321.8740	3283.6260	14.7473x10 <sup>6</sup>	2321.8960	92.57
Mn	6.6268	24.1227	50.9129	4823.2870	37.6255	93.25
Pb	5.8211	1.6608	2.3541	6.8763	1.6646	97.87
Cd	13.4636	0.1592	0.2240	0.1755	0.1424	97.61
Co	9.5336	1.1288	1.5984	4.2388	1.1303	92.08
Ni	6.8017	4.0167	6.0752	141.2248	4.2958	94.21

#### 2.4. Statistical analysis

A set of individual analyses was calculated statistically. The following statistical values were obtained: arithmetic and geometric means, median, mode, standard deviation, variance, skew, Kurtosis, coefficient of variation, lower and upper quartiles, minimum and maximum values, and number of samples (Table 2).

The statistical parameters provide measures of location, spread and shape. The mean contents (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg) are recorded as 114,78; 45,36; 27,73; 0,36 and 0,17 mg/kg, but other estimates of central tendency, the median and the mode, require caution when using arithmetic mean as an accurate global estimate. The high variances and standard deviations describe the strong variability of the data values. The high degrees of asymmetry are also supported by the coefficients of variation (Zn, Cu, Pb, Cd, Hg). The upper quartiles indicate that 75% of the data lie within a restricted range and the higher mean does not reflect the majority of the data (Zn, Cu, Pb, Hg). It is therefore obvious that the

Cu, Pb, Hg). Este, deci, evident că mărimea asimetriei pozitive va avea un efect disproporționat asupra mediei.

Tabelul 2. Parametrii statistici ai conținuturilor de metale grele și pH-ul acestora din solurile din Iași și împrejurimi (valorile metalelor sunt exprimate în mg/kg)

Parametri	Zn	Cu	Fe	Mn	Pb	Cd	Co	Ni	Cr	Hg	pH
Media aritmetică	114,78	45,36	20442,06	628,80	27,73	0,49	9,28	38,13	36,00	0,48	7,41
Media geometrică	83,55	36,29	20013,26	616,43	21,32	0,35	9,05	36,33	31,17	0,23	7,35
Mediana	72,09	30,31	20052,00	630,00	20,04	0,36	8,73	34,86	34,83	0,15	7,73
Modul	74,00	23,80	21026,00	661,00	14,50	0,20	10,10	32,00	20,50	0,1	7,86
Deviația standard	271,74	46,16	4295,56	116,04	66,73	0,75	2,27	20,82	27,85	0,76	0,86
Varianța	73842,22	2130,89	18451850,00	13464,47	4452,98	0,56	5,17	433,54	775,88	0,58	0,73
Asimetria	14,44	5,34	1,28	0,66	25,34	11,67	1,93	11,25	11,32	4,29	-0,97
Kurtosis	247,96	49,10	9,22	8,99	737,37	190,50	7,72	150,85	196,71	25,73	0,27
Coefficientul de variație	2,37	1,02	0,21	0,18	2,41	1,53	0,24	0,55	0,77	1,58	0,12
Cuartila inferioară	60,44	25,08	17910,00	563,00	15,10	0,22	7,85	31,70	22,41	0,10	6,84
Cuartila superioară	95,95	43,31	22192,00	692,80	25,38	0,57	10,20	40,60	45,63	0,74	7,97
Intervalul dintre quartile	35,51	18,23	4282,00	129,80	10,28	0,35	2,35	8,90	23,22	0,64	1,13
Minimum	10,10	11,60	4215,00	50,00	4,50	0,00	4,88	13,50	0,00	0,02	4,07
Maximum	5624,00	702,61	54111,00	1669,00	1995,43	15,44	27,90	349,60	591,60	5,81	10,07
Nr. Probe	1030	1030	1030	1030	1030	1029	1030	1030	1030	94	1027

### 3. Realizarea hărților geochemice

#### 3.1 Metode SIG în interpolarea datelor discrete pentru construirea hărților de distribuție geochemică a elementelor grele cu potențial poluant

Folosirea sistemelor informatizate – mai ales capacitatea acestora de a gestiona un volum imens de date și a le trata din punct de vedere statistic – este un avantaj ce permite manipularea a unui număr mare de date într-un timp foarte scurt, pentru a permite interpretarea acestora din diverse puncte de vedere. Datele de tip compozițional din roci, soluri (ca sisteme fixe), precum și – mai nou – distribuția mobilă a elementelor și compușilor chimici în bazine hidrografice (prin intermediul reprezentării grafice a variației spațial-temporale de tip 4D) sunt mult ușurate prin intermediul tehnicilor de calcul moderne.

Pentru gestionarea datelor de tip discret (singulare): vizualizarea, predicția (prin intermediul interpolării statistice), se folosesc sisteme informatice geografice (SIG), programe special concepute pentru acest tip de sarcini. Aceste programe pot fi ușor făcute să acomodeze date de tip compozițional în soluri; prin pași succesivi duc la alcătuirea de produși finali de tip hărți geochemice, care prin diverse artificii tehnice pot foarte ușor reprezenta grafic informația de interes în raport cu alte repere topografic-geografice: râuri, zone locuibile, împărțire administrativă, clădiri cu diverse destinații ș.a.m.d. Astfel se pot favoriza și facilita recunoașterea punctelor de interes și interpretarea prin stabilirea conexiunii anumitor zone cu potențial poluant cu eventualele zone cu activitate industrială intensă, precum mine, fabrici din categoria industriei grele etc.

magnitude of the positive skew will have a disproportionate effect upon the mean.

Table 2. Statistical parameters of metal content and pH in the soils of Iași and the surrounding areas (metal values are in mg/kg)

Parameter	Zn	Cu	Fe	Mn	Pb	Cd	Co	Ni	Cr	Hg	pH
Arithmetic Mean	114,78	45,36	20442,06	628,80	27,73	0,49	9,28	38,13	36,00	0,48	7,41
Geometric Mean	83,55	36,29	20013,26	616,43	21,32	0,35	9,05	36,33	31,17	0,23	7,35
Median	72,09	30,31	20052,00	630,00	20,04	0,36	8,73	34,86	34,83	0,15	7,73
Mode	74,00	23,80	21026,00	661,00	14,50	0,20	10,10	32,00	20,50	0,1	7,86
Standard Deviation	271,74	46,16	4295,56	116,04	66,73	0,75	2,27	20,82	27,85	0,76	0,86
Variance	73842,22	2130,89	18451850,00	13464,47	4452,98	0,56	5,17	433,54	775,88	0,58	0,73
Skew	14,44	5,34	1,28	0,66	25,34	11,67	1,93	11,25	11,32	4,29	-0,97
Kurtosis	247,96	49,10	9,22	8,99	737,37	190,50	7,72	150,85	196,71	25,73	0,27
Coefficient of Variation	2,37	1,02	0,21	0,18	2,41	1,53	0,24	0,55	0,77	1,58	0,12
Lower Quartile	60,44	25,08	17910,00	563,00	15,10	0,22	7,85	31,70	22,41	0,10	6,84
Upper Quartile	95,95	43,31	22192,00	692,80	25,38	0,57	10,20	40,60	45,63	0,74	7,97
Inter-quartile Range	35,51	18,23	4282,00	129,80	10,28	0,35	2,35	8,90	23,22	0,64	1,13
Minimum	10,10	11,60	4215,00	50,00	4,50	0,00	4,88	13,50	0,00	0,02	4,07
Maximum	5624,00	702,61	54111,00	1669,00	1995,43	15,44	27,90	349,60	591,60	5,81	10,07
Count	1030	1030	1030	1030	1030	1029	1030	1030	1030	94	1027

### 3. Construction of geochemical maps

#### 3.1. GIS methods for interpolation of discrete data for mapping the geochemical distribution of heavy metals in soil

Using computers and their capacity to deal with a tremendous volume of data and treat them statistically is an enormous advantage that enables the processing large amounts of data in a short amount of time and their treatment from various points of view. Compositional data from rocks and soils (as fixed systems), as well as dynamic distribution of elements in hydrographic basins (e.g. using 4D graphical representations of spatial-temporal variation) are made easy using the computing power of today's computers.

To manipulate discrete data (point analysis) in terms of visualisation, prediction (by means of statistical data interpolation) and GIS (Geographical Information Systems) are widely used. Specially designed software is used to treat this type of data, which can be easily made to accommodate compositional data from soils and subsequently used to build end products such as geochemical maps. These products can be used as a complement to other types of data ("shapefiles"- vectorial files representing topographic and geographic and/or administrative landmarks) in order to facilitate the recognition points of interest and interpret them according to interrelationship with potentially polluting human activities.

### 3.2. Reprezentarea grafică

După prelevarea probelor din teren s-a procedat la reprezentarea lor grafică prin intermediul punctelor (reprezentând localizarea punctelor de probare cu o eroare dată de precizia de localizare a GPS-urilor comerciale disponibile la data studiului) într-un sistem de coordonate cartezian într-o proiecție prestabilită (UTM zona 32N, datum geodezic WGS 84). Fiecărui punct i-a fost asociat ulterior o serie de numere reprezentând compoziția chimică a fiecăruia pentru elementele de interes, compoziții determinate în laborator cu metode specifice pentru fiecare element în parte, alcătuind în final o bază de date ce poate fi în diverse formate în funcție de platforma SIG utilizată. Am ales pentru studiul de față platforma ESRI ArcGIS Desktop care, datorita difuziei ridicate în lume, a devenit un standard mondial în prezent. De asemenea, simplitatea utilizării acestor date, care pot fi citite și modificate de diverse programe, lărgeste foarte mult posibilitatea de analiză primară a datelor și de către persoanele care nu au acces la această platformă SIG. Pe de altă parte, alegerea a fost și mai mult justificată prin faptul că rezultatul final poate fi ușor exportat, cu modificări de rigoare, în formate larg distribuite în lumea utilizatorilor informatici de tip Google Earth. În acest fel datele vor fi ușor de accesat de către persoane interesate fără a avea nevoie de cunoștințe superioare de SIG.

După completarea analizei și alcătuirea bazei de date, s-a procedat la o analiză primară a datelor prin intermediul histogramelor de distribuție. Conform cu Siegel (2002), dacă datele geochimice pentru diverse elemente sunt caracterizate de o distribuție gaussiană, intervalul definit de media aritmetică  $\pm 1$  deviație standard ( $x \pm 1\sigma$ ) reprezintă fluctuațiile normale în jurul mediei valorii de fond geochimic, valorile între  $x \pm 1\sigma$  și  $x \pm 2\sigma$  reprezintă fluctuațiile între valorile normale și cele anormale, în timp ce valorile  $> x \pm 2\sigma$  reprezintă zone în care fluctuațiile sunt în special legate de anomalii geochimice.

### 3.3. Interpolarea

Etapa următoare după alcătuirea și analiza primară a bazei de date este interpolarea. Interpolarea este o metoda matematic statistică folosită pentru prezicerea valorilor de compoziție între punctele de probare. Necesitatea acestei metode de predicție este dată de echilibrul între o probare cât mai precisă și economicitatea studiului final. O caracterizare cât mai precisă necesită o probare cât mai amănunțit posibil. Pe de altă parte, costul mare per analiza limitează probarea deasă, iar din studii anterioare s-a dovedit că variațiile spațiale de fond geochimic nu fluctuează mult în absența unei surse puternice de anomalii. În cazul Iașului aceasta sursă e strict legată de activitatea industrială, grila de probare fiind în așa fel aleasă încât să acopere zonele cu sol ce intersectează spațiul în care își desfășoară activitatea marii agenți comerciali cu potențial poluant din orașul Iași. Astfel, în cazul de față, s-a căzut de acord că o probare la 500 de m poate determina anomaliile de fond geochimic, iar unde acestea sunt identificate (vezi hărți) se va proceda pe viitor la detalieri prin prelevare de probe cu echidistanțe mai mici.

Interpolarea este procedeul prin care datele discrete (de tip punctual) sunt procesate pentru a genera suprafețe continue, ce reprezintă de fapt o grilă cu o rezoluție superioară, dar ale cărei valori în puncte sunt determinate prin calcul din valorile determinate prin intermediul analizelor chimice a probelor prelevate.

Având în vedere neajunsurile metodelor de interpolare precum krigajul, care este intens decizional și în multe cazuri afectează însăși datele analizate (valorile în punctele de probare), am preferat alegerea unei metode de determinare rapide și exacte: Interpolarea cu inversul distanței (IDW – Inverse Distance Weight). Alegerea acestei metode, în detrimentul unei metode mai precise, a fost dictată atât de necesitatea mai multor informații prealabile, precum și de scopul de bază al acestui studiu: acela de a evidenția zonele cu potențiale anomalii. Acestea vor fi verificate ulterior în studii detaliate pe zonă, iar după ce se va confirma caracterul și amplitudinea anomaliei se va proceda la alegerea unei metode de interpolare mai avansate, luând în considerare parametri precum zonarea funcție de topografie, de tipul solului, eroziunea și/sau spălarea prin intermediul apelor meteorice și

### 3.2. Graphical representation

Subsequent to sampling, a spatial point grid was built (using the geographic coordinates of each sampled point with a margin of error within the specified technical characteristics of commercially available GPS systems) using a Cartesian coordinate system with a predefined geographic projection (UTM – Universal Transverse Mercator, zone 32 N, geodetic datum WGS - 84). With each sampled point were associated a series of numerical parameters representing the chemical composition derived by laboratory analysis for the targeted elements, using specific chemical laboratory methods, thereby constructing a database that can be used by exporting it into various formats depending on the GIS platform of choice. For the current study we chose the ArcGIS Desktop from ESRI, due to its high diffusion in the scientific community, and which has become an industry standard for data import-export formats, with several other software platforms being able to read, edit and write this data format. On the other hand this choice was also made given its capacity to interact with the Google Earth format, thus making it easily accessible to a wider interested audience without advanced GIS knowledge.

After the database had been compiled, a primary analysis was performed on data using histograms. According to Siegel (2002), a Gaussian distribution of a histogram with values within the standard deviation ( $x \pm 1\sigma$ ) represents the normal fluctuations of the geochemical background. Values between  $x \pm 1\sigma$  and  $x \pm 2\sigma$  represent the immixture of anomalous values with the background, whilst the values  $> x \pm 2\sigma$  represent true geochemical anomalies.

### 3.3. Interpolation of the data

Interpolation is the immediate step after primary analysis of the data. This is a statistical method used to predict general values between sampling points (chemical compositional values). The requirement for such a method comes from the equilibrium given by a precise sampling method and the cost of such analysis. A rigorous analysis would theoretically have continuous sampling, as this is closest to the truth method. Such a method consumes time and money, and is not economically feasible. Previous studies have proven that spatial variations in geochemical background do not vary significantly in the absence of a strong anomaly source. In the case of Iasi City, these sources of anomaly are strictly linked to industrial activities within the geographic city limits. Thus, the sampling grid was chosen accordingly, in order to cover the soil areas that intersect with the main industrial activities that take place in the area with a high polluting potential. In this case, a 500 m equidistant grid was chosen in order to give a general picture of geochemical anomalies, and where identified (see maps) future, smaller-scale equidistance sampling will be carried out in order to isolate the polluting source.

Interpolation is a method that uses discrete (individual) data to derive spatially continuous surfaces representing a higher resolution grid, whose points represent predicted values for points in between sampling points, derived using mathematic methods.

In this particular study, which attempts to give a an overview of the large area covered by Iasi city, we simply try to avoid the problems generated by more complex interpolated methods such as kriging, which is intensely user-decisional, and in many cases affect the very value of the sampled points. For this reason we chose Inverse Distance Weighting (IDW) as the primary interpolation method for our sampled data. This method was preferred to more complex and precise methods, due to the lack of information concerning possible geochemical trends in the area. In addition, the purpose of this study (to identify possible polluted areas) favoured a more simple interpolation method, which would provide rapid and exact values. Areas with high anomalies will be dealt with in subsequent studies, and, following confirmation of the existence and amplitude of the anomaly, choice of advanced

freatice sau alți factori care vor contribui la completarea imaginii actuale a distribuției metalelor grele în solurile municipiului Iași și împrejurimi.

IDW este o metodă de interpolare care are la bază în mod explicit asumția conform căreia lucrurile apropiate sunt probabil mult mai asemănătoare decât cele mai îndepărtate. Precizarea valorii într-un punct neprobat prin intermediul IDW se face prin utilizarea valorilor măsurate în apropierea punctului ce se vrea determinat. Punctele mai apropiate vor avea influență mai mare în calculul valorii medii ponderate a punctului de interes decât punctele mai îndepărtate. Astfel IDW are în vedere o influență locală care descrește o dată cu îndepărtarea de zona ce se vrea prezisă.

### 3.4. Prezentarea rezultatelor

Odată interpolate punctele de probare, se obține o suprafață continuă care reprezintă grosier situația distribuției elementelor geochemice alese în zonă prin asocierea unei scale de culori convenite pentru identificarea comodă a zonelor cu anomalii. Scala de culori aleasă este un „curcubeu” în care culoarea albastru a fost eliminată, rămânând doar partea de verde-roșu, cu o tranziție progresivă între verde și roșu prin galben și portocaliu. Astfel, la citirea harților se poate face o analogie de tip semafor în care culoarea predominant verde reprezintă fondul geochimic pentru elementul respectiv, culorile intermediare până la roșu (galben-portocaliu) reprezintă zone de tranziție de la normal la anomal, în timp ce roșu indică situații în care anomaliile sunt evidente.

Având la dispoziție o suprafață interpolată, s-a procedat la delimitarea zonelor prin izohipse urmărind specificațiile din legislația română cu privire la gradul de toxicitate al elementelor urmărite în funcție de utilizarea terenului.

## 4. Soluri – caracteristici geochemice

### 4.1. Pedogeneza (relație cu morfogeneza – procese geomorfologice)

Solurile, preponderent cele din jumătatea nordică a teritoriului studiat, s-au format în condițiile climatului temperat continental excesiv, prin procese intense de bioacumulare, dominante teritorial fiind cernoziomurile.

În partea sudică factorii cu rol determinant în pedogeneză sunt: *relieful* – prin etajarea solurilor, observându-se succesiunea cernoziomuri cambice/cernoziomuri argice/prelivosoluri, și *procesele geomorfologice* de la nivelul frunților de cueștă care modifică local distribuția tipurilor de sol.

În compartimentul estic, central-estic și central-vestic, solurile s-au format pe *materialele parentale aluviale* (aluviosoluri) în lunca Bahluiului și Jijiei, acestea apărând sub forma unor benzi și în albiile majore ale rețelei hidrografice de ordin secundar. Textura preponderent argiloasă a solurilor din luncă, panta longitudinală cu valori reduse și scurgerea apei de pe versantul cu expoziție nordică care mărginește Bahluiul și de la nivelul versantului drept al Jijiei favorizează asocierea proceselor gleice sau stagnogleice la aluviosoluri.

Influența umană asupra învelișului pedologic determină două direcții în dezvoltarea tipurilor de sol: prima implică modificarea morfologiei profilului de sol prin activități industriale și a doua prin utilizarea intensă a solului în domeniul agricol.

Activitățile industriale și, în primul rând, cele din ramura construcțiilor civile contribuie la crearea de noi materiale parentale, includerea în profilul de sol a fragmentelor de cărămidă, beton, sticlă etc., ceea ce a permis separarea antroposolurilor urbane. Comparativ cu zonele rezidențiale unde domină casele cu grădini (Sărărie, Copou), solurile cele mai puternic afectate sunt cele din cartierele constituite din blocuri (Nicolina, Galata, Alexandru cel Bun etc.). În perimetrul marilor unități industriale solurile conțin reziduuri specifice, foarte greu biodegradabile, cum este cazul fragmentelor de zgură din zona Fortus S.A. Materiale dure constituite din fragmente de rocă, dar de origine alohtonă sunt frecvente în cadrul profilului de sol în zona de concentrare a activităților de transport, cum este cazul gării CFR Iași și al stației de triaj. Pe areale mici în

interpolation methods will be made, taking into account parameters such as zoning due to topography, soil type, erosion and leaching due to pluvial and ground water, as well as other factors that will complete the picture of heavy metal distribution in the soils of Iași City and its surrounding areas.

IDW is an interpolation method that assumes from the outset that nearer objects bear more resemblance to each other than farther objects. Predicting an unsampled point using IDW makes use of the sampled points in the vicinity. The nearer point will have greater weight in the calculus of the predicted value than farther points. Thus, IDW takes into account a local influence that diminishes with distance for the predicted point.

### 3.4. Graphical presentation

Once the sampled point is interpolated, a continuous surface is obtained, which roughly represents the spatial geochemical distribution of elements of interest according to their predicted concentration, using convenient colour scales in order easily to recognise areas of anomalies. The colour scale used in this scale is a rainbow in which the blue part was rejected, using a progressive colour scale from green to red, with a transition through yellow and orange for intermediate values. Thus, a semaphore analogy can be made in which the colour green represents the local geochemical background, whilst red represents anomalies, with intermediary yellow-orange for the transition to anomalous areas.

After interpolation was made, a delimitation of areas with same content was carried out using contour lines chosen in accordance with Romanian legislation on permitted toxicity levels in soils depending on their usage.

## 4. Soils – geochemical characteristics

### 4.1. Pedogenesis (relation to morphogenesis – geomorphological processes)

The soils and especially those from the northern half of the territory investigated have formed in an excessive continental temperate climate, through intense bioaccumulation processes, and are predominantly represented by chernozems.

In the southern part, the determinant factors of pedogenesis are: *land forms*, through soil layering with regard to succession of haplic chernozems/luvic chernozems/haplic luvisols, and *geomorphologic processes*, due to cuesta fronts which alter local soil distribution.

In the eastern, central-eastern and central-western compartments, soils have formed based on *alluvial parental materials* (fluvisols), appearing as bands within the Bahlui and Jijia flood plains, and also on the flood plains of the second rank stream system. The preponderant clayey texture of the flood plain soils, the low longitudinal declivity, and the water flow on the north-facing slope bordering the Bahlui River, as well as on the right slope of the Jijia River, altogether support the association of the gleyic or stagnic-gleyic processes with the fluvisols.

Human influence on pedological cover gives rise to two directions in development of soil type: the first implies a change in the profile of soil morphology through industrial activities, and the second through the intensive agricultural use of the land.

Industrial activities and primarily those connected to construction work contribute to the creation of new parental materials, through the inclusion of brick fragments, concrete, glass etc. within the soil profile, which has allowed urban anthroposols to be distinguished. As compared with the residential areas dominated by garden houses (Sărărie, Copou), the most affected soils are those in the districts with blocks of flats (Nicolina, Galata, Alexandru cel Bun etc.). Within the perimeter of the major industrial, the soils contain specific, highly non-biodegradable wastes, such as slag fragments in the Fortus S.A. area. Tough materials, such as allochthonous rock fragments, are frequent in the soil profile of areas of transportation activities, such as Iași Railway Station and the railway marshalling yard. On small spots within these areas it is possible to

aceste zone pot fi diferențiate entiantrosoluri rudice, dar – întrucât sunt mai greu de reprezentat cartografic – sunt asimilate entiantrosolurilor.

Reziduurile din activități casnice, dar nu numai, cum este cazul celor de la depozitul de deșeuri de la Tomești, contribuie la formarea entiantrosolurilor garbice.

Modificarea profundă a profilului de sol prin agrotehnică este specifică versanților cu plantații de pomi fructiferi și viță-de-vie, cum este cazul versantului cu orientare estică a dealului Șorogari, dar și a celor cu orientare vestică a dealului Breazu și Patrici. În general, versanții însoriți sunt ocupați cu viță-de-vie, în aceleași condiții ale agroterasării. Pe lângă modificarea morfologică a profilului de sol, în aceste areale se utilizează substanțe chimice (sulfat de cupru) pentru lucrările specifice de stropit, care favorizează acumularea cuprului în sol.

#### 4.2. Distribuția

*Clasa cernisolurilor* este reprezentată prin cernoziomuri tipice la nivelul versanților prelungi cu expoziție sudică (dealul Rusenii Vechi și Cristești) și al teraselor Bahluiului. Cernoziomurile cambice, situate altitudinal deasupra celor tipice, ocupă interfluviile înguste din dealul Rediul Aldei, Patrici ș.a. În partea sudică a teritoriului, cernoziomurile cambice din Dealul Cetățuia și Bălan sunt asociate versanților prelungi cu orientare sudică, estică și vestică. Acestea sunt parțial modificate prin aport substanțial de materie organică în arealul grădinii Mănăstirii Cetățuia (pe alocuri orizontul Am depășește 50 cm), prin amestecul orizonturilor la înființarea plantației viticole sau prin înlocuirea butucilor.

Cernoziomurile argice și faeoziomurile din partea nordică se găsesc insular pe culmi interfluviale, slab înclinate și numai sub vegetație forestieră. Faeoziomurile molice și cambice ocupă areale dispersate din dealul Trelea spre Păun și s-au format sub o vegetație forestieră, dar în prezent apar sub culturi.

*Clasa luvisolurilor* este reprezentată prin preluvosoluri tipice în arealele forestiere la care se adaugă și cele stagnice în sectoarele concave de versant, modelate prin alunecări. Preluvosolurile molice se intercalează printre cele anterioare, în poieni sau în condițiile în care acestea au evoluat o perioadă îndelungată sub vegetație forestieră, dar în prezent sunt utilizate agricol.

*Clasa protisolurilor* include pentru teritoriul studiat tipurile: aluviosol, regosol și entiantrosol. Aluviosolurile sunt bine reprezentate în lunca Jijiei unde, în meandrele părăsite, au caractere gleice și pe alocuri salice. În lunca Bahluiului, aferentă municipiului Iași, aluviosolurile au proprietăți morfologice puternic modificate prin amplasarea diverselor construcții, prin rectificarea cursului albiei minore sau prin amplasarea șoselelor; din acest motiv cele mai multe au căpătat în timp caracteristicile entiantrosolurilor. Aluviosolurile din apropierea canalelor de drenaj, din extremitățile vestică și estică (la confluența cu Jijia), au pierdut parțial caracterele stagnice și gleice, procesele de reducere fiind înlocuite cu cele de oxidare.

Entiantrosolurile urbane sunt reprezentative pentru teritoriul municipiului Iași, în timp ce în sectoarele abandonate ale haldei de deșeuri menajere de la Tomești, ca urmare a substratului nutritiv și microclimatului specific generat de procesul de fermentare, plantele se dezvoltă bine, contribuind la procesul de bioacumulare.

*Clasa antrisolurilor* include în teritoriul studiat ambele tipuri: erodosoluri și antrosoluri.

Erosolurile sunt mai frecvente pe versantul frunte de cuestă ce mărginește Bahluiul în sectorul unde pădurea a fost înlocuită prin pajiști și unde deluviul este modelat prin alunecări, în prezent parțial stabilizate (Dealul Blănarul). La nord de Bahlui erodosolurile sunt frecvente pe versanții cu orientare vestică, estică și nordică, cum este în dealul Drăgănel, în sectorul de confluență a văii lui Borș cu Ciricul, în compartimentul estic al dealului Letea, la nivelul versantului stâng al văii Breazu ș.a.

Antrosolurile (hortice) sunt asociate versanților agroterasați, plantați cu viță-de-vie sau cu pomi fructiferi din dealul Șorogari, Opincii și Cetățuia.

Complexele de soluri sunt grupări de tipuri de sol pe spații reduse, determinate, în cazul de față, îndeosebi de relief și de procesele geomorfologice. Prin urmare, complexele faeoziomuri și regosoluri, regosoluri cu faeoziomuri, cernoziomuri și erodosoluri sunt frecvente pe versanții frunte de cuestă care mărginesc Bahluiul și Jijia sau în bazinele hidrografice înguste (Orzeni) în cadrul cărora rețeaua hidrografică

distingue scheletic regosoluri, dar din cauza dificultății de reprezentare cartografică, ele sunt asimilate regosolurilor.

Deșeurile casnice și nu numai, cum este cazul la depozitul de deșeuri de la Tomești, contribuie la formarea regosolurilor garbice.

Profunde modificări în profilul de sol datorate proceselor agrotehnice sunt specifice versanților cu plantații de pomi fructiferi și viță-de-vie, cum este cazul versanților cu orientare estică a dealului Șorogari și a celor cu orientare vestică a dealului Breazu și Patrici. În general, versanții însoriți sunt ocupați cu viță-de-vie, în aceleași condiții ale agroterasării. Pe lângă modificarea morfologică a profilului de sol, în aceste areale se utilizează substanțe chimice (sulfat de cupru) pentru lucrările specifice de stropit, care favorizează acumularea cuprului în sol.

#### 4.2. Distribuția

*Chernozemurile* sunt reprezentate prin calcice chernozemuri pe versanți sudici prelungi (Rusenii Vechi și Cristești) și pe dealul Bahluiului. Haplic chernozemurile, situate deasupra calcicilor, ocupă interfluviile înguste din dealul Rediul Aldei și Patrici ș.a. În partea sudică a teritoriului, haplic chernozemurile de la Cetățuia și Bălan sunt asociate versanților prelungi cu orientare sudică, estică și vestică. Acestea sunt parțial modificate prin aport substanțial de materie organică în arealul grădinii Mănăstirii Cetățuia (pe alocuri orizontul Am depășește 50 cm), prin amestecul orizonturilor la înființarea plantației viticole sau prin înlocuirea butucilor.

*Luvic chernozemurile și phaeozemurile* din partea nordică sunt prezente ca pete în interfluviile cu declivități mici, numai sub vegetație forestieră. Molice și haplic phaeozemurile ocupă areale dispersate din dealul Trelea spre Păun și s-au format sub o vegetație forestieră, dar în prezent apar sub culturi.

*The Luvisol class* este reprezentată prin haplic luvisoluri în arealele forestiere, dar și prin stagnice luvisoluri în sectoarele concave de versant, modelate prin alunecări. Luvic phaeozemurile sunt intercalate între cele anterioare, în poieni sau în condițiile în care acestea au evoluat o perioadă îndelungată sub vegetație forestieră, dar în prezent sunt utilizate agricol.

*Young soils* include, în teritoriul investigat, următoarele tipuri: fluvisoluri și regosoluri. Fluvisolurile sunt bine reprezentate în lunca Jijiei unde, în meandrele părăsite, au caractere gleice și pe alocuri salice. În lunca Bahluiului, aferentă municipiului Iași, fluvisolurile au proprietăți morfologice puternic modificate prin amplasarea diverselor construcții, prin rectificarea cursului albiei minore sau prin amplasarea șoselelor; din acest motiv cele mai multe au căpătat în timp caracteristicile entiantrosolurilor. Fluvisolurile din apropierea canalelor de drenaj, din extremitățile vestică și estică (la confluența cu Jijia), au pierdut parțial caracterele stagnice și gleice, procesele de reducere fiind înlocuite cu cele de oxidare.

*Urbic regosolurile* sunt reprezentative pentru teritoriul municipiului Iași, în timp ce în sectoarele abandonate ale haldei de deșeuri menajere de la Tomești, ca urmare a substratului nutritiv și microclimatului specific generat de procesul de fermentare, plantele se dezvoltă bine, contribuind la procesul de bioacumulare.

*The anthrosol Class* include, în teritoriul investigat, ambele tipuri: erodosoluri și antrosoluri.

*Eroded soils* sunt mai frecvente pe versantul frunte de cuestă ce mărginește Bahluiul în sectorul unde pădurea a fost înlocuită prin pajiști și unde deluviul este modelat prin alunecări, în prezent parțial stabilizate (Blănarul Hill). La nord de Bahlui, erodosolurile sunt frecvente pe versanții cu orientare vestică, estică și nordică, cum este în dealul Drăgănel, în sectorul de confluență a văii lui Borș și Ciric, în compartimentul estic al dealului Letea, la nivelul versantului stâng al văii Breazu ș.a.

*Hortic anthrosols* sunt asociate versanților agroterasați, plantați cu viță-de-vie sau cu pomi fructiferi din dealul Șorogari, Opincii și Cetățuia.

*Soil complexes* sunt grupări de tipuri de sol pe spații reduse, determinate, în cazul de față, îndeosebi de relief și de procesele geomorfologice. Prin urmare, complexele faeozemuri și regosoluri, regosoluri cu faeozemuri, cernoziomuri și erodosoluri sunt frecvente pe versanții frunte de cuestă care mărginesc Bahluiul și Jijia sau în bazinele hidrografice înguste (Orzeni) în cadrul cărora rețeaua hidrografică

de ordin inferior are caracter subsecvent și dezvoltă subazine modelate prin alunecări și eroziune (Harta nr. 2).

#### 4.3. Caracteristicile fizice și chimice ale solurilor

Caracteristici chimice ale solului – precum conținutul în carbon organic, pH-ul, formele oxizilor, carbonații (He et al., 2005) – și unele proprietăți fizice – cum este conținutul în argilă – pot influența concentrația în elemente chimice (Horckmans et al., 2005). Cambisolurile din zona Cetățuia se caracterizează prin reacție slab alcalină (7,64) și textură lutoasă iar ponderea humusului este de 3% (Căpșună et al., 2005). În zonele mai înalte din partea sudică (Pădurea Opincii și Săndulea) solurile sunt bine aprovizionate în humus (>5%), au pH slab acid (6,5), carbonatul de calciu nu mai apare în orizontul bioacumulativ iar textura variază pe profil de la luto-prăfoasă la lutoasă (Filipov et al., 2005).

În lunca Bahluiului solurile au caracteristici fizice și chimice ușor diferite de cele de la nivelul interfluviilor și versanților, dar și de la o locație la alta în funcție de influența freaticului în pedogeneză, de prezența sărurilor, de stratificația depozitelor sedimentare ș.a. Solurile din proximitatea depozitului de deșuri menajere de la Tomești au reacție alcalină (>8), conținutul în humus este mare în Am (3,06), gradul de saturație în baze este foarte mare iar textura este argilo-lutoasă (Murariu et al., 2007).

În partea nordică a teritoriului reacția pentru majoritatea tipurilor de sol variază de la slab acidă la slab alcalină, exceptând unele sectoare de luncă (lunca Bahluiului în apropiere de Tomești) ale căror soluri au reacție moderată spre puternic alcalină. Cernoziomurile tipice de la nivelul versanților prelungi (pe aliniamentul localităților Valea Lungă, Rusenii Vechi, Orzeni) prezintă reacție neutră-slab alcalin, au aprovizionare bună în humus (>3,1 %) și au grad ridicat de saturație în baze (>93%).

Bioacumularea este procesul dominant pentru solurile din proximitatea municipiului Iași, ceea ce favorizează o bună aprovizionare a solurilor în humus, materia organică având rolul de a imobiliza plumbul, reducând astfel mobilitatea acestuia în plante.

Distribuția  $\text{CaCO}_3$  total în sol este diferită în funcție de evoluția pedogenetică a solurilor, de procesele de eroziune sau de impactul antropic. Astfel, cernoziomurile pot prezenta concentrație redusă a carbonaților (adesea sub 1%) încă din orizontul bioacumulativ (Am), iar în zonele afectate de eroziune, unde orizontul carbonato-acumulativ apare la suprafață, valorile acesteia cresc semnificativ (peste 8%). În spațiul urban, carbonații provin adesea din surse alohtone solului, cum ar fi de la molozul rezultat de la construcții, prin aportul de particule transportate eolian, prin abraziunea clădirilor ș.a. (Norra et al., 2006).

pH-ul are un rol important în accesibilitatea sau imobilizarea metalelor grele. Astfel, capacitatea solului de retenție a metalelor grele crește odată cu pH-ul, atingând maximum în preajma valorii neutre, iar accesibilitatea pentru plante scade pentru Cu, Mn și Zn când pH-ul crește în intervalul 5-8 (Adriano, 2001).

### 5. Distribuția geochimică a metalelor grele

#### CADMIU (Z=48)

Cadmiul are o abundență foarte scăzută în crusta terestră, estimată la doar  $80 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (Rudnick și Gao, 2004). Are o comportare geochimică puternic calcofilă. Cadmiul se găsește în aceeași grupă a sistemului periodic (IIB) cu elementele Zn și Hg și ca urmare are multe proprietăți comune cu acestea. În partea superficială a solului, acesta are o corelație bună cu Zn, Te, Mn, Pb, Y și Ho și o corelație slabă cu Co, Cu, Sb, Hg și cea mai mare parte a REEs (Salminen et al., 2005).

<sup>1</sup>Coeficientul global de abundență geochimică a unui element chimic în sol reprezintă valoarea raportului dintre concentrația normală medie a elementului chimic în sol și valoarea clarkului (Lăcătușu și Ghelase, 1992)

system has a subsequent character and develops sub-basins shaped by landslides and erosion (Map no. 2).

#### 4.3. Physical and chemical soil characteristics

Chemical soil characteristics such as organic carbon content, pH, oxide forms, carbonates (He et al., 2005) and some physical properties such as clay content may influence the chemical element concentration (Horkmans et al., 2005). Cambisols from Cetățuia area are characterised by a weak alkaline reaction (7.64), silty texture, and humus content of 3 % (Căpșună et al., 2005). In the higher areas of the southern part (Opincii forest and Săndulea) soils are well supplied with humus (>5%), have a slightly acidic pH (6,5), calcium carbonate is not present within the bio-accumulative horizon and the texture varies along the profile from silty-pelitic to siltic (Filipov et al., 2005).

On the Bahlui flood plain the soils have slightly different physical and chemical characteristics than those of the inter-stream areas and slopes, but also from one location to another, depending on the phreatic influence in pedogenesis, the presence of salts, sedimentary deposit layering etc. The soils in the proximity of Tomești domestic waste dump have an alkaline reaction (>8), their humus content is high within Am (3.06), the degree of base saturation is very high, and the texture is clayey-silty (Murariu et al., 2007).

In the northern part of the territory, the reaction of most of the soils varies from slightly acid to slightly alkaline, excepting some flood plain sectors (the Bahlui flood plain close to Tomești), which have soils of moderate to strongly alkaline reaction. Calcic chernozems from the elongated slopes (in alignment with the localities of Valea Lungă, Rusenii Vechi, Orzeni) present a neutral to slightly alkaline reaction, have a good humus supply (>3.1%) and have a high base saturation degree (>93%).

bio-accumulation is the dominant process in soils from in proximity to Iași City, which favours a good humus supply, with organic matter having the role of immobilising the lead and thus reducing its mobility within plants.

Total  $\text{CaCO}_3$  distribution in soils is different depending on soil pedogenetic evolution, erosion processes or human impact. Therefore, chernozems may present a low carbonate concentration (often under 1%) even in the bio-accumulative horizon (Am), whilst in the areas affected by erosion, where the carbonate-accumulative horizon is situated at the surface, its values increase significantly (over 8%). In urban areas, carbonates often originate from allochthonous sources, such as rubble resulting from constructions, air-born particles, building abrasion etc. (Norra et al., 2006).

pH plays an important role in heavy-metal accessibility or immobility. Thus, the soil's heavy metal retention capacity increases with pH, reaching a maximum at around the neutral value, whereas Cu, Mn and Zn accessibility within plants decreases with a pH increase in the range of 5-8 (Adriano, 2001).

### 5. Geochemical distribution of the heavy metals

#### CADMIUM (Z=48)

Cadmium has a very low distribution within the Earth's crust, estimated at only  $80 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (Rudnick and Gao, 2004). It has strongly chalcophile geochemical behaviour. Cadmium is situated in the same periodic table group (IIB) as the elements Zn and Hg and therefore it has many common properties with these. In the topsoil, it has a good correlation with Zn, Te, Mn, Pb, Y and Ho, and a weak correlation with Co, Cu, Sb, Hg and most REEs (Salminen et al., 2005).

<sup>1</sup>The global geochemical abundance coefficient of a chemical element from the soil represents the value of the ratio of the average normal concentration of the element within the soil and the clark value (Lăcătușu and Ghelase, 1992)

Conținutul de Cd din orizontul superior al diferitelor tipuri de sol de pe glob, aflate în regim cvasi natural, este cuprins între 0,01 și 2,70 mg·kg<sup>-1</sup>, cu o valoare medie de 0,48 mg·kg<sup>-1</sup> (Lăcătușu, 2008, prelucrare după datele din Kabata și Pendias, 2001). Conținutul mediu de Cd din sol raportat de Fiedler și Rössler (1988) este de 0,3 mg·kg<sup>-1</sup>, iar valoarea coeficientului global de abundență

geochimică<sup>1</sup> a elementului în sol este de 2,31 (Lăcătușu și Ghelase, 1992). Conținuturile de Cd în solurile din Anglia și Țara Galilor sunt situate de la <0,2 până la 40,9 mg·kg<sup>-1</sup> (McGrath și Loveland, 1992). Pentru 840 de probe recoltate din solurile de suprafață cu ocazia realizării Atlasului Geochimic al Europei – la care au participat Austria, Albania, Belgia, Croația, Cehia, Danemarca, Elveția, Estonia, Finlanda, Franța, Germania, Grecia, Ungaria, Irlanda, Italia, Letonia, Lituania, Olanda, Marea Britanie, Norvegia, Polonia, Portugalia, Slovacia, Slovenia, Spania, Suedia – conținutul mediu de Cd a fost 0.145 mg·kg<sup>-1</sup> (Salminen et al., 2005).

Abundența Cd în orizontul A al solurilor României, evaluată după valoarea mediei geometrice a 1112 probe analizate, este de 1,11 mg·kg<sup>-1</sup> (Lăcătușu și colab., 1997a).

Cadmiul ajunge în mediu pe trei căi importante: rafinarea și folosirea Cd, topirea minereurilor de Cu și Ni și prin arderea combustibililor fosili. În atmosferă, Cd pătrunde din erupțiile vulcanice, particulele de sol purtate de vânt și arderea pădurilor. S-a estimat că activitatea antropogenă este răspunzătoare pentru un aport de Cd în atmosferă de 3 până la 10 ori mai mult decât din surse naturale, o mare parte fiind datorată prelucrării minereurilor de sulfuri. Nivelul procentual al încărcăturii de Cd din mâlul apelor uzate reprezintă o problemă în ceea ce privește evacuarea sa și limitarea sau prevenirea aplicării mâlurilor pe terenuri ca fertilizatori. Cadmiul este intens utilizat în procese industriale. Dintre acestea, de mare importanță sunt: acoperirile galvanizate, baterii, vopsele, cerneluri și mase plastice. Solubilizarea deșeurilor din aceste procese poate avea un impact negativ asupra chimiei apelor de suprafață. Cadmiul tinde să se volatilizeze la temperaturi ridicate, furnizând un mecanism pentru intrarea sa în ciclul hidrologic via depunere atmosferică pe direcția predominantă a vântului, în regiuni industriale. Utilizarea crescută a Zn în fertilizatori poate conduce la contaminări cu Cd. Fertilizatorii cu fosfați conțin între 5 și 100 mg·kg<sup>-1</sup> Cd, iar până la 300 mg·kg<sup>-1</sup> Cd poate fi prezent în mâlul apelor uzate.

Această îmbogățire a Cd în sol are câteva cauze posibile: (1) poluarea antropogenă datorată industriei miniere, chimice și alte industrii; (2) fertilizatorii utilizați în agricultură; (3) mișcarea ascendentă posibilă în soluri datorită reprecipitării repetate; și (4) asocierea cu materia organică, care este mai abundentă în partea superficială a solului.

În orizontul superior al solurilor din țara noastră, care sunt situate în jurul marilor unități industriale cu profil de metalurgie neferoasă sau de industrie chimică anorganică, conținutul total de Cd poate ajunge la valori de până la 10-20 mg·kg<sup>-1</sup>, iar Cd mobil, solubil în soluția de CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>-EDTA la pH 7,0, ajunge până la 5-8 mg·kg<sup>-1</sup> (Lăcătușu et al., 1997).

Limita maximă admisă pentru conținutul total de Cd din sol este de 3 mg·kg<sup>-1</sup> (Kloke, 1980), egală cu valoarea pragului de alertă pentru o folosință sensibilă a solului, iar valoarea pragului de intervenție pentru același tip de folosință este de 5 mg·kg<sup>-1</sup>. În România, conform Ordinului nr. 756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, limita maximă admisă pentru conținutul total de Cd din sol este de 1 mg·kg<sup>-1</sup>. Pragul de alertă pentru terenurile sensibile este de 3 mg·kg<sup>-1</sup> iar pentru terenurile mai puțin sensibile de 5 mg·kg<sup>-1</sup>. În ce privește pragul de intervenție, acesta este de 5 mg·kg<sup>-1</sup> pentru terenurile sensibile și 10 mg·kg<sup>-1</sup> pentru terenurile mai puțin sensibile.

În soluri, cadmiul se află în diferiți compuși sub formă de ioni (Cd<sup>2+</sup>), prezenți în soluția solului, adsorbiți la suprafața particulelor coloidale, legați de materia organică, de sesquioxizi sau prezenți în structura cristalină a mineralelor argiloase sau a altor minerale din sol.

Mobilitatea Cd în soluri și potențiala sa acumulare în organisme sunt amplificate de pH-ul scăzut, conținutul scăzut de materie organică, de particulele de sol cu dimensiuni mari și de capacitatea de retenție a solului.

Cadmiul nu are o funcție biologică esențială. Cu toate acestea, el a fost detectat în numeroase specii, de floră și faună, de uscat și acvatic.

Cd content within the upper horizon of various soils all over the world, existing in a quasi-natural state, ranges between 0.01 and 2.70 mg·kg<sup>-1</sup>, with an average value of 0.48 mg·kg<sup>-1</sup> (Lăcătușu, 2008, data processed from Kabata and Pendias, 2001). The average Cd content in soil reported by Fiedler and Rössler (1988) is 0.3 mg·kg<sup>-1</sup> and the value of the global geochemical abundance coefficient<sup>1</sup> is 2.31 (Lăcătușu and Ghelase, 1992). Cd contents in soils from England and Wales range between <0,2 and 40.9 mg·kg<sup>-1</sup> (McGrath and Loveland, 1992). For the 840 samples taken from topsoils in order to draw up the European Geochemical Atlas, in which Austria, Albania, Belgium, Croatia, Czech Republic, Denmark, Switzerland, Estonia, Finland, France, Germany, Greece, Hungary, Ireland, Italy, Latvia, Lithuania, Holland, Great Britain, Norway, Poland, Portugal, Slovakia, Slovenia, Spain, and Sweden took part, the average Cd content was 0.145 mg·kg<sup>-1</sup> (Salminen et al., 2005).

Cd abundance within the A horizon of Romanian soils, assessed through the geometrical mean value of 1,112 analysed samples is 1.11 mg·kg<sup>-1</sup> (Lăcătușu et al., 1997a).

Cadmium enters the environment in three principal ways: Cd refinement and use, Cu and Ni ore smelting, and the burning of fossil fuels. In the atmosphere, Cd penetrates from volcanic eruptions, air-born soil particles, and forest fires. It has been estimated that human activity is responsible for a Cd input into the atmosphere 3 to 10 times higher than that from natural sources, a great part due to sulphide ore processing. The percentage level of cadmium loads in sewage sludge is a concern for disposal and, limits or prevents sludge being used on land as fertiliser. Cadmium is used extensively in industrial processes. Of these, electroplating and batteries, paint, ink and plastic manufacture are of greatest importance. Leaching of waste from these processes may have an impact on surface water chemistry. Cadmium tends to volatilise at high temperatures, providing a mechanism for its entry into the hydrological cycle via atmospheric deposition downwind of industrial regions. The increasing use of Zn in fertilisers may lead to Cd contamination. Phosphate fertilisers contain between 5 and 100 mg·kg<sup>-1</sup> Cd and up to 300 mg·kg<sup>-1</sup> Cd may be present in sewage sludge.

This enrichment of Cd in the soil has several possible causes: (1) anthropogenic pollution due to mining, chemical and other industries; (2) fertiliser use in agriculture; (3) possible upward movement in soils by repeated re-precipitation, and (4) association with organic matter, which is more abundant in the topsoil.

In the upper horizon of soils from Romania which are situated around major plants in the non-ferrous metallurgical or anorganic chemical industries, total Cd content may rise to 10-20 mg·kg<sup>-1</sup> and mobile Cd, soluble in CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>-EDTA at pH 7.0, rises up to 5-8 mg·kg<sup>-1</sup> (Lăcătușu et al., 1997).

The maximum acknowledged limit for total Cd content in the soil is 3 mg·kg<sup>-1</sup> (Kloke, 1980), matching the alert threshold value for a sensible land use, whilst the intervention threshold value for the same use type is 5 mg·kg<sup>-1</sup>. In accordance with Order no. 756/1997 issued by the Ministry of Waters, Forests and Environmental Protection, in Romania the maximum acknowledged limit for total soil Cd content is 1 mg·kg<sup>-1</sup>. The alert threshold for sensitive terrains is of 3 mg·kg<sup>-1</sup> and for less sensitive terrains 5 mg·kg<sup>-1</sup>. As for the intervention threshold, it is 5 mg·kg<sup>-1</sup> for sensitive terrains and 10 mg·kg<sup>-1</sup> for less sensitive terrains.

In soils, Cd exists as various ionic compounds (Cd<sup>2+</sup>), which are present in the soil solution, adsorbed on the surfaces of colloidal particles, bonded to organic matter and sesquioxides, or present in the crystalline lattice of clay minerals and other minerals in the soil.

Cd soil mobility and its potential accumulation within organisms are enhanced by low pH, low organic matter content, large soil particles, and soil retention capacity.

Cadmium does not have an essential biologic function. Although, it has been detected in several land and water flora and fauna species.

Cd ions are highly toxic, their effect being strongly similar to that of Hg ions. All Cd compounds are potentially noxious or toxic to humans. Cadmium behaves as a cumulative poison, considered a substance dangerous to human health (Irwin et al., 1997).

In the soils of Iași City and its surrounding areas, Cd content ranges between narrow limits (0-15.4 mg·kg<sup>-1</sup>), with an overwhelming dominance (99.03 %) of content lower than the alert threshold,



Ionii de Cd sunt foarte toxici, acțiunea lor fiind foarte asemănătoare cu cea a ionilor de Hg. Toți compușii de Cd sunt potențial nocivi sau toxici pentru om. Cadmiul acționează ca o otrăvă cumulativă, fiind considerat ca o substanță periculoasă pentru sănătatea umană (Irwin et al., 1997).

În solurile din municipiul Iași și împrejurimi, conținuturile de Cd variază între limite relativ înguste ( $0-15,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), cu o dominanță covârșitoare (99,03%) a conținuturilor mai mici decât pragul de alertă, putând fi considerate ca reprezentative pentru fondul geochimic natural al zonei cercetate. Aceste abundențe sunt în concordanță cu alcătuirea geologică, relativ uniformă, care este determinată de roci sedimentare basarabiene, roci cunoscute pentru conținuturile lor scăzute în Cd. În ceea ce privește valorile dispuse peste limita de alertă și peste limita de intervenție, acestea au frecvențe reduse de apariție de 0,58% și respectiv de 0,39%. Apariția acestor valori este exprimată în conținutul hărții geochemice a Cd prin suprafețe anormale în Cd, cu extinderi reduse, ocupate de soluri intraurbane. Prezența acestor anomalii poate fi explicată ca fiind consecința unei contaminări industriale, o sursă posibilă fiind CET Holboca, care folosește pentru producerea energiei combustibili fosili (Harta nr. 4).

#### COBALT (Z=27)

Cobaltul face parte din grupa VIII B a sistemului periodic al elementelor și este clasificat ca metal tranzițional. Este cunoscut ca element siderofil, dar are și tendințe calcofile. Abundența sa în crusta terestră a fost evaluată la  $26,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Rudnick și Gao, 2003). Cobaltul formează relativ puține minerale proprii, fiind obținut ca subprodus din prelucrarea minereurilor de Cu și Ni. Este prezent în mod natural, în cantități reduse (urme), în roci, soluri, ape, plante și animale sub formă de ion  $\text{Co}^{2+}$ . În partea superficială a solului, acesta are o corelație puternică cu Ni, Cr, V, Sc, Fe, Cu, Ti și Mn și o corelație bună cu Al, Ga, In, Nb, Te, Zn și cea mai mare parte a REEs (Salminen et al., 2005).

Conținutul de Co din orizontul superior al diferitelor tipuri de sol de pe glob, aflate în regim cvasi natural, este cuprins între 0,1 și  $116 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , cu o valoare medie de  $9,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Lăcătușu, 2008, prelucrare după datele din Kabata Pendias și Pendias, 2001). Conținutul mediu de Co din sol raportat de Fiedler și Rössler (1988) este de  $5,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , iar valoarea coeficientului global de abundență geochemică a elementului în sol este de 0,28 (Lăcătușu și Ghelase, 1992).

În solurile din Anglia și Țara Galilor au fost raportate conținuturi de Co între limitele de  $0,2-322 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (McGrath și Loveland, 1992). În solurile formate pe roci serpentinite din Noua Zeelandă conținutul de Co din sol poate ajunge până la  $520 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Lyon și colab., 1970). Pentru 843 de probe recoltate din solurile de suprafață cu ocazia realizării Atlasului Geochemic al Europei, conținutul mediu de Co a fost  $7,78 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Salminen et al., 2005).

Conținutul total de Co din orizontul superior al solurilor din România este cuprins între 0,2 și  $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , cu o valoare medie de  $6,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , iar conținutul de Co accesibil, solubil în soluția de  $\text{HNO}_3$  1n, oscilează între 0,1 și  $6,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Davidescu și colab., 1988).

Limita maximă admisă pentru conținutul total de Co din sol este de  $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Kloke, 1980), iar valoarea pragului de alertă pentru o folosință sensibilă a solului este de  $30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , în timp ce valoarea pragului de intervenție pentru același tip de folosință este de  $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . În cazul solurilor cu o folosință mai puțin sensibilă, valorile celor două tipuri de praguri, de alertă și de intervenție, sunt de 100, respectiv  $250 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . În România, conform Ordinului nr. 756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, limita maximă admisă pentru conținutul total de Co din sol este de  $15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Pragul de alertă pentru terenurile sensibile este de  $30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  iar pentru terenurile mai puțin sensibile de  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . În ceea ce privește pragul de intervenție, acesta este de  $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  pentru terenurile sensibile și  $250 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  pentru terenurile mai puțin sensibile.

În soluri, cobaltul se află în diferiți compuși sub formă de ioni ( $\text{Co}^{2+}$ ), prezenți în soluția solului, adsorbiți la suprafața particulelor coloidale, legați de materia organică, de sesquioxizi sau prezenți în structura cristalină a mineralelor argiloase sau a altor minerale din sol.

În mediu, Co este introdus prin erupții vulcanice, alterarea rocilor și minereurilor, dar și prin arderea combustibililor fosili sau prin activitățile industriale de prelucrare a minereurilor cu conținut de Co. Mobilitatea sa geochemică în soluri este controlată în principal de adsorbția și coprecipitarea cu

which may be considered as representative for the natural geochemical background of the investigated area. These abundances are consistent with the relatively uniform geologic composition, determined by Bassarabian sedimentary rocks, known for their low Cd contents. As for the values plotted above the alert limit and the intervention limit, these have low frequencies, 0.58 % and 0.39 %, respectively. The presence of these values is expressed on the Cd geochemical map by small anomalous Cd areas, occupied by intra-urban soils. The presence of these anomalies may be explained as the consequence of industrial contamination, considering CET Holboca as a potential source using fossil fuel for energy production (Map no. 4).

#### COBALT (Z=27)

Cobalt belongs to the VIII B group of the periodic table and is classified as a transitional element. It is known as a siderophile element, and also has chalcophile tendencies. The abundance of Co within the Earth's crust has been estimated at  $26.6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Rudnick and Gao, 2003). Cobalt forms rather few of its own minerals, and is obtained as a by-product of Cu and Ni ore processing. It is naturally present in small amounts (traces) as  $\text{Co}^{2+}$  ion in rocks, soils, water, plants and animals. In topsoil, it has a strong correlation with Ni, Cr, V, Sc, Fe, Cu, Ti and Mn, and a good correlation with Al, Ga, In, Nb, Te, Zn and most of the REEs (Salminen et al. 2005).

The Co content in the upper horizon of various soils around the world, existing in a quasi-natural state, ranges between 0.1 and  $116 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , with an average value of  $9.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Lăcătușu, 2008, data processed from Kabata and Pendias, 2001). The average Co content in soil reported by Fiedler and Rössler (1988) is  $5.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and the value of the global geochemical abundance coefficient is 0.28 (Lăcătușu and Ghelase, 1992).

In soils from England and Wales, Co contents have been reported ranging between 0.2 –  $322 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (McGrath and Loveland, 1992). In soils formed on serpentine rocks in New Zealand, Co content may rise to  $520 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Lyon et al., 1970). For the 843 samples taken from topsoils in order to draw up the European Geochemical Atlas the Co average content was  $7.78 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Salminen et al. 2005).

The total Co content in the upper horizon of soils from Romania ranges from 0.2 to  $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , with an average value of  $6.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , whereas accessible Co content, soluble in 1n  $\text{HNO}_3$  solution, ranges from 0.1 to  $6.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Davidescu et al., 1988).

The maximum acknowledged limit for total Co content in soil is  $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Kloke, 1980) and the alert threshold value for sensitive land use is  $30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , whilst the value of the intervention threshold for the same land use type is  $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . In the case of soils with a less sensitive use, the values of the two thresholds are 100 and  $250 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  respectively. In accordance with Order no. 756/1997 issued by the Ministry of Waters, Forests and Environmental Protection, in Romania the maximum acknowledged limit for total Co content in soil is  $15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . The alert threshold for sensitive terrains is  $30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and for less sensitive terrains  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . As for the intervention threshold, it is  $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  for sensitive terrains and  $250 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  for less sensitive terrains.

Within soils, Co exists as different ionic compounds ( $\text{Co}^{2+}$ ), which are present in the soil solution, adsorbed on the colloidal particles surface, bonded to organic matter, to sesquioxides or present in the crystalline lattice of clay minerals or other minerals in the soil.

In the environment, Co is introduced by volcanic eruptions, rock and mineral alteration, but also by fossil fuels burning, as well as by the industrial activity of Co ore processing. Its geochemical mobility within soils is controlled mainly by adsorption and co-precipitation with Mn and Fe oxides.

Anthropogenic sources of cobalt include coal combustion, special steels, fertilisers and lead,

oxizii de Mn și Fe.

Sursele antropogene de Co includ: arderea cărbunelui, oțelurile speciale, fertilizatori, extracția și procesarea Pb, Fe și Ag (Reimann and de Caritat, 1998), deși, în afara acestor cazuri izolate, anomaliile antropogene asociate canalizării au fost rareori înregistrate. Problemele de poluare cu Co a mediului sunt, în general, mai puțin semnificative decât cele asociate altor metale grele (Cole and Carson, 1981).

În concentrații reduse Co este un element esențial pentru creșterea și dezvoltarea unor animale, datorită prezenței microelementului în compoziția vitaminei B<sub>12</sub> și a coenzimelor legate de aceasta.

Abundențele Co înregistrate în solurile studiate oscilează într-un interval, destul de restrâns, determinat de limitele 4,83 și 27,90 mg·kg<sup>-1</sup>, ceea ce sugerează o distribuție aparținând fondului geochimic natural. Luând în considerație pragul de alertă sensibil și cel de intervenție, s-au conturat pe hartă câteva aliniamente distincte. Un prim aliniament este legat de cursul râului Bahlui în lungul caruia sunt dispuse atât căile rutiere, pe care se desfășoară traficul auto greu, cât și calea ferată, iar în partea de E a municipiului Iași, pe același aliniament, se află CET Iași. Toate acestea ar putea fi sursele care ar putea genera conținuturile mai ridicate de Co din soluri. Un al doilea aliniament este dispus la sud de primul aliniament, având aceeași orientare generală de la E la V, dar și o extindere mai mare a anomaliilor geochimice pe direcția N-S, acestea având în plus intensități mai mari. Aceste anomalii geochimice pot fi explicate ca fiind efectul emisiilor de pulberi poluante provenite de la CUG Iași. Al treilea aliniament de soluri cu conținuturi anormale în Co este situat în partea nordică a municipiului Iași, cu orientare N-S, și aparent nu este legat de vreo sursă contaminantă. Acest aliniament este legat, în schimb, de suprafețele de apariție a solurilor cernoziomice, recunoscute pentru capacitate de retenție mai mare a unor metale grele. Această presupunere este confirmată de suprafețele mai restrânse din partea de NE a zonei cercetate, unde anomaliile conturate au intensități mai uniforme (Harta nr. 5).

#### **CROM (Z=24)**

Cromul face parte din grupa VIB a sistemului periodic al elementelor. Este cunoscut ca având afinitate geochimică litofilă. În natură Cr nu apare liber, însă formează minerale proprii (cromit) sau substituie ionic alte elemente în rețelele cristaline ale unor minerale. Abundența estimată pentru crusta terestră este de 135 μg·g<sup>-1</sup> (Rudnick și Gao, 2003). În materialele solide din mediul superficial are o mobilitate redusă. În mediul acvatic este prezent ca ion Cr<sup>3+</sup> dar și ca specii anionice CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> și Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, aceste ultime două forme fiind produse prin activități antropogene. În mediul superficial majoritatea Cr provine din emisiile industriale și domestice. În partea superficială a solului, Cr are o corelație bună numai cu Cu și o corelație puternică cu Ni (0,83).

Conținutul de Cr din orizontul superior al diferitelor tipuri de sol de pe glob, aflate în regim cvasi natural, este cuprins, în mod obișnuit, între 1,4 și 500 mg·kg<sup>-1</sup>, cu o valoare medie de 63 mg·kg<sup>-1</sup>. S-au întâlnit și valori mult mai mari, până la 1000 sau peste această valoare, însă numai la soluri formate pe roci bazice (Lăcătușu, 2008, prelucrare după datele din Kabata-Pendias și Pendias, 2000). Pentru 845 de probe recoltate din solurile de suprafață cu ocazia realizării Atlasului Geochimic al Europei, conținutul mediu de Cr a fost 60 mg·kg<sup>-1</sup> (Salminen et al., 2005).

Conținutul mediu de Cr din sol raportat de Fiedler și Rössler (1988) este de 30 mg·kg<sup>-1</sup>, iar valoarea coeficientului global de abundență geochimică a elementului în sol este de 0,36 (Lăcătușu și Ghelase, 1992).

În soluri din Anglia și Țara Galilor, McGrath și Loveland (1992) raportează un interval foarte larg de conținut cuprins între 0,2 și 838 mg·kg<sup>-1</sup>.

Limita maximă admisă pentru conținutul total de Cr din sol este de 100 mg·kg<sup>-1</sup> (Kloke, 1980), egală cu valoarea pragului de alertă pentru o folosință sensibilă a solului, iar valoarea pragului de intervenție pentru același tip de folosință este de 300 mg·kg<sup>-1</sup>. În cazul solurilor cu o folosință mai puțin sensibilă valorile celor două tipuri de praguri, de alertă și de intervenție, sunt de 300, respectiv 600 mg·kg<sup>-1</sup>. În România, conform Ordinului nr. 756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, limita maximă admisă pentru conținutul total de Cr din sol este de 30 mg·kg<sup>-1</sup>.

iron and silver mining and processing (Reimann and de Caritat, 1998), although, apart from these few cases, anthropogenic anomalies in drainage are rarely recorded. Environmental pollution problems from Co are generally less significant than those associated with some other heavy metals (Cole and Carson 1981).

In low concentrations, Co is an essential element for the growth and development of some animals, because of its presence in the composition of B<sub>12</sub> vitamin and the related coenzymes.

Co abundances recorded in the soils investigated varies within a rather narrow range, within the limits 4.83 and 27.90 mg·kg<sup>-1</sup>, which suggests a distribution belonging to the natural geochemical background. Considering the sensitive alert and the intervention threshold, several distinct alignments have been marked on the maps. One alignment is related to the Bahlui river, along which are situated the routes with heavy traffic and railways, and also, at the eastern part of Iași City, on CET Iași is situated the same alignment. All these could be the sources generating the high Co contents within the soils. A second alignment is located south of the former, having the same general E-W orientation, but also a larger extension of geochemical anomalies along a N-S orientation, with higher intensity. These geochemical anomalies may be explained as an effect of the pollutant powder emissions issued from CUG Iași. A third soil alignment with anomalous Co contents is situated in the northern part of Iași City, oriented N-S and apparently unrelated to any polluting source. This alignment is instead related to areas where chernozems are present, known for their higher heavy metal retention capacity. This assumption is confirmed by the smaller areas NE of the perimeter investigated, where the anomalies outlined have more uniform intensities (Map no. 5).

#### **CHROMIUM (Z=24)**

Chromium belongs to the VIB group of the periodic table. It is known for its lithophile geochemical affinity. In nature, Cr does not occur in a free state, but rather forms its own minerals (chromite), or replaces other elements within the crystal lattice of certain minerals. The frequency of chromium within the Earth's crust is 135 μg·g<sup>-1</sup> (Rudnick and Gao, 2003). In solid materials from the topsoil, it has a low mobility. In aqueous media, chromium is present as cation Cr<sup>3+</sup>, but also as anionic species CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, the last of these two being produced by human activities. In the topsoil, almost all Cr comes from industrial and domestic emissions. In surface soil, Cr displays a positive correlation only with Cu, and a strong correlation with Ni (0.83).

The Cr content in the upper horizon of various soils around the world, existing in a quasi-natural state, usually ranges from 1.4 to 500 mg·kg<sup>-1</sup>, with an average value of 63 mg·kg<sup>-1</sup>. Far higher values have been reported, up to 1,000 or even more, but only in soils formed on basic rocks (Lăcătușu, 2008, data processed from Kabata-Pendias and Pendias, 2000). For the 845 samples taken from topsoils in order to draw up the European Geochemical Atlas, the average Cr content was 60 mg·kg<sup>-1</sup> (Salminen et al., 2005).

The average Cr content in soil reported by Fiedler and Rössler (1988) is 30 mg·kg<sup>-1</sup> and the value of the global geochemical abundance coefficient is 0.36 (Lăcătușu and Ghelase, 1992).

In soils from England and Wales, McGrath and Loveland (1992) reported a very wide spectrum, ranging from 0.2 to 838 mg·kg<sup>-1</sup>.

The maximum acknowledged limit for total Cr content in soil is 100 mg·kg<sup>-1</sup> (Kloke, 1980), matching the alert threshold value for sensitive land use, whilst the value of the intervention threshold for the same type of land use is 300 mg·kg<sup>-1</sup>. In the case of soils with a less sensitive use, the values of the two thresholds are 300 and 600 mg·kg<sup>-1</sup> respectively. In accordance with Order no. 756/1997 issued by the Ministry of Waters, Forests and Environmental Protection, in Romania the maximum acknowledged limit for total Cr content in soil is 30 mg·kg<sup>-1</sup>. The alert threshold for sensitive terrains is 100 mg·kg<sup>-1</sup> and for less sensitive terrains 300 mg·kg<sup>-1</sup>. As for the intervention threshold, it is 300

Pragul de alertă pentru terenurile sensibile este de  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  iar pentru terenurile mai puțin sensibile de  $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . În ce privește pragul de intervenție, acesta este de  $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  pentru terenurile sensibile și  $600 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  pentru terenurile mai puțin sensibile.

Cromul este considerat ca fiind unul dintre cele mai nocive metale grele pentru sănătatea umană (Irwin et al., 1997). După Reimann și de Caritat (1998), utilizările Cr sunt: în oțeluri inoxidabile, numeroase aliaje, placare cu Cr, pigmenți, catalizatori, coloranți, tananți, impregnarea lemnului, cărămizi refractare, benzi magnetice. Sursele de poluare a mediului ale aceluiași element sunt: pulberea geogenică, alterarea supergenă, industria chimică, oțelăriile, electrometalurgia, topitoriile de Cu, arderea gazului natural, petrolului și cărbunelui, mâlul apelor uzate, incinerarea deșeurilor și unii fertilizatori cu fosfor.

Valorile de conținut determinate pentru Cr în solurile din arealul cercetat oscilează de la limita de detecție instrumentală până la  $591,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Distribuția Cr în solurile cercetate apare ca fiind foarte apropiată de una naturală, deoarece 99,32% din probe au valori cuprinse între limitele normale, pe când cele care depășesc pragul de alertă dau doar 0,68% iar cele situate peste limita de intervenție dau 0,48%. Aceste aspecte ale distribuției sunt reflectate în conținutul hărții geochemice a Cr în solurile cercetate, în care sunt conturate doar două suprafețe, cu extindere redusă, în care se grupează valorile de Cr mai mari de  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Acestea nu pot fi corelate spațial cu o sursă poluantă directă (Harta nr. 6).

#### CUPRU (Z=29)

Elementul Cu face parte din grupa IB a sistemului periodic al elementelor și este un metal tranzițional. Are o afinitate geochemică calcofilă, proprietate care determină asocierea sa, în unele minerale și minereuri, cu alte metale grele, cum ar fi: Pb, Zn, Mo, Ag, Ni etc. În partea superficială a solului, o corelație bună există cu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ga, In, Te, Ni, Cr, Mn, Zn,  $\text{TiO}_2$  și unele REE ușoare. Corelații de același tip cu MnO și Co indică o coprecipitare cu (hidro)oxizii în materialul solului. Abundența estimată și recomandată pentru crusta terestră este de  $27 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Rudnick și Gao, 2003). Deși are această abundență scăzută, formează o gamă relativ largă de minerale (sulfuri, carbonați etc.), care, prin alterare superficială, generează importante surse naturale pentru Cu, prezent în soluri și ape. Sursele antropogene pentru Cu din mediu sunt reprezentate în principal de exploatarea și prelucrarea minereurilor de Cu, dar și din activități domestice. Mobilitatea geochemică a Cu este intermediară, fiind controlată de adsorbția pe oxizii de Fe și Mn, de prezența materiei organice și de precipitarea prin hidroliză la  $\text{pH}>5,0$  (Rose et al., 1979). În mediul acvatic și în soluțiile din soluri este prezent sub formele:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuHCO}_3^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$  etc.

Conținutul de Cu din orizontul superior al diferitelor tipuri de sol de pe glob, aflate în regim cvasi natural, este cuprins, în mod obișnuit, între 1 și  $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , cu o valoare medie de  $22,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . În arealele contaminate și poluate, în special în solurile din jurul unităților de prelucrare a minereurilor neferoase, cu un conținut ridicat de Cu, s-au determinat concentrații de peste 2000 sau chiar  $3000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Lăcătușu, 2008, prelucrare după datele din Kabata Pendias și Pendias, 2001). Conținutul mediu de Cu din sol raportat de Fiedler și Rössler (1988) este de  $30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , iar valoarea coeficientului global de abundență geochemică a elementului în sol este de 0,36 (Lăcătușu și Ghelase, 1992).

În solurile din Anglia și Țara Galilor au fost determinate cantități diferite de Cu, de la 1,2 la  $1508 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (McGrath și Loveland, 1992).

În solurile urbane din Varșovia, Lis (1992) a determinat conținuturi de Cu cuprinse între 1 și  $560 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Pentru 840 de probe recoltate din solurile de suprafață cu ocazia realizării Atlasului Geochemic al Europei, conținutul mediu de Cu a fost  $13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Salminen et al., 2005).

Limita maximă admisă pentru conținutul total de Cu din sol este de  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Kloke, 1980), egală cu valoarea pragului de alertă pentru o folosință sensibilă a solului, iar valoarea pragului de intervenție pentru același tip de folosință este de  $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . În cazul solurilor cu o folosință mai puțin sensibilă valorile celor două tipuri de praguri, de alertă și de intervenție, sunt de 250, respectiv  $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . În România, conform Ordinului nr. 756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și

$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  for sensitive terrains and  $600 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  for less sensitive terrains.

Chromium is considered to be one of the heavy metals most noxious to human health (Irwin et al., 1997). According to Reimann and de Caritat (1998) the uses of Cr are as follows: in stainless steel, many alloys, chromium plating, pigments, catalysts, dyes, tanning, wood impregnation, refractory bricks, and magnetic tape. The environmental pathways for this element are geogenic dust; weathering; the chemical industry; steel plants; electrometallurgy; Cu smelting; the combustion of natural gas, oil, and coal; sewage sludge; waste incineration; and some P fertilisers.

The Cr content of the soils from the area investigated range from the instrumental detection limit up to  $591.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Cr distribution within the investigated soils appears to be very close to the natural one, because 99.32% of samples have values falling within the normal limits, whereas those exceeding the alert threshold give only 0.68%, and those situated above the intervention threshold give 0.48%. These aspects of distribution are reflected by the Cr geochemical map of the soils investigated, where only two small areas are outlined, plotting Cr values greater than  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , and which cannot be correlated spatially with any direct pollution source (Map no. 6).

#### COPPER (Z=29)

Copper belongs to the IB group of the periodic table and is a transitional metal. It has a chalcophile geochemical affinity, a property that determines its association within certain minerals and ores with other heavy metals, such as Pb, Zn, Mo, Ag, Ni, etc. Good correlations in topsoil exist with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ga, In, Te, Ni, Cr, Mn, Zn,  $\text{TiO}_2$  and some light REEs. Correlations in the same range as MnO and Co point to co-precipitation with (hydro-) oxides in soil material. The estimated and recommended abundance within the Earth's crust is  $27 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Rudnick and Gao, 2003). Even if it has a low abundance, copper forms a rather wide range of minerals (sulphides, carbonates etc.), which, through weathering, generate important natural Cu sources, present in soils and waters. In the environment, anthropogenic sources of Cu are represented mainly by the mining and processing of Cu ore, and by domestic sources. Cu geochemical mobility is intermediary, being controlled by the absorption of Fe and Mn oxides, the presence of organic matter and hydrolysis precipitation at  $\text{pH}>5.0$  (Rose et al., 1979). In aqueous media and in soil solutions, it is present as  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuHCO}_3^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ , etc.

The Cu content in the upper horizon of various soils around the world, existing in a quasi-natural state, usually ranges between 1 and  $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , with an average value of  $22.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . In contaminated and polluted areas, and especially in proximity to non-ferrous processing units with high Cu contents, concentrations in excess of 2,000 and even  $3,000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  have been determined (Lăcătușu, 2008, data processed from Kabata-Pendias and Pendias, 2001). The average Cu content in soil reported by Fiedler and Rössler (1988) is  $30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and the value of the global geochemical abundance coefficient is 0.36 (Lăcătușu and Ghelase, 1992).

In soils from England and Wales, various Cu contents have been determined, ranging from 1.2 to  $1508 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (McGrath and Loveland, 1992).

In urban soils from Warsaw, Lis (1992) determined Cu contents between 1 and  $560 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . In the 840 samples taken from topsoils in order to draw up the European Geochemical Atlas, the average Cu content was  $13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Salminen et al., 2005).

The maximum acknowledged limit for the total Cu content in soil is  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Kloke, 1980), matching the alert threshold value for sensitive land use, whilst the value of the intervention threshold for the same type of land use is  $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . In the case of soils with less sensitive use, the values of the two thresholds are 250 and  $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  respectively. In accordance with Order no. 756/1997 issued by the Ministry of Waters, Forests and Environmental Protection, in Romania the maximum acknowledged limit for total Cu content in soil is  $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . The alert threshold for sensitive terrains is

Protecției Mediului, limita maximă admisă pentru conținutul total de Cu din sol este de  $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Pragul de alertă pentru terenurile sensibile este de  $100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  iar pentru terenurile mai puțin sensibile de  $250 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . În ceea ce privește pragul de intervenție, acesta este de  $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  pentru terenurile sensibile și  $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  pentru terenurile mai puțin sensibile.

Cuprul este unul dintre microelementele necesare nutriției plantelor, conținuturile mai mici de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  din soluri determină apariția simptomului carențial în vegetație, pe când conținuturile mai ridicate pot fi toxice (Rose et al., 1979). Cantități minore din acest element sunt necesare și în dieta umană și animală (Irwin et al., 1997).

Cuprul poate fi și un element poluant, toxic pentru animale și om. Sursele antropogene de Cu includ: extracția și prelucrarea Cu, industria maselor plastice, industria electrică, agricultura, mълul apelor uzate (ferme de porci) și oțelăriile. Compușii de cupru sunt utilizați pe scară largă în agricultură și sunt o posibilă sursă a anomaliilor asociate canalizării.

Valorile de conținut ale Cu în solurile cercetate oscilează între limite relativ largi ( $11,6\text{-}702,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Distribuția naturală a Cu pare a fi afectată prin apariția valorilor care depășesc valoarea pragului de alertă ( $5,73\%$  din probe), dar și pe cea a pragului de intervenție ( $1,94\%$  din probe). Astfel de valori determină aureole geochimice în solurile cernoziomice, situate în extravilanul din partea sudică a municipiului Iași. Alte două aliniamente, cu orientare pe direcția SE-NV, sunt dispuse în partea nordică a municipiului, dar și în extravilan. Aceste anomalii geochimice de Cu pot fi corelate spațial cu activitățile industriale de la CUG și CET II (Holboca), care emit pulberi poluante. Conținuturile ridicate de carbonați și valorile pH-ului ar fi putut să favorize formarea unor cantități mici de azurit și malachit, pe seama Cu din soluțiile folosite în viticultură. Această presupunere își are confirmarea în corelarea spațială a suprafețelor ocupate de culturile de viță-de-vie și solurile anormale în Cu. Solurile dispuse la est de salba de lacuri Dorobanț-Aroneanu-Ciric-Veneția au valori de conținut pentru Cu cuprinse în limitele fondului geochimic, indicând o distribuție naturală a Cu, neafectată antropogen (Harta nr. 7).

#### FIER (Z=26)

Elementul Fe face parte din grupa VIII B a sistemului periodic al elementelor, fiind un metal tranzițional. Are o comportare geochimică siderofilă. Abundența crustală estimată pentru Fe, exprimată ca  $\text{FeO}_T$ , este de  $6,71\%$  (Rudnick și Gao, 2003). În partea superficială a solului, există o corelație puternică cu Co, Al, Ga, In, Ti, Mn, Cu, Zn și unele dintre REE, o corelație bună cu Nb, Ni și Te și o corelație negativă cu  $\text{SiO}_2$  ( $-0,50$ ), verificând statistic relația geochimică inversă existentă între  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și  $\text{SiO}_2$ .

În mediul acvatic este prezent sub forma speciilor ionice:  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$ , prima formă având o mobilitate moderată, iar cea de a doua foarte scăzută, deoarece la  $\text{pH}>3$   $\text{Fe}^{3+}$  precipită ca oxihidroxizi de Fe. Formarea oxihidroxizilor de Fe este importantă, pentru soluri și ape, prin controlul pe care îl exercită asupra unor metale grele, pe care le antrenează prin coprecipitare (Ni, Co, Cu, Pb etc.). În unele condiții atât suspensiile coloidale de oxizi hidratați de Fe, cât și complecși organici cu Fe pot fi stabili (Rose et al., 1979).

Fierul se găsește în sol sub formă de oxizi amfoteri sau de hidroxizi. În orizonturile de suprafață cei mai abundenți sunt oxizii ferici hidratați. În aceste orizonturi conținutul total de fier oscilează, în medie, între  $1,5$  și  $3,0\%$  Fe, în soluri luvice, între  $3,8$  și  $4,8\%$  Fe în cernoziomuri și între  $5,7$  și  $12,5\%$  Fe în soluri de tip terra rossa. În solurile bogate în materie organică, fierul este prezent în soluția solului ca ion bivalent sau este reținut prin adsorbție sub formă de hidroxid feric, insolubil și neaccesibil plantelor. Pentru 845 de probe recoltate din solurile de suprafață cu ocazia realizării Atlasului Geochimic al Europei, conținutul mediu de Fe a fost  $3,51\%$  (Salminen et al., 2005).

În general, solurile conțin suficient fier solubil necesar nutriției plantelor. Insuficiența este cauzată de o serie de factori, dintre care cei mai importanți sunt reacția alcalină și conținutul de carbonat de calciu, dintre care cea mai mare parte este activ.

Fierul este necesar pentru sinteza enzimatică a clorofilei în plante, iar pentru animale este un

$100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and for less sensitive terrains  $250 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . As for the intervention threshold, it is  $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  for sensitive terrains and  $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  for less sensitive terrains.

Copper is one of the trace elements necessary for plant nutrition, and soil content lower than  $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  causes the appearance of deficiency symptom in vegetation, whereas higher contents may be toxic (Rose et al., 1979). Minute quantities of this element are also necessary for human and animal diet (Irwin et al., 1997).

Copper may also be a pollutant, an element toxic to animals and humans. Anthropogenic sources of copper include copper mining and smelting, the plastics industry, the electronics industry, agriculture, sewage sludge (pig farming), and steel works. Copper compounds are widely used in agriculture and are a possible source of drainage anomalies.

Cu content in the soils investigated shows variations within quite large limits ( $11,6\text{-}702,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Natural distribution of Cu seems to be affected by values in excess of the alert threshold ( $5,73\%$  of the samples), as well as the intervention threshold ( $1,94\%$  of the samples). Such values determine geochemical aureoles in chernozem soils, situated at the outer limits of the city, in the southern part of Iași. Another two alignments, oriented SE-NW, can be found in the northern part of the city and also beyond the city limits. These Cu geochemical anomalies may be correlated spatially with the industrial activities of CUG and CET II (Holboca), which emit pollutant powders. High carbonate content and pH values could have favoured the formation of small amounts of azurite and malachite from Cu, originating in the solutions used in vine treatment. This assumption is confirmed by the spatial correlation of the areas covered with vineyards and the Cu anomalous soils. The soils located to the E of the Dorobanț-Aroneanu-Ciric-Veneția lake chain have a Cu content ranging within the geochemical background limits, indicating natural rather than anthropogenically affected Cu distribution (Map no. 7).

#### IRON (Z=26)

Iron belongs to the VIII B group of the periodic table, and is a transitional element. It displays siderophile geochemical behaviour. The abundance of Fe within the Earth's crust, expressed as  $\text{FeO}_T$ , is  $6,71\%$  (Rudnick and Gao, 2003). In topsoil, there is a strong correlation with Co, Al, Ga, In, Ti, Mn, Cu, Zn and some of the REEs, a positive correlation with Nb, Ni and Te, and a negative correlation with  $\text{SiO}_2$  ( $-0,50$ ), statistically confirming the inverse geochemical relationship that exists between  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ .

In aqueous media, Fe is present as ionic species  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ , the first of these possessing moderate and the second very low mobility, because at  $\text{pH}>3$   $\text{Fe}^{3+}$  precipitates as Fe oxihydroxides. Formation of Fe oxihydroxides is very important for soils and waters, given the control exerted upon certain heavy metals, which are attracted by co-precipitation (Ni, Co, Cu, Pb etc.). Under certain conditions, colloidal suspensions of hydrated Fe oxide and Fe organic complexes may be stable (Rose et al., 1979).

Iron is found in soils as amphoteric oxides or hydroxides. In topsoils, hydrated ferric oxides are most abundant. Within these horizons, total Fe content varies on average between  $1,5$  and  $3,0\%$  Fe in luvic soils, between  $3,8$  and  $4,8\%$  Fe in chernozems, and between  $5,7$  and  $12,5\%$  Fe in *terra rosa* soils. In organic-matter-rich soils, Fe is present in soil solution as a bivalent ion, or is retained by absorption as ferric hydroxide, which is insoluble and inaccessible to plants. For the 845 samples taken from topsoils in order to draw up the European Geochemical Atlas, the average content of Fe is  $3,51\%$  (Salminen et al., 2005).

Generally, soils contain enough soluble iron for plant nutrition. Fe deficiency is caused by a series of factors, among which the most important are alkaline reaction and carbonate content, most of it being active.

Iron is necessary for the enzymatic synthesis of plant chlorophyll, and for animals it is an

element esențial, fiind un component al hemoglobinei din sânge.

Sursele antropogene de Fe includ industria fierului și oțelului, pulberi și ape uzate de la extracția Fe (Reimann and de Caritat, 1998). Sulfatul de fier este de asemenea utilizat ca fertilizator și ierbicid (Reimann et al., 2003).

În solurile cercetate aici, distribuția conținuturilor de Fe se înscrie între limite relativ largi, adică: 4215-54.111 mg·kg<sup>-1</sup> Fe. Această distribuție este, aparent, o consecință atât a variabilității tipurilor de sol din suprafața cercetată, cât și a destinației (utilizării) lor. Conținuturile mai mici de Fe sunt caracteristice, cu mici excepții, solurilor urbane din Iași, din vecinătatea lacurilor și din jurul cursurilor de apă situate în NE suprafeței cercetate. Solurile cu conținuturi mai mari de 30.000 mg·kg<sup>-1</sup> Fe, ocupă suprafețe restrânse la S de râul Bahlui, în intravilan. Pe ansamblu distribuția Fe în solurile cercetate apare ca fiind una naturală, afectată doar în mică măsură de factorii antropici (Harta nr. 8).

#### MANGAN (Z=25)

Manganul face parte din grupa VII B a sistemului periodic al elementelor, fiind un metal tranzițional. Are afinitate geochimică litofilă și, ca urmare, se asociază cu Mg și Fe în mineralele silicice. Abundența estimată a MnO în crusta terestră este de 0,10 % (Rudnick și Gao, 2003). Distribuția MnO în sol este legată îndeaproape de cea a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cu care acesta are o corelație puternică. În partea superficială a solului, coeficientul de corelație Fe-Mn este 0.63. Mn are de asemenea o corelație puternică cu Zn și REEs și o corelație bună cu Ti, V, Sc, Al, Cd, In, Cu, Zn, Nb, Te, Y și P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. În roci și minerale este prezent în stările de oxidare 2+, 3+ și 4+, iar în mediul acvatic – acid și reducător – este prezentă doar specia ionică Mn<sup>2+</sup>. Aceasta face ca mobilitatea Mn să fie intermediară până la scăzută, excepție făcând mediile reducătoare din mlaștinile cu materie organică în care Mn are o mobilitate mare (Rose et al., 1979). Alături de Fe, în mediile superficiale, controlează mobilitatea altor metale grele în urme prin coprecipitare cu oxihidroxizii de Fe și Mn.

Conținutul de Mn din orizontul superior al diferitelor tipuri de sol de pe glob, aflate în regim cvasi natural, este cuprins, în mod obișnuit, între 15 și 3900 mg·kg<sup>-1</sup>, cu o valoare medie de 510 mg·kg<sup>-1</sup> (Lăcătușu, 2008, prelucrare după datele din Kabata Pendias și Pendias, 2000). Conținutul mediu de Mn din sol raportat de Fiedler și Rössler (1988) este de 500 mg·kg<sup>-1</sup>, iar valoarea coeficientului global de abundență geochimică a elementului în sol este de 2,0 (Lăcătușu și Ghelase, 1992).

În solurile din Anglia și Țara Galilor au fost determinate conținuturi de Mn cuprinse între limitele 3-42603 mg·kg<sup>-1</sup> (McGrath și Loveland, 1992), iar în solurile necontaminate ale Poloniei 20-1400 mg·kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias, 1989; cf. Lis, 1992). Pentru 837 de probe recoltate din solurile de suprafață cu ocazia realizării Atlasului Geochimic al Europei, conținutul mediu de Mn a fost 382 mg·kg<sup>-1</sup> (Salminen et al., 2005).

În România, conform Ordinului nr. 756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, limita maximă admisă pentru conținutul total de Mn din sol este de 900 mg·kg<sup>-1</sup>. Valoarea pragului de alertă pentru o folosință sensibilă a solului este de 1500 mg·kg<sup>-1</sup>, iar valoarea pragului de intervenție pentru același tip de folosință este de 2500 mg·kg<sup>-1</sup>. În cazul solurilor cu o folosință mai puțin sensibilă valorile celor două tipuri de praguri, de alertă și de intervenție, sunt de 2000, respectiv 4000 mg·kg<sup>-1</sup>.

Sursele antropogene de mangan includ extracția și prelucrarea, industriile, traficul și agricultura. Acesta este utilizat de asemenea în fabricarea oțelului, sticlei, bateriilor uscate și produselor chimice. Permanganatul este un puternic agent oxidant și este utilizat și în analiza cantitativă și în medicină (Salminen et al., 2005).

Manganul este un nutrient esențial pentru majoritatea plantelor.

Valorile de conținut ale Mn în solurile studiate sunt cuprinse între limite relativ largi (50-1995,4 mg·kg<sup>-1</sup>), cu o distribuție foarte apropiată de aceea descrisă prin legea normală de distribuție. Ca urmare 99,90% dintre probe au conținuturi sub limita maximă a valorilor normale și doar 0,10% dintre probe depășesc limita de alertă. Această distribuție statistică are ca efecte, în harta Mn din solurile studiate,

essential element, being a constituent of blood haemoglobin. Anthropogenic sources of iron include the iron and steel industry, sewage and dust from iron mining (Reimann and de Caritat, 1998). Iron sulphate is also used as a fertiliser and herbicide (Reimann et al., 2003).

In the soils investigated, the distribution of Fe content ranges between large limits: 4215-54.111 mg·kg<sup>-1</sup> Fe. This distribution is apparently a consequence of the variability of soil types in the area investigated, as well as of various soil uses. Lower Fe content is, with little exception, characteristic of the urban soils of Iași, due to the proximity of lakes and watercourses located to the NE of the area investigated. Soils with Fe content higher than 30.000 mg·kg<sup>-1</sup> Fe, can be found over small areas south of the Bahlui River, within the city limits. The overall distribution of Fe in the soils investigated can be shown to be natural, only slightly affected by anthropogenic factors (Map no. 8).

#### MANGANESE (Z=25)

Manganese belongs to the VIIBgroup of the periodic table, and is a transitional element. It has a lithophile geochemical affinity and is therefore associated with Mg and Fe in silicate minerals. The estimated abundance of MnO within the Earth's crust is 0.10 % (Rudnick and Gao, 2003). The distribution of MnO in soil is closely related to that of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with which it has a strong correlation. In topsoil, the Fe-Mn correlation coefficient is 0.63. Manganese in topsoil also shows a strong correlation with Zn and REEs and a good correlation with Ti, V, Sc, Al, Cd, In, Cu, Zn, Nb, Te, Y and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In rocks and minerals, Mn is present in oxidation state 2+, 3+ and 4+, and in aqueous media – acid and reducing – only the ionic species Mn<sup>2+</sup> is present. Accordingly, Mn mobility is intermediate to low, with the exception of reducing environments in organic-matter-rich swamps, where Mn has a high mobility (Rose et al., 1979). Along with Fe, Mn controls other heavy-metal mobility in traces, through co-precipitation with Fe and Mn oxihydroxides.

Mn content in the upper horizon of different soils around the world, existing in a quasi-natural state, usually ranges from 15 to 3900 mg·kg<sup>-1</sup>, with an average value of 510 mg·kg<sup>-1</sup> (Lăcătușu, 2008, data processed from Kabata-Pendias and Pendias, 2000). Mn soil average content reported by Fiedler and Rössler (1988) is 500 mg·kg<sup>-1</sup> and the value of the global geochemical abundance coefficient is 2.0 (Lăcătușu and Ghelase, 1992).

In soils from England and Wales, Mn content has been determined in the range 3 - 42603 mg·kg<sup>-1</sup> (McGrath and Loveland, 1992) and in uncontaminated soils from Poland it ranges from 20 to 1400 mg·kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias, 1989; cf. Lis, 1992). In the 837 samples taken from topsoils in order to draw up the European Geochemical Atlas, the average Mn content is 382 mg·kg<sup>-1</sup> (Salminen et al., 2005). In accordance with Order no. 756/1997 issued by the Ministry of Waters, Forests and Environmental Protection, in Romania the maximum acknowledged limit for total Mn content in soil is 900 mg·kg<sup>-1</sup>. The alert threshold for sensitive terrains is 1500 mg·kg<sup>-1</sup> and the intervention threshold value for the same type of use is 2,500 mg·kg<sup>-1</sup>. As for the soils with a less sensitive use, the values of the two threshold types, alert and intervention, are 2,000 and 4,000 mg·kg<sup>-1</sup>, respectively.

Anthropogenic sources of manganese include mining and smelting, engineering, traffic, and agriculture. It is also used in the manufacture of steel, glass, dry batteries, and chemicals. Permanganate is a powerful oxidising agent and is used in quantitative analysis and medicine (Salminen et al., 2005).

Manganese is an important nutrient for most plants.

The values of Mn content in the soils investigated range within rather high limits (50-1995,4 mg·kg<sup>-1</sup>), and have a distribution very close to that described by the normal distribution law. Thus, 99.90% of samples have a content situated below the normal maximum limit and only 0.10% of the samples exceed the alert threshold. On the map presenting Mn content in the soils investigated, this statistical distribution results in the appearance of two soil areas separated by a value of 2,500 mg·kg<sup>-1</sup> Mn. The first soil area forms a continuous E-W band, on both banks of the Bahlui River, and is obviously not related to natural soil types. The second type of soil area, with Mn content higher than 2,500 mg·kg<sup>-1</sup>, is situated to the N and S of the former. It is possible to explain this differentiated Mn

aparitia a doua areale de soluri despărțite de valoarea de  $2.500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Mn. Primul areal de soluri formează o fâșie continuă, de la E la V, pe cele două maluri ale râului Bahlui și evident nu este legat de tipurile naturale de sol. Cel de-al doilea tip de areal de soluri, cu conținuturi mai ridicate de  $2.500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Mn, se dispune la N și respectiv la S de primul. O explicație pentru această distribuție diferențiată a Mn este posibilă dacă se are în vedere că primul tip de areal este determinat în principal de solurile urbane. Profilele acestor soluri au suportat puternice perturbări, pe întreaga grosime, ca urmare a lucrărilor de săpare a fundațiilor din construcții. Ca urmare, orizonturile de sol au fost amestecate, proces care a afectat și rocile subiacente, efectul final fiind unul de „diluție” pentru conținuturile de Mn. În acest context, cel de-al doilea tip de areal apare ca fiind reprezentativ pentru distribuția naturală a Mn, care nu a fost afectată, sau doar într-o măsură redusă, prin lucrările agricole (Harta nr. 10).

#### MERCUR (Z=80)

Mercurul face parte din grupa II B a sistemului periodic al elementelor. Are o afinitate geochemică calcofilă, ceea ce explică asocierea sa cu elementele: Sb, Se, Ag, Zn și Pb în zăcămintele de sulfuri. Abundența crustală a Hg a fost evaluată la  $0,03 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  (Rudnick și Gao, 2003).

În partea superficială a solului, Hg are o corelație bună cu Pb, Sb, TOC (carbon organic total) și o corelație slabă cu Ce, La, Gd, Nd, Pr, Sm, Th, U, Cd, Zn și S.

Sursele naturale de Hg sunt reprezentate de cinabru (HgS) și de multe dintre sulfurile care au conținuturi variabile de Hg, dar și de cărbunii fosili. Prin alterarea acestora Hg ajunge în mediu sub forme variate, cum ar fi:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}^0$ , iar în soluri ca  $\text{HgCl}_2$ . În apele naturale sunt prezente speciile:  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})^0$ ,  $\text{HgCl}^0$ ,  $\text{Hg}^0$ . Toate aceste specii asigură mercurului, în funcție de condițiile de mediu concrete, o mobilitate relativ ridicată, care este limitată de adsorbția pe materia organică solidă (Rose et al., 1979).

Conținutul de Hg din orizontul superior al diferitelor tipuri de sol de pe glob, aflate în regim cvasi natural, este cuprins, în mod obișnuit, între  $0,004$  și  $1,50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , cu o valoare medie de  $0,13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . În solurile contaminate din jurul exploatarilor miniere, în solurile tratate cu supradoze de pesticide se întâlnesc conținuturi de  $10$  până la  $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Lăcătușu, 2008, prelucrare după datele din Kabata Pendias și Pendias, 2001).

În solurile din Varșovia și din împrejurimi au fost determinate conținuturi de Hg cuprinse între limitele:  $0,01$ - $10,78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Lis, 1992).

Pentru 833 de probe recoltate din solurile de suprafață cu ocazia realizării Atlasului Geochemic al Europei, conținutul mediu de Hg a fost  $0,037 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Salminen et al., 2005).

Limita maximă admisă pentru conținutul total de Hg din sol este de  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Kloke, 1980). Valoarea pragului de alertă pentru o folosință sensibilă a solului este de  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , iar valoarea pragului de intervenție pentru același tip de folosință este de  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . În cazul solurilor cu o folosință mai puțin sensibilă valorile celor două tipuri de praguri, de alertă și de intervenție, sunt de  $4$  respectiv  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . În România, conform Ordinului nr. 756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, limita maximă admisă pentru conținutul total de Hg din sol este de  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Pragul de alertă pentru terenurile sensibile este de  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  iar pentru terenurile mai puțin sensibile de  $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . În ce privește pragul de intervenție, acesta este de  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pentru terenurile sensibile și  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pentru terenurile mai puțin sensibile.

Sursele antropogene de Hg sunt reprezentate atât de extracția și prelucrarea minereurilor cu Hg cât și de arderea cărbunilor sau a deșeurilor solide. Metalul este utilizat pe scară largă la fabricarea termometrelor, barometrelor, pompelor de difuzie, lămpi cu vapori de mercur, panouri publicitare, întrerupătoare cu mercur și alte dispozitive electronice. Alte utilizări includ: pesticide, fungicide, preparate dentare, vopsea anti-murdărire, baterii și catalizatori (Salminen et al., 2005).

Atât compușii organici cu Hg (Hg organic), cât și cei anorganici (Hg anorganic) sunt extrem de toxici pentru animale. Metil mercurul [ $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ] este cel mai suspectat, el acumulându-se excesiv în unii pești, de peste câteva sute de ori comparativ cu concentrația sa din apă (Irwin et al., 1979). Acumularea este datorată degradării biologice lente a derivaților organici ai mercurului (Davidescu și colab., 1988).

distribuție, given that the first area type is determined mainly by urban soils. The profiles belonging to these soils have been subject to strong disturbances along their entire width as a consequence of foundations for building work. Thus, the soil horizons have been intermixed, this process also affecting the underlying rocks, while the final effect was that of a “dilution” of Mn content. In this context, the second area type appears to be representative of natural Mn distribution, which has not been affected or else only slightly affected by agriculture (Map no. 10).

#### MERCURY (Z=80)

Mercury belongs to the IIB group of the periodic table. It has a chalcophile geochemical affinity, which explains its association with the elements Sb, Se, Ag, Zn and Pb in sulphide ores. Hg abundance in the Earth's crust has been estimated at  $0.03 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  (Rudnick and Gao, 2003). In topsoil, Hg has a good correlation with Pb, Sb, TOC (total organic carbon), and a weak correlation with Ce, La, Gd, Nd, Pr, Sm, Th, U, Cd, Zn and S.

Natural sources of Hg are represented by cinnabar (HgS) and many of the sulphides with various Hg contents, as well as in fossil coals. Through alteration of these, Hg enters the environment in various forms, such as  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgO}$ , and  $\text{Hg}^0$ , and in soils as  $\text{HgCl}_2$ . In natural bodies of water, the species  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})^0$ ,  $\text{HgCl}^0$ ,  $\text{Hg}^0$  are present. All these species confer upon mercury, under specific environmental conditions, a relatively high mobility, which is limited by the solid organic matter absorption (Rose et al., 1979).

Hg content in the upper horizon of different soils around the world, existing in a quasi-natural state, usually ranges from  $0.004$  to  $1.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , with an average value of  $0.13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . In contaminated soils around mining facilities and in soils treated with overdoses of pesticide, Hg content ranges between  $10$  and  $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Lăcătușu, 2008, data processed from Kabata-Pendias and Pendias, 2000).

In soils from Warsaw and the surrounding areas, Hg content has been determined at between  $0.01$ - $10.78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Lis, 1992). For the 833 samples taken from topsoils in order to draw up the European Geochemical Atlas, the average Hg content was  $0.037 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Salminen et al., 2005).

The maximum acknowledged limit for total Hg content in soil is  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Kloke, 1980). The alert threshold value for sensitive land use is  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , whilst the value of the intervention threshold for the same type of land use is  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . In the case of soils with a less sensitive use, the values of the two thresholds are  $4$  and  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  respectively. In accordance with Order no. 756/1997, issued by the Ministry of Waters, Forests and Environmental Protection, the maximum acknowledged limit for total Hg content in soil is  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . The alert threshold for sensitive terrains is  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  and for less sensitive terrains  $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . As for the intervention threshold, it is  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  for sensitive terrains and  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  for the less sensitive terrains.

Anthropogenic sources of Hg are represented by Hg ore mining and smelting, as well as the burning of coal and solid waste. The metal is widely used in the manufacture of thermometers, barometers, diffusion pumps, mercury-vapour lamps, advertising hoardings, mercury switches, and other electronic apparatus. Other uses include pesticides, fungicides, dental compounds, anti-fouling paint, batteries and catalysts (Salminen et al., 2005).

Organic (organic Hg) as well as the anorganic (anorganic Hg) mercury compounds are extremely toxic to animals. Methyl mercury [ $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ] is the most dangerous, as it accumulates excessively within certain fishes, in amounts several hundreds times higher than its water concentration (Irwin et al., 1979). The accumulation is due to the slow biological degradation of organic Hg derivatives (Davidescu et al., 1988).

Hg content was determined in only 94 of the 1,030 soil samples investigated for other heavy metals. Content values fall within a range of between  $0.02$  and  $5.81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Hg. These values are not

Conținuturile de Hg au fost determinate doar pe 94 din totalul de 1030 de probe de sol cercetate pentru alte metale grele. Valorile de conținut sunt cuprinse în intervalul de la 0,02 până la 5,81 mg·kg<sup>-1</sup> Hg. Aceste valori au o dispunere negrupată în suprafața cercetată, ceea ce reduce gradul de precizie a interpretării. Distribuția teritorială a mercurului în cazul analizat indică valori normale pentru cea mai mare parte a zonei investigate.

Totuși, datele existente permit să se aprecieze că distribuția Hg în solurile cercetate se înscrie, în mare parte, în limite normale. Valori anormale de Hg sunt întâlnite în solurile cu utilizare agricolă din extremitatea estică a suprafeței cercetate (în bazinul Valea Fântânelor). Un alt aliniament cu conținuturi mai mari de Hg, situate peste pragul de alertă, este asociat solurilor urbane din partea sudică a arealului studiat. Aceste anomalii au fost generate atât de activitățile industriale de la fostul Combinat de Utilaj Greu (în prezent Fortus S.A.), cât și de arderea combustibililor la CET II Iași (Harta nr. 9).

#### NICHEL (Z=28)

Nichelul face parte din grupa VIII B a sistemului periodic al elementelor și este un metal tranzitional. Are o afinitate geochimică siderofilă și într-o măsură mai mică calcofilă, ultima caracteristică explicând asocierea Ni cu Co, Cu și Pt în unele zăcăminte de sulfuri.

În partea superioară a solului, Ni prezintă o corelație foarte puternică cu Cr (0.83), o corelație puternică (>0.6) cu Co și o corelație bună (>0.4) cu Fe, Sc, V, Cu și Te.

Rudnick și Gao (2003) au estimat o valoare de 59 μg g<sup>-1</sup> pentru abundența Ni în crusta terestră. Deși cu o abundență crustală mică, intră în compoziția unor sulfuri de Ni-Fe, care pot forma zăcăminte, dar și în unele laterite bogate în Ni. Prin alterarea acestora, Ni intră în oxizii de Fe insolubili dar și în silicați nicheliferi, ceea ce determină o mobilitate relativ redusă a acestuia în mediul superficial. În apele obișnuite este prezent în cantități foarte mici unde poate suporta hidroliza la pH>6,5 (Rose et al., 1979).

Conținutul de Ni din orizontul superior al diferitelor tipuri de sol de pe glob, aflate în regim cvsai natural, este cuprins, în mod obișnuit, între 1 și 450 mg·kg<sup>-1</sup>, cu o valoare medie de 23 mg·kg<sup>-1</sup> (Lăcătușu, 2008, prelucrare după datele din Kabata Pendias și Pendias, 2000). Conținutul mediu de Ni din sol raportat de Fiedler și Rössler (1988) este de 20 mg·kg<sup>-1</sup>, iar valoarea coeficientului global de abundență geochimică a elementului în sol este de 0,34 (Lăcătușu și Ghelase, 1992).

În solurile din Anglia și Țara Galilor au fost determinate conținuturi de 0,3-440 mg kg<sup>-1</sup> Ni (McGrath și Loveland, 1992), iar pentru solurile necontaminate din Polonia 1-110 mg·kg<sup>-1</sup> Ni (Kabata-Pendias, 1989; cf. Lis, 1992). Pentru 843 de probe recoltate din solurile de suprafață cu ocazia realizării Atlasului Geochimic al Europei, conținutul mediu de Ni a fost 18 mg·kg<sup>-1</sup> (Salminen et al., 2005).

Limita maximă admisă pentru conținutul total de Ni din sol este de 50 mg·kg<sup>-1</sup> (Kloke, 1980). Valoarea pragului de alertă pentru o folosință sensibilă a solului este de 75 mg·kg<sup>-1</sup>, iar valoarea pragului de intervenție pentru același tip de folosință este de 150 mg·kg<sup>-1</sup>. În cazul solurilor cu o folosință mai puțin sensibilă valorile celor două tipuri de praguri, de alertă și de intervenție, sunt de 200, respectiv 500 mg·kg<sup>-1</sup>. În România, conform Ordinului nr. 756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, limita maximă admisă pentru conținutul total de Ni din sol este de 20 mg·kg<sup>-1</sup>. Pragul de alertă pentru terenurile sensibile este de 75 mg·kg<sup>-1</sup> iar pentru terenurile mai puțin sensibile de 200 mg·kg<sup>-1</sup>. În ce privește pragul de intervenție, acesta este de 150 mg·kg<sup>-1</sup> pentru terenurile sensibile și 500 mg·kg<sup>-1</sup> pentru terenurile mai puțin sensibile.

Pentru Ni nu este cunoscut nici un rol biologic. Sursele antropogene de Ni include: fertilizatori, oțelării, placări metalice și monetărie, arderea combustibililor și detergenți (Reimann and de Caritat, 1998).

Conținuturile de Ni determinate în solurile municipiului Iași și din împrejurimi sunt cuprinse între limite relativ largi: 13,5-349,6 mg·kg<sup>-1</sup>, cu o frecvență ridicată a valorilor care nu depășesc limita celor normale pentru Ni în soluri (98,84%), diferența de procentaj revenind valorilor care depășesc limita de alertă (0,68%) și celor de peste limita de intervenție (0,48%). Aceste procentaje sugerează o distribuție naturală a Ni în solurile cercetate, deranjată doar într-o mică măsură. De aici se poate deduce că, pe grosimea profilelor de sol, conținuturile de Ni au o variație redusă. Probele ale căror conținuturi de Ni depășesc limita de alertă au o dispunere punctiformă în arealul cercetat, dispunere care este corelabilă spațial cu suprafețele de apariție a solurilor cernoziomice (Harta nr. 11).

group plotted within the investigated area, thus reducing the degree of precision in interpretation. The territorial distribution of Hg in the case analysed indicates normal values for most of the investigated area.

However, the existing data allow us to conclude that Hg distribution within the soils investigated falls mostly within the normal limits. Anomalous Hg values are found in soils with agricultural uses in the extreme eastern part of the area investigated (in the Valea Fântânelor basin). Another alignment with Hg contents higher than the alert threshold is associated with urban soils in the southern part of the area studied. These anomalies have been generated by the industrial activities of the former Heavy Equipment Plant (now Fortus S.A.), as well as the burning of fuel at CET II Iași (Map no. 9).

#### NICKEL (Z=28)

Nickel belongs to the VIII B group of the periodic table, and is a transitional metal. It has a siderophile geochemical and, to a certain extent, also chalcophile affinity, the last of these explaining its association with Co, Cu and Pt in some sulphide ores. In topsoil, Ni has a very strong correlation with Cr (0.83), a strong correlation (>0.6) with Co, and a good correlation (>0.4) with Fe, Sc, V, Cu and Te.

Rudnick and Gao (2003) estimated a value of 59 μg g<sup>-1</sup> for abundance of Ni in the Earth's crust. Although it has a low abundance in the crust, it enters the composition of certain Ni-Fe sulphides that may form ores, as well as some Ni-rich laterites. Through weathering of these, Ni enters insoluble Fe oxides and also Ni-silicates, determining its rather low mobility in the topsoil. In typical waters, it is present in very small amounts, where it can be submitted to hydrolysis at pH>6.5 (Rose et al., 1979).

Ni content in the upper horizon of various soils around the world, existing in a quasi-natural state, usually ranges between 1 and 450 mg·kg<sup>-1</sup>, with an average value of 23 mg·kg<sup>-1</sup> (Lăcătușu, 2008, data processed from Kabata-Pendias and Pendias, 2000). The average Ni content in soil reported by Fiedler and Rössler (1988) is 20 mg·kg<sup>-1</sup> and the value of the global geochemical abundance coefficient is 0.34 (Lăcătușu and Ghelase, 1992).

In soils from England and Wales Ni contents have been determined in the range 0.3-440 mg kg<sup>-1</sup> Ni (McGrath and Loveland, 1992) and for uncontaminated soils from Poland in the range 1-110 mg kg<sup>-1</sup> Ni (Kabata-Pendias, 1989; cf. Lis, 1992). For the 843 samples taken from topsoils in order to draw up the European Geochemical Atlas, the average Ni content was 18 mg·kg<sup>-1</sup> (Salminen et al., 2005).

The maximum acknowledged limit for total Ni content in soil is 50 mg·kg<sup>-1</sup> (Kloke, 1980). The alert threshold value for sensitive land use is 75 mg·kg<sup>-1</sup>, whilst the value of the intervention threshold for the same land use type is 150 mg·kg<sup>-1</sup>. In the case of soils with a less sensitive use, the values of the two thresholds are 200 and 500 mg·kg<sup>-1</sup> respectively. In accordance with Order no. 756/1997 issued by the Ministry of Waters, Forests and Environmental Protection, the maximum acknowledged limit for total Ni content in soil is 20 mg·kg<sup>-1</sup>. The alert threshold for sensitive terrains is 75 mg·kg<sup>-1</sup> and for less sensitive terrains 200 mg·kg<sup>-1</sup>. As for the intervention threshold, it is 150 mg·kg<sup>-1</sup> for sensitive terrains and 500 mg·kg<sup>-1</sup> for the less sensitive terrains.

Ni has no known biological role. Anthropogenic sources of nickel include fertilisers, steel works, metal plating and coinage, fuel combustion, and detergents (Reimann and de Caritat, 1998).

The Ni content determined in the soils of Iași City and its surrounding areas range between the rather large limits of 13.5-349.6 mg·kg<sup>-1</sup>, with a high frequency of values which do not exceed the normal Ni contents in soil (98.84 %), the difference being characteristic for values exceeding the alert threshold (0.68 %) and the intervention threshold (0.48 %). These values suggest a natural Ni distribution within the investigated soils, which are only slightly disturbed. It may be inferred that within the width of the soil profiles, Ni content has a low variation. Samples with Ni contents exceeding the alert threshold have a punctual distribution within the investigated area, which may be correlated spatially with the appearance of chernozem areas (Map no. 11).

**PLUMB (Z=82)**

Plumbul face parte din grupa IVA a sistemului periodic al elementelor. Are afinitate geochimică calcofilă, ceea ce explică asocierea sa cu: Fe, Zn, Cu, Sb și Ag în zăcămintele de sulfuri.

În partea superficială a solului, există încă o corelație puternică cu Zn și o corelație bună cu Cd, Sb, Tl, Hg, Th și cea mai mare parte a REE.

Abundența crustală estimată și recomandată pentru Pb este de  $11 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  (Rudnick și Gao, 2003). Deși are o abundență crustală scăzută, Pb formează minerale proprii, dar intră și în compoziția unor sulfuri minerale ale altor metale grele. Toate acestea reprezintă principalele surse naturale ale Pb din mediu.

Prin alterarea mineralelor primare în condiții superficiale Pb formează minerale secundare, cum ar fi: anglezit ( $\text{PbSO}_4$ ), ceruzit ( $\text{PbCO}_3$ ) etc., care sunt prezente deasupra zăcămintelor de sulfuri și sunt greu solubile. În soluri Pb este antrenat adsorbativ, prin coprecipitare, în oxizii hidratați de Fe și Mn. Formarea acestora determină o mobilitate relativ scăzută a Pb în mediul superficial (Rose et al., 1979). În ape sunt prezente diferite specii ionice și moleculare care conțin Pb, cum ar fi:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{PbCO}_3^0$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ , complecși cu  $\text{Cl}^-$  și  $\text{HCO}_3^-$ , dar și unii complecși organici.

Sursele antropogene de Pb, contaminante, sunt reprezentate de extracția și prelucrarea minereurilor, dar și din combustia bezinelor cu aditivi de Pb, adică tetrametilul de plumb  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  și tetraetilul de plumb,  $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ .

Conținutul de Pb din orizontul superior al diferitelor tipuri de sol de pe glob, aflate în regim cvasi natural, este cuprins, în mod obișnuit, între 5 și  $280 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , cu o valoare medie de  $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Lăcătușu, 2008, prelucrare după datele din Kabata Pendias și Pendias, 2000). În solurile necontaminate ale Poloniei s-a determinat între 6 și  $102 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Kabata-Pendias, 1989; cf. Lis, 1992). Conținuturile determinate în diferite soluri din Anglia și Țara Galilor sunt cuprinse în limite largi  $3,0\text{-}16338 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (McGrath și Loveland, 1992). Conținutul mediu de Pb din sol raportat de Fiedler și Rössler (1988) este de  $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , iar valoarea coeficientului global de abundență geochimică a elementului în sol este de 0,94 (Lăcătușu și Ghelase, 1992). Pentru 843 de probe recoltate din solurile de suprafață cu ocazia realizării Atlasului Geochimic al Europei, conținutul mediu de Pb a fost  $22,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Salminen et al., 2005).

Abundența Pb în orizontul A al solurilor României, evaluată după valoarea mediei geometrice a 1112 probe analizate, este de  $31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Lăcătușu și colab., 1997).

În solurile din jurul arealelor miniere de extracție a sulfurilor complexe și în jurul unităților industriale de prelucrare a acestor minereuri s-au determinat conținuturi de Pb de până la  $21546 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Anglia),  $13000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (SUA),  $18500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Grecia) ș.a. (Kabata Pendias și Pendias, 2000). În solurile din jurul principalelor unități de prelucrare a minereurilor neferoase din România s-au acumulat cantități de Pb de până la:  $1083 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Baia Mare),  $2248 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Zlatna),  $3550 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Copșa Mică) (Răuță et al., 1992).

Limita maximă admisă pentru conținutul total de Pb din sol este de  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Kloke, 1980). Valoarea pragului de alertă pentru o folosință sensibilă a solului este de  $75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , iar valoarea pragului de intervenție pentru același tip de folosință este de  $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . În cazul solurilor cu o folosință mai puțin sensibilă valorile celor două tipuri de praguri, de alertă și de intervenție, sunt de 200, respectiv  $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

În România, conform Ordinului nr. 756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, limita maximă admisă pentru conținutul total de Pb din sol este de  $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Pragul de alertă pentru terenurile sensibile este de  $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  iar pentru terenurile mai puțin sensibile de  $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . În ce privește pragul de intervenție, acesta este de  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pentru terenurile sensibile și  $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pentru terenurile mai puțin sensibile.

Plumbul nu are nici o funcție biologică cunoscută, însă este recunoscut ca fiind toxic pentru viața plantelor și animalelor, atunci când este prezent în formă ionică. Deoarece se comportă asemănător Calciului, se concentrează acumulativ la nivelul sistemului osos al omului și animalelor.

Conținuturile de Pb determinate în solurile din municipiul Iași și cele din împrejurimi oscilează

**LEAD (Z=82)**

Lead belongs to the IVA group of the periodic system. It has a chalcophile geochemical affinity, which explains its association with Fe, Zn, Cu, Sb and Ag in sulphide ores.

In topsoil, there is still a strong correlation with Zn, and a good correlation with Cd, Sb, Tl, Hg, Th, and most of the REEs.

The estimated abundance of Pb in the Earth's crust is  $11 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  (Rudnick and Gao, 2003). Although it has a low abundance in the crust, Pb forms its own minerals, but also enters the composition of some other heavy metal sulphides. All these represent the main natural sources of Pb in the environment.

Through weathering of primary minerals, Pb forms secondary minerals, such as anglesite ( $\text{PbSO}_4$ ), cerussite ( $\text{PbCO}_3$ ), etc., which are present above the sulphide ores and are highly insoluble. In soils, Pb is engaged in absorption by co-precipitation in Fe and Mn hydrated oxides. Their formation determines a rather low Pb mobility in topsoil (Rose et al., 1979). In water can be found various ionic and molecular species containing Pb, such as  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{PbCO}_3^0$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{HCO}_3^-$  complexes, as well as some organic complexes.

The contaminant anthropogenic sources of Pb are represented by ore mining and processing, but also by the combustion of gases with Pb additive, such as Pb tetramethyl  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  and Pb tetraethyl  $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ .

Pb content in the upper horizon of various soils around the world, existing in a quasi-natural state, usually ranges between 5 and  $280 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , with an average value of  $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Lăcătușu, 2008, data processed from Kabata-Pendias and Pendias, 2000). In uncontaminated soils from Poland Pb content between 6 and  $102 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  was determined (Kabata-Pendias, 1989; cf. Lis, 1992). The Pb content determined in various soils from England and Wales ranges within the large limits of  $3.0\text{-}16338 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (McGrath and Loveland, 1992). The average Pb content in soil reported by Fiedler and Rössler (1988) is  $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  and the value of the global geochemical abundance coefficient is 0.94 (Lăcătușu and Ghelase, 1992). For the 843 samples taken from topsoils in order to draw up the European Geochemical Atlas, the average Pb content was  $22.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Salminen et al., 2005).

The abundance of Pb within the A horizon of soils from Romania, assessed as the geometrical mean of 1,112 analysed samples, is  $31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Lăcătușu et al., 1997).

In soils around areas of complex sulphide mining and around industrial ore processing units have determined Pb content of up to  $21546 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (England),  $13000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (USA),  $18500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Greece) etc. (Kabata-Pendias and Pendias, 2000). In soils around the main non-ferrous ore processing units, there are accumulations of Pb content of up to  $1083 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Baia Mare),  $2248 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Zlatna),  $3550 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Copșa Mică) (Răuță et al., 1992).

The maximum acknowledged limit for total Pb content in soil is  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Kloke, 1980). The alert threshold value for sensitive land use is  $75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , while the value of the intervention threshold for the same type of land use is  $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . In the case of soils with a less sensitive use, the values of the two thresholds are 200 and  $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  respectively. In accordance with Order no. 756/1997 issued by the Ministry of Waters, Forests and Environmental Protection, in Romania the maximum acknowledged limit for total Pb content in soil is  $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . The alert threshold for sensitive terrains is  $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  and for less sensitive terrains  $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . As for the intervention threshold, it is  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  for sensitive terrains and  $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  for less sensitive terrains.

Lead has no known biological function and is considered to be toxic to plant and animal life when present in ionic form. Because of its similar behaviour, Ca accumulates in human and animal bone tissue.

The Pb content determined in the soils of Iași City and the surrounding areas ranges within rather large limits, from  $4.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  to  $1995.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , suggesting a more complicated distribution of these elements. This aspect is confirmed by the fact that 92.52 % of the analysed samples have a Pb content ranging within the normal limits, whereas content higher than the alert threshold, representing 5.73 %, and that exceeding the alert threshold represent 1.75 % of the samples. The last two values



între limite destul de largi de la  $4,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  până la  $1995,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , ceea ce sugerează o distribuție mai complicată pentru acest element. Acest aspect este confirmat de faptul că doar 92,52% din probele analizate au valori ale conținuturilor de Pb cuprinse între limitele normale, conținuturile mai mari decât limita de alertă reprezentând 5,73%, pe când cele care depășesc limita de alertă reprezintă 1,75% din probe. Ultimele două valori arată efectele intervenției antropice. Aceste efecte sunt exprimate în conținutul hărții Pb în care se conturează o anomalie geochimică de Pb, localizată în solurile municipiului Iași și care are o extindere spre NV. Solurile din această suprafață au profilul puternic perturbat, ca urmare a diverselor activități specifice unei localități urbane de dimensiunea municipiului Iași. În interiorul anomaliei de Pb sunt conturate două suprafețe cu intensități crescătoare ale conținutului de Pb, exprimate prin două epicentre distincte. Aceste suprafețe sunt corelabile spațial cu activitățile desfășurate în zona industrială și cu cele de transport pe calea ferată, care sunt sursele poluante cu Pb ale solurilor.

În partea de NE a municipiului, se poate admite că distribuția Pb se înscrie în limitele normale ale fondului geochimic, chiar dacă aceste soluri sunt supuse unor diferite activități agricole. Aceste observații întăresc ideea unei distribuții complicate a Pb în soluri, complicație datorată suprapunerii distribuției antropogene peste cea naturală (Harta nr. 12).

#### ZINC (Z=30)

Zincul face parte din grupa II B a sistemului periodic al elementelor și este un metal tranzițional. Are o afinitate geochimică calcofilă, ceea ce explică asocierea sa, în unele zăcămintele de sulfuri, cu multe metale grele, cum sunt: Cu, Pb, Ag, Au, Sb, As și Se. Apare în cantități mai mici și în unele minerale silicice (Rose et al., 1979). Pentru Zn a fost estimată, și este recomandată, o abundență crustală de  $72 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  (Rudnick și Gao, 2003). În mod natural, Zn este prezent, pe lângă zăcămintele proprii, în soluri, ape, aer și plante. În partea superioară a solului, Zn are o corelație bună ( $>0.4$ ) cu Cd, Cu, Te, Co, Ti, Mn, Fe, Sc, V, Al, Ga, Nb, Tl, Y, Th și REE.

Conținutul de Zn din orizontul superior al diferitelor tipuri de sol de pe glob, aflate în regim cvasi natural, este cuprins, în mod obișnuit, între 5 și  $570 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , cu o valoare medie de  $66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Lăcătușu, 2008, prelucrare după datele din Kabata Pendias și Pendias, 2000). Conținutul mediu de Zn din sol raportat de Fiedler și Rössler (1988) este de  $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , iar valoarea coeficientului global de abundență geochimică a elementului în sol este de 0,60 (Lăcătușu și Ghelase, 1992).

În solurile din jurul arealelor miniere de extracție a sulfurilor complexe și în jurul unităților industriale de prelucrare a acestor minerale s-au determinat conținuturi de Zn de până la  $66400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Anglia),  $80000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (SUA),  $16000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Grecia) ș.a. (Kabata Pendias și Pendias, 2000). Pentru 845 de probe recoltate din solurile de suprafață cu ocazia realizării Atlasului Geochimic al Europei, conținutul mediu de Zn a fost  $52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Salminen et al., 2005).

În solurile din jurul principalelor unități de prelucrare a mineralelor neferoase din România s-au acumulat cantități de Zn de până la:  $1378 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Baia Mare),  $400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Zlatna),  $2010 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Copșa Mică) (Răuță și colab., 1992).

Limita maximă admisă pentru conținutul total de Zn din sol este de  $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Kloke, 1980). Valoarea pragului de alertă pentru o folosință sensibilă a solului este de  $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , iar valoarea pragului de intervenție pentru același tip de folosință este de  $600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . În cazul solurilor cu o folosință mai puțin sensibilă valorile celor două tipuri de praguri, de alertă și de intervenție, sunt de 700 respectiv  $1500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

În România, conform Ordinului nr. 756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, limita maximă admisă pentru conținutul total de Zn din sol este de  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Pragul de alertă pentru terenurile sensibile este de  $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  iar pentru terenurile mai puțin sensibile de  $700 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . În ce privește pragul de intervenție, acesta este de  $600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pentru terenurile sensibile și  $1500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pentru terenurile mai puțin sensibile.

Sursele antropogenice de Zn sunt semnificative, provenind în principal din activități industriale, precum extracția minieră, arderea cărbunelui și a deșeurilor și producerea oțelurilor. O utilizare majoră a Zn este cea din domeniul acoperirilor anticorozive. Este de asemenea un constituent al alamei, ca

show the effects of human intervention. These effects are expressed on the Pb content map, where a Pb geochemical anomaly is outlined, located within the soils of Iași City and having a NW orientation. Soils in this area have a markedly disturbed profile, as a consequence of various activities specific to an urban locality the size of Iași City. Within the Pb anomaly two areas with increasing intensities of Pb content are outlined, expressed by two distinct epicentres. These areas may be correlated spatially with the activities carried on in the industrial areas and with rail freight activities, which are sources of Pb soil pollution.

In the NE part of the city, one may consider that Pb distribution ranges between the normal limits of the geochemical background, even if these soils are used for different agricultural activities. These observations enhance the idea of a complicated Pb distribution within the soils, because of the superposition of anthropogenic over natural distribution (Map no. 12).

#### ZINC (Z=30)

Zinc belongs to the IIB group of the periodic table and is a transitional metal. It has a geochemical affinity, that explains its association, in some sulphide ores, with many heavy metals such as Cu, Pb, Ag, Sb, As and Se. It also occurs in small amounts in certain silicate minerals (Rose et al., 1979). For Zn, a crystal abundance of  $72 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  (Rudnick and Gao., 2003) has been estimated and is recommended. In nature, Zn is present, besides in its own ores, in soils, water, air and plants. In the topsoil, Zn has a positive correlation ( $>0.4$ ) with Cd, Cu, Te, Co, Ti, Mn, Fe, Sc, V, Al, Ga, Nb, Tl, Y, Th and the REEs.

Zn content in the upper horizon of various soils around the world, existing in a quasi-natural state, usually ranges between 5 and  $570 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , with an average value of  $66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Lăcătușu, 2008, data processed from Kabata-Pendias and Pendias, 2000). The average Zn content in soil reported by Fiedler and Rössler (1988) is  $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  and the value of the global geochemical abundance coefficient is 0.60 (Lăcătușu and Ghelase, 1992).

In soils around complex-sulphide mining areas and around industrial ore processing units, Zn contents up to  $66400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (England),  $80000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (USA),  $16000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Greece) etc. (Kabata-Pendias and Pendias, 2000) have been determined. For the 845 samples taken from topsoils in order to draw up the European Geochemical Atlas, the average Zn content was  $52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Salminen et al., 2005).

In soils around the main non-ferrous ore processing units, there have been accumulations of Zn content up to  $1378 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Baia Mare),  $400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Zlatna),  $2010 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Copșa Mică) (Răuță et al., 1992).

The maximum acknowledged limit for total Zn content in soil is  $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Kloke, 1980). The alert threshold value for sensitive land use is  $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , whilst the value of the intervention threshold for the same land use type is  $600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . In the case of soils with a less sensitive use, the values of the two thresholds are 700 and  $1500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  respectively.

In accordance with Order no. 756/1997 issued by the Ministry of Waters, Forests and Environmental Protection, in Romania the maximum acknowledged limit for total Zn content in soil is  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . The alert threshold for sensitive terrains is  $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  and for less sensitive terrains  $700 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . As for the intervention threshold, it is  $600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  for sensitive terrains and  $1500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  for less sensitive terrains.

Anthropogenic sources of zinc are significant, arising mainly from industrial activities such as mining, coal and waste combustion, and steel processing. A major use of Zn is as an anti-corrosion coating. It is also used as a constituent of brass, as a white pigment (ZnO) in paint and rubber products, and in the manufacture of dry batteries. In topsoil, it has a moderate/high mobility, limited by its

pigment alb, (ZnO) în vopsele și produse de cauciuc, în fabricarea bateriilor uscate. În mediul superficial are o mobilitate moderat ridicată, limitată de tendința sa de a fi adsorbit pe  $MnO_2$  și de materia organică insolubilă din soluri (Rose et al., 1979). În ape poate fi prezent în forme diferite, ca:  $Zn^{2+}$ ,  $Zn(OH)_2$ , complecși organici solubili și chiar în unele organisme acvatice vii.

Zincul este un element nutrient esențial pentru aproape toate plantele, ca urmare algele din râuri și lacuri pot absorbi o mare parte din Zn dizolvat în apă. În plus, pe lângă efectul nutritiv, Zn poate fi toxic pentru multe specii de plante, atunci când este prezent în cantități excedentare în soluri.

Conținuturile de Zn determinate pe solurile din municipiul Iași și din împrejurimi variază în limite largi ( $10,1-5624 \text{ mg kg}^{-1}$ ) cu o dominanță importantă (96,5%) a conținuturilor care nu depășesc valorile normale pentru soluri. Conținuturile de Zn care depășesc limita de alertă (2,04%) și cele mai mari decât limita de intervenție (1,46%) aparțin solurilor din arealul urban, cu dispunere sudică față de râul Bahlui. Aici anomaliile Zn se suprapun spațial, în mare parte, peste cele de Pb, ceea ce sugerează că au fost generate de aceleași surse poluante comune. Sursele poluante suspectate pentru astfel de concentrații ale Zn sunt zona industrială și traficul auto. Această idee are ca suport faptul că la solurile din N municipiului, unde dimensiunea spațiilor verzi este mai mare, conținuturile de Zn se încadrează în limite normale. Această ultimă observație este valabilă și pentru toate solurile situate în arealul extraurban (Harta nr. 13).

### pH

Cu toate că intervalul de variație al pH-ului, pentru orizontul superior al solurilor din ambele zone studiate, este larg, de la o valoare minimă de 4,0, corespunzătoare domeniului puternic acid, până la o valoare maximă de 10,07 (tabelul 3) corespunzătoare domeniului foarte puternic alcalin, reacția predominantă este neutră-slab alcalină, cu valori ale pH-lui cuprinse între 6,9 și 8,4. Astfel, în acest interval de valori pH se cuprind 64% din solurile zonei rurale și 53% din solurile zonei urbane (fig. 1 și fig. 2).

Tabelul 3. Parametrii statistici ai reacției și ai conținutului de carbonați din orizontul superior (0-20 cm) al solurilor din municipiul Iași și din zona rurală înconjurătoare

parametri statistici	zona rurală		zona urbană	
	pH	carbonați, %	pH	carbonați, %
n	285	109	302	38
$x_{\min}$	4.4	0.42	4.07	0.6
$x_{\max}$	9.56	8.88	10.07	6.2
$\bar{x}$	7.43	1.86	7.17	1.93
$\sigma$	0.94	1.45	0.93	1.64
cv%	12.65	77.96	12.97	84.97
$x_g$	7.37	1.50	7.11	1.47
Me	7.75	1.22	7.6	1.13
Mo	8.57	1.06	7.70	1.10
coef. de boltire	-0.37	5.6	-0.16	0.99
coef. de asimetrie	-0.72	2.2	-0.68	1.51

Domeniului acid, cu valori de pH de până la 6,9, îi aparțin 26% din solurile zonei rurale și 32% din solurile urbane. Diferențele de 10% respectiv 15% aparțin solurilor moderat până la puternic alcalină. De altfel și valorile indicatorilor centrului de grupare ( $x$ ,  $x_g$ , Me, Mo) al pH-ului aparțin tot domeniului neutr-slab alcalin.

Natura reacției solurilor din arealul cercetat este generată de prezența carbonaților, a sărurilor solubile, și numai pentru câteva probe de prezența Na schimbabil în complexul de schimb.

În cazul solurilor din arealul urban distribuția frecvenței valorilor este de tip bimodal, în timp ce în cazul solurilor din arealul rural este de tip unimodal (Harta nr. 14).

tendency to be absorbed by  $MnO_2$  and soil insoluble organic matter (Rose et al., 1979). In waters, it may be present in various forms, such as  $Zn^{2+}$ ,  $Zn(OH)_2$ , soluble organic complexes and even in some living aqueous organisms.

Zinc is an essential nutrient for almost all plants and therefore river and lake algae can absorb a great part of water-dissolved Zn. Moreover, besides its nutrient effect, Zn may be toxic to many plant species, when present in soils in excessive amounts.

The Zn content determined in the soils of Iași City and its surrounding areas range within large limits ( $10,1-5624 \text{ mg kg}^{-1}$ ), with an significant dominance (96.5 %) of content that does not exceed the normal values for soils. Zn content in excess of the alert threshold (2.04 %) and that in excess of the intervention threshold (1.46 %) belong to soils in the urban area, located south of the Bahlui River. In this area, Zn anomalies spatially overlap with most of the Pb anomalies, a fact which suggests that they have been generated by the same pollutant sources. The suspected pollutant sources for such Zn concentrations are the industrial zone and motor vehicle traffic. This idea is supported by the fact that in soils from the northern part of the city, where green areas are more extensive, Zn content ranges between the normal limits. This last observation is also valid for all soils situated in areas beyond city limits (Map no. 13).

### pH

Although the range of pH variation for the upper horizon of the soils from both the areas investigated is large – from a minimum value of 4.0, corresponding to the strongly acidic area, to a maximum value of 10.07 (Table 3), corresponding to a strongly alkaline area – the predominant soil reaction is neutral/weak alkaline, with values ranging between 6.9 and 8.4. Thus, in this pH range are comprised 64 % of rural area soils and 53 % of urban area soils (fig. no. 1 and fig. no. 2).

Table 3. Statistical parameters of soil reaction and carbonate content of soils from Iași City and the surrounding rural area

parametri statistici	zona rurală		zona urbană	
	pH	carbonați, %	pH	carbonați, %
n	285	109	302	38
$x_{\min}$	4.4	0.42	4.07	0.6
$x_{\max}$	9.56	8.88	10.07	6.2
$\bar{x}$	7.43	1.86	7.17	1.93
$\sigma$	0.94	1.45	0.93	1.64
cv%	12.65	77.96	12.97	84.97
$x_g$	7.37	1.50	7.11	1.47
Me	7.75	1.22	7.6	1.13
Mo	8.57	1.06	7.70	1.10
coef. de boltire	-0.37	5.6	-0.16	0.99
coef. de asimetrie	-0.72	2.2	-0.68	1.51

To the acid domain, with pH values up to 6.9, correspond 26% of rural area soils and 32% of the urban soils. Differences of 10% and 15% respectively belong to the moderate/strongly alkaline soils. Moreover, the pH group centre indicators ( $x$ ,  $x_g$ , Me, Mo) also belong to the neutral/weakly alkaline domain.

The soil reaction from the investigated area is generated by the presence of carbonates, soluble salts, and only in a few samples by the presence of exchangeable Na within the exchange complex.

In the case of urban soils, the frequency distribution of values is bimodal, whereas for rural soils it is unimodal (Map no. 14).

Pentru 818 probe recoltate din solurile de suprafață cu ocazia realizării Atlasului Geochimic al Europei, conținutul mediu al pH-ului a fost 5,51 (Salminen et al., 2005).

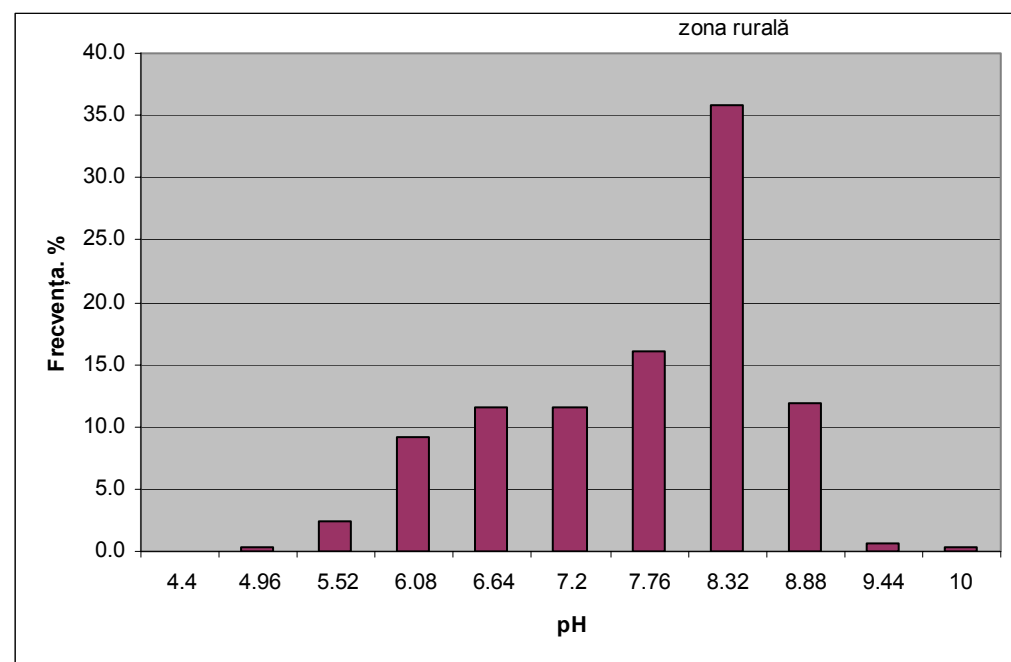


Fig. 1. Frecvența distribuției pH-ului în orizontul superior (0-20 cm) al solurilor rurale din împrejurimile municipiului Iași

For 818 samples taken from topsoils in order to draw up the European Geochemical Atlas, the pH average content was 5.51 mg·kg<sup>-1</sup> (Salminen et al., 2005).

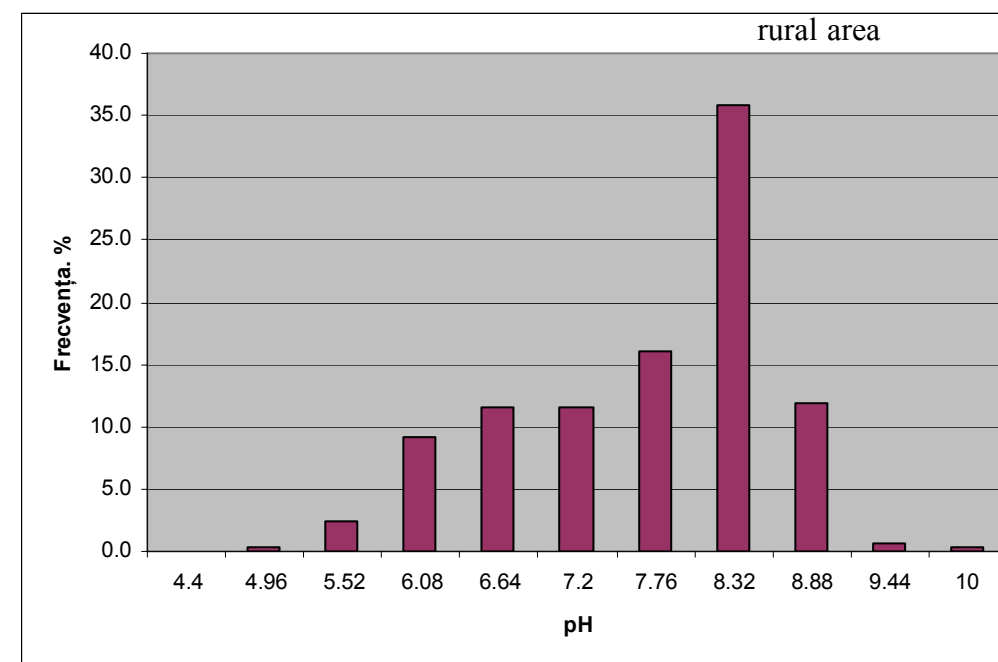


Fig. 1. The distribution frequency for pH within the upper horizon (0-20 cm) of rural soils from the areas surrounding Iași City

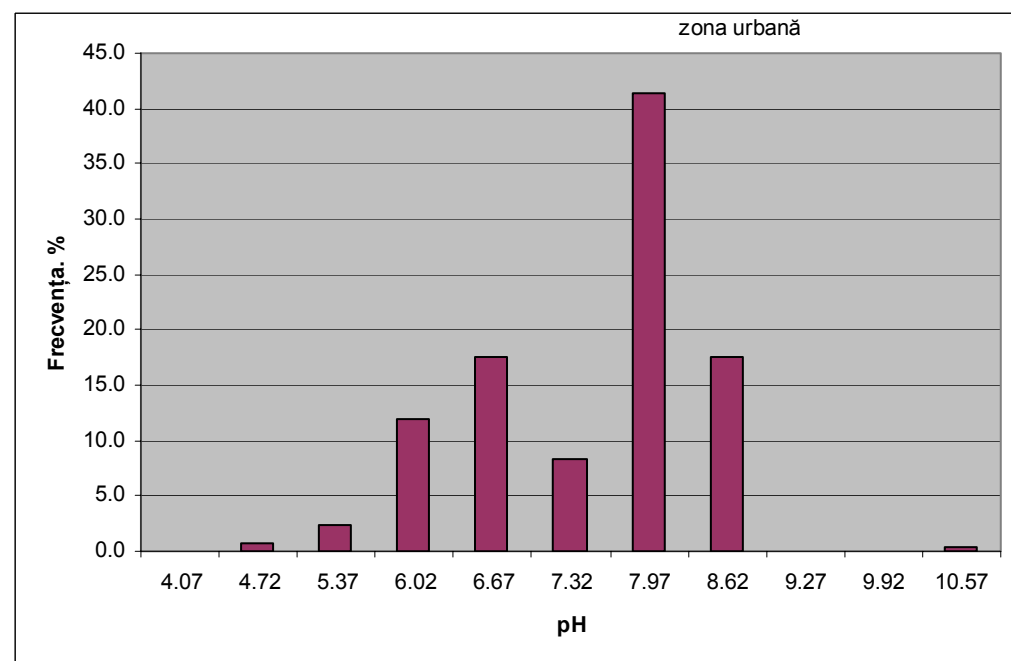


Fig. 2. Frecvența distribuției pH-ului în orizontul superior (0-20 cm) al solurilor urbane din municipiul Iași

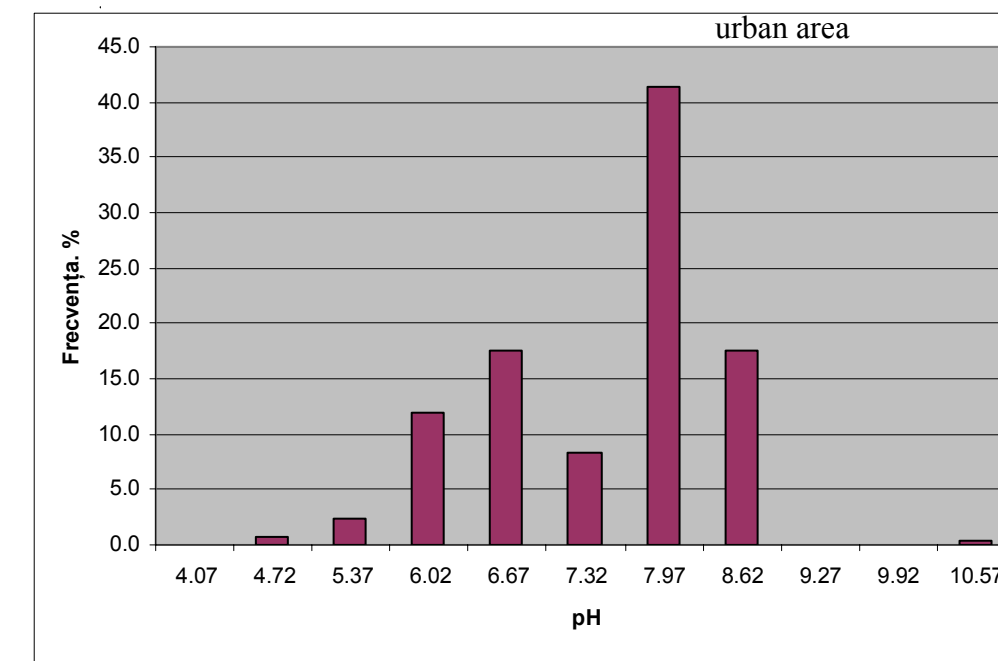


Fig. 2. The distribution frequency for pH within the upper horizon (0-20 cm) of urban soils from Iași City

### CaCO<sub>3</sub>

Conținutul de carbonați din orizontul superior al solurilor ieșene, atât din zona urbană, cât și din zona rurală, din jurul orașului, oscilează într-un interval relativ larg de valori, de la 0,42% până la 8,88% (tabelul 3). Cu toate acestea, din punctul de vedere al abundenței în soluri, ele aparțin domeniului mijlociu de conținut. Frecvența maximă a carbonaților de 62% în solurile din zona rurală și de 63% în solurile din zona urbană este situată în prima treime a intervalului de variație și anume până la valoarea de 2% (fig. 3 și fig. 4). În acest domeniu de conținut se situează și valorile indicatorilor

### CaCO<sub>3</sub>

The carbonate content within the upper horizon of soils from Iași, both in urban areas and rural areas surrounding the city, varies within a quite large range of values, from 0.24% to 8.88% (Table 3). However, as regards their soil abundance, these values belong to a medium content domain. The maximum carbonate frequency is 62 % in rural-area soils and 63 % in urban-area soils and is situated within the first third of the variation range, namely up to 2 % (fig. no. 3 and fig. no. 4). In this content domain are also situated the values of the group centre indicators. To be noted are the close values of

centrului de grupare. De remarcat valorile apropiate ale acestor indicatori.

Carbonații din solurile zonelor analizate sunt, predominant, de natură geogenă. Numai în solurile urbane se poate vorbi și de o oarecare participare a factorilor antropici la acumularea de carbonați și numai în prima jumătate a profilului de sol. Eroziunea poate constitui un alt factor, în mediul rural, care să contribuie la ridicarea concentrației carbonaților în orizonturile de suprafață.

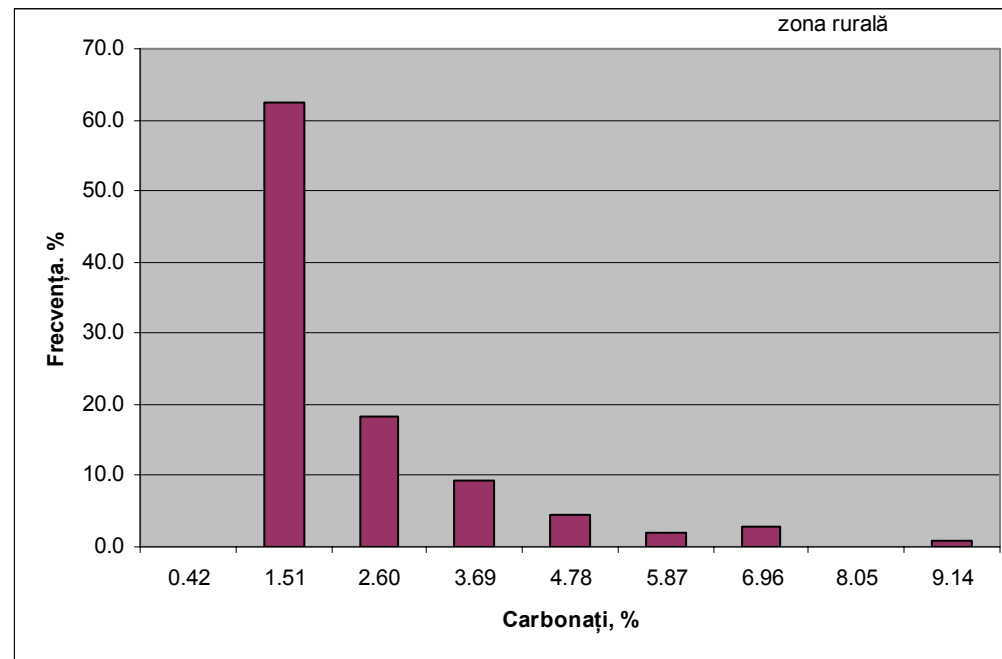


Fig. 3. Frecvența distribuției carbonaților în orizontul superior (0-20 cm) al solurilor rurale din împrejurimile municipiului Iași

these indicators.

Carbonates from the soils of the investigated areas are predominantly geogenic. Only in urban soils do anthropic factors contribute to carbonate accumulation and only within the first half of the soil profile. Erosion may constitute another factor in the rural area, which would contribute to the increase in carbonate concentration within the upper horizons.

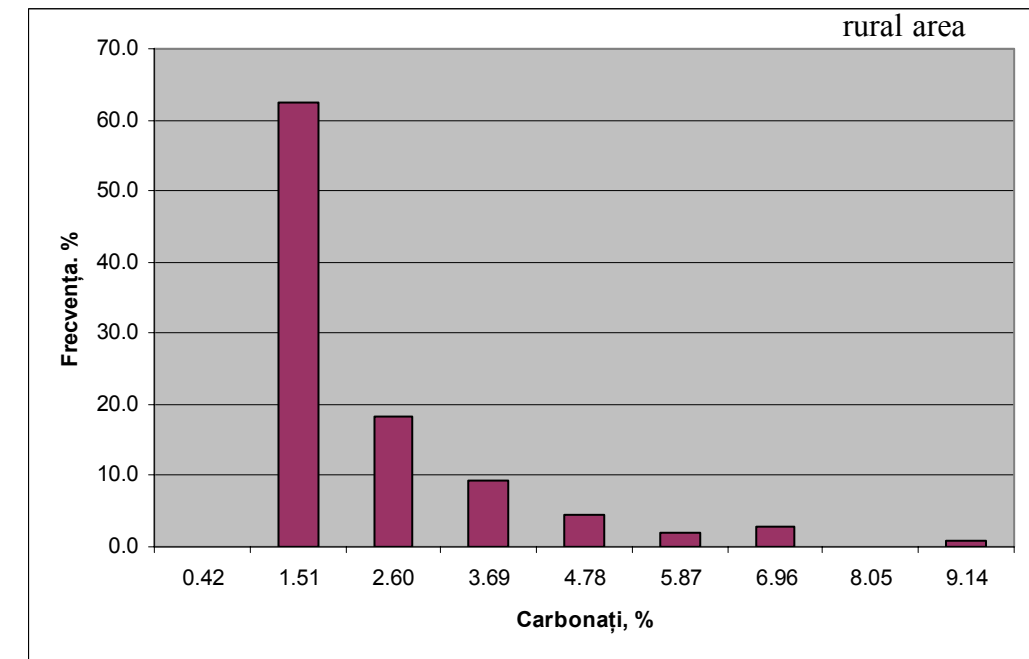


Fig. 3. The frequency of carbonate distribution within the upper horizon (0-20 cm) of rural soils from the areas surrounding Iași City

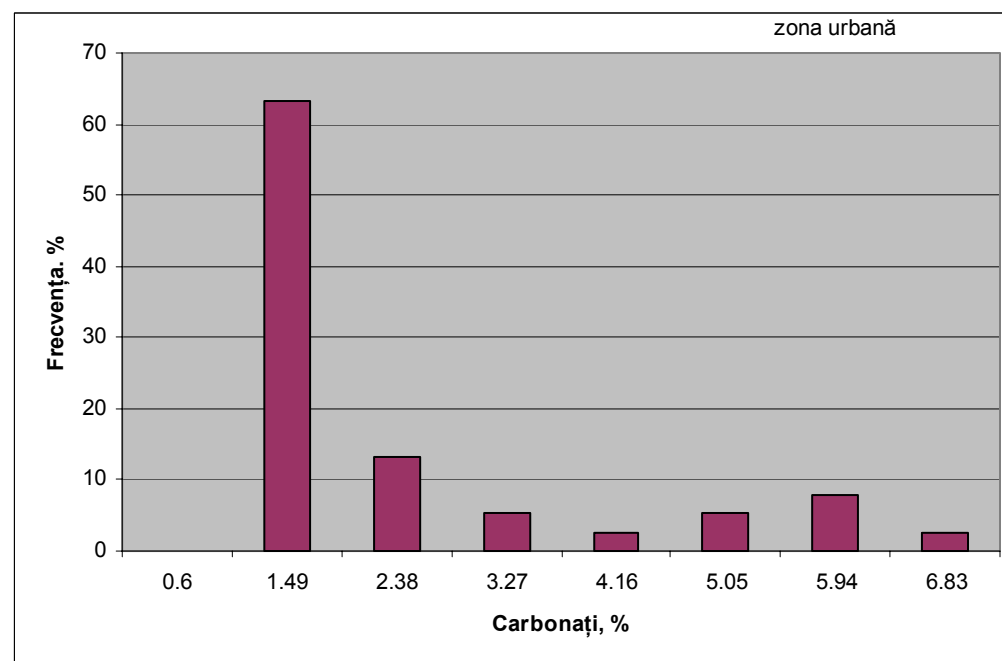


Fig. 4. Frecvența distribuției carbonaților în orizontul superior (0-20 cm) al solurilor urbane din municipiul Iași

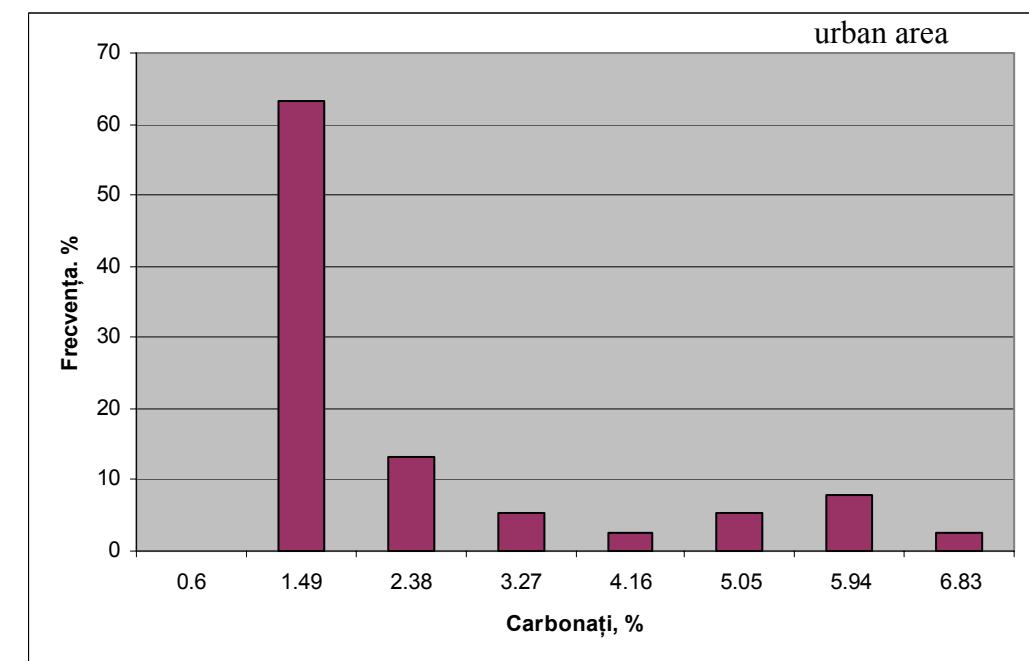


Fig. 4. The frequency of carbonate distribution within the upper horizon (0-20 cm) of urban soils from Iași City

Ambele distribuții sunt de tip unimodal (Harta nr. 15).

Both distributions are of a bimodal type (Map no. 15).

## 6. Utilizarea terenurilor

### 6.1. Metodă de lucru

Pentru realizarea hărții utilizării terenurilor s-au folosit materiale cartografice diverse și din perioade diferite. De pe harta topografică (1:25.000) s-au extras elementele de bază (rețeaua hidrografică, obiectivele industriale aflate în funcțiune), iar utilizarea terenurilor a fost corectată cu ajutorul imaginilor satelitare ASTER (2000), SPOT și Landsat. Dinamica cea mai activă a peisajului geografic este specifică zonei periurbane care treptat este asimilată spațiului urbanizat, dar caracterizată prin extindere pe orizontală prin edificarea de cartiere rezidențiale, formate din ansambluri de vile. Din acest motiv informațiile din sursele anterioare au fost completate cu observații în teren.

Unitățile cartografice sunt echivalente unităților de teren a căror lungime lineară, pe axa mare, este mai mare de 100 m și cu suprafață ce depășește 3 ha.

Cartografierea utilizării terenurilor a avut la bază metodologia Corine Land Cover (CLC, 2007) (Büttner, Kosztra, 2007) corectată pentru gradul de detaliere a scării de lucru și pentru categoriile de utilizare, identificate în teren.

În CLC (2007) au fost separate cinci clase de utilizare a terenurilor, primele trei se regăsesc pe hartă în varianta propusă de CLC (1. areale artificiale, 2. areale agricole și 3. păduri și areale seminaturale), iar ultimele două (4. zonele umede și 5. arealele cu apă) au fost contopite în clasa arealelor naturale sau artificiale cu apă. Întrucât constituie o realitate geografică, zonele umede (CLC, 2007) vor avea corespondent pe hartă areale cu exces de umiditate, reprezentate prin meandrele pârâsute ale Bahluiului sau Jijiei, unde apa se menține în cea mai mare parte din an și unde predomină vegetația higrofilă.

### 6.2. Utilizarea terenurilor (analiză pe clase)

**Clasa arealelor artificiale** include cinci categorii cu structură și funcționalitate diferită.

*Spațiul urban* este reprezentat de municipiul Iași, cu rang de centru polarizator regional (Țurcănașu, 2002), iar cel rural de localitățile cu rang de sat sau comună. Orașul, ca entitate socio-economică, concentrează activități de transport (rutiere și feroviare), dar și parcuri auto, consecințele reflectându-se în valorile mai ridicate ale concentrației plumbului, distribuite fie linear, în lungul șoselelor, fie punctual (în zona parcarilor, parcurilor auto etc.). În trecut, poluarea cu plumb avea la bază aditivii adăugați în combustibil, în timp ce poluarea punctuală este adesea accidentală, datorită acumulatorilor pe bază de plumb care nu sunt reciclați, a utilizării unor lubrifianti etc.

*Localitățile rurale* sunt caracterizate printr-un amestec eterogen de construcții și grădini, cu o dinamică spațială mai redusă comparativ cu cea urbană. Dintre localitățile rurale, se detașează prin tipologia construcțiilor și dotărilor Tomești, care are un profil apropiat de cel urban. În apropierea acestora au funcționat sau sunt încă în funcțiune obiective industriale, iar o parte dintre locuitori fac naveta către centrul urban cu autoturisme proprii. Aceste premise sunt favorabile identificării unor surse punctuale de poluare. În cazul majorității localităților rurale poluarea poate fi accidentală, în general în perimetrul unităților de mecanizare, în prezent dezafectate. Excepție de la regula generală fac localitățile din apropierea Iașului, dispuse în lungul șoselelor de legătură (Tomești și Holboca).

*Spațiul industrial, comercial și de transport* este o categorie care reunește activități diferite, dar aflate în interacțiune prin circulația mărfurilor (produselor). În prezent, majoritatea unităților industriale sunt concentrate în partea de SE a orașului (Mittal Steel, Tehnoton, Fabrica de ulei „Unirea” ș.a.), dar punctual unele au rămas în interiorul orașului (centrala electrotermică) sau la extremitatea vestică (Antibiotice). Amplasarea obiectivelor industriale pe aproximativ 756 ha în acest sector al orașului (lunca Bahluiului) a avut la bază direcția dominantă a vântului (NV-SE) pentru limitarea poluării aerului (Ungureanu et al., 2002).

Unele obiective industriale și-au redus activitatea, iar altele au dispărut. Din ultima categorie

## 6. Land Use

### 6.1. Working method

In order to create the land use map, we made use of various cartographic materials from various periods. From the topographic map (1:25.000), basic elements were extracted (stream system, functioning industrial units), and land use was corrected by means of satellite images (ASTER (2000), SPOT and Landsat). The most active dynamic of the geographic landscape is specific to the peri-urban area, which is gradually being assimilated by the urban space, but is characterised by horizontal extension through the building of residential districts made up of villa complexes. This is why information from the previous sources has been supplemented using field observations.

Cartographic units are equivalent to terrain units, which have a linear length, on the larger axis, greater than 100 m, and a surface exceeding 3 ha.

Land use mapping was based on Corine Land Cover (CLC, 2007) (Büttner, Kosztra, 2007), corrected for detail degrees of the working scale and for use categories identified in the field.

In CLC (2007) five land use classes have been distinguished, of which the first three are to be found on the map in the CLC version (1. artificial areas, 2. agricultural areas, and 3. forests and semi-natural areas) and the last two (4. humid areas and 5. water areas) have been included in the natural or artificial water areas class. Because they represent a geographic reality, on the map the humid areas (CLC, 2007) correspond with the excessively humid areas, represented by the abandoned meanders of Bahlui and Jijia rivers, where water persists most of the year and hygrophile vegetation prevails.

### 6.2. Land use (class analysis)

**The class of artificial areas** includes five categories with varying structure and functionality.

*Urban space* is represented by Iași City, with the rank of a regional polarising centre (Țurcănașu, 2002), and rural space by localities with rank of village or commune. The city, as a socio-economic entity, concentrates transport activities (road and rail), as well as car parks, and consequently values of Pb concentration are higher and linearly distributed, along roads, or punctually (in parking areas, car parks etc.). In the past, Pb pollution was based on fuel additives, whereas punctual pollution was often accidental, due to non-recyclable lead accumulators, certain lubricants etc.

*Rural localities* are characterised by a heterogeneous mixture of buildings and gardens, with a lower dynamic as compared to the urban space. Among the rural localities, Tomești stands out – due to its building typology and facilities – as having a profile very close to the urban one. In its proximity, industrial units once functioned or are still functioning, and a part of the inhabitants travel to work in the urban centre using their own cars. These premises are favourable for the identification of some punctual pollutant sources. In the case of most of the rural localities, pollution may be accidental, usually within the perimeter of the mechanisation units no longer operative today. Exceptions from the general rule are localities in the proximity of Iași, situated along connecting roads (Tomești and Holboca).

*Industrial, commercial and transportation space* is a category that includes various activities, but which interact through the circulation of commodities (goods). At present, most of the industrial units are concentrated in the SE part of the city (Mittal Steel, Tehnoton, the Unirea oil plant etc.), but some of them have remained inside the city (the electric power plant), or on the extreme west side (Antibiotice S.A.). The positioning of industrial units over approximately 756 ha in this city sector (the Bahlui flood plain) was based on the dominant wind direction (NW-SE) in order to restrict air pollution (Ungureanu et al., 2002).

Certain industrial units have restricted their activity, while others have closed. In the latter category the Nicolina Mechanical Enterprise is to be mentioned, primarily focusing on freight car and

menționăm Întreprinderea Mecanică „Nicolina”, profilată inițial pe reparații de vagoane și locomotive pentru ca ulterior să dispună de stații de preparare a amestecurilor asfaltice, topitorii de bitum ș.a.; Întreprinderea Mecanică a Agriculturii și Industriei Alimentare avea în componență o secție de turnătorie (Barbu, Ungureanu, coord., 1987); pe amplasamentul acestora s-au construit complexe comerciale.

În marile orașe din România, printre care și Iași, s-au dezvoltat în trecut zone industriale potențial poluatoare. Sursele posibile de poluare a solului cu metale grele, prezentate și în literatura de specialitate, sunt cele care aparțin industriei siderurgice prin pulberile rezultate de la turnătorii și care pot polua solul cu zinc, plumb și cadmiu (Schulin, 2007). La acestea se adaugă cele care utilizează pigmentii în industria ceramicii și plasticului și care induc riscul poluării cu Pb (European Commission DG ENV. E3, 2002). Centrala electrotermică, înainte de rețehnologizare, era una din unitățile care polua cu oxizi de azot și de sulf, cu mercur și cu metale grele, rezultate din gazele de ardere.

*Activitățile comerciale* nu prezintă riscul poluării cu metale grele, dar posibila depășire a concentrațiilor normale este rezultatul rămânerii în sol a elementelor de la activitățile desfășurate în trecut.

*Activitățile de transport* pot influența calitatea solurilor în funcție de tipologia acestora, de concentrarea în anumite noduri sau pe anumite direcții. Transporturile feroviare sunt dispuse spațial în două areale distincte, unul în zona gării Iași, specializată în transportul călătorilor, și al doilea areal pentru mărfuri, în Stația Socola. În primul areal există sectoare unde solul a fost intens amestecat ca urmare a amenajării terasamentului (liniile principale de trafic), deci posibilitatea de a surprinde o eventuală poluare s-a diminuat. În perimetrul gării se păstrează instalații și depozite vechi, din perioada funcționării locomotivelor cu abur, unde există posibilitatea acumulării în sol a unor metale grele, dar cum prelevarea probelor s-a făcut după o rețea fixă nu s-au identificat depășiri. În perimetrul stației Socola și a stațiilor Holboca și Cristești, diversitatea materialelor transportate și operațiunile de descărcare-încărcare cresc riscul contaminării solului.

Solurile din lungul căilor principale de transport rutier se caracterizează prin acumulări mai mari de Pb (str. Păcurari, Calea Chișinăului), la fel și în parcările cu flux ridicat (în fața Gării).

*Spațiile artificiale de recreație* (inclusiv parcurile, zonele de agrement și sportive) se regăsesc parțial ca suprafață în Grădina Botanică, Grădina Copou și Parcul Expoziției și sunt formate din arbori și arbuști autohtoni și exotici.

*Depozitul de deșeuri de la Tomești* este un conglomerat de deșeuri de proveniență domestică, la care se adaugă fragmente de materiale de construcție, nesortate și netratate, întinse pe 29 ha și totalizând 2.000.000 m<sup>2</sup> de materiale (Murariu și colab., 2006). Partea inactivă a haldei este acoperită de vegetație ierboasă, constituind premisa formării unui orizont bioacumulativ, discontinuu. Diversitatea materialelor din depozitul de deșeuri crește riscul poluării punctuale cu Pb, Cr, Ni și Cu.

*Clasa arealelor agricole* are distribuție spațială condiționată de caracteristicile reliefului și de procesele geomorfologice asociate, care impun și anumite specializări. *Terenurile arabile* sunt asociate teraselor Bahluiului, versanților cu declivitate redusă și orientare sudică și în mai mică măsură interfluviilor înguste din Dealul Mânzâtești, Zăvoiului, Ruseni, Capu Rediului etc. În extremitatea nordică terenurile arabile au suprafețe mai mici, ocupând cu precădere interfluviile (dealul La Cumpărături, Letea, Movila Hotarului, Cârlig ș.a.). Comparativ cu spațiul urban, sursele de poluare cu metale grele a terenurilor arabile sunt reduse, dar nu excluse. Astfel, aplicarea pesticidelor și a fertilizanților care au în compoziție fosfați pot constitui sursa poluării cu Pb și Cu (Chen et al., 2008).

*Arealele agricole eterogene* constituie un ansamblu de terenuri utilizate diferit (arabil, pajiște, vie etc.) situate în proximitatea așezărilor rurale, la nivelul versanților modelați prin alunecări de teren, sau ocupă sectoarele superioare ale văilor (ex. valea Satului afluentă a pârâului Orzeni). Caracteristica acestor areale este parcelarea excesivă și utilizarea unei agrotehnici inadecvate (arături perpendicular pe curba de nivel) care induc forme diverse de eroziune în suprafață și adâncime. Rezultatele acestor practici se răsfrâng asupra calității terenurilor (solurilor).

Din cadrul *culturilor permanente*, viile ocupă două areale importante: unul în nord, în dealul

locomotive repairs, and consequently having stations for the preparation of asphalt mixtures, a bitumen foundry etc.; the Agriculture Mechanisation and Food Industry Enterprise had a foundry section (Barbu, Ungureanu, coord., 1987). Commercial centres have been built on their sites.

In the major cities of Romania, including Iași, in the past potentially pollutant industrial zones were developed. The potential sources of heavy-metal soil pollution, also presented in the literature, are those belonging to the steel industry, through the powders produced by foundries, which can pollute the soil with Zn, Pb and Cd (Schulin, 2007). Also to be mentioned are industrial units using pigments for ceramics and plastics, which cause a risk of Pb pollution (European Commission DG ENV. E3, 2002). The electrical power plant, before having its technology modernised, was one of the units causing pollution with N and S oxides, mercury, and other heavy metals resulting from burning gas.

*Commercial activities* do not present a risk of heavy metal pollution, but the potential excess of normal concentrations is a result of soil contaminated with chemical elements accumulated during activities in the past.

*Transportation activities* may influence soil quality according to their typology and concentration within certain junctions and routes. Railway transportation routes are spatially plotted in two distinct areas: one is located at Iași Railway Station – specialised in passenger transport – and the second is at Socola Station – specialised in goods transport. In the first, there are sectors where soil has been intensely mixed as a consequence of embankment works (main line traffic) and therefore, the possibility of catching potential pollution has diminished strongly. Within the perimeter of the main railway station there are stores of old equipment and storage buildings from the period of steam-locomotives, and there is a possibility of heavy metal accumulation in the soil, but as the sampling was made following a fixed grid, excesses have not been identified. Within the perimeter of Socola Station and Holboca and Cristești Stations, the diversity of the materials transported and loading/unloading operations increase risks of the soil contamination.

Soils along the main transportation routes are characterised by higher accumulations of Pb (Păcurari Street, Calea Chișinăului), as well as those in parking areas with high vehicle flows (in front of the main railway station).

*Artificial recreation areas* (including parks, and leisure and sports areas) partially overlap the Botanical Garden, Copou Garden and Expoziției Park, and are made up of autochthonous trees and bushes.

*Tomești waste dump* is a domestic waste conglomerate, containing also unsorted and untreated rubble, extending over 29 ha and totalling 2,000,000 m<sup>2</sup> of materials (Murariu et al., 2006). The inactive part of the dump is covered with grassy vegetation, constituting the premise for formation of a discontinuous bio-accumulative horizon. The material diversity of the waste dump increases the risk of punctual Pb, Cr, Ni and Cu pollution.

*The class of agriculture areas* has a spatial distribution conditioned by landform characteristics and the associated geomorphologic processes, which impose certain specialisations.

*Arable terrains* are associated with the Bahlui River terraces, slopes with south-facing low declivities, and to a lesser extent the narrow inter-stream areas of Dealul Mânzâtești, Zăvoiului, Ruseni, Capu Rediului etc. At the northern extremity, arable terrains have smaller surface areas, occupying mainly inter-stream areas (La Cumpărături Hill, Letea, Movila Hotarului, Cârlig etc.). As compared to the urban area, heavy metal pollution sources are restricted, but not excluded. Thus, phosphate pesticides and fertiliser treatment may constitute sources of Pb and Cu pollution (Chen et al., 2008).

*Heterogeneous agriculture areas* represent an overall terrain with varying uses (arable land, meadows, vineyards etc.) situated in the proximity of rural localities, on slopes shaped by landslides or occupying the upper sectors of the valleys (the Valea Satului affluent of Orzeni River). Characteristic of these areas is excessive patching and inadequate agricultural techniques (ploughing perpendicularly to contours), which induce various surface and vertical erosion forms. The results of these practices rebound upon terrain (soil) quality.

Among the *permanent cultures*, vineyards occupy two important areas: one to the north, in

Copou, denumit „leagănul viti-pomiculturii ieșene” (Bazgan și Bazgan, 2005), datorită vechimii (din 1576) atestării acestor culturi, și al doilea în dealul Bucium-Cetățuia. Aceste culturi valorifică cel mai bine versanții, cei cu pante mai mari au fost modelați prin agroterasare, susținând pomicultura. Lucrările specifice de stropire implică concentrații mai mari de Cu în sol.

Odată cu retrocedarea terenurilor, o parte din plantațiile pomi-viticole sunt înlocuite prin cartiere rezidențiale (versantul vestic al dealului Bucium, versantul sud-vestic al dealului Partici ș.a.), fenomenul de periurbanizare afectând zonele pitorești din împrejurimile Iașilor (Groza, Muntele, 2002). Solurile din parcelele al căror mod de utilizare a fost schimbat vor avea proprietăți chimice și fizice diferite de cele anterioare. În alte sectoare (versantul cu orientare estică al dealului Șorogari care mărginește lacul Aroneanu) livada s-a deteriorat după trecerea în proprietate privată, iar dezechilibrul hidric, indus de tăierea pomilor, contribuie la remodelarea versantului prin alunecări.

**Clasa pădurilor și arealelor seminaturale** include spațiile împădurite, plantațiile cu specii autohtone și alohtone (păduri) și pașiștile naturale. *Pădurile* ocupă suprafețe mici la nivelul unor interfluvii și a versanților cu declivitate accentuată, fiind constituite din stejar, gorun și alte specii forestiere specifice silvostepii. Areele reprezentative sunt pădurile Breazu și Aroneanu în partea nordică și pădurile Săndulea și Vlădiceni, în partea sudică a zonei studiate. *Plantațiile cu specii autohtone și alohtone* sunt corpuri forestiere în a căror constituție intră un număr redus de specii (stejar, arțar, stejar american, salcâm ș.a.) (Barbu, Ungureanu, coord., 1987). Aceste păduri au rolul de a stabili versanții afectați de alunecări (pădurea Țicău-Breazu, Cetățuia Hlincea), dar au și funcție recreativă (pădurea Ciric) prin poziția acestora în preajma Iașilor.

*Pașiștile naturale* sunt asociate zonelor de luncă (Bahlu, Jijia și afluenții acestora) și versanților cu caracteristici improprie practicării agriculturii (versantul sudic al Dealului lui Țintilă, sectoare ale versanților de pe dreapta Bahluului ș.a.).

**Clasa arealelor naturale sau artificiale cu apă** cuprinde cursurile de apă permanente (Bahlu, Jijia) și temporare (majoritatea pâraielor care au bazine hidrografice de 5-10 km<sup>2</sup>). Cele mai importante acumulări se găsesc pe pâraul Ciric, respectiv Ciric III (denumit și Veneția), II și I din aval spre amonte și lacurile Aroneanu (cu suprafață de 23 ha) și Dorobanț (70 ha), care au rol de protecție la inundații, dar și de agrement. Alte acumulări au fost amenajate pe pâraul Iezăreni (Lacul Iezăreni) și pe Chirița (Lacul Chirița).

Variațiile de debit din cursul anului implică acumularea sedimentelor la intrarea în lac, astfel că probele din această secțiune nu vor avea aceeași relevanță comparativ cu cele din albia majoră, reflectând în bună măsură conținutul de metale grele din sedimentele recente.

Areele cu exces de umiditate sunt bălți temporare din lunca Jijiei (în Vadu Armencei) sau menadre părăsite ale Jijiei (în apropiere de localitatea Golăești) și ale Bahluului (la est și la vest de Tomești).

Harta utilizării terenurilor (Harta nr. 3) este o necesitate pentru măsurile care prevăd restricționarea activităților umane în anumite zone, reconstrucția ecosistemelor naturale, simularea unor procese ecologice etc. (Van der Windt et al., 2007).

## CONCLUZII

Descrierea fiecărui element a fost concepută avându-se în vedere ca rezultatele obținute să fie accesibile și unor specialiști din alte domenii.

Dată fiind vederea nouă cercetării, rezultatele obținute pot servi ca o bază de date utilă atât pentru comparații viitoare, cât și pentru elaborarea unor programe cu extindere în teritoriu (la nivelul județului).

Copou hill, called the “cradle of vine and fruit tree cultivation” (Bazgan and Bazgan, 2005), because of the attested antiquity of these plantations (1576), and the other on Bucium – Cetățuia Hill. These plantations make optimal use of the slopes, as the ones with higher declivities have been shaped by terracing and support plantations of fruit trees. Specific chemical treatment implies higher Cu concentrations in the soil.

Subsequent to land reverting to former owners, a part of the vine and fruit tree plantations have been replaced by residential districts (the western slope of Bucium Hill, the south-western slope of Patrici Hill etc.), therefore the peri-urbanisation phenomenon has affected the picturesque areas surrounding Iași City (Groza and Muntele, 2002). Soils from the patches whose use has been altered will have different chemical and physical properties than previously. In other sectors (the east-facing slope of Șorogari Hill, bordering Aroneanu Lake), the orchard was ruined after it passed into private hands and the unbalanced hydric regime induced by tree felling contributed to a reshaping of the slope through landslides.

**The class of forests and semi-natural areas** includes woodlands, plantations of autochthonous and allochthonous species (forests), and natural meadows.

*Forests* occupy small surface areas in inter-stream zones and high declivity slopes, made up of oak, durmast, and other tree species specific to forest-steppe. Representative areas are the Breazu and Aroneanu forests in the northern part and Săndulea and Vlădiceni, in the southern part of the investigated area.

*Autochthonous and allochthonous species plantations* are represented by forest bodies that include a low number of species (oak, maple, American oak, acacia etc.) (Barbu, Ungureanu, co-ord., 1987). These forests play a stabilising role for slopes affected by landslides (the Țicău-Breazu forest, Cetățuia Hlincea forest), but they also have a recreational function (Ciric forest), given their location near to Iași.

*Natural meadows* are associated with water meadows (the Bahlu, Jijia and their affluences) and slopes not suited to agriculture (S slope of Dealul lui Țintilă, sectors of the right slopes of the Bahlu etc.).

**The class of natural or artificial water areas** includes permanent (the Bahlu and Jijia) and temporary watercourses (most of the rivers with 5-10 km<sup>2</sup> hydrographic basins). The most important accumulations are present on the Ciric River: Ciric III (also called Venice), II and I, from downstream to upstream, and the Aroneanu (23 ha) and Dorobanț (70 ha) lakes, with an important role in flood protection, but also for leisure activities. Other accumulations have been settled on Iezăreni River (Iezăreni Lake) and on Chirița River (Chirița Lake).

Flow variations around the year imply sediment accumulation at the lake ingress, so that samples from this area will not have the same relevance as those taken from the flood plain, reflecting to a high degree the heavy metal content from recent sediments.

Areas with excessive humidity are to be found in the temporary pools of Jijia Meadow (in Vadu Armencei) or the abandoned meanders of the Jijia River (close to Golăești) and Bahlu River (E and W of Tomești).

The land use map (Map no. 3) is necessary for the measures envisaging the restriction of human activities in certain zones, the reconstruction of natural ecosystems, stimulation of ecological processes etc. (Van der Windt et al., 2007).

## CONCLUSIONS

The description of each element has been conceived in such a way that the results obtained will be accessible and meaningful to researchers from other domains.

Given the novelty of the research, the results obtained may serve as a database of use for future comparisons, as well as for drawing up extended territorial programmes (at a district level).

## BIBLIOGRAFIE

- Adriano D. C., 2001, *Trace elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals*, second edition, Springer.
- Barbu N., Ungureanu Al., coord., 1987, *Geografia municipiului Iași*, Edit. Univ. „Al. I. Cuza” Iași,
- Bazgan C-tin, Bazgan O., 2005, *Județul Iași. Istorie și retrologie agrară. Pomicultură și creșterea animalelor*, vol I, Edit. Terra Nostra, Iași.
- Büttner G., Kosztra B., 2007, *CLC 2006 Technical Guidelines*, Universitat Antònoma de Barcelona Edifici C – Torre C5, 4<sup>a</sup> planta, 08193 Bellaterra (Barcelona) Spain, European Environment Agency.
- Căpșună S., Cucu Gh., Filipov F., 2005, *Profilul nr 1. Cetățuia*, Ghidul aplicației practice. Implementarea noului Sistem Român de Taxonomie a Solurilor în Podișul Moldovei. Studiu de Caz. Podișul Bârladului, publicațiile SNRSS, Edit. Terra Nostra, Iași.
- Chen T., Liu X., Zhu M., Zhao K., Wu J., Xu J., Huang P., 2008, *Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban-rural transitional area of Hangzhou, China*, Environmental Pollution, 151, [www.elsevier.com/locate/envpol](http://www.elsevier.com/locate/envpol).
- Cole C. J. and Carson B. L. 1981. *Cobalt in the Food Chain*. In: I.C.Smith, and B.L.Carson (Eds.), *Trace Metals in the Environment*, Volume 6, Cobalt, Ann Arbor Science Publ.Inc., Ann Arbor, MI , 777-924.
- Davidescu D., Davidescu Velicica., Lăcătușu R., 1988, *Microelementele în agricultură*, Ed. Academiei R.S.R., București.
- Davis J.C., 1973, *Statistics and Data Analysis in Geology.*, Jhon Wiley & Sons, New York.
- Dean J.A., 1995, *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hil, Inc., New York.
- European Commission DG ENV. E3, 2002, *Heavy Metals in Waste*, Final Report.
- Fiedler H.J., Rösler H.J., 1988, *Spurenelemente in der Umwelt*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Filipov F., Căpșună S., Cucu Gh., 2005, *Profilul nr 2. Pădurea Poieni*, Ghidul aplicației practice. Implementarea noului Sistem Român de Taxonomie a Solurilor în Podișul Moldovei. Studiu de Caz. Podișul Bârladului, publicațiile SNRSS, Edit. Terra Nostra, Iași.
- Gill R., 1997, *Modern Analytical Geochemistry. An Introduction to Quantitative Analysis Techniques for Earth, Environmental and Material Scientists*. Addison Wesley Longman Ltd., Essex, UK.
- Groza O., Muntele I., 2002, *Integrarea parcului tehnologic TehnopolIS în diferitele nivele de organizare spațială: transnațional, național, regional, județean și local*, Moldova. Populația, forța de muncă și așezările umane în tranziție, Edit. Corson, Iași, p.208-237.
- He Z.L., Yanga, X.E., Stoffellab P.J., 2005, *Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment*, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 19 (2005) 125–140, [www.elsevier.de/jtemb](http://www.elsevier.de/jtemb)
- Horckmans L., Swennen, R. Deckers, J., Maquil R., 2005, *Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg*, Catena 59 (2005) 279–304, [www.elsevier.com/locate/catena](http://www.elsevier.com/locate/catena).
- Irwin R.J., Van Mouwerik M., Stevens L., Seese M.D., Basham W., 1997, Environmental contaminants encyclopedia. Selenium entry. Nat. Park Serv., Suite 250, Fort Collins, Colorado.
- John J., Sedláček J., Šebesta F., 1984, *A Simple Method of Judging the Acceptability of Analytical Methods*. Anal. Chim. Acta, 157, 355-357.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1989, *Trace Elements in Soils and Plants*. Mir, Moscow, 152–186 (In Russ.).
- Kabata Pendias A., Pendias H., 2001, *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C.
- Kloke A., 1980, Richtwerte'80 Orientierungsdaten für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturböden, Mitt. VDULFA, H1-3, 9-11
- Lăcătușu R., 2008, *Noi date privitoare la abundența generală a metalelor grele în soluri*, Manuscris

## REFERENCES

- Adriano D. C., 2001, *Trace elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals*, second edition, Springer.
- Barbu N., Ungureanu Al., coord., 1987, *Geografia municipiului Iași*, Edit. Univ. “Al. I. Cuza” Iași, 312 p.
- Bazgan C-tin. Bazgan O., 2005, *Județul Iași. Istorie și retrologie agrară. Pomicultură și creșterea animalelor*, vol I, Edit. Terra Nostra, Iași, 410 p.
- Büttner G., Kosztra B., 2007, *CLC 2006 Technical Guidelines*, Universitat Antònoma de Barcelona Edifici C – Torre C5, 4<sup>a</sup> planta, 08193 Bellaterra (Barcelona) Spain, European Environment Agency.
- Căpșună S., Cucu Gh., Filipov F., 2005, *Profilul nr 1. Cetățuia*, Ghidul aplicației practice. Implementarea noului Sistem Român de Taxonomie a Solurilor în Podișul Moldovei. Studiu de Caz. Podișul Bârladului, publicațiile SNRSS, Edit. Terra Nostra, Iași.
- Chen T., Liu X., Zhu M., Zhao K., Wu J., Xu J., Huang P., 2008, *Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban-rural transitional area of Hangzhou, China*, Environmental Pollution, 151, [www.elsevier.com/locate/envpol](http://www.elsevier.com/locate/envpol).
- Cole, C. J. and Carson, B. L. 1981. *Cobalt in the Food Chain*. In: I.C.Smith, and B.L.Carson (Eds.), *Trace Metals in the Environment*, Volume 6, Cobalt, Ann Arbor Science Publ.Inc., Ann Arbor, MI , 777-924.
- Davidescu D., Davidescu Velicica., Lăcătușu R., 1988, *Microelementele în agricultură*, Ed. Academiei R.S.R., București
- Davis J.C., 1973, *Statistics and Data Analysis in Geology*. Jhon Wiley & Sons, New York.
- Dean J.A., 1995, *Analytical Chemistry Handbook*. McGraw-Hil, Inc., New York.
- European Commission DG ENV. E3, 2002, *Heavy Metals in Waste*, Final Report.
- Fiedler H.J., Rösler H.J., 1988, *Spurenelemente in der Umwelt*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- Filipov F., Căpșună S., Cucu Gh., 2005, *Profilul nr 2. Pădurea Poieni*, Ghidul aplicației practice. Implementarea noului Sistem Român de Taxonomie a Solurilor în Podișul Moldovei. Studiu de Caz. Podișul Bârladului, publicațiile SNRSS, Edit. Terra Nostra, Iași.
- Gill R., 1997, *Modern Analytical Geochemistry. An Introduction to Quantitative Analysis Techniques for Earth, Environmental and Material Scientists*. Addison Wesley Longman Ltd., Essex, UK.
- Groza O., Muntele I., 2002, *Integrarea parcului tehnologic TehnopolIS în diferitele nivele de organizare spațială: transnațional, național, regional, județean și local*, Moldova. Populația, forța de muncă și așezările umane în tranziție, Edit. Corson, Iași, p.208-237.
- He, Z. L., Yanga, X. E., Stoffellab P. J. 2005, *Trace elements in agro-ecosystems and impacts on the environment*, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 19 (2005) 125–140, [www.elsevier.de/jtemb](http://www.elsevier.de/jtemb)
- Horckmans L., Swennen, R. Deckers, J., Maquil R., 2005, *Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg*, Catena 59 (2005) 279–304, [www.elsevier.com/locate/catena](http://www.elsevier.com/locate/catena).
- Irwin R.J., Van Mouwerik M., Stevens L., Seese M.D., Basham W., 1997, Environmental contaminants encyclopaedia. Selenium entry. Nat. Park Serv., Suite 250, Fort Collins, Colorado.
- John J., Sedláček J., Šebesta F. (1984). *A Simple Method of Judging the Acceptability of Analytical Methods*. Anal. Chim. Acta, 157, 355-357.
- Kabata-Pendias, A., H. Pendias, 1989. *Trace Elements in Soils and Plants*. Mir, Moscow, 152–186 (In Russ.).
- Kabata Pendias A., Pendias H., 2001, *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C.
- Kloke A., 1980, Richtwerte'80 Orientierungsdaten für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturböden, Mitt. VDULFA, H1-3, 9-11



- Lăcătușu R., Andâr P., Răuță C., Rîșnoveanu I., Lungu Mihaela, Dumitru M., Ciobanu C., Kovacsovics Beatrice, Popa Daniela, 1997, Abundența cadmiului și plumbului în orizontul A al solurilor României, Lucr. celei de-a XV-a Conf. Naț. Șt. Solului, București, 26-30 august, Publ. SNRSS, 29B, 131-142.
- Lăcătușu R., Ghelase Ileana, 1992, Asupra abundenței metalelor grele din sol, Mediul înconjurător, vol.III,4, 45-52
- Lăcătușu R., Lungu Mihaela, Kovacsovics Beatrice, Breabăn Iuliana Gabriela, Rusu C., Rîșnoveanu I., 2005, Heavy metals in urban soils of Iassy municipium, Proc. of the 2-nd Intern. Conf. „Disaster and Pollution”, Iassy, 17-19 Nov. 2005, 175-182.
- Lis J., 1992, *Geochemical Atlas of Warsaw and environs*, Polish Geological Institute, Warsaw.
- Lyon G.L., Brooks R.R., Peterson P.J., Butler G.W., 1970, *Some trace elements in soils and plants from serpentine soils*, N.Z.J.Sci., 54, 287-293.
- McFarren E.F., Lishka R.J., Parker J.H., 1970, *Criterion for judging acceptability of analytical methods*. Anal. Chem., vol. 42, no. 3, 358.
- McGrath, S.P. Loveland, P.J., 1992, The geochemical survey of topsoils in England and Wales. In: *Trace Substances in Environmental Health – XXV*, Ed. Barbara D. Beck, *Proceedings of a conference, Columbia, Missouri, USA, 20-23 May 1991*, Gradient Corpn, USA, pp. 39-51.
- Miller C., Miller J.N., 1993, *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester.
- Murariu A., Stratu A., Costică N., Costică M., Secu C., Rășcanu D., 2007, *Researches concerning the impact pollution with heavy metals of soil and vegetation on the area of domestic waste deposit at Tomești-Iași*, An. Șt. Ale Univ. „Al. I. Cuza” Iași, T LIII, s. II a, Biologie vegetală.
- Murariu Al., Costică N., Costică M., Stratu A., Secu C., Lupașcu A., Moglan I., Rășcanu D., 2006, *Research on the impact of Tomesti-Iasi dumping site on the environment*, ASUCI, T. LII, s II a, Biologie vegetală, p. 31-38.
- Norra St., Lanka-Panditha M., Kramar U., Stüben D., 2006, *Mineralogical and geochemical patterns of urban surface soils, the example of Pforzheim, Germany*, Applied Geochemistry, 21, 2064-2081, [www.elsevier.com/locate/catena](http://www.elsevier.com/locate/catena).
- Răuță C., Lăcătușu R., Cârstea S., 1992, Poluarea cu metale grele a solurilor din România, Mediul înconjurător, vol III,4, 33-44.
- Roman L., Bojiță M., Săndulescu R., 1998, *Validarea metodelor de analiză și control. Bazele teoretice și practice*. Ed., Medicală, București.
- Rose, A.W., Hawkes H.E. Webb J.S., 1979, *Geochemistry in Mineral Exploration* (2<sup>nd</sup> Edition): Academic Press, New York.
- Rudnick R.L., Gao S., 2004. *Composition of the continental crust*. In Rudnick R. (Ed.), *Treatise on Geochemistry* (Vol. 3): *The Crust*: Amsterdam (Elsevier), 1–64.
- Salminen R. (Chief-editor), Batista M.J., Bidovec M., Demetriades A., De Vivo B., De Vos W., Duris M., Gilucis A., Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O'Connor P.J., Olsson S.Å., Ottesen R.-T., Petersell V., Plant J.A., Reeder S., Salpeteur I., Sandström H., Siewers U., Steenfelt A., Tarvainen T., 2005, *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 – Background Information, Methodology and Maps*
- Siegel F. R., 2002, *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Elements*, Springer-Verlag, Berlin.
- Țurcănașu G., 2002, *The Romania urban system in the IV<sup>th</sup> decade. Hierarchy and functional specialization*, Moldova. Populația, forța de muncă și așezările umane în tranziție, Edit. Corson, Iași.
- Ungureanu Al., Groza O., Muntele I., coord., 2002, *The urban structure of the Iași city*. Moldova. Populația, forța de muncă și așezările umane în tranziție, Edit. Corson, Iași.
- Van der Windt H. J., Swart J.A.A., Keulartz J., 2007, *Nature and landscape planning: Exploring the dynamics of valuation, the case of the Netherlands*, Landscape and Urban Planning, 79.
- Lăcătușu R., 2008, *Noi date privitoare la abundența generală a metalelor grele în soluri*, Manuscris
- Lăcătușu R., Andâr P., Răuță C., Rîșnoveanu I., Lungu Mihaela, Dumitru M., Ciobanu C., Kovacsovics Beatrice, Popa Daniela, 1997, Abundența cadmiului și plumbului în orizontul A al solurilor României, Lucr. celei de-a XV-a Conf. Naț. Șt. Solului, București, 26-30 august, Publ. SNRSS, 29B, 131-142.
- Lăcătușu R., Ghelase Ileana, 1992, Asupra abundenței metalelor grele din sol, Mediul înconjurător, vol.III,4, 45-52
- Lăcătușu R., Lungu Mihaela, Kovacsovics Beatrice, Breabăn Iuliana Gabriela, Rusu C., Rîșnoveanu I., 2005, Heavy metals in urban soils of Iassy municipium, Proc. of the 2-nd Intern. Conf. „Disaster and Pollution”, Iassy, 17-19 Nov. 2005, 175-182.
- Lis J., 1992, *Geochemical Atlas of Warsaw and environs*, Polish Geological Institute, Warsaw, 33 p.
- Lyon G.L., Brooks R.R., Peterson P.J., Butler G.W., 1970, *Some trace elements in soils and plants from serpentine soils*, N.Z.J.Sci., 54, 287-293.
- McFarren E.F., Lishka R.J., Parker J.H., 1970, *Criterion for judging acceptability of analytical methods*. Anal. Chem., vol. 42, no. 3, 358.
- McGrath, S.P. and Loveland, P.J., 1992, The geochemical survey of topsoils in England and Wales. In: *Trace Substances in Environmental Health - XXV*. Ed. Barbara D. Beck. *Proceedings of a conference, Columbia, Missouri, USA, 20-23 May 1991*, Gradient Corpn, USA, pp. 39-51.
- Miller C., Miller J.N., 1993, *Statistics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood, Chichester.
- Murariu A., Stratu A., Costică N., Costică M., Secu C., Rășcanu D., 2007, *Researches concerning the impact pollution with heavy metals of soil and vegetation on the area of domestic waste deposit at Tomești-Iași*, An. Șt. Ale Univ. „Al. I. Cuza” Iași, T LIII, s II a, Biologie vegetală.
- Murariu Al., Costică N., Costică M., Stratu A., Secu C., Lupașcu A., Moglan I., Rășcanu D., 2006, *Research on the impact of Tomesti-Iasi dumping site on the environment*, ASUCI, T LII, s II a, Biologie vegetală, p. 31-38.
- Norra St., Lanka-Panditha M., Kramar U., Stüben D., 2006, *Mineralogical and geochemical patterns of urban surface soils, the example of Pforzheim, Germany*, Applied Geochemistry, 21 ,2064-2081, [www.elsevier.com/locate/catena](http://www.elsevier.com/locate/catena).
- Răuță C., Lăcătușu R., Cârstea S., 1992, *Poluarea cu metale grele a solurilor din România*, Mediul înconjurător, vol III,4, 33-44.
- Roman L., Bojiță M., Săndulescu R., 1998, *Validarea metodelor de analiză și control. Bazele teoretice și practice*. Ed. „Medicală”, București.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S., 1979, *Geochemistry in Mineral Exploration* (2<sup>nd</sup> Edition): Academic Press, New York, 657p.
- Rudnick, R.L., and Gao, S., 2004. *Composition of the continental crust*. In Rudnick, R. (Ed.), *Treatise on Geochemistry* (Vol. 3): *The Crust*: Amsterdam (Elsevier), 1–64.
- Salminen R. (Chief-editor), Batista M.J., Bidovec M., Demetriades A., De Vivo B., De Vos W., Duris M., Gilucis A., Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O'Connor P.J., Olsson S.Å., Ottesen R.-T., Petersell V., Plant J.A., Reeder S., Salpeteur I., Sandström H., Siewers U., Steenfelt A., Tarvainen T. (2005) *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 – Background Information, Methodology and Maps*
- Siegel, F. R., 2002, *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Elements*, p. 218. Springer-Verlag, Berlin.
- Țurcănașu G., 2002, *The Romania urban system in the IV<sup>th</sup> decade. Hierarchy and functional specialization*, Moldova. Populația, forța de muncă și așezările umane în tranziție, Edit. Corson, Iași, p.35-41.
- Ungureanu Al., Groza O., Muntele I. coord., 2002, *The urban structure of the Iași city*. Moldova. Populația, forța de muncă și așezările umane în tranziție, Edit. Corson, Iași, p.200-207.
- Van der Windt, H. J., Swart J. A. A., Keulartz J., 2007, *Nature and landscape planning: Exploring the dynamics of valuation, the case of the Netherlands*, Landscape and Urban Planning, 79, p. 218–228.



**HĂRȚI**