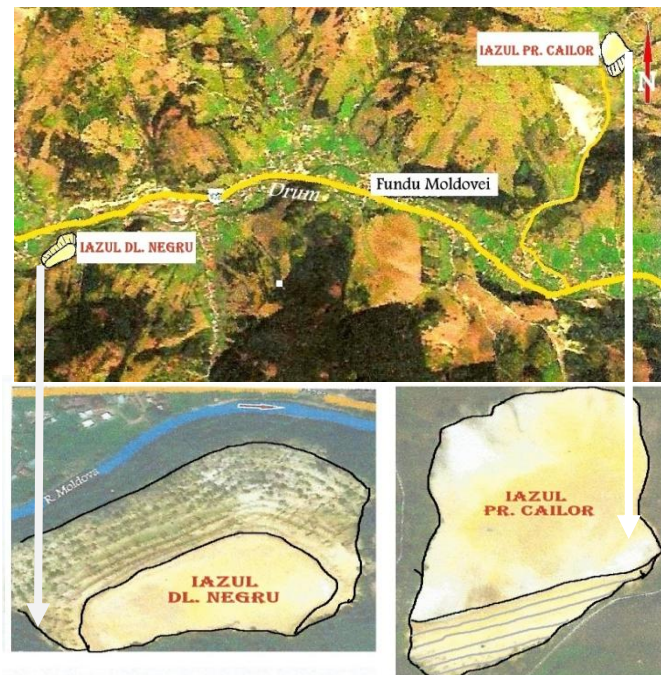


Facultatea de Geologie și Geofizică

## Teză de doctorat

CERCETĂRI PRIVIND GEOCHIMIA MEDIULUI ÎN  
PERIMETRELE IAZURILOR DE DECANTARE DIN PARTEA  
NORDICĂ A PROVINCIEI METALOGENETICE A  
CARPAȚILOR ORIENTALI



### -REZUMAT-

Coordonator științific:  
Prof. Dr. POPESCU C. Gheorghe

Doctorand:  
Ing. geol. și geof. RADU Marcel

București 2018

## CUPRINS

CUVÂNT ÎNAINTE, .....	2
INTRODUCERE.....	3
ISTORICUL CERCETĂRILOR.....	4
<b>I. CADRUL GEOMORFOMOLOGIC GENERAL .....</b>	<b>5</b>
I.1. CADRUL MORFOMETRIC ȘI MORFOLOGIC ENVIRONMENTAL AL IAZURILOR DE DECANTARE DIN PERIMETRELE OSTRA ȘI FUNDU MOLDOVEI.....	6
I.2. CONCLUZII .....	7
<b>II. CADRUL GEOLOGIC ȘI METALOGENETIC GENERAL.....</b>	<b>7</b>
<b>III. CARACTERIZAREA GEOLOGICĂ, METALOGENETICĂ ȘI HIDROGEOLOGICĂ A IAZURILOR CERCETATE .....</b>	<b>8</b>
III.(1-3). IAZURILE DE DECANTARE TĂRNICIOARA, VALEA STRAJA ȘI POARTA VECHE.....	8.
III.(4-5). IAZURILE DEALUL NEGRU ȘI PÂRÂUL CAILOR.....	8
<b>IV. METODICA DE INVESTIGARE.....</b>	<b>9</b>
IV.1. PLANUL DE INVESTIGARE (PI) ȘI DE IMPLEMENTARE A PROGRAMULUI DE ACTIVITĂȚI (PA) PENTRU FACTORUL APĂ .....	9
IV.2. PLANUL DE INVESTIGARE (PI) ȘI DE IMPLEMENTARE A PROGRAMULUI DE ACTIVITĂȚI (PA) PENTRU FACTORUL SOL ȘI DEȘEURI MINIERE.....	10
<b>V. PREZENTAREA IAZURILOR DE DECANTARE TĂRNICIOARA, VALEA STRAJA, POARTA VECHÉ, DEALUL NEGRU ȘI PÂRÂUL CAILOR.....</b>	<b>11</b>
<b>VI. CARACTERIZAREA PARAMETRIILOR FIZICI, MINERALOGICI ȘI GEOCHIMICI SPECIFICI DEȘEURILOR MINIERE DIN IAZURILE DE DECANTARE TĂRNICIOARA, VALEA STRAJA, POARTA VECHÉ, DEALUL NEGRU ȘI PÂRÂUL CAILOR .....</b>	<b>12</b>
VI.1. ANALIZELE GRANULOMETRICE.....	13.
VI.2. ANALIZÉ MINERALOGICE CU LUPA BINOCULARĂ ȘI MICROSCOPUL PETROGRAFIC PE PROBE SPĂLATE .....	15
VI.3. STUDIUL MINERALOGIC ÎN LUMINĂ POLARIZATĂ.....	16
VI.4. STUDIUL MINERALOGIC PRIN ANALIZE DIFRACTOMETRICE. ....	17
VI.5. ANALIZE PRIN MICROSCOPIE CU SCANARE ELECTRONICĂ (SEM).....	18
<b>VII. COMPORTAMENTUL GEOCHIMIC AL ELEMENTELOR CHIMICE DIN DEȘEURILE MINIERE ÎN IAZURILE DE DECANTARE TĂRNICIOARA, VALEA STRAJA, POARTA VECHÉ, DEALUL NEGRU ȘI PÂRÂUL CAILOR.....</b>	<b>21</b>
VII.1. REZUMAT ASUPRA EVALUĂRII REZULTATELOR INVESTIGAȚIILOR CU PRIVIRE LA DEȘEURILE MINIERE DIN CELE CINCI IAZURI CU PRIVIRE LA CLASIFICAREA ACESTORA ÎN RAPORT CU LEGISLAȚIA APLICABILĂ.....	23
<b>VIII. INFLUENȚA DEȘEURILOR MINIERE DIN IAZURILE DE DECANTARE TĂRNICIOARA, VALEA STRAJA, POARTA VECHÉ, DEALUL NEGRU ȘI PÂRÂUL CAILOR ASUPRA POLUĂRII ECOSISTEMELOR.....</b>	<b>39</b>
VIII.1. ASUPRA POLUĂRII SOLULUI.....	39
VIII.2. ASUPRA POLUĂRII APELOR.....	39
VIII.3. EVALUAREA IMPACTULUI DE MEDIU PRODUS DE DEȘEURILE MINIERE ASUPRA APELOR DIN PERIMETRELE CELOR CINCI IAZURI DE DECANTARE .....	40
CONCLUZII GENERALE.....	65
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ.....	69

## CUVANT INAINTE,

*Din perspectiva realizării acestei lucrări am mari dificultăți în a-mi prioritiza recunoștința pentru sprijinul acordat pe parcursul elaborării lucrării de prietenii mei cu care am colaborat din totdeauna. Eu îi știu, ei se știu că sunt prietenii mei, acești OAMENI care prin discuții, schimb de experiență și materiale bibliografice sau prin realizarea unor analize speciale mi-au oferit un sprijin deosebit pe parcursul pregătirii și elaborării tezei de doctorat.*

*Incep prin ai mulțumi Domnului Prof. Univ. Dr. Gheorghe C. Popescu, mai ales pentru încrederea acordată de a-mi încredința această complicată temă de studiu. De asemenea, doresc să-mi exprim deosebita recunoștință pentru sfaturile date și pentru faptul că mi-a călăuzit cu multă atenție munca, fiindu-mi apropiat în toate momentele de pregătire și elaborare a tezei.*

*În continuare, doresc să adresez mulțumiri cadrelor didactice și doctoranzilor de la Universitatea din București și anume:*

*- Domnului prof.dr.Lucian Petrescu pentru sfaturile acordate cu privire la structurarea capitolului prin care am realizat studiul privind comportamentul geochimic al elementelor din deșeurile miniere.*

*- Aceeași recunostință doresc să mi-o exprim și față de ceilalți doi membri ai comisiei de îndrumare, doamna conf.dr. Antoanela Neacșu și domnul conf.dr. Gheorghe Ilinca pentru sprijinul susținut de pe toată perioada de pregătire și elaborare a tezei.*

*- Doamnei lect.dr. Denisa Laura Jianu care alături de domnișoara dr. ing. Daniela Dimofte mi-au acordat un sprijin continuu la efectuarea analizelor mineralogice, granulometrice și difractometrice realizate în cadrul laboratoarelor Universității din București.*

*- Domnului Lect.dr. Constantin Nistor și geograf Mihai Prepelică pentru materialele, sugestiile și logistica acordată. Acestea au stat la baza realizării capitolului Cadrul morfologic al iazurilor de decantare din perimetrele Ostra și Fundu Moldovei.*

*- Doamnei dr. ing. Monica Macovei și ing. George Dincă pentru sprijinul în efectuarea analizelor microscopice pe secțiuni lustruite și fotografiile realizate.*

*N-aș putea încheia fără să amintesc de sprijinul primit din partea cadrelor didactice de la Universitatea din Petroșani, în special de la conf. dr. Eugen Traistă și prof.dr. Mihai Sorin Radu, pentru realizare unor analize speciale în cadrul laboratoarelor universității.*

*De asemenea, țin să mulțumesc prof.dr. Essaid Bilal de la Ecole Nationale Superioure de Mine din Sain Etienne pentru analizele microscopice cu baleaj electronic (SEM) realizate pe probele medii provenite din forajele executate în deșeurile din corpurile celor cinci iazuri.*

*În afară de cadrele universitare amintite un sprijin important am primit și din partea unor foști colegi sau colaboratori, care sunt deja profesioniști și care si-au adus aportul în clarificarea definitivă a impactului de mediu pe care îl au aceste deșeuri miniere depozitate în iazurile de decantare din România. Astfel, doresc să adresez nenumărate mulțumiri, dr.ing. Marian Munteanu și ing. Nelu Florie de la Institutul Geologic al României, d-lui dr. ing. Dorin Dordea fost director geolog la S.C. Prospekțiuni S.A., d-lui dr. ing. Sorin Mihai actualmente la ANRM și ing. Mihai Grozea-expert iazuri*

*Respectul și mulțumirile mele se îndreaptă și către toți colegii mei de la S. CONVERSMIN S.A. București, pentru încurajările, sugestiile bine venite, în special d-rei ing. Simona Claudia Surulescu și d-lui ing. Chimist Ion Buzilă.*

*Sincere mulțumiri și sentimente de recunoștință pentru geochimist Mihai Popescu care mi-a acordat un sprijin continuu atât prin graficele, diagramele și materialele bibliografice puse la dispoziție cât și pentru clarificarea aspectelor care au legătură cu problemele fundamentale și speciale ale geochimiei.*

*Tuturor acestor persoane doresc să le mulțumesc în mod deosebit, mai ales pentru faptul că de toate aceste persoane sunt legat și sentimental.*

*Mulțumesc familiei mele pentru încurajările și sprijinul permanent pe care mi l-a acordat pentru a finaliza această lucrare. Doresc să exprim și aici recunoștința față de părinții mei, cei care astăzi sunt la îngeri și care au făcut totul pentru a-mi îndrepta pașii către studiu și cunoaștere.*

*Autorul*

*Motto: Nu vă schimbați numai voi ci implicați-vă și ca lucrurile să se schimbe !*

## **INTRODUCERE**

România este una dintre puținele țări care deține un volum mare de resurse minerale cantonate în condiții geologice diferite, în raport cu suprafața administrativ teritorială. Având în vedere că la data aderării majoritatea exploatațiilor miniere pentru minereuri nu reușeau să-și desfășoare activitatea fără subvenții din partea statului, activitatea a fost sistată pentru o perioadă nedeterminată, rămânând netratate volume mari de deșeurii miniere, localizate mai ales în iazurile de decantare.

În zilele noastre, acestei probleme ar trebui să-i fie acordată o atenție deosebită mai ales de către geologi, mineri, ingineri de prelucrare, economiști și, mai recent, de către ecologiști. Pe baza expertizei lor și în virtutea prevederilor constituționale care stipulează că resursele minerale aparțin statului, factorii guvernamentali trebuie să decidă asupra viabilității proiectelor de explorare (Popescu și Neacșu, 2014)

Credem că deșeurile miniere de astăzi depozitate în iazurile de decantare vor deveni resursele minerale valorificabile de mâine. Dealtfel și în viziunea lui Laznicka, 2006 , astfel de depozite sunt considerate zăcăminte “secundare”, în compoziția acestora intrând produsele rezultate în urma procesele de preparare a minereurilor și a rocilor primare, fiind controlate de condițiile fizico-geografice (geomorfologice).

Această situație nou creată a trezit interesul multor specialiști în a clarifica influența deșeurilor miniere rămase din procesele tehnologice de extracție și preparare a minerurilor asupra ecosistemelor naturale. Majoritatea lucrărilor realizate abordează acest subiect din perspectiva studierii materialului solid din deșeurile miniere provenite de la suprafața iazurilor de decantare și din halde care sunt expuse acțiunilor subaeriene. Astfel, unele lucrări identifică metalele toxice din halde și de pe plaja iazurilor ca fiind cea mai importantă sursă de poluare, fără a preciza doza de toxicitate specifică fiecărui ecosistem al mediului afectat. Precizarea dozei este obligatorie pentru stabilirea toxicității unei substanțe sau al unui element chimic. Acest aspect este subliniat de principiul lui Paracelsus (1493-1541), conform căruia ”solum dosi vacit venenum”, cu alte cuvinte, nu întreaga cantitate determinată pentru un poluant este toxică, respectiv nocivă, ci doar acea cantitate care se află în exces într-un organism, adică mai mult decât necesarul esențial vieții.

Obiectivul principal al tezei de doctorat îl constituie inventarierea, caracterizarea și clasificarea deșeurilor miniere depuse în cinci instalații de gestionare a acestora, situate în partea nordică a

provinciei metalogenetice a Carpaților Orientali. Informațiile relevante obținute despre starea deșeurilor miniere depuse în aceste instalații vor sta la baza evaluării potențialului de mediu în vederea stabilirii opțiunilor de tratare adecvată a acestora, gestionării în condiții de siguranță pe termen lung și pentru a fi menținute într-o stare care să nu afecteze negativ ecosistemele naturale și antropice.

Astfel au fost investigate și caracterizate sub aspect geochimic efectele pe care deșeurile miniere îl au asupra principalilor factori de mediu afectați, apa și solul, din perimetrele incintelor tehnice pe care sunt amplasate iazurile de decantare Târnicioara, Valea Straja și Poarta Veche din zona localității Ostra și Dealul Negru și Pârâul Cailor din zona localității Fundu Moldovei situate în județul Suceava. Aceste iazuri au deserved activitatea de extracție și valorificare a minereurilor polimetalice care s-a desfășurat până în anul 2006 în câmpurile metalogenetice Leșu Ursului, respectiv Fundu Moldovei.

Motivația personală care m-a determinat să aleg acest subiect atât de complex a fost pregătirea și educația științifică primită la Universitatea „Al.I. Cuza” Iași, experiența de peste 15 ani în acest domeniu, la care s-au adăugat încurajările coordonatorului lucrării, Profesorul Universitar dr. Gheorghe C. POPESCU. Sunt convins că această lucrare va „îmbătrâni” repede pe fondul dezvoltării continue a cunoștințelor în acest domeniu, datorită cercetărilor științifice și a schimbărilor legislative firești, a tehnicilor de investigare, însă sper ca principiile generale ale geochimiei pe care le-am aplicat să rămână ca bune practici în domeniu.

Lucrarea pornește de la premisa că agentul major de poluare pentru mediu îl reprezintă apele care au legătură cu perimetrul în care sunt amplasate iazurile de decantare, deoarece principalele componente ale lanțului de mediu sunt: *Sursă* → *Căi de transmitere* → *Receptor*. Lucrarea prezintă un studiu geochimic al sursei, adică deșeurile miniere solide, căile de transmitere în sol și în apele contaminate de acesta prin transmiterea către receptori, care sunt corpurile de apă în care sunt deversate. Este știut că fiecare depozit de deșeurile miniere are „personalitatea” lui genetică și diferă unul de celălalt, așa cum zăcămintele diferă între ele chiar dacă cantonează aceeași substanță minerală. Astfel, pentru a putea pune în evidență asemănările și deosebirile dintre depozitele de deșeurile miniere studiate s-au utilizat mii de parametri analizați, prin aplicarea diferitelor tehnici moderne de analiză și interpretare.

### **ISTORICUL CERCETĂRILOR**

*Depozitele de deșeurile miniere din România, aflate în iazurile de decantare, au devenit obiect de studiu și investigare pentru specialiști după anul 2006, odată cu încetarea în România a activității mai multor exploatații miniere. Interesul acestora s-a îndreptat în special asupra deșeurilor miniere depozitate în iazurile de decantare. Ca în orice act de pionierat, începând cu anul 2011, specialiștii și-au manifestat interesul științific și asupra unor iazuri de decantare din județul Suceava. ( Balaban și al, 2011, Chichoș, 2016, Chichoș și al., 2016, Stumbea, 2012 și 2013, Stumbea și al. 2012, 2013 și 2014)*

*Apreciem că studiile realizate până în prezent, au avut caracter preliminar, urmând probabil aprofundarea ulterioară a problematicii reale de mediu. Problemele care sunt neelucidate până în prezent de studii elaborate, sunt legate de clarificarea contribuției la poluare pe care o au deșeurile miniere asupra mediului, neprecizând parametrii semnificativi care o produc. De exemplu, ne referim la aspecte legate de toxicitatea / netoxicitatea unor metale grele și metaloizi, care afectează ecosistemele, la evaluarea levigabilității deșeurilor și implicit clasificarea acestora funcție de pericolozitate, evaluarea potențialului de producere de acid și influența acestor deșeurile asupra apelor care sunt ”generate” din iazuri sau le tranzitează, etc.*

*Cum nu toate elementele chimice sunt toxice pentru mediu și sănătatea umană, așa și o anumită concentrație a unui element chimic nu este toxică pentru toate sistemele de mediu. Precizarea dozei este obligatorie pentru stabilirea toxicității unei substanțe sau a unui element chimic pentru fiecare subecosistem sau ecosistem în parte. Spre exemplu, pentru pești limitele toxice letale date în literatură sunt cuprinse între 0,03-0,8 mg/l Cu, 0,2-60 mg/l Zn, 0,1-10 mg/l Pb, iar pentru alte viețuitoare acvatice variază între 0,08-10 mg/l Cu și 0,1-6 mg-l Pb.*

*Știm că emisiile antropice de metale și metaloizi în ecosistemele atmosferice, terestre și acvatice au fost estimate la câteva milioane de kilograme pe an (Nriagu și Pacyna 1988; Smith și Huyck 1999-din Lottermoser, 2007). Totuși, este important să înțelegem că eliberarea elementelor sau a compușilor din deșeurile miniere nu duce neapărat la deteriorarea mediului. Chiar dacă concentrațiile metalelor și metaloizilor din deșeurile miniere sunt foarte ridicate, elementele nu pot fi ușor biodisponibile, adică disponibile pentru absorbția în organism (Williams et al., 1999-din Lottermoser, 2007). În plus, chiar dacă elementele sunt biodisponibile, ele nu sunt preluate în toate cazurile în totalitate de plante și animale ci numai cât le este necesar. În cazurile în care elementele sunt preluate în totalitate, acestea nu conduc neapărat la toxicitate. Multe elemente chimice sunt esențiale pentru funcțiile celulare și sunt necesare organismelor în anumite concentrații (Smith și Huyck, 1999-din Lottermoser, 2007). Numai atunci când concentrațiile elementelor biodisponibile sunt excesiv de mari, adică depășesc doza, acestea au efecte negative.*

*Doresc să fac precizarea că mai multe studii s-au referit la probleme de mineralogie și geochimie în iazurile de decantare din nordul Carpaților Orientali, dar nu au abordat efectiv problemele de mediu. Cu toate acestea prin modul de interpretare a rezultatelor obținute, s-a ajuns în toate cazurile la concluzia credem noi eronată, că majoritatea elementele chimice prezente în deșeurile minere sunt toxice pentru ecosisteme și sănătatea omului, fără a face referiri pragurile de pericolozitate. Teza pe care o prezentăm, în continuare, acestor aspecte le va acorda o importanță specială.*

## **I. CADRUL GEOMORFOMOLOGIC GENERAL**

Prezența Carpaților pe teritoriul României transformă zonalitatea climatică longitudinală în zonalitate climatică altitudinală imprimându-i particularități proprii. Pe acest fond, apar particularități în special de altitudine și morfologie, determinând etajarea climatică care se suprapune peste treptele de relief formând unitățile și subunitățile climatice. Astfel, în fiecare din aceste areale se pot regăsi o serie de particularități determinate de elementele tipoclimatice induse de expoziția versanților, de pantele și fizionometria reliefului. Cunoașterea acestor particularități, împreună cu cele care produc deteriorarea mediului provenite din activitățile antropice, conduc la stabilirea probabilității de apariție a unor accidente care ar putea genera hazardele (tehnologice sau mixte). Acestea pot rezulta din relația dintre activitățile antropice și procesele morfologice impuse de diverși agenți naturali cu manifestare în spații restrânse și pe durată determinată. Astfel de aspecte se studiază aplicând principiile geomorfometriei și a geomorfologiei ambientale (Ielenicz, 2004). Geomorfometria implică o analiză morfometrică cantitativă a reliefului utilizând date hipsometrice, energie de relief, pante, studiul segmentelor de văi, expoziția versanților, etc.

În cazul nostru, cadrul geomorfologic ambiental implică analiza rezultatelor reieșite din relațiile complexe care au loc între activitățile antropice și diversele procese morfologice induse de diferiți agenți naturali, care au loc în spațiul în care sunt cantonate depozitele de deșeuri miniere industriale din cele cinci iazuri de decantare. Odată cu amenajările necesare

construirii iazurilor de decantare, toate componentele de mediu natural au intrat progresiv într-un proces de transformare până s-a ajuns ca rețeaua hidrografică de suprafață să fie modificată, iar formele de relief inițiale să fie înlocuite cu forme antropice. Aceste aspecte corelate cu factori, precum distribuția temporală și spațială a structurii geologice, configurația reliefului, clima și activitatea umană, sunt elemente care pot conduce la apariția unor hazarde geomorfologice. Aria de cercetare a prezentei tezei se suprapune peste zonele montane ale Carpaților Orientali din județul Suceava, unde procesele cu cele mai mari frecvențe și intensități se dezvoltă pe versanți alcătuiți din șisturi cristaline, gresii și conglomerate, unde predomină eroziunile lineare, torenții, alunecările, curgerile, prăbușirile, rostogolirile de pietre și avalanșele. Relieful județului Suceava se caracterizează printr-o mare varietate și bogăție a formelor: munți, depresiuni intramontane, dealuri, podișuri, văi terasate și lunci, cu o diferență de nivel între cotele extreme de circa 1.875 m. Datorită acestor diferențe de nivel, relația dintre hipsometrie și energiile de relief poate oferi informații asupra regimului pluviometric al fiecărei zone. Acesta oferă informații care ne permit determinarea variațiilor de nivel hidrostatic pe care le generează pe versanți în perioadele cu precipitații ridicate în raport cu perioadele cu precipitații scăzute. Rezultatul acestor variații este acumularea și/sau drenarea unor acvifere temporare care ar putea influența în mod negativ parametrii geotehnici ale formațiunilor geologice cu efecte asupra stabilității versanților.

## **I.1. Cadrul morfometric și morfologic environmental al iazurilor de decantare din perimetrele Ostra și Fundu Moldovei**

### **I.1.1. Hipsometria.**

Hipsometria reprezintă rezultatele măsurării altitudinilor unor suprafețe analizate. Reprezentarea hipsometrică a reliefului oferă posibilitatea de a depista mult mai ușor fizionomia reliefului, a formele principale ce se încadrează între anumite intervale altitudinale. Hărțile de reprezentare a hipsometriei s-au realizat prin prelucrarea modelului numeric altitudinal al terenului rezultat din interpolarea curbilor de nivel extrase de pe hărțile topografice 1:25.000, de pe planurile topografice 1:5000 sau provenite din măsurătorile radar (SRTM). Ca și celelalte hărți de reprezentare a parametrilor morfometrici ai reliefului, acestea au fost întocmite cu ajutorul programului de software ArcMap, ce dispune de o gamă variată de funcții pentru analiză spațială.

### **I.1.2. Declivitatea versanților.**

Declivitatea reprezintă gradul de înclinare a suprafeței versanților, deseori asociindu-se termenului de "pantă". Gradul de înclinare al pantei joacă un rol foarte important în desfășurarea proceselor de eroziune în adâncime și creează un raport între acesta și intensitatea eroziunii. (Oprea, 2005). Acest parametru morfometric a fost calculat pe baza unor algoritmi matematici integrați în funcția Slope din catalogul de funcții (Toolbox) din cadrul programului de software ArcMap, care s-a aplicat asupra modelului numeric altitudinal al terenului (MNAT). Ca urmare, au rezultat hărțile de reprezentare a pantelor cu diferite variații ale acestora în diferitele areale de studiu.

### **I.1.3. Expunerea (Expoziția) versanților**

Expunerea suprafețelor înclinate în raport cu durata și intensitatea, insolației condiționează repartitia regimului caloric, a precipitațiilor atmosferice, a umidității aerului și a solului, influențând în mod diferit procesele morfodinamice, repartitia



solurilor și vegetației și totodată utilizarea terenurilor (Dinu, 1999).

Hărțile orientării versanților au fost create în programul de software GIS 10.2 care permite determinarea tuturor versanților în raport cu gradul de însorire.

## **I.2. Concluzii**

Din cele prezentate reiese faptul că cele mai periculoase fenomene care pot conduce la destabilizarea iazurilor sunt procesele de coroziune-eroziune. Acestea modifică atât proprietățile rocilor care alcătuiesc relieful cât și ale deșeurilor miniere din iazuri, datorită încălzirii diferențiate și alternative a spațiului unde sunt amplasate aceste construcții hidrotehnice, a nivelului de precipitații sezoniere, a direcției și intensității vânturilor etc. Ele pot determina apariția unor fenomene (hazarde) care ar putea afecta în mod grav ecosistemele care mărginesc arealele studiate. Aceste fenomene sunt determinate de apariția unor efecte specifice într-o perioadă de timp sau în circumstanțe precizate, denumiți factori de risc.

Hazardele geomorfologice reflectă prin modul de asociere, prin ritm și intensitate, diversitatea condițiilor fizico-geografice și a activității antropice. De asemenea, aceste procese se diferențiază pe diferite etaje morfogenetice. Arealul studiat se încadrează în etajul montan care prezintă un relief care se dezvoltă pe roci cristaline, gresii și conglomerate în care apar prăbușiri și rostogoliri de pietre. În etajul alpin pot apărea avalașe doar pe versanții puternic înclinați ai circurilor și văilor glaciare. Producerea unor astfel de evenimente reprezintă un risc pentru blocarea lucrărilor de tranzitare a apelor aferente iazurilor, cu consecințe deosebit de grave, cu efecte negative asupra sănătății comunităților și a mediului. Blocarea căilor de evacuare a apelor conduce la umectarea excesivă a materialului din corpul iazului, astfel acesta pierzându-și consistența, cedând ușor, cu posibilitatea declanșării unor procese gravitaționale de deplasare în masă. În cazul în care apa staționează o perioadă mai mare de timp pe plaja iazului pot apărea procese de sufoziune hidrodinamică sau chimică. Funcție de modul de asociere, prin ritm și intensitate a factorilor de risc de mediu amintiți, aceștia pot contribui la pierderea integrității structurale a iazurilor, care ar putea avea drept consecințe afectarea ecosistemelor, blocarea căilor de transport și afectarea unor localități.

## **II. CADRUL GEOLOGIC ȘI METALOGENETIC GENERAL**

Prezenta lucrare nu își propune să facă comentarii asupra ipotezelor mult dezbătute de specialiști cu privire la alcătuirea geologică, a tectonicii și a metalogenezei perimetrelor miniere supuse investigațiilor.

Aria supusă studiului este localizată în fostele perimetre miniere Leșu Ursului, Ostra și Fundu Moldovei, mai precis pe fostele amplasamentele ale anexelor tehnice și tehnologice aparținând acestor perimetre, care sunt reprezentate în prezent de iazurile de decantare. Din păcate, concentrațiile minerale care au făcut obiectul exploatațiilor miniere au generat prin uzinele de preparare deșeuri miniere lichide care în prezent sunt depozitate ca deșeuri solide pe aceste iazuri de decantare.

Din punct de vedere geologic, toate cele trei perimetre miniere studiate în această lucrare se găsesc în părțile centrale și nordice ale zonei cristalino-mezozoice a Carpaților Orientali. În concepția geologică actuală, zona cristalino-mezozoică este alcătuită din mai multe unități structurale alpine, dispuse în pânze de șariaj, care formează pânzele central - est - carpatice (Săndulescu, 1984) și al căror soclu este constituit din unități prealpine șariate. Din punct de vedere metalogenetic cele trei perimetre aparțin Provinciei Metalogenetice a Carpaților Orientali



- Subprovincia Cristalino-Mezozoică - Districtul cu mineralizații polimetalice și manganifere asociate epimetamorfitelor Seriei de Tulgheș și Districtul metalogenetic Delnița, Mestecăniș – Gemenea, Ostra ( Popescu, 1986).

Două foste perimetre miniere, Leșu Ursului și Fundu Moldovei, fac parte din punct de vedere metalogenetic din Sectorul cu acumulări de pirită și sulfuri polimetalice Fundu Moldovei - Leșu Ursului ( Popescu, 1986) . Acest sector cuprinde acumulări de sulfuri ce se extind de la Nord de Botuș spre sud în lungul văii Moldova până la Pojorâta. Acumulările continuă în bazinele Giurnalăului și Colbului, prelungindu-se pe versantul stâng al Văii Bistriței până la Broșteni. În acest spațiu există mai multe zone cu sulfuri, dar concentrații mai importante sunt: Fundu Moldovei și Leșu Ursului, care constituie câmpuri metalogenetice. Controlul structural al localizării acestor acumulări este asigurat de structura “sinclinală” Fundu Moldovei – Broșteni, structură în care se dezvoltă complexul superior al seriei de Tulgheș sau complexul intens retromorfozat din cadrul seriei de Tulgheș, într-o altă viziune (Popescu, 1986).

### **III. CARACTERIZAREA GEOLOGICĂ, METALOGENETICĂ ȘI HIDROGEOLOGICĂ A IAZURILOR CERCETATE**

#### **III.(1-3). Iazurile de decantare Târnicioara, Valea Straja și Poarta Veche**

##### **a. Caracteristici geologice**

Iazurile de decantare Târnicioara, Valea Straja și Poarta Veche sunt amplasate pe formațiuni de vârstă Cretacic inferior, reprezentate prin Stratele de Sinaia, situate în partea de V a pânzei de Ceahlău ca o bandă cu lățimi variabile și în unele cazuri pe Stratele de Bistra și Stratele de Babșa.

##### **b. Caracteristici metalogenetice**

Materialul din cele trei iazuri provine din prelucrarea minereurilor zăcămintelor din Câmpul metalogenetic Gemenea – Ostra. Acesta face parte din Provincia metalogenetică a Carpaților Orientali, Subprovincia metalogenetică a zonei cristalino-mezozoice, Districtul metalogenetic Delnița, Mestecăniș-Gemenea, Ostra. Câmpul metalogenetic este reprezentat printr-un corp polimetalic în nord (Gemenea) și altul baritifer-polimetalic în sud (Ostra).

**c. Condiții hidrologice** Din punct de vedere hidrologic, principalul colector al apelor din perimetru este Pârâul Brăteasa care străbate perimetrul de la sud spre nord și primește ca afluent Pârâul Târnicioara, Pârâul Straja, Pârâul Poarta Veche și altele, vărsându-se în Râul Moldova, prin intermediul Pârâului Suha, la Frasin.

#### **III.(4-5). Iazurile Dealul Negru și Pârâul cailor**

**a. Caracteristici geologice** Iazurile de decantare Dealul Negru și Pârâul Cailor sunt amplasate pe formațiuni aparținând Seriei de Tulgheș (sedimentogenă – vulcanogenă acidă). În regiunea Fundu Moldovei – Botuș, complexul în faciesul cuarțitic grafitos apare constituit din trei orizonturi: un orizont inferior de cuarțite negre, un orizont median calcaros și un orizont superior de cuarțite negre. Peste acest complex, în succesiune normală apare complexul vulcanogen superior cu cele două faciesuri ale sale, formând umplutura sinclinalului major Fundu Moldovei – Broșteni

##### **b. Caracteristici metalogenetice.**

Materialul din iazurile Dealul Negru și Pârâul Cailor a provenit din prelucrarea minereurilor zăcămintelor din Câmpul metalogenetic cu pirită și sulfuri polimetalice Fundu Moldovei. Din punct de vedere metalogenetic acesta face parte din Provincia metalogenetică a Carpaților Orientali, Subprovincia cristalino-mezozoică, Districtul cu mineralizații polimetalice și

manganifere asociate epimetamorfitelor Seriei de Tulgheș, sectorul cu acumulări de pirită și sulfuri polimetalice Fundu Moldovei-Leșu Ursului.

### **c. Condiții hidrologice**

Rețeaua hidrografică a perimetrului este tributară râului Moldova care drenează afluenții de dreapta (pârâul Prasca, pârâul Runcu Secăturii și pârâul Putna Mare) și pe cei de stânga (pârâul Moroșan, pârâul Tonigărești, pârâul Timen și pârâul Cailor). Din punct de vedere hidrologic, iazul de decantare Dealul Negru este un iaz de coastă situat parțial pe terasa văii râului Moldova iar iazul Pârâul Cailor este un iaz de vale construit pe cursul de apă cu același nume.

## **IV. METODICA DE INVESTIGARE**

Informațiile și datele necesare pentru caracterizarea deșeurilor miniere au fost colectate în baza elementelor relevante și adecvate existente sau, iar dacă a fost necesar, prin eșantionare și testare. De asemenea, a trebuit să ne asigurăm de faptul că informațiile și datele privind caracterizarea deșeurilor sunt corespunzătoare, de calitate adecvată și reprezentative pentru deșeurile respective.

Nivelul de detalii al informațiilor care au fost colectate și nevoile legate de prelevarea de probe sau testare aferente a trebuit adaptate în funcție de tipul de deșuri, riscurile potențiale de mediu și instalația de gestionare a deșeurilor avută în vedere. Din punct de vedere tehnic trebuie să se facă posibilă adoptarea unei abordări având la bază un plan detaliat de cercetare (investigare) pentru asigurarea unei caracterizări adecvate a deșeurilor miniere.

Obiectivele *Planului de Investigare* constau în definirea parametrilor specifici factorilor de mediu în care se regăsesc și modul de realizare a investigațiilor necesare cuantificării acestora. Astfel, au fost stabiliți parametrii care urmează a fi mășurați, urmând a fi raportați la valorile de conformare prevăzuți în legislația de mediu în vigoare aplicabilă siturilor contaminate, respectând toate cele trei componente ale lanțului de mediu: **Sursă** → **Căi de transmitere** → **Receptor**. O astfel de abordare permite obținerea unei imagini adecvate asupra: principalelor elemente poluante, surselor de poluare și a nivelului de poluare privind factorii de mediu, raportat la legislația în vigoare.

În cadrul prezentului studiu sunt investigate cinci iazuri situate geografic în două perimetre :

**a. Perimetrul Ostra – Tarnița:** Iazul Tărnicioara, Iazul Poarta Veche, Iazul Valea Straja și zonele adiacente

**b. Perimetrul Fundu Moldovei:** Iazul Dealul Negru, Iazul Pârâul Cailor și zonele adiacente.

### **IV.1. Planul de Investigare (PI) și de implementare a Programului de activități (PA) pentru factorul apă**

Cele cinci iazuri de decantare care fac obiectul investigațiilor sunt rezultatul depozitării deșeurilor miniere provenite de la două uzine de preparare a diferitelor tipuri de minereuri.

Observațiile preliminare au condus la ipoteza de cercetare că în perimetrele supuse investigării pot exista scurgeri acide de ampolare care ar putea fi una dintre problemele principale de mediu. Pentru verificarea supozițiii fost stabilite două rețele de probare a apelor care au legătură cu deșeurile miniere depozitate în cele cinci iazuri de decantare din cele două perimetre stabilite prin titlul tezei. Astfel, pentru perimetrul Ostra au fost stabilite 23 de puncte de probare, iar pentru perimetrul Fundu Moldovei 9 puncte de probare, amplasate așa cum sunt prezentate în .fig. 1 a și b.

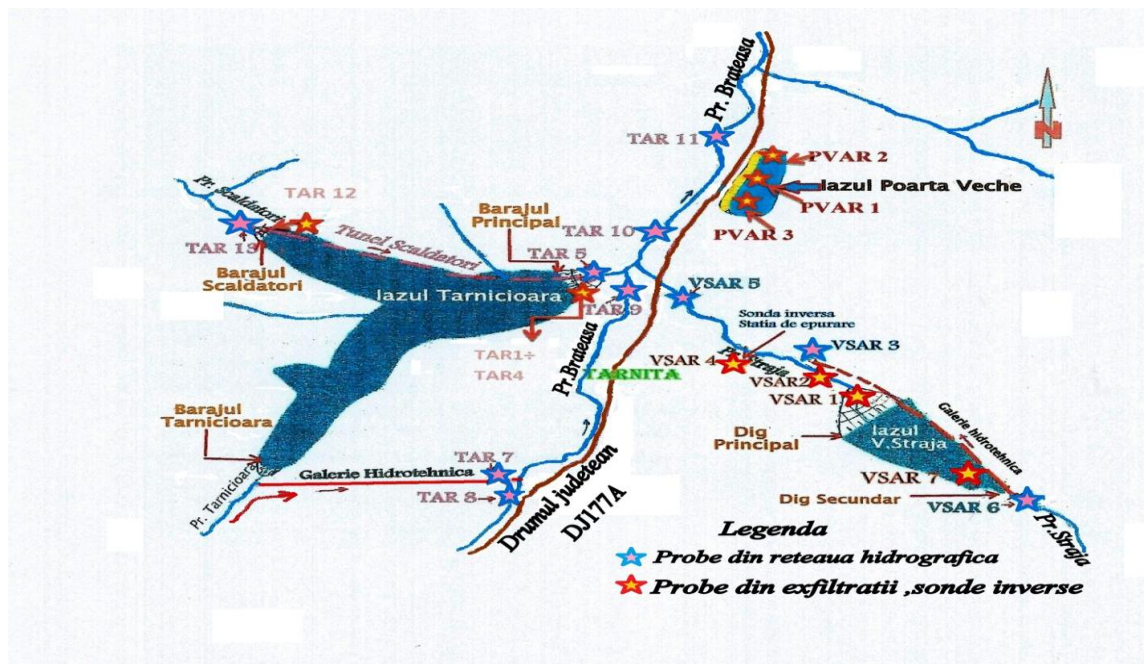


Fig.nr.1 a. Zona Ostra-Târnița Punctele de prelevare a probelor de apă din perimetrele iazurilor Târnișoara, Valea Straja și Poarta Veche



Fig.nr. 1 b. Zona Fundu Moldovei Punctele de prelevare a probelor de apă din perimetrele iazurilor Dl. Negru și Pr. Cailor

#### IV.2. Planul de Investigare (PI) și de implementare a Programului de Activități (PA) pentru factorul sol și deșeuri miniere.

S-a respectat principiul conform căruia calitatea recoltării probelor conduce la premisa obținerii unor analize conforme și reproductibile. Prelevarea probelor s-a făcut atât mecanizat cu ajutorul instalațiilor de foraj cât și manual prin săpătură verticală.

Materialul obținut din găurile de sondă sub formă de carote a fost introdus în lăzi speciale, după care s-au realizat o serie de operațiuni care au stabilit criteriile de formare a fiecărei probe, toate acestea fiind consemnate în fișele individuale de informații.

Probele prelevate din săpătură verticală provin de pe plaja iazurilor și fost recoltate din punctele unei rețele cu dimensiunea de 300x300m, la o echidistanță între probe de 100 m, centrate în jurul fiecărui foraj executat pe iazuri, adâncimea de săpare pentru fiecare punct fiind 0÷45 cm, iar materialul a fost prelevat de pe intervalul 5 ÷ 45 cm. Fiecare probă a fost depusă în vrac pe o folie de plastic, după care a fost introdusă în pungi de plastic. Probele obținute au fost etichetate, s-a completat fișa de informații pentru fiecare probă.

Pentru toate probele obținute au fost luate măsuri speciale de conservare care să asigure păstrarea calităților naturale ale acestora, după care au fost expediate la laboratoare.

Criteriile care au stat la baza stabilirii intervalului de probare pentru formarea fiecărei probe, au fost aplicate numai pentru materialul provenit din găurile de sondă. și s-a realizat în urma observațiilor macroscopice asupra întregii coloane litologice a deșeurilor miniere extrase din corpul fiecărui iaz, funcție de informațiile avute la dispoziție privind evoluția nivelului hidrostatic și aprecierea gradului de alterare a materialului. Astfel, au fost stabilite trei intervale și anume:

- ✓ Intervalul I – zona de oxidare,
- ✓ Intervalul II – zona de variație a nivelului hidrostatic,
- ✓ Intervalul III – zona de cementare sau reducătoare.

Materialele prelevate care au fost utilizate pentru identificarea fazelor minerale prezente în materialul iazurilor sunt prezentate în continuare:

#### IV.4.3.1. Analize mineralogice

1.1 Analiză mineralogică cu lupa binoculară și microscopul pe probe spălate;

1.2. Analiză microscopică în lumină polarizată transmisă și reflectată pe probele medii;

1.3. Investigații mineralogice prin difractometrie cu raze X (XRD) asupra probelor medii;

1.4. Analizele SEM au fost realizate pe probe medii din forajele executate iazurile de decantare.

1.5. Microsondă electronică. Probele au fost analizate la un spectrometru de tip EDS (energy dispersive system) atașat la un microscop electronic cu baleiaj

1.6. Analize chimice

Metodele analitice au fost selectate astfel încât limitele de detecție pentru fiecare parametru să mai mică sau egală cu 10% din valoarea minimă admisibilă prevăzută în legislație, valoarea analitică minimă (dozabilitatea) este mai mică sau egală cu 30% din valoarea minimă prevăzută în legislație, iar precizia și acuratețea să se încadrează în intervalul +/- 10% din valorile prevăzute în legislație. Au fost utilizate tehnici analitice de tip ICP-MS cantitative și de tip XRF semicantitative pentru determinarea elementelor și compușilor chimici. De asemenea, au fost realizate analize chimice speciale pentru : determinarea tipului de deșeu minier prin evaluarea testului de levigabilitate conform Sta sului SR EN 12457/2003; determinarea potențialului de generare de acid prin testul static conform STAS SR EN 15875/2011 pentru iazurile Pârâul Cailor și Târnicioara; determinarea potențialului de generare de acid prin metoda determinării consumului de acid prin determinarea potențialului de neutralizare.

1.7. Analize granulometrice pentru stabilirea dimensiunilor materialelor din corpul iazurilor.

### **V. PREZENTAREA IAZURILOR DE DECANTARE TÂRNICIOARA, VALEA STRAJA, POARTA VECHE, DEALUL NEGRU ȘI PÂRÂUL CAILOR.**

Cele cinci iazuri de decantare stabilite pentru prezentul studiu sunt asociate la două foste perimetre miniere, Fundu Moldovei și Leșu Ursului, care au funcționat până la sfârșitul anului

2006. Dintre cele cinci iazuri două sunt iazuri de coastă: Poarta Veche și Dealul Negru, amplasate în imediata vecinătate a unor corpuri de apă, respectiv valea Brăteasa și râul Moldova, iar trei dintre acestea sunt iazuri de vale: Târnicioara, Valea Straja și Pârâul Cailor și sunt amplasate pe vechile cursuri de apă, respectiv valea Scăldători, valea Straja și pârâul Cailor.

Cele cinci iazuri supuse prezentului studiu sunt construite după metoda înălțării spre interiorul iazului. La înălțarea spre interior, digurile succesive de înălțare se construiesc din sterilul depus anterior și prelevat din plaja de steril sedimentat. Această metodă are drept caracteristică principală faptul că stabilitatea întregului depozit este determinată de proprietățile geomecanice ale sterilului sedimentat. Pe lângă rolul de depozitare în siguranță a deșeurii minier de preparare, a doua funcție, la fel de importantă pentru aceste construcții hidrotehnice, a fost și aceea de epurare mecanică a apelor rezultate din depozitarea deșeurii minier după decantarea acestuia prin sistemele de evacuare. Localizarea și caracteristicile constructive ale cinci iazuri de decantare sunt prezentate în tab.1

Tabel nr.1 Tabel cu localizarea și caracteristicile constructive ale celor cinci iazuri de decantare.

Nr.crt	Denumire baraj	Tip Iaz	Jud.	Indice de risc asoc. RB	COORDONATE GEOGRAFICE GOOGLE EARTH		OBIECTIV MINIER
					Latitudine	Longitudine	
0	2	3	4	11	12	13	14
1	TĂRNICIOARA	de vale	SV	0,15	47°21'29.04"N	25°42'12.00"E	Cariera OSTRA
2	DEALUL NEGRU	de coastă	SV	0,24	47°32'4.84"N	25°22'42.17"E	Mina DEALUL NEGRU Inferior
3	PÂRÂUL CAILOR	de vale	SV	0,18	47°32'35.20"N	25°26'35.31"E	Mina DEALUL NEGRU Inferior
4	POARTA VECHE	de coasta	SV	0,15	47°22'21.48"N	25°43'17.09"E	Cariera OSTRA
5	VALEA STRAJA	de vale	SV	0,2	47°21'13.70"N	25°43'20.04"E	Mina LESUL URSULUI - UP Târnița

Accesul la iazurile Târnicioara, Valea Straja și Poarta Veche se realizează urmând drumul județean 177A ce leagă localitatea Frasin de localitatea Holda, din drumul european Cluj-Napoca-Suceava, prin Vatra Dornei (E 576) sau din drumul județean 17 B, ce leagă localitatea Holda de Frasin, pe același drum județean 177A. Accesul la iazurile Dealul Negru și Pârâul Cailor se poate realiza urmând drumul județean 175 până în dreptul localității Fundu Moldovei.

#### VI. CARACTERIZAREA PARAMETRILOR FIZICI, MINERALOGICI ȘI GEOCHIMICI SPECIFICI DEȘEURILOR MINIERE DIN IAZURILE DE DECONTARE TĂRNICIOARA, VALEA STRAJA, POARTA VECHE, DEALUL NEGRU ȘI PÂRÂUL CAILOR.

Compoziția sedimentologică, mineralogică și geochimică a deșeurilor miniere depuse pe iazurile de decantare este determinată atât de asociațiile paragenetice ale minereurilor din zăcămintele exploatate care au fost supuse prelucrării în uzinele de preparare cât și de compoziția petrografică ale rocilor care sunt gazdele minereurilor. Pentru identificarea fazelor minerale din deșeurile miniere depuse pe cele cinci iazuri, am utilizat diferite tehnici analitice de



investigare și anume: microscopie optică cu lupă binoculară, microscopie în lumină polarizantă transmisă și reflectată, analize difractometrice cu raze X (XRD), microscopie cu scanare electronică (SEM) și microsondă electronică.

**VI.1. Analizele granulometrice** au fost realizate cu ajutorul analizorului cu raze X tip ”Horiba LA 950 X-ray” în laboratorul de analize al Universității din București. Prelucrările au fost realizate cu ajutorul unui soft special care face legătura între clasificările sedimentologice și cele geotehnice și anume soft-ul SEDPLOT bazat pe următoarele referințe: (Folk, R.L., 1974., Schlee, J., 1973, Shepard, F.P., 1954 ). Rezultatele obținute sunt prezentate în tab.nr.2

*Tabel nr.2 Tabel cu rezultatele obținute din probele de bază*

Denumire Iaz	Locație	Denumire probă, interval probat	Cantități procentuale [%]			Clasificarea granulometrică	Observații
			Pietriș	Nisip	Praf		
Dealul Negru (DN)	Incl 2	DN 2-3, 0-3 m	0,00	96,50	3,50	Nisip	
	Incl 2	DN2-10, 3-10 m	28,20	69,00	2,80	Nisip cu pietriș	
	Incl2	DN2-19,5, 10-19,5m	56,40	42,90	0,70	Pietriș nisipos	
	Proba medie	DN <sub>Med</sub> , 0-19,5 m	31,60	54,40	13,90	Nisip cu pietriș prăfos	
Poarta Veche (PV)	Incl 2-3	PV 2-3, 0-3 m	0	53,80	46,20	Nisip prăfos	
	Incl 2-10	PV 2-10, 3-10 m	0	64,50	35,50	Nisip prăfos	
	Incl 2-15	PV 2-15, 10-15 m	0	67,40	32,60	Nisip prăfos	
	Proba medie	PV <sub>Med</sub> , 0-15 m	0	60,50	39,50	Nisip prăfos	
Pârâul Cailor (PC)	Incl 2-3	PC 2-3, 0-3 m	0	64,70	35,30	Nisip prăfos	
	Incl 2-10	PC 2-10, 3-10 m	0	70,30	29,70	Nisip prăfos	
	Incl 2-22	PC 2-22, 10-22 m	0	94,80	5,20	Nisip	
	Proba medie	PC <sub>Med</sub> , 0-22 m	11,50	68,30	20,20	Nisip prăfos cu pietriș	Proba medie are pietriș
Târnicioara (TĂ)	CM 1-5	TĂ 1-5, 0-5 m	1,30	90,90	7,80	Nisip cu pietriș rar	
	CM 1-20	TĂ1-20, 5-20 m	0,20	45,50	54,30	Praf nisipos	
	CM 1-40	TĂ1-40, 20-40 m	98,00	2,00	0	Pietriș	Probabil depuneri aluvionare-pat iaz
	Proba medie	TĂ <sub>Med</sub> , 0-40 m	3,40	62,00	34,60	Nisip prăfos cu pietriș rar	
Valea Straja (VS)	CM 2-5	VS2-5, 0-5 m	1,46	64,76	33,78	Nisip prăfos cu pietriș rar	
	CM 2-17	VS2-17, 5-17 m	16,87	80,37	2,76	Nisip cu pietriș	
	CM 2-30	VS2-30, 17-30 m	39,70	58,30	2,00	Nisip cu pietriș	
	Proba medie	VS <sub>Med</sub> , 0-30 m	8,57	57,87	33,56	Nisip prăfos cu pietriș rar	

Prezentăm ca exemplu rezultatele obținute asupra cercetărilor asupra distribuțiilor granulometrice efectuate asupra deșeurile miniere din iazul de decantare Pârâul Cailor.

**VI.1.1.Iazul Pârâul Cailor:** Conform diagramelor ternare Folk si Shepard, probele analizate se încadrează în categoria nisipurilor pentru probele PC 2-22, PC 2-10, PC 2-3 (fig.nr.3) și a nipului prăfos cu pietriș pentru proba medie (fig.nr.2). Dimensiunea clastelor de pâna la 1mm încadrează probele analizate din punct de vedere sedimentologic în categoria **arenitelor**. Diagrama ternară Shepard identifică materialul ca fiind sediment pietricios - proba medie (fig.nr.4) și nisip și nisip prăfos pentru probele PC 2-22, respectiv probele PC 2-10 și PC 2-3 (fig.nr.5) .

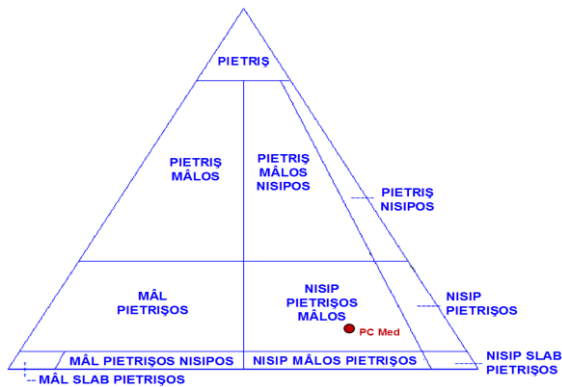


Fig. nr.2 Diagrama ternară Folk (pietriș>0,1%) pentru clasificarea probelor de steril din iazul Pârâul Cailor

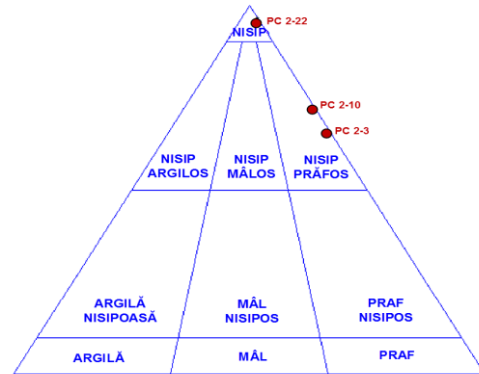


Fig.nr. 3 Diagrama ternară Folk (Nisip-Praf-Argilă) pentru clasificarea probelor de steril din iazul Pârâul Cailor

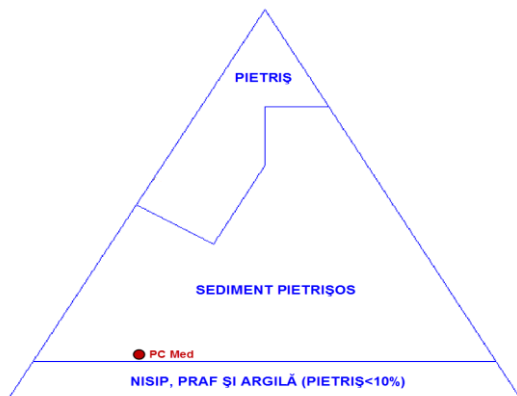


Fig.nr. 4 Diagrama ternară Shepard (pietriș>10%) pentru clasificarea probelor de steril din iazul Pârâul Cailor

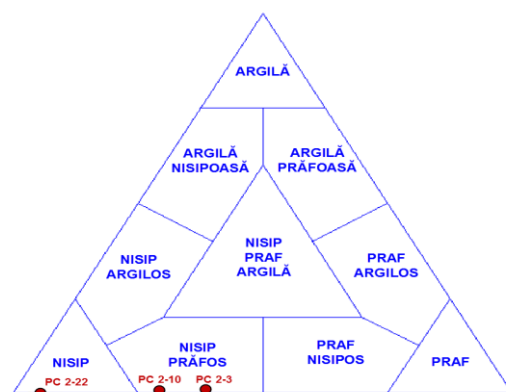


Fig. nr.5 Diagrama ternară Shepard (Nisip-Praf-Argilă) pentru clasificarea probelor de steril din iazul Pârâul Cailor

În concluzie, din analiza rezultatelor obținute nu se pot desluși legități în distribuția granulometrică a deșeurilor din cele cinci iazuri de decantare. Aceste deșeuri au fost depuse pe iazuri ca urmare a unor activități antropice, având gradul de măcinare al minereului supus flotației diferit iar depunerea deșeurii nu s-a realizat în același regim. De asemenea, viteza diferită de deplasare a turburelii pe plaja iazului nu a permis o sortare granulometrică uniformă. Circulația apelor în corpul iazurilor este diferită de la iaz la iaz și depinde de granulometria depozitelor și porozitate, proprietățile fizice ale apei și gradul de umiditate din corpul acestora. Depozitele de deșeuri miniere (halde, iazuri) sunt considerate medii poroase dacă sunt formate din mai multe faze: faza solidă și fazele fluide: lichide și gaze. Cunoașterea granulometriei deșeurilor miniere conduce la o înțelegere mai bună a circulației apei în corpul iazurilor de decantare. Astfel, putem aprecia care este comportamentul elementelor chimice care trec în soluții datorită acestei interacțiuni sau care facilitează formarea unor compuși noi cum ar fi mineralele secundare. Toate aceste proprietăți sunt caracterizate de un singur parametru și anume conductivitatea hidraulică. Conductivitatea hidraulică a formațiunilor nesaturate se modifică în funcție de umiditate. Acest parametru a fost luat în considerare în prezentul studiu pentru a putea explica în celelalte capitole diferențele care apar între temperaturile apelor din corpul aceluiași iaz în condiții sezoniere similare. Având în vedere natura materialelor descrisă în studiul granulometric, acest parametru a fost calculat prin metoda data de **Relația Allen-Hazen și de Relația Kozeny-Carman**. În continuare, prezentăm, în sintenză, un exemplu de calculul a parametrilor conductivității referitor la iazul Pârâul Cailor.



Tabel. nr 3 Valorile parametrilor conductivității hidraulice calculați pentru iazul Pârâul Cailor.

Locație, Probă, interval probat / Parametri	Pârâul Cailor incl 2 PC 2-3, 0-3 m	Pârâul Cailor incl2 PC 2-10, 3-10 m	Pârâul Cailor incl 2 PC 2-22, 10-22 m	Pârâul Cailor probă mediePC <sub>Med</sub>
d10 (mm)	0,043	0,044	0,063	0,046
d60 (mm)	0,096	0,090	0,193	0,147
U=d60/d10	2,25	2,05	3,05	3,17
n (porozitatea efectivă)	0,30	0,30	0,35	0,35
C (grad de impurificare)	500,00	500,00	800,00	700,00
Hazen (m/zi)	<b>0,907</b>	<b>0,955</b>	<b>3,195</b>	<b>1,501</b>
Kozeny-Carman (m/zi)	<b>0,539</b>	<b>0,567</b>	<b>2,184</b>	<b>1,172</b>

Analizând valorile parametrilor care caracterizează circulația apei în corpul depozitelor (permiabilitatea și conductivitatea), (tabel 3), constatăm că deșeurile nu sunt consolidate, existând porțiuni în corpul iazurilor unde repartiția granulometrică alternează pe vertical, fapt ce determină existența mai multor regimuri de circulație a apelor, fenomen ce reprezintă un risc important asupra stabilității depozitelor. Astfel, există intervale pe secțiunile verticale ale iazurilor unde granulația grosieră ar putea permite o circulație mai bună a oxigenului și a apei, astfel încât generarea de acizi poate să apară la adâncimi mai mari, aspecte care vor fi verificate prin testele ABA. Intervalele în care granulometria deșeurilor este mai fină favorizează transferul de masă din mediu solid în mediu apos prin procese de solubilizare, difuzie, reacții chimice, etc, aspecte ce urmează să fie verificate prin testele de levigabilitate.

Permeabilitatea substratului este de obicei suficientă pentru generarea activă de acid în exploatarea cu zăcămintele de sulfuri polimetale, în halde și depozite (iazuri), mai ales la acele deșeurile miniere cu conținut scăzut de argilă, unde conductivitatea hidraulică este mai mare de  $10^{-2}$  cm/s. Generarea de acid acompaniată de un potențial de levigare ridicat poate aduce dezechilibre de masă și deformări în corpul iazurilor de decantare. De asemenea, un factor de risc pentru stabilitatea iazurilor de decantare îl reprezintă umiditatea deșeurilor miniere. În cazul depozitelor nesaturate, valoarea conductivității hidraulice nu mai este o constantă a formațiunii. Conductivitatea hidraulică a formațiunilor nesaturate se modifică numai în funcție de umiditate. Un fluid se deplasează cu atât mai ușor într-o formațiune cu cât umiditatea acesteia este mai mare și acest proces poate conduce la dezechilibre în masa deșeurilor cu efecte asupra stabilității depozitelor.

## VI.2. Analize mineralogice cu lupa binoculară și microscopul petrografic pe probe spălate

Studiul microscopic cu lupa binoculară și la microscopul petrografic permite realizarea de observații calitative și cantitative asupra materialului analizat, stabilirea compoziției mineralogice pe baza recunoașterii formelor cristalografice și a culorii componentelor precum și a relațiilor spațiale dintre acestea, etc. Probe studiate sub lupa binoculară pentru cele cinci iazuri a fost realizat pe câte trei probe pentru fiecare iaz care provin din probarea forajelor, de pe intervalele stabilite conform criteriilor prezentate anterior. Pregătirea probelor a fost realizată cântărirea și spălarea acestora, separarea fracțiilor și cântărirea fracțiilor separate. Pentru analizarea probelor s-a procedat la sfertuire, separarea fracției magnetice de cea nemagnetică,

separarea pe fracții granulometrice, studiu mineralogic pe fiecare fracție obținută, calcul procentual minerale/ elemente constituente.

Determinările efectuate au pus în evidență următoarele aspecte: pe intervalele din partea superioară a iazurilor au fost identificate mineralele metalice, în special pirita care are o frecvență redusă în raport cu intervalele mediane iar în parte inferioară în apropierea patului iazului mineralele metalice au o frecvență de foarte redusă. Aceste aspecte dovedesc faptul că procesele de oxidare a piritei au fost intense pe intervalele superioare comparativ cu cele mediane unde datorită lipsei oxigenului; acest proces s-a desfășurat lent sau încă nu a fost inițiat. De remarcat este faptul că pe intervalele inferioare, practic unele mineralele nu se mai pot recunoaște, datorită gradului avansat de alterare a acestora, aspect care ne face să presupunem că această porțiune a fost supusă în mod repetat proceselor de oxido-reducere în perioada de construcție (depunere a deșeurii minier).

### VI.3. Studiul mineralogic în lumină polarizată

Pentru identificarea fazelor minerale din deșeurile miniere din cele cinci iazuri a fost realizat un studiu microscopic în lumină polarizată transmisă și reflectată pe **probele medii** din deșeurile miniere provenite din forajele executate de pe plaja iazurilor. Pentru analizele în lumină transmisă, proba a fost separată prin cernere în două sorturi utilizând sita de 250  $\mu$ m, obținându-se astfel un sort  $> 250 \mu$ m și un sort  $< 250 \mu$ m. Fiecare probă a fost înglobată în rășină sintetică, care după solidificare a fost fixată pe o lamă de sticlă și a fost subțiată manual, prin abraziune cu pulbere de carbură de siliciu și pulbere de diamant, până la atingerea unei grosimi uniforme de cca. 0,03 mm (30 microni). Pentru studiul mineralelor opace a fost utilizat ca material un singur sort de deșeu minier, fiind confecționate blocuri lustruite. După solidificare, blocurile de rășină cu proba înglobată au fost șlefuite prin abraziune succesivă cu carbură de siliciu, pulbere de diamant și "silica gel." Prezentăm mai jos ca exemplu studiu asupra deșeurilor din iazul Valea Straja:

**Asociația minerală** identificată în lumină transmisă, în ordinea abundenței, este reprezentată prin granoclaste de carbonați, cuarț, feldspați, minerale argiloase și clorit. Mineralele metalice, se concentrează în sortul fin (0-250  $\mu$ m), în corelație cu rocile gazdă de minereuri, fiind în proporție de 5-15% și sunt reprezentate de cristale de pirită, calcopirită, goethit. Cristalele mai mari sunt asociate cu carbonații. Litoclastele sunt reprezentate de fragmente de roci metamorfice și roci magmatice efuzive, așa cum se poate observa în figura 6 a, b și c.

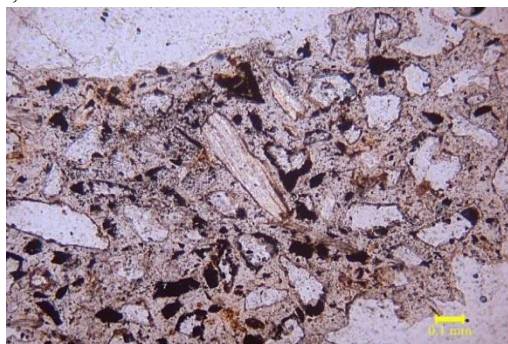


Fig. nr. 6 a Cuarț, clorit, muscovit, N II

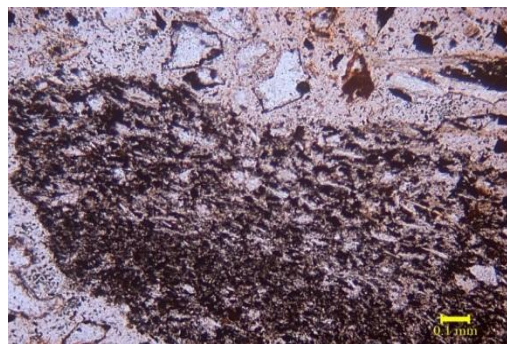


Fig. nr.6 b Clast de rocă metamorfica, minerale opace N II

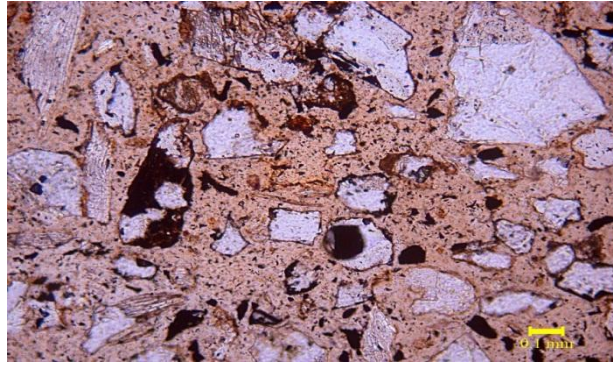


Fig.nr.6 c Claste de amfiboli, claste de cuarț, clorit, minerale opace, N II

**Asociația minerală** identificată în lumină reflectată este reprezentată pirită care apare sub formă de cristale foarte bine dezvoltate, subordonat apărând calcopirită și sfaleritul. Pe calcopirită se observă goethitul atât marginal cât și pe fisuri (fig. 7 a și b).

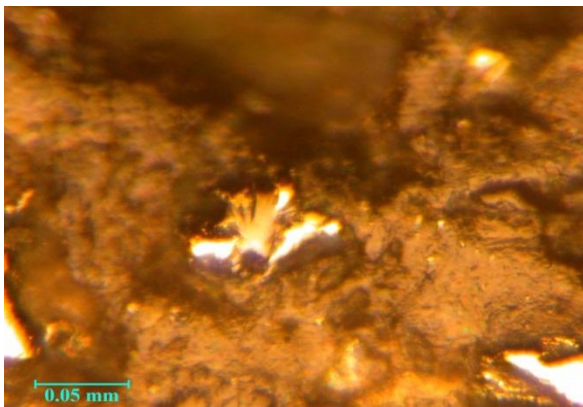


Fig. nr. 7 a Pirită cu calcopirită și sfalerit, calcopirită înglobată în sfalerit N II

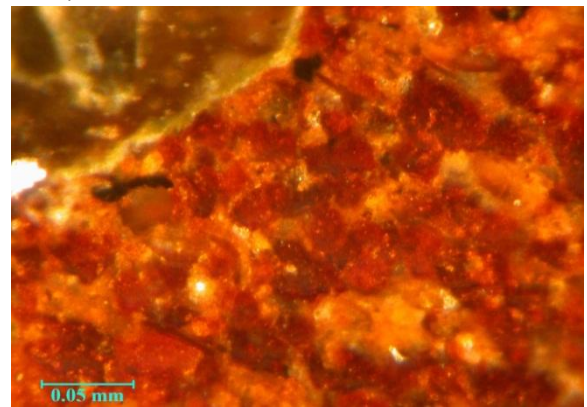


Fig. nr.7 b Clast cu goethit și hidrogoethit N +

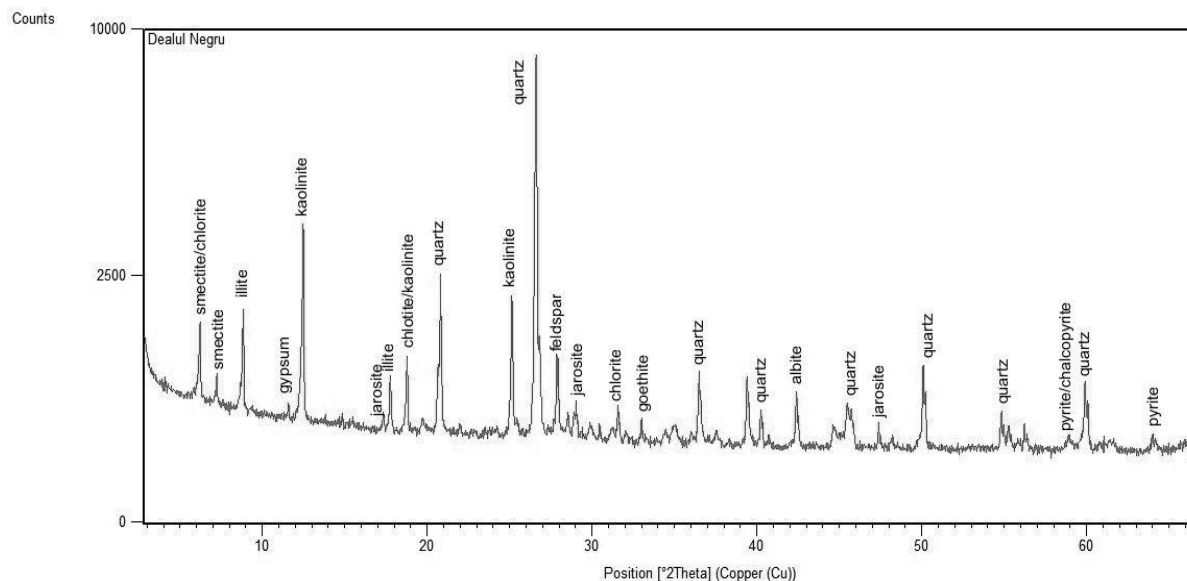
În concluzie, analiza comparativă între deșeurile miniere provenite din prelucrarea minereurilor de la cele două exploatații miniere Fundu Moldovei și Leșu Ursului este particularizată de depunerea pe cele trei iazuri din perimetrul Tarnița a deșeurilor lichide provenite din prelucrarea minereului de baritină, de la zăcământul de baritină Ostra, în timp ce la iazurile din perimetrul Fundu Moldovei, acestea sunt influențate de depunerea de deșeurii de calcare și dolomite, provenite de la cariera de extracție a acestor roci din apropiere.

Din analizele în lumină polarizată rezultă că frecvență mai mare de apariție o au mineralele opace în fracția fină sort < 250 mm, comparativ cu fracția mai mare, sort > 250 mm

#### VI.4. Studiul mineralogic prin analize difractometrice.

Investigațiile mineralogice prin difractometrie cu raze X (XRD) au fost realizate asupra probelor medii prelevate din deșeurile miniere obținute prin forajele realizate în cele cinci iazuri. Metoda aplicată în acest caz a fost investigarea prin metoda pulberilor, care constă în obținerea unor imagini de difracție prin trecerea unui fascicol cu raze X peste o probă policristalină, cu ajutorul unui difractometru aparținând laboratorului de sedimentologie a Universității din București. În rezumatul tezei prezentăm ca exemplu studiu prin analize difractometrice asupra deșeurilor din iazul Dealul Negru:

**1.1.Proba DNPM, corespunzătoare iazului Dealul Negru: cuarț > clorit ≥ caolinit ≥ jarosit > illit smectit > gips ≥ goethit ≥ pirită pirită +/-marcasită** Rezultatele obținute în baza cărora s-a stabilit seria de minerale sunt prezentate în difractogramă (fig. 8).

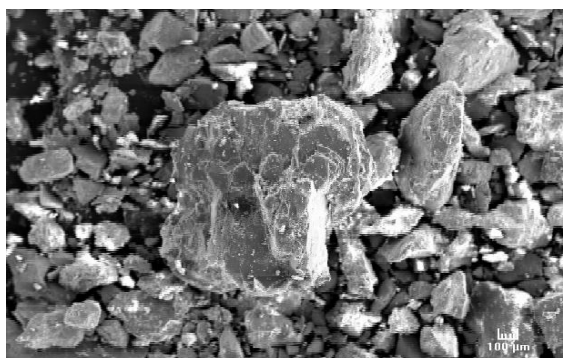


**Fig. nr.8** Difractograma probei **DNPM** provenită din iazul de decantare Dealul Negru.  
**Interpretarea rezultatelor obținute.**

Mineralele identificate prin analize difractometrice asupra probelor medii provenite de pe cele cinci iazuri de decantare au o importanță teoretică asupra interpretării finale a întregului studiu. Dintre mineralele esențiale din punct de vedere geochemic și exogenetic amintim: Gibbsitul, Jarositul, Kaolinitul, Illitul, Smectitele, Cloritele, Feldspatii, Calcitul, Gipsul, Goethitul, Pirita și Marcasita

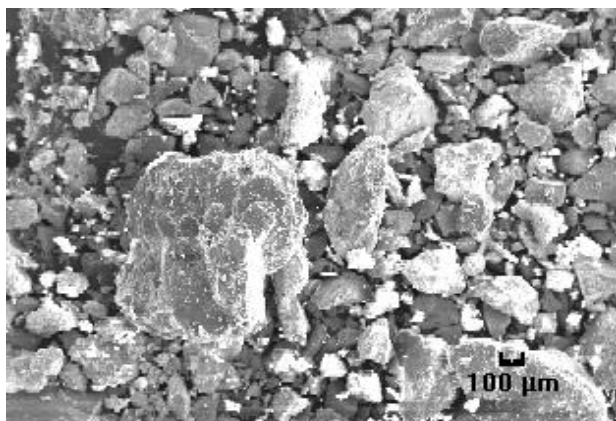
#### **VI.5. Analize prin microscopie cu scanare electronică (SEM)**

Analizele SEM au fost realizate pe probe medii obținute din forajele executate în deșeurile miniere care sunt găzduite de iazurile de decantare. Probele au fost pregătite pentru analiză prin ”metalizarea” cu carbon sau aur, în funcție de tipul de observații și analizele realizate. Metoda de analiză a fost microscopia electronică de baleiaj (SEM), cuplată cu spectroscopie cu dispersie în energie (EDS) realizate pe un microscop electronic de baleiaj Jeol JSM 6400 cuplat la un analizor Oxford EDS (ENSM-SE). Mapările metalelor grele au pus în evidență distribuția lor în cadrul probelor analizate. Observațiile au fost efectuate prin două metode: cu electroni secundari, pentru probele primare (naturale) pentru care au fost obținute imagini morfologice și hărți de distribuție a elementelor majore din probă și cu electroni retro-împrăștiați (dispersați) pentru granule lustruite ale sulfurilor selectate în vederea determinării compoziției chimice. În prezentul rezumat prezentăm, ca exemplu, studiu prin analize SEM asupra deșeurilor din iazul Tărnicioara

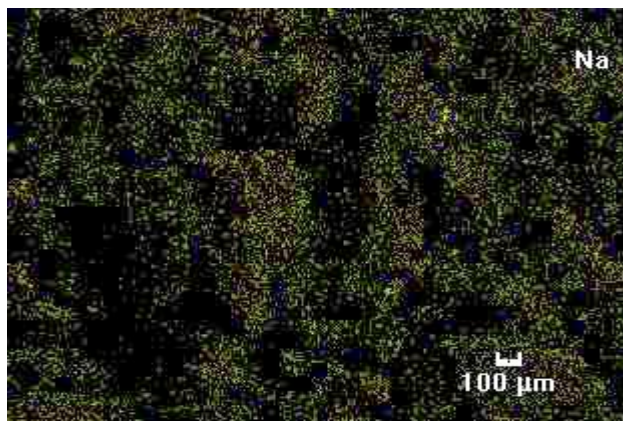


**Fig. nr.9** Aspecte morfologice ale probei TPM puse în evidență prin SEM

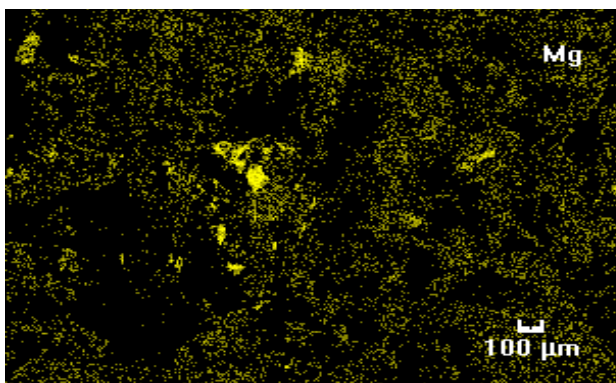




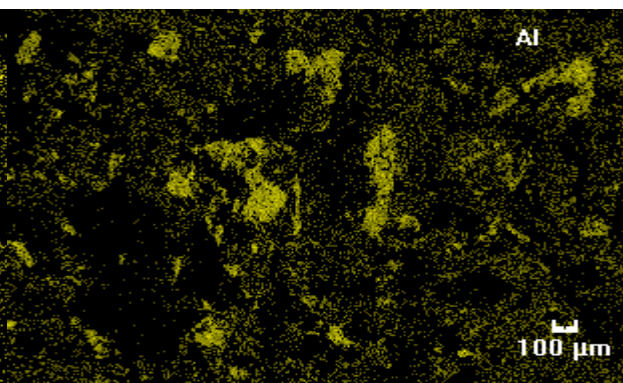
Img1



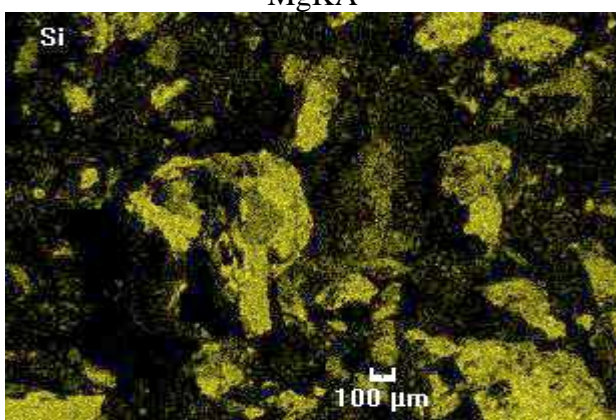
NaKA



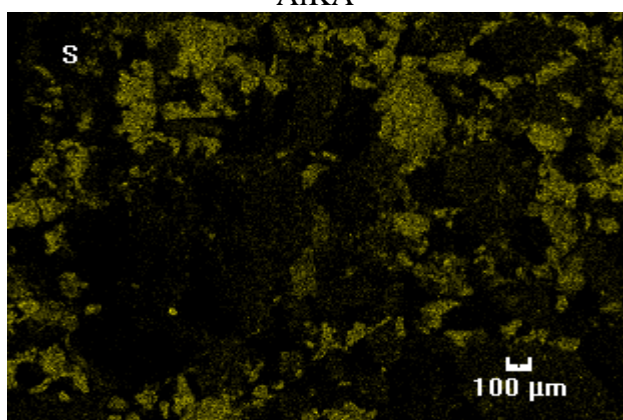
MgKA



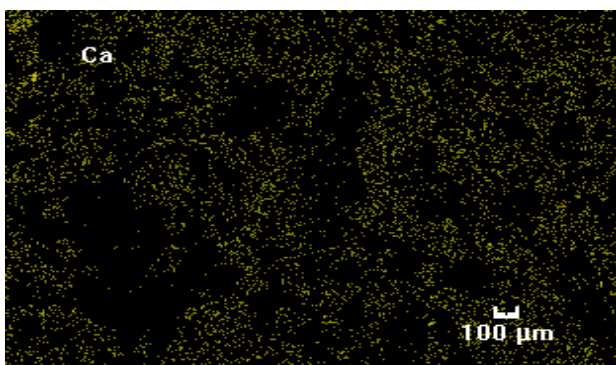
AlKA



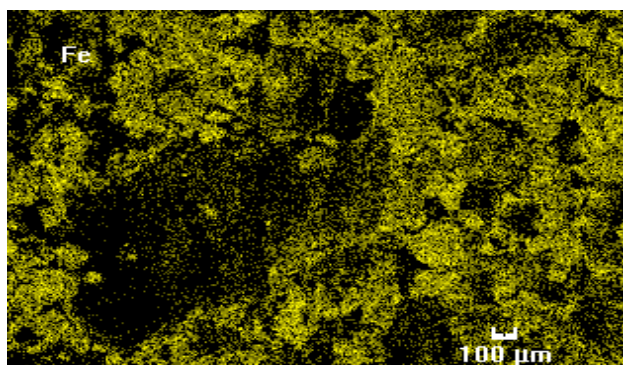
SiKA



SKA



CaKA



FeKA

Fig. nr. 10. Imagini SEM cu distribuția elementelor majore, în ordinea abundenței : Si, Fe, S, Al, Mg, Ca și Na obținute din proba TPM

Din hărțile de distribuție ale elementelor majore se observă o grupare a Si, Mg și Al pe de o parte și a Fe și S pe de altă parte, în aceleași câmpuri ale hărților de distribuție, relevând existența mineralelor aparținând alumosilicaților, respectiv a sulfurilor de fier (fig.10).

Analizele SEM asupra mineralelor metalice au pus în evidență două sulfuri de fier (tab.4): pirita și pirotina. Raportul Fe/S pentru pirită este cuprins între 0,76 și 0,85, iar pentru pirotină între 1,49 și 1,50, satisfăcând următoarele ecuații de regresie:  $Fe\% = - S\% + 100$  (1) pentru pirită și  $Fe\% = -1,526 * S\% + 121,12$  (2) pentru pirotină. Ecuația medie de regresie pentru toate sulfurile identificate prin SEM în deșeurile din iazul Târnicioara este  $Fe\% = - 1,01 * S\% + 100,93$ . (3) După cum se observă atât din ecuațiile de regresie cât și din reprezentarea grafică (fig. 11 a și b), corelația dintre Fe și S este inversă. Acest aspect ne conduce la ipoteza că atât pirita cât și pirotina au fost depuse în aceleași condiții geochemice.

Tabelul nr.4 Compoziția chimică a sulfurilor determinate din proba TPM prin SEM, exprimate în (%)

Proba	Mineral	S%	Fe%	Cu%	Ca%	Total
TPM 1	Pirită	56,92	43,08	0,00	0,00	100,00
TPM 2	Pirotină	39,94	60,16	0,00	0,00	100,10
TPM 3	Pirită	53,92	46,08	0,00	0,00	100,00
TPM 4	Pirită	54,02	45,98	0,00	0,00	100,00
TPM 5	Pirotină	40,13	59,87	0,00	0,00	100,00

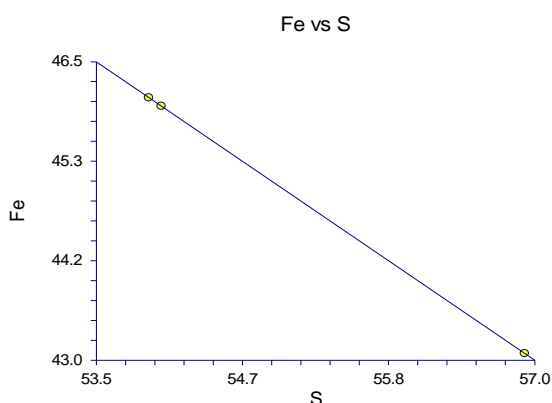


Fig nr. 11 a. Corelația inversă Fe/S pentru piritele identificate prin SEM (TPM 1,3 și 5)

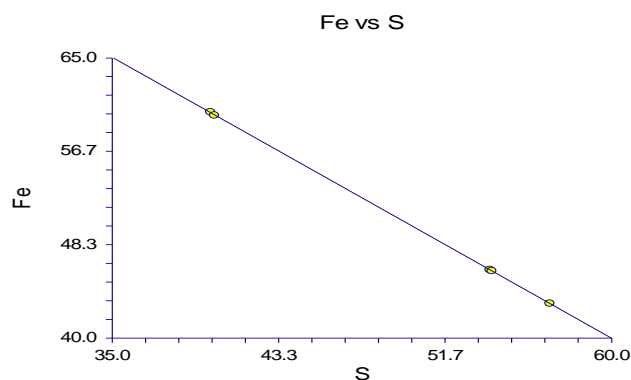


Fig. nr.11 b Corelația inversă Fe/S pentru toate sulfurile de fier identificate prin SEM (TPM 1-5)

\*Reprezentări realizate cu ajutorul programului NCSS 2007-licență: 7566845444

Din lista seriilor mineralelor metalice, prezentată mai sus, stabilite pe baza abundenței și frecvenței de apariție, constatăm că pirita este cel mai frecvent mineral întâlnit în deșeurile miniere. Acesta a fost pus în evidență prin toate metodele de analize mineralogice utilizate. Pirita este urmată, ca frecvență, de mineralele atrase magneti altele decât magnetitul și de magnetit. Așa cum rezultă din analizele în lumină polarizată frecvență mai mare de apariție o au mineralele opace în fracția fină sort < 250 mm, comparativ cu fracția mai mare, sort > 250 mm. Celelalte minerale metalice au grad de participare redus în cadrul deșeurilor miniere din cele cinci iazuri de decantare.

Dintre mineralele nemetalice, abundența cea mai mare o au în ordine descrescătoare cuarțul, carbonații, feldspații, minerale argiloase și în unele cazuri baritina. Prezența mineralelor silicatică și a carbonaților în deșeurile miniere conduce în general la neutralizarea acidității

active în derularea proceselor de drenaj acid..

După cum am arătat, formarea unor minerale secundare este în strânsă corelație cu generarea de acizi. Mineralele secundare, determinate prin analizele prin difractometrie cu raze X, au o frecvență de apariție destul de mare. Acest aspect este un indicator important cu privire la posibilitatea generării de acizi din deșeurile depozitate în iazurile de decantare. Pentru clarificarea acestor aspecte vom realiza teste în vederea obținerii parametrilor specifici

## VII. COMPORTAMENTUL GEOCHIMIC AL ELEMENTELOR CHIMICE DIN DEȘEURILE MINIERE ÎN IAZURILE DE DECANTARE TĂRNICIOARA, VALEA STRAJA, POARTA VECHE, DEALUL NEGRU ȘI PÂRÂUL CAILOR

În vederea realizării unor corelații dintre abundența și comportamentul elementelor chimice din deșeurile miniere în spațiu, am selectat, ca exemplu, iazurile Tărnicioara, Valea Straja și Pârâul Cailor care prezintă condiții similare de depozitare, toate fiind iazuri de vale.

După cum se observă din tabelul 5., abundența elementelor majore din deșeurile miniere reflectă în mare parte pe cea rocilor care însoțesc mineralizațiile din sectorul metogenetic Leșu Ursului-Fundu Moldovei, adică a șisturilor cloritoase și a șisturilor sericito-cloritoase, respectiv a șisturilor cloritoase și a șisturilor sericito-cuarțoase +/- feldspatice (Popescu, 1986).

Concentrațiile ridicate a elementelor chimice majore din probele provenite de pe plaja iazurilor reflectă faptul că deșeurile miniere au o perioadă mai scurtă de când au fost supuse proceselor de alterare fizico-chimice comparativ cu a probelor din corpul iazurilor, unde concentrația acestora este mai mică. În concluzie, mineralele primare din rocile însoțitoare de mineralizații sunt mai puțin afectate la suprafață decât cele situate în corpul iazurilor.

Un comportament geochemic similar întâlnim și în cazul Fe și S, din care se poate concluziona faptul că pirita are o rată de oxidare mai mică la suprafață (deocamdată) în raport cu cea din adâncime. Pirita din adâncime a fost afectată de mai multe cicluri de oxidare în perioada de depunere a deșeurilor miniere, în cazul iazurilor Tărnicioara și Valea Straja, dovadă fiind scăderea atât al Fe cât și a S în adâncime. Nu același aspect se petrece în cazul iazului Pârâul Cailor, cele două elemente majore, Fe și S sunt aproape constante pe întreaga secțiune a depozitului de deșeurii miniere, ceea ce pune problema verificării potențialelor de generare a acidului și a celui de levigare.

Tabelul nr 5 Concentrațiile medii ale principalelor elemente majore provenite din deșeurile miniere a iazurilor de decantare Tărnicioara, Valea Straja și Pârâul Cailor.

Iaz\Element	Locatie	Si %	Fe %	Al %	K %	Mg %	Na %	Mn %	S %
Tarnicioara	Plaja	45,5	18,79	4,01	1,17	1,09	0,17	0,09	14,8
	Foraje	32,85*	14,23*	2,1*	0,76*	1,13*	Ndt	0,06*	12,99
Valea Straja	Plaja	42,65	22,77	1,97	0,56	0,41	0,14	0,04	20,61
	Foraje	24,7*	18,61*	2,28*	0,73*	1,04*	Ndt	0,03*	16,95
Paraul. Cailor	Plaja	47,7	9,86	5,18	1,23	2,27	0,24	0,06	5,07
	Foraje	30,87*	11,75*	2,88*	1,26*	0,007*	Ndt	0,04*	5,98



Tabelul nr.6 Concentrațiile medii ale pricipalelor elemente minore provenite din deșeurile miniere a iazurilor de decantare Tărnicioara, Valea Straja și Pârâul Cailor.

Iaz\Element	Locatie	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	As (ppm)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Ag (ppm)	Cd (ppm)
Tărnicioara	Plaja	1154,6	2844,9	1290	619	63	22,5	7,8	5,48
	Foraje	1056	163	2893	157	23,3	13,33	Ndt	Sld
Valea Straja	Plaja	2605,9	2363,7	2219	420	34	20	10,2	9,18
	Foraje	1893	927,1	6437	360	23,33	6,67	Ndt	3,33
Pârâul Cailor	Plaja	1051,5	1556	618	129,8	15	8,95	5,5	4,78
	Foraje	560	576	913	79	140	Sld	Ndt	Sld

\*Elemente a căror concentrație a fost exprimată în oxizi prin analiza de bază și care au fost transformate prin factorii de conversie în greutatea atomică, conform "Ministry of Northern Development and Mines, Ontario Geological Survey Geoscience Laboratories, Analytical Capabilities and Services, Table 4, Ontario 1989".

Ceea ce trebuie remarcat este variația de la suprafață spre adâncime a elementelor minore(tab.6), care scade semnificativ spre adâncime, singura excepție observându-se la Cr, care la iazul Pârâul Cailor prezintă o creștere de la suprafață spre zona de saturație aflată sub nivelul hidrostatic din partea inferioară a acestuia. Acest aspect poate fi explicat prin abundența ridicată de apariție a biotitului și cloritelor din partea inferioară a deșeurilor în raport cu cele din partea superioară a iazului, așa cum a reieșit din analizele cu lupa binoculară și microscopul petrografic. Unul din parametrii care caracterizează deșeurile de la cele cinci iazuri rezultate din prepararea mineralizațiilor din sectorul metalogenetic Fundu Moldovei-Leșu Ursului, constă în prezența unei corelații pozitive între Zn și Cd, având ecuația dreptei de regresie  $Cd (ppm) = 0,004 * Zn(ppm) - 1,67$  (4), iar raportul  $Zn/Cd=300$  valoare specifică pentru sfaleritul din mineralizațiile polimetalice(fig. nr 12). De asemenea, putem afirma că mineralele purtătoare de Zn și Cd nu au fost afectate de fenomenele de drenaj acid care este manifestă în corpul iazurilor de decantare, excepție făcând iazul Tărnicioara.

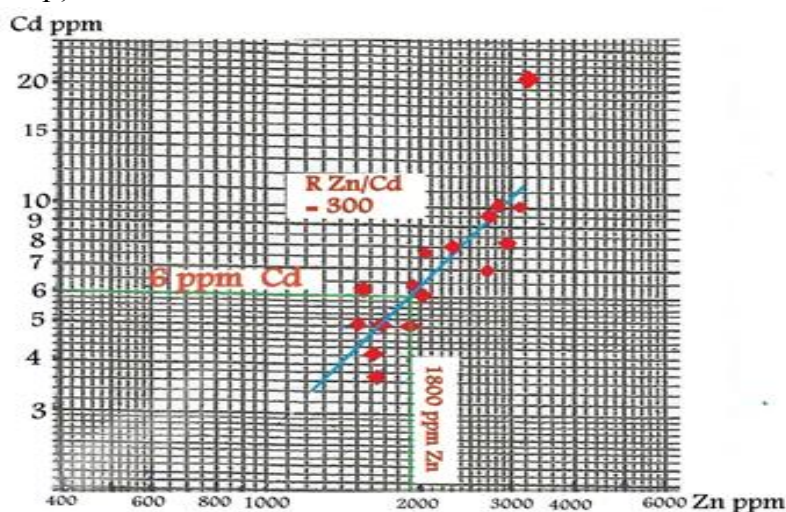


Fig.nr. 12 Diagramă de corelație dublu logaritmică Cd (ppm) / Zn (ppm) pentru deșeurile miniere din iazurile de decantare Tărnicioara, Valea Straja și Pârâul Cailor.

De remarcat este comportamentul Si care suferă scăderi semnificative de ordinul zecilor de procente. Prezența Si în deșeurile miniere conduce în general la neutralizarea acidității active în derularea proceselor de leșiere, prin captarea de către anionul silicat a ionului  $H^+$ , astfel crescând

pH-ul odată cu formarea acidului monosilicic ( $H_2SO_4$ ). Astfel, anionul silicat este foarte activ în neutralizarea cationului  $H^+$ . Speciile de acid silicic sunt adsorbite pe suprafețele mineralelor metalice, dezvoltând astfel mono-bistraturi care conduc la formarea complexilor coloidalii cu suprafețe neutre sau negative din punct de vedere electrostatic (Björklund, 2000 și Björklund, et all. 2000). Odată stabiliți, acești coloizi rămân într-o stare dispersă și astfel întrerup efectiv precipitarea metalelor, reducând vulnerabilitatea producerii proceselor de drenaj acid în deșeurile miniere din corpul iazurilor, prin înhibarea percolării metalelor grele. Deoarece siliciul prezintă o rată de scădere a concentrațiilor spre adâncime cuprinsă între 58 și 72 %, putem concluziona că acest element participă activ la neutralizarea acidului sulfuric sau la inhierea producerii acizilor în cadrul proceselor de drenaj acid care se produc în masa deșeurilor miniere depuse în cele cinci iazuri de decantare.

## VII.1. Rezumat asupra evaluării rezultatelor investigațiilor cu privire la deșeurile miniere din cele cinci iazuri cu privire la clasificarea acestora în raport cu legislația aplicabilă.

VII.1.A. Levigabilitatea deșeurilor miniere În urma realizării testului de levigabilitate sunt îndeplinite toate cerințele prevăzute la art.1 din Ordinului MMGA nr.95/2005, atât pe termen scurt cât și pe termen lung

Rezultatele obținute din analizele efectuate și cele stabilite prin norme legislative pentru categoriile de deșeuri granulare și nămoluri sunt prezentate comparativ în tabelul 7.

Tabelul nr.7 Rezultatele analizelor privind testul de levigabilitate a probelor provenite de la iazurile Tărnicioara și Pârâul Cailor

Nr. crt.	Încercare executată	Valori determinate (mg/Kg- substanță uscată)		Limita de detecție mg /Kg	Valoare limită admisă privind levigabilitatea, conform O.M.M.G.A. 95/2005 pentru deșeuri Raportul L/S=10 L/Kg (mg/kg substanța uscată)		
		Raportul L/S=10 L/Kg			Inerte (sub valori)	Nepericuloase (între valori)	Periculoase (peste valori)
		Proba 1 <i>Iazul Pârâul Cailor</i>	Proba 1 <i>Iazul Tărnicioara</i>				
1	pH <sup>°</sup>	6,33	3,06	-	-	-	-
2	Arsen <sup>°</sup>	0,020	0,290	0,001	0,5	2	2
3	Bariu <sup>°</sup>	0,230	0,320	0,001	20	100	100
4	Cadmium <sup>°</sup>	0,750	0,500	0,001	0,04	1	1
5	Crom total <sup>°</sup>	0,020	0,680	0,001	0,5	10	10
6	Cupru <sup>°</sup>	0,130	114,3	0,001	2	50	50
7	Molibden <sup>°</sup>	0,004	0,002	0,001	0,5	10	10
8	Mercur <sup>°</sup>	0,0009	0,0005	0,000005	0,01	0,2	0,2
9	Nichel <sup>°</sup>	1,130	0,970	0,001	0,4	10	10
10	Plumb <sup>°</sup>	0,020	0,340	0,001	0,5	10	10
11	Zinc <sup>°</sup>	33,140	99,59	0,001	4	50	50
12	Stibiu <sup>°</sup>	0,010	0,090	0,001	0,06	0,7	0,7
13	Seleniu <sup>°</sup>	0,370	0,140	0,001	0,1	0,5	0,5
14	Cloruri <sup>°</sup>	<5	14	0,50	800	15.000	15.000
15	Fluoruri <sup>°</sup>	2,45	11	0,10	10	150	150
16	Sulfați <sup>°</sup>	18.000	20.036	2	1.000	20.000	20.000
17	Indice fenol <sup>°</sup>	4,8	3,6	0,1	1	-	-

Prin raportarea valorilor obținute din analizele de laborator (tab.nr.7) la criteriile stabilite prin Ordinul 95/2005, s-au constatat următoarele:

- **As, Ba, Cr, Cu, Mo, Hg, Pb, Sb clorurile și fluorurile**, sunt inerte în deșeurile din iazul **Pârâul Cailor**.
- **Cd, Ni, Zn, Se, Sulfați, fenoli**, prezintă în deșeurile din **iazul Pârâul Cailor** conținuturi peste limitele admise privind levigabilitatea pentru deșeurile inerte.
- **As, Ba, Mo, Hg, Pb, clorurile și fluorurile**, sunt inerte în deșeurile din iazul **Tărnicioara**
- **Cd, Ni, Se, Cr total, Sb, fenoli**, prezintă în deșeurile din iazul **Tărnicioara** conținuturi peste limitele admise privind levigabilitatea pentru deșeurile inerte.
- **Cu, Zn, Sulfați**, prezintă în **deșeurile din iazul Tărnicioara** conținuturi peste limitele admise privind levigabilitatea **pentru deșeurile periculoase**.

**VII.1.B. În corpul depozitelor există fenomene care conduc la alterarea fazelor minerale stabile care alcătuiesc deșeurile depuse în cele cinci iazuri. Conținutul maxim de sulf sub formă de sulfură este mult mai mare de 1% și raportul dintre potențialul de neutralizare și potențialul acid este mai mare decât 3.-Evaluarea drenajului acid ARD (art. 1, lit. b, din Decizia 2009/359/CE.) -**

#### **VII.1.B.1. Determinarea conținutului de S**

Conținuturile de sulf sunt generate de mineralele primare, în principal de sulfuri de tipul  $MS_2$ . În deșeurile rezultate de la procesarea minereurilor de sulfuri complexe, așa cum a fost arătat în studiile mineralogice prezentate anterior, mineralul omniprezent este pirita ( $FeS_2$ ). Acest mineral este principalul responsabil pentru drenajul care prin reacții complexe generează acid sulfuric, precum și cantități însemnate de sulfați.

*Analizele efectuate pe probele recoltate din deșeurile de pe cele cinci iazuri au pus în evidență următoarele conținuturi de sulf piritic( tabelul 8) :*

- **4,21%** în materialul din iazul Dealul Negru ;
- **7,57%** în materialul din iazul Pârâul Cailor;
- **20,08%** în materialul din iazul Tărnicioara;
- **20,93%** în materialul din iazul Valea Straja;
- **22,2 %** în materialul din iazul Poarta Veche.

Analizând distribuția oxizilor în deșeurile miniere din iazurile studiate constatăm conținuturi mai mari de  $Fe_2O_3$  și S în deșeurile decât distribuția normală, aspect valabil pentru toate cele cinci iazuri studiate. Conținuturile ridicate de Fe și S din deșeurile sunt consecința prezenței piritei în masa deșeurilor miniere. Distribuția acestor două elemente chimice respectă următoarea ecuație de regresie:  $Fe_2O_3(\%) = 1,23 S(\%) + 5,85$  (5), valabilă pentru toate cele cinci iazuri studiate și reprezentată în fig. 13.

De asemenea, CaO este mai mare de 1-2 ori față de distribuția normală din rocile porfirogene, în cazul deșeurilor din iazurile Pârâul Cailor și Valea Straja.

Tabelul nr. 8. Concentrațiile elementelor majore în materialul (deșeu) din iazurile de decantare Poarta Veche, Pârâul Cailor, Dealul Negru, Valea Straja, Târnicioara și din rocile gazdă care au însoțit mineralizațiile exploatare (Cocîrță, C., 1973 (1), și Erhan, V., 1974.(2))

Elemente	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PC	S piritic %
Proba	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Material din iazul Poarta Veche	25,06	0,14	4,0	33,01	0,05	3,22	0,21	-	0,68	0,42		22,2
Material din iazul Pârâul Cailor	39,3	0,05	4,3	16,7	0,06	0,2	3,75	-	1,08	0,24		7,6
Material din iazul Dealul Negru	46,2	0,04	6,0	11,2	0,04	0,5	0,80	-	1,92	0,01		4,21
Material din iazul V.Straja	26,7	0,03	4,46	31,7	0,02	0,90	3,0	-	0,95	0,42		20,9
Material din iazul Târnicioara	28,3	0,04	3,79	27,8	0,02	1,02	0,66	-	0,9	0,31		20,08
"Rocă porfirogenă" Pr. Neagra (1)	78,2	0,01	11,6	0,59	0,02	0,23	0,49	3,35	4,90	0,00	1,72	0,11
"Rocă porfirogenă" Pr. Vacaria(1)	80,2	0,17	11,4	0,05	0,02	0,01	0,81	5,59	0,65	0,00	1,26	0,08
Rocă porfirogenă Pr. Frumoasa(2)	78,7	0,09	13,2	0,10	0,01	0,34	1,12	3,89	1,65	0,00	1,38	0,09

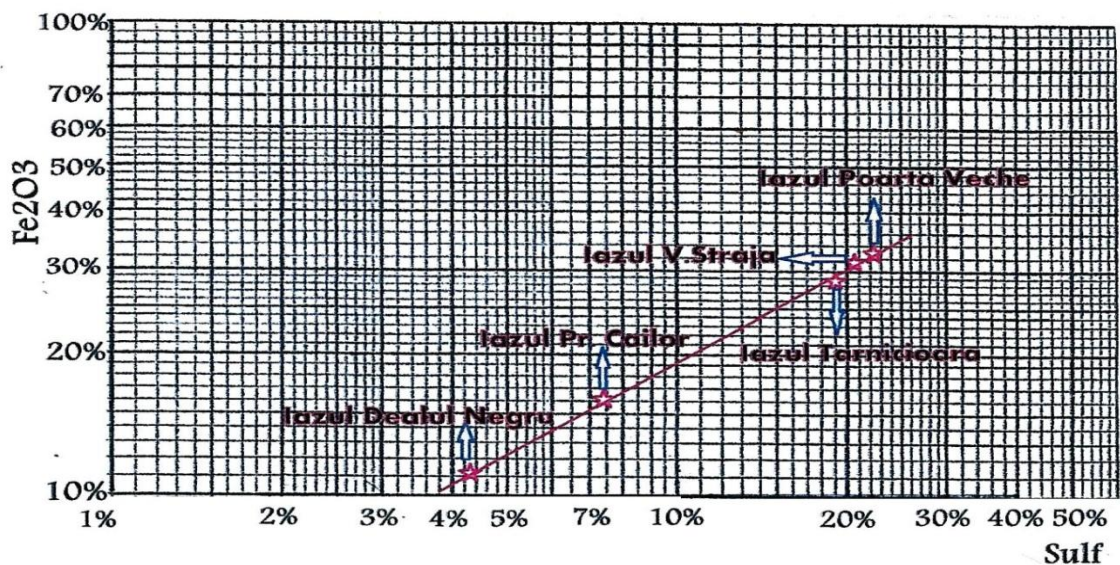


Fig. nr. 13. Graficul de corelație Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – S pentru materialul din iazurile Poarta Veche, Valea Straja, Târnicioara, Pârâul Cailor și Dealul Negru



În concluzie, din datele prezentate rezultă că pirita este principalul mineral responsabil pentru generarea drenajului acid în aceste deșeuri miniere, fapt dovedit de corelația directă dintre Fe și S

**VII.1.B.2. Investigații privind mineralele generatoare de acid (pirita-S) și a celor neutralizante-dolomit calcit (Ca-Mg) în iazurile Târnicioara, Valea Straja, Poarta Veche, Pârâul Cailor și Dealul Negru în vederea evaluării drenajului acid al rocilor (ARD).**

**VII.1.B.2.1. Caracterizarea piritei  $FeS_2$ .**

Determinările efectuate pe granulele de pirită prin microscopie electronică cuplată cu analizorul Oxford din cele cinci iazuri pentru S, Fe, Cu sunt redată în tabelul 9.

*Tabelul nr.9. Conținuturile medii pentru S, Fe și raportul S / Fe din probele recoltate pe adâncime din foraje și de la suprafața celor cinci iazuri investigate*

Localizarea	S%	Fe%	Cu%	Raportul S/Fe	Observații
Iazul Tarnicioara	55,0	45,2	0	1,20	
Iazul V.Straja	54,4	45,7	0	1,20	
Iazul Poarta Veche	52,6	45,2	1,6	1,16	
Iazul Pr. Cailor	51,6	38,7	9,5	1,33	Cu înlocuiește izomorf Fe în rețeaua piritei
Iazul Dealul Negru	52,6	47,39	0	1,10	
<b>Pirita (Betehtin A.G.,1953)</b>	<b>53,4</b>	<b>46,6</b>	<b>0</b>	<b>1,14</b>	
<b>Pirita (Franklin SUA)</b>	<b>53,30</b>	<b>45,2</b>	<b>0</b>	<b>1,17</b>	

După cum se observă, raportul dintre S / Fe este cuprins între 1,16 - 1,20, excepție făcând pirita din iazul Pârâul Cailor unde este 1,33 datorită prezenței cuprului. Valoarea raportului pentru celelalte patru iazuri este similară cu valoarea raportului pentru pirita de la Franklin, SUA care este de 1,17 (Ianovici & al.1979) și 1,14 pentru piritele descrise de (Betehtin, 1953).

**VII.1.B.2.2. Caracterizarea deșeurilor miniere din iazuri privind prezența piritei.**

Cu valorile obținute pentru S și Fe din probele recoltate pe adâncimea iazurilor și de la suprafață (tab.11), s-a procedat la testarea omogenității sau heterogenității relației S-Fe prin folosirea graficelor de corelație (fig.14 a și b), precum și la evaluarea raportului S/Fe specific piritei. Atât pe suprafața iazurilor, cât și în adâncime există o corelație pozitivă între conținuturile de S și Fe, aspect dovedit și prin calculul ecuațiilor de regresie de la (6) la (10),. Raportul S/Fe pentru deșeurile miniere din iazurile Târnicioara , Valea Straja, Poarta Veche are o valoare între 1,02-0,95, apropiată de raportul S/Fe (1,10-1,20) din granulele de pirită (tab.11), ceea ce demonstrează lipsa unei alte surse de sulf în afară de pirită. Pentru deșeurile miniere din iazurile Pârâul Cailor și Dealul Negru, conținuturile de fier și sulf sunt de 3-4 ori mai mici față de celelalte iazuri descrise mai sus, iar raportul S/Fe variază între 0,54-0,66, aceasta presupunând prezența în deșeurile miniere și a altor minerale cu conținut de fier, în afară de pirită.

*Betehtin, 1953* a dovedit că deșeurile miniere din iazurile de decantare conțin minerale atrase magnetic în formula cărora fierul este cuprins între 3-7%. Studiile mineralogice realizate în prezenta teză confirmă prezența mineralelor atrase magnetic (tabel. 10), însă au interval de variație mult mai larg, cuprins între 0,7 și 17 % Acest aspect presupune determinarea cantității de fier solubil în acid în vederea determinării potențialului de neutralizare a deșeurilor miniere.

Tabelul nr.10. Frecvența mineralelor atrase magnetic

Iazul	Minerale atrase magnetic % din totalul mineralelor prezente
Pârâul Cailor	17%
Dealul Negru	13%
Poarta Veche	0,7%
Valea Straja	1,8
Târnicioara	1,3

Tabelul nr.11 Conținuturile medii pentru S, Fe și cu raportul S/Fe din probele recoltate pe adâncime și de la suprafața celor cinci iazuri investigate

Localizarea	Din înclinometre (foraje)				De la suprafață			
	Adâncimea (m)	S%	Fe%	Raportul S/Fe	Adâncimea (m)	S%	Fe%	Raportul S/Fe
Iazul Târnicioara	Conținutul mediu între 5-40 m	19,8	19,5	1,02	Conținutul mediu între 5-45 cm	17,4	18,1	0,96
Iazul V.Straja	Conținutul mediu între 5-30 m	20,9	22,0	<b>0,95</b>	Conținutul mediu între 5-45 cm	20,6	20	<b>1,03</b>
Iazul Poarta Veche	Conținutul mediu între 3-15 m	22,5	23	<b>0,97</b>	Nu s-au recoltat probe			
Iazul Dealul Negru	Conținutul mediu între 3-19,5 m	4,21	7,8	<b>0,54</b>				
Iazul Pr. Cailor	Conținutul mediu între 3-20 m	7,57	11,4	<b>0,66</b>	Conținutul mediu între 5-45 cm	5,7	9,1	<b>0,63</b>

Notă: Pentru transformarea valorilor  $Fe_2O_3$  în Fe și/sau invers din tabelul nr.11, au fost utilizate următoarele ecuații:  $FE_2O_3 = Fe * 1,4298$  și  $Fe = Fe_2O_3 * 0,6694$ . Sursă: Analytical Capabilities and Services, Ontario Geological Survey, Geoscience Laboratories, 1989.

Fig.nr.14 a. Graficul de corelație  $Fe_2O_3$  - S și Fe-S pentru conținutul mediu din probele recoltate pe adâncime din iazurile Târnicioara, Valea Straja, Dealul Negru, Poarta Veche, Pârâul Cailor, care are distribuția conform ecuațiilor de regresie:

$$Fe_2O_3(\%) = 1,23 S(\%) + 5,85. \quad (6)$$

$$Fe\% = 1,2 * S\% - 4,51 \quad (7)$$

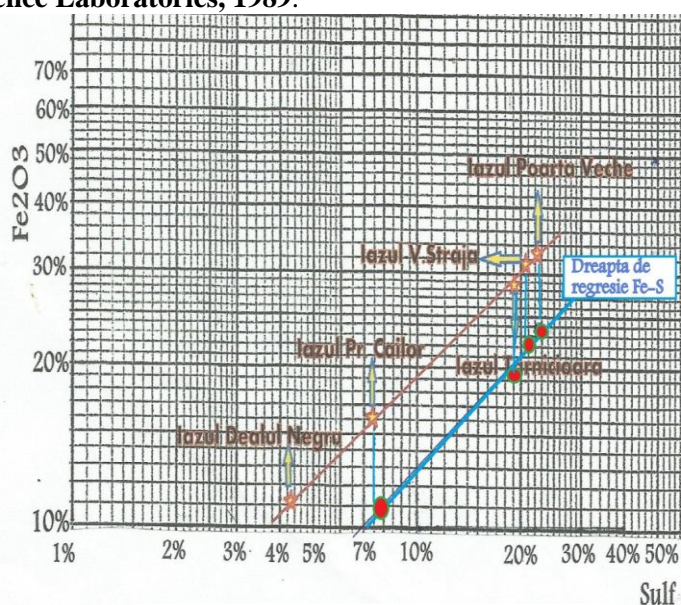


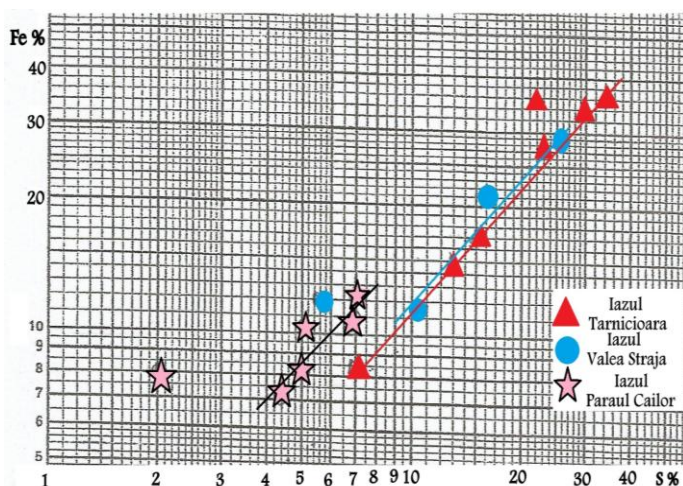
Fig.nr.14 b. Graficul de corelație Fe-S pentru probele recoltate de la suprafața ( 5-45 cm) iazurilor Valea Straja, Pârâul Cailor, Târnicioara.

Ecuțiile de regresie Fe/S

$$\text{Iaz Târnicioara Fe\%} = 0,16 * S + 15,3 \quad (8)$$

$$\text{Iaz V. Straja Fe\%} = 1,125 * S\% + 0,75 \quad (9)$$

$$\text{Iaz Pârâul Cailor Fe\%} = 1,51 * S\% + 0,55 \quad (10)$$



Referitor la relațiile dintre constituenții sulfurilor respectiv Cu ( $\text{CuFeS}_2$ ), Pb ( $\text{PbS}$ ), Zn ( $\text{ZnS}$ ) în graficele de corelație Pb-Zn—fig. 15 și ecuațiile de la 11 la 13 și Cu-Zn — fig 16 și ecuațiile de la 14 la 17 s-au evidențiat trei drepte de regresie pozitive, specifice conținuturilor din fiecare iaz. Pentru probele din iazul Pârâul Cailor în analiza discriminatorie Cu-Zn, s-au individualizat două populații, indicând existența a două tipuri de mineralizații care au fost preparate la uzina Fundu Moldovei.

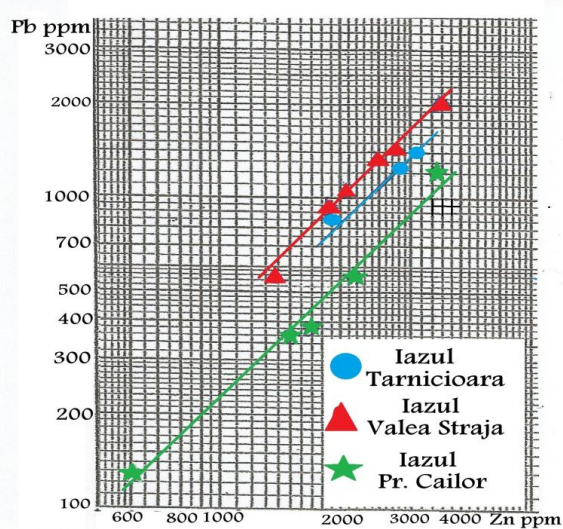


Fig.nr. 15 Graficul de corelație Pb-Zn pentru probele recoltate din iazurile Pârâul. Cailor, Valea Straja, Târnicioara

$$\text{Pârâul Cailor (PC) Pbppm} = 0,29 * \text{Zn(ppm)} - 70,59 \quad (11)$$

$$\text{Valea Straja (VS) Pb(ppm)} = 0,66 * \text{Zn(ppm)} - 276,47 \quad (12)$$

$$\text{Târnicioara (TN) Pb(ppm)} = 0,56 * \text{Zn(ppm)} - 312,5 \quad (13)$$

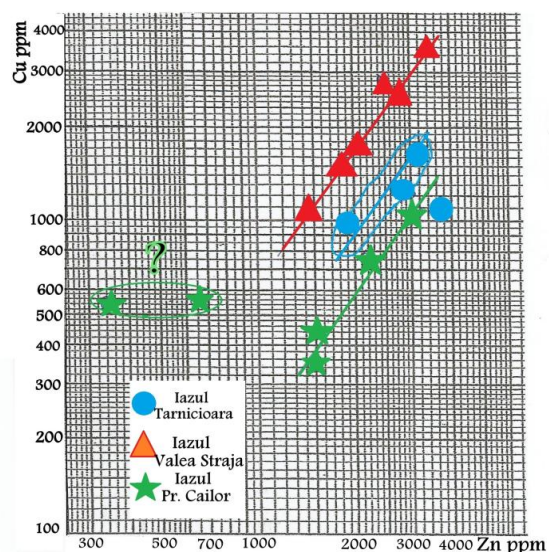


Fig.nr. 16 Graficul de corelație Cu-Zn pentru probele recoltate din iazurile Pârâul Cailor, Valea Straja, Târnicioara

$$\text{PC1 Cu(ppm)} = 0,06 * \text{Zn(ppm)} + 517,5 \quad (14)$$

$$\text{PC2 Cu(ppm)} = 0,4 * \text{Zn(ppm)} - 200 \quad (15)$$

$$\text{VS Cu(ppm)} = 1,16 * \text{Zn(ppm)} - 640 \quad (16)$$

$$\text{TN Cu(ppm)} = 1,16 * \text{Zn(ppm)} - 1800 \quad (17)$$

Ecuții de regresie rezultate din grafice:



Funcție de valorile medii pentru Cu, Zn, Pb, a fost evaluat și conținutul de sulf din minerale (calcopirită, sfalerit și galenă) conform relațiilor lui Betehtin (Betehtin, 1953). Acesta este prezentat în tabelul 12.

Tabelul nr.12 Conținutul total de S% dedus după relațiile lui Betehtin din compoziția calcopiritei, sfaleritului și galenei.

Iazul	Cu%	Pb %	Zn %	Conținutul total de Sulf % provenit de la calcopirită, sfalerit și galenă
Valea Straja	0,200	0,115	0,220	0,16
Pr. Cailor	0,070	0,048	0,200	0,12
Târnicioara	0,125	0,100	0,220	0,15

Cele trei sulfuri au un conținut redus de sulf, cuprins între 0,12 - 0,16%. Comparând cu conținutul total de sulf din deșeuri, care este cuprins între 4-30%, rezultă că diferența cantitativă se datorează numai piritei, celelate trei minerale amintite neavând o contribuție semnificativă în derularea proceselor de drenaj acid din deșeurilor miniere

### VII.1.B.2.3. Caracterizarea mineralelor neutralizante prezente în deșeurile miniere din iazurile Târnicioara, Pârâul Cailor, Valea Straja.

Determinările chimice din probele recoltate din cele trei iazuri pentru MgO și CaO, componente ale dolomitului și calcitului, au fost folosite pentru întocmirea graficului de corelație MgO-CaO (fig.nr. 17) unde sunt puse în evidență trei populații, cu o evidentă corelație pozitivă, cu valori medii diferite de CaO și MgO, specifice fiecărui iaz- fig. nr.18.

Iazul	MgO%	CaO%
Pârâul Cailor	3,0	0,8
Valea Straja	1,6	1,3
Târnicioara	0,56	0,48

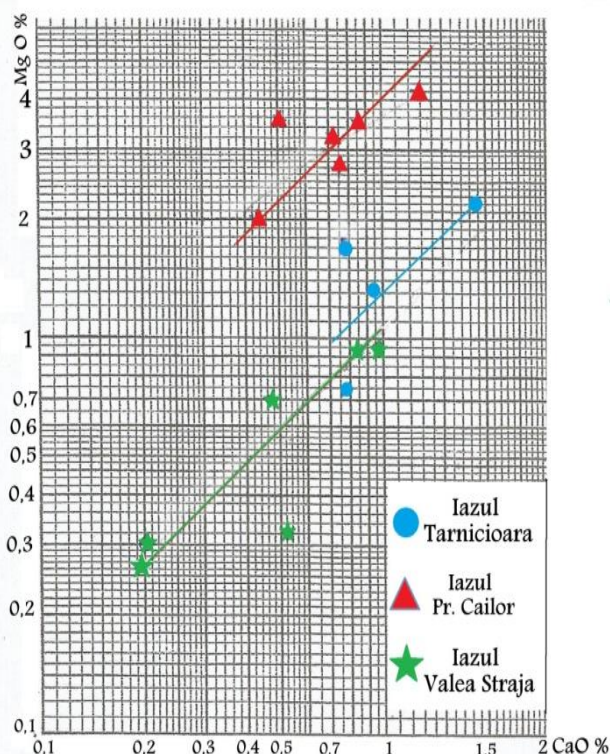


Fig.nr.17. Graficul de corelație MgO-CaO din probele recoltate din iazurile V. Straja, Pârâu Cailor și Târnicioara

Fig.nr18. Conținuturile medii de MgO% și CaO% în iazurile Pârâul Cailor, Valea Straja și Târnicioara

Ecuatiile de regresie calculate sunt:

$$\text{Iaz Târnicioara } \text{Mg}\% = 1,40 * \text{Ca}\% - 0,10 \quad (18)$$

$$\text{Iaz Valea Straja } \text{Mg}\% = 0,9 * \text{Ca}\% - 0,09 \quad (19)$$

$$\text{Iaz Pârâul Cailor } \text{Mg}\% = 3,57 * \text{Ca}\% + 0,14 \quad (20)$$

Conținutul mai mare de MgO în iazul Pârâul Cailor se corează cu datele mineralogice, care au pus în evidență dolomitul

#### VII.1.B.2.4. Relațiile dintre mineralele generatoare de acid –pirita (S) și mineralele neutralizante dolomit (Mg) și calcit (Ca)

În graficul de corelație (Ca+Mg) –S, (v.fig19) sunt puse în evidență următoarele populații:

- două populații care corespund probelor din iazurile Târnicioara și Valea Straja, caracterizate printr-o corelație negativă,
- o populație reprezentând probele din iazul Pârâul Cailor, cu o evidentă corelație pozitivă.

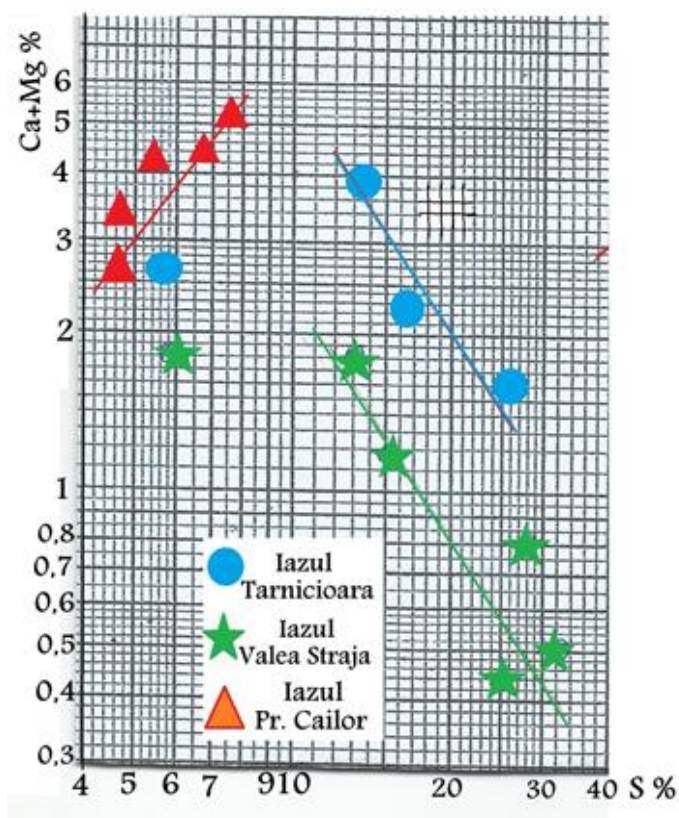


Fig.nr.19. Graficul de corelație (Ca + Mg)– S din probele recoltate din iazurile Târnicioara, Valea Straja, Pârâul Cailor.

Ecuțiile de regresie calculate din graficul de corelație sunt următoarele:

$$\text{Iaz Târnicioara } (Ca+Mg)\% = - 0,21 * S\% + 6,2; \quad (21)$$

$$\text{Iaz Valea Straja } (Ca+Mg)\% = -0,08 * S\% + 2,92; \quad (22)$$

$$\text{Iaz Pârâul Cailor } (Ca+Mg)\% = 0,8 * S\% - 1. \quad (23)$$

Deosebirea importantă privind relația corelativă dintre Ca+MgO și S din deșeurile miniere aferente celor trei iazuri, constă în modul diferit de comportare a potențialul net de producere a acidului NAPP și anume:

Pentru iazul Pârâul Cailor, datorită corelației directe dintre CaO+MgO-S –(v.fig.20) potențialul net de producere a acidului NAPP va fi constant, indiferent de variația conținutului de sulf.

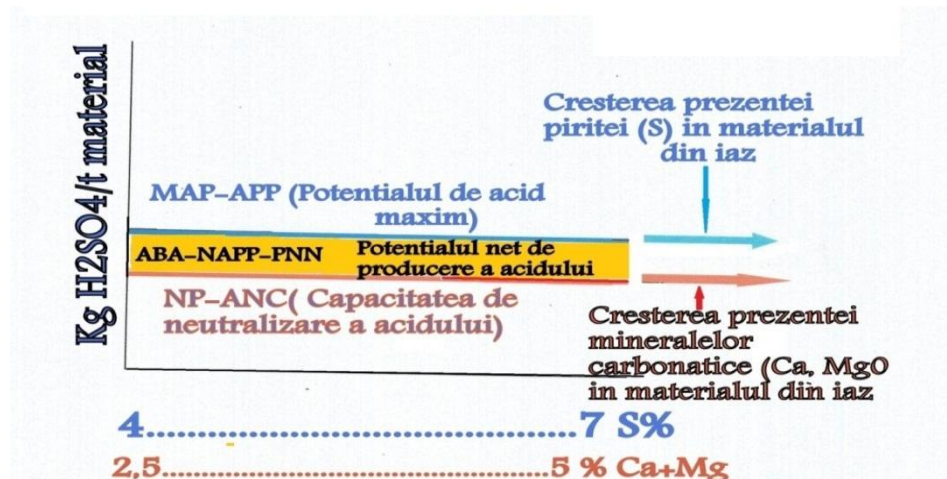


Fig.nr.20.Potențialul net de producere a acidului generat de deșeurile miniere din iazul Pârâul Cailor

Pentru iazurile Valea Straja și Târnicioara, prin prezența unei corelații negative (CaO+Mg)-S (fig.nr.19) potențialul net de producere a acidului NAPP este variabil, cu valori ridicate, funcție de creșterea conținutului de sulf (pirită), concomitent cu diminuarea prezenței mineralelor carbonatice (CaO+ MgO) (v.fig.21).

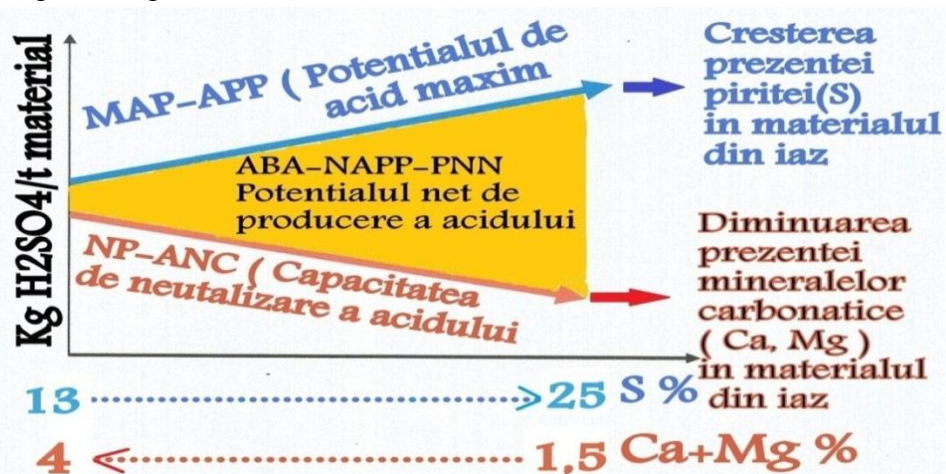


Fig. nr.21. Potențialul net de producere a acidului generat de deșeurile miniere din iazul Târnicioara

Pentru evaluarea potențialului de generare de acid, a potențialului de neutralizare, a ratei potențialului de neutralizare NPR și a potențialului net de neutralizare PNN, am selectat două teste statice utilizând metode de determinare diferite și anume:

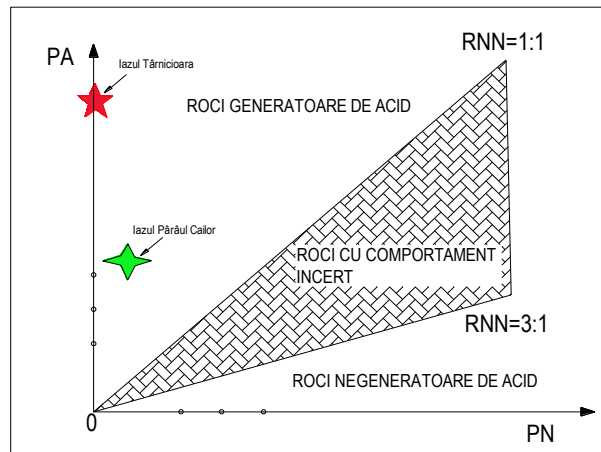
### VII.1.B.3. Testul static pentru determinarea potențialului de generare de acid, conform STAS SR EN 15875/2011 pentru iazurile Pârâul Cailor și Târnicioara

Tabelul nr. 13 Parametrii care caracterizează drenajul acid al deșeurilor miniere.

PARAMETRI	SIMBOL	EXPRIMAREA REZULTATULUI	VALOARE PROBA 1 Iaz Pârâul Cailor	VALOARE PROBA 2 Iaz Târnicioara
Sulf piritic	$W_s$	%	8,66	31.94
Potențialul acid	AP	mol/Kg $H^+$	5,41	19,96
Potențialul de neutralizare	NP	mol/Kg $H^+$	0,56	0,0
Rata (raportul) potențialului de neutralizare	NPR	mol/Kg $H^+$	<b>0,10</b>	<b>0,0</b>
Potențialul net de neutralizare	PNN	mol/Kg $H^+$	<b>- 4,85</b>	<b>-19,96</b>

Din datele prezentate în tab.13, se constată că rata potențialului de neutralizare (NPR) pentru cele două iazuri este mai mică de 1, ceea ce înseamnă teoretic că nu există suficientă capacitate de neutralizare a acidității (fig.22) De asemenea, același aspect este relevat și de parametrul PNN (NPP)-potențialul net de neutralizare, care prezintă valori negative, deci capacitatea de neutralizare a deșeurilor nu compensează potențialul net de generare a acidului sulfuric (NAPP).





Clasificarea rocilor în funcție de potențialul acid PA și potențialul de neutralizare PN (după Robertson & Broughton, 1998)

Fig. nr.22. Amplasarea iazurilor Tărnicioara și Pârâul Cailor în clasificarea deșeurilor funcție de potențialul acid PA și potențialul de neutralizare PN.

Constatăm astfel că materialul din iazuri nu poate neutraliza o cantitate de acid de 4,85 mol/Kg  $H^+$ , pentru deșeurile minerale din iazul Pârâul Cailor, respectiv o cantitate de acid 19,96 mol/Kg  $H^+$  pentru deșeurile minerale din iazul Tărnicioara. Având în vedere că factorul de conversie este 1 mol/kg  $H^+$  este echivalentul a 1 mol/kg  $H^+ \cdot 49 \text{ g } H_2SO_4$ , am calculat atât producția de acid cât și consumul net de acid astfel: Pentru iazul Pârâul Cailor;  $PNN = 4,85 \text{ mol/kg } H^+ = 4,85 \cdot 49 \text{ g/kg } H_2SO_4 = 237,75 \text{ g/kg } H_2SO_4$ , în acest fel rezultatele se potrivesc; 8,66% sulf piritic = 86,6 g S piritic/kg = 86,6/32\*98 g  $H_2SO_4$ /kg = 265,2 g  $H_2SO_4$ /kg respectiv,  $AP = 5,41 \text{ mol/kg } H^+ = 5,41 \cdot 49 \text{ g } H_2SO_4/\text{kg} = 265,1 \text{ g } H_2SO_4/\text{kg}$ , diferența apare din rotunjiri.

Pentru iazul Tărnicioara;  $PNN = 19,96 \text{ mol/kg } H^+ = 19,96 \cdot 49 \text{ g/kg } H_2SO_4 = 978,04 \text{ g/kg } H_2SO_4$  și în acest caz rezultatele se potrivesc; 31,94 % sulf piritic = 319,94 g S piritic/kg = 319,94/32 \* 98 g  $H_2SO_4$ /kg = 978,16 g  $H_2SO_4$ /kg respectiv,  $AP = 19,96 \text{ mol/kg } H^+ = 19,96 \cdot 49 \text{ g } H_2SO_4/\text{kg} = 978,04 \text{ g } H_2SO_4/\text{kg}$ .

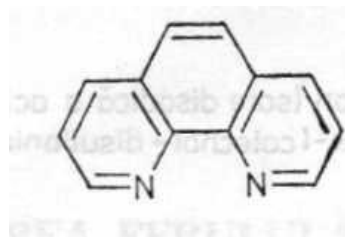
#### VII.1.B.4. Testul static pentru determinarea potențialului de generare de acid. Metoda determinării consumului de acid prin determinarea potențialului de neutralizare din deșeurile iazurilor Tărnicioara, Valea Straja, Poarta Veche, Dealul Negru și Pârâul Cailor.

Deoarece potențialul de neutralizare nu putea fi justificat numai prin conținuturile de carbonați de Ca și Mg, mai ales că s-au identificat mineralele atrase magnetic, am determinat și cantitatea de fier solubil în acid, după o metodă proprie pornind de la metoda Jeffery, 1978, care constă în utilizarea unei anumite concentrații de acid clorhidric aferentă potențialului de neutralizare. Analizele au fost realizate în laboratoarele Universității din Petroșani. Procedura propusă diferă de metodologia standardizată prin faptul că proba se tratează la rece cu o soluție de HCl 0,1 N, sub agitare timp de 1 oră. În acest mod, se reproduc condițiile de mediu de reacție, apărute în timpul testului de determinare a potențialului net de generare a apelor acide de mină.

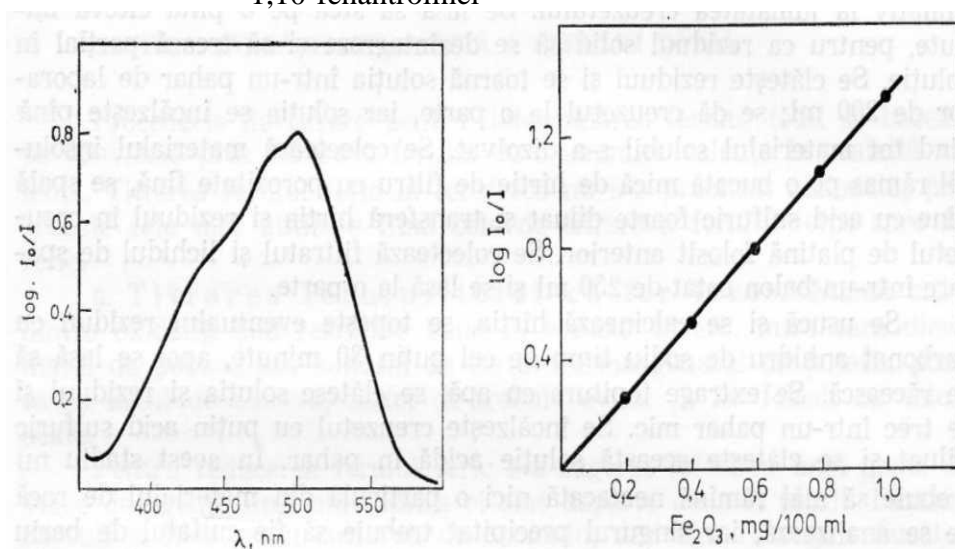
**Modul de lucru:** 10 g de probă de rocă fin sfărâmată se pun într-un pahar Berzelius, se adaugă 100 ml acid clorhidric 0,1 N și se lasă să reacționeze 2 ore sub agitare continuă. Se filtrează soluția rezultată într-un balon cotat de 250 ml și se spală reziduul de la filtrare cu apă distilată de 3-4 ori. Se aduce la semn cu apă distilată.

**Principiul de determinare** a fierului constă în formarea unor combinații complexe colorate. Complecșii feroși se formează rapid, sunt complet stabili în soluție apoasă și aceste

soluții se supun legii Beer-Lambert. Procedeu descris mai jos se bazează pe folosirea 1,10-fenantrolinei, însă în același mod se poate folosi și dipiridil.



1,10-fenantrolinei



Spestrul de absorbție al complexului de fier cu 1,10-fenantrolină (cuve de 1 cm, 0,6 Fe/100 ml)

Grafic de etalonare pentru fier cu 1,10 fenantrolină (cuve de 1 cm, lungime de undă 508 nm).

Fig.nr.23 Spectrul de absorbție a fierului și graficul de etalonare a acestuia

Se pipetează o parte alicotă, adecvată din această soluție într-un balon cotate > 100 ml, se adaugă 10 ml de soluție de acid tartric și o picătură de soluție indicator de p-nitrofenol, apoi amoniac concentrat, pînă cînd soluția devine galbenă. Se adaugă acid clorhidric diluat, picătură cu picătură, pînă cînd această culoare aproape dispare. Se răcește soluția la temperatura camerei, se adaugă 2 ml de soluție de clorhidrat de hidroxilamină și 10 ml de soluție de 1,10-fenantrolină, apoi se aduce la semn cu apă. Se amestecă bine, se lasă să stea 1 oră și se măsoară densitatea optică la lungimea de undă de 509 nm, în comparație cu o soluție martor, preparată în același mod dar fără să conțină material de rocă.

**Etalonarea.** Pentru construirea curbei de etalonare, utilizînd cuve de 1 cm ale spectrofotometrului, se pipetează părți alicote de 0—25 ml de soluție standard conținînd 0-1 mg Fe în baloane cotate de cîte 100 ml, se adaugă în fiecare 10 ml soluție de acid tartric și o picătură de soluție de p-nitrofenol. Se ajustează pH-ul adăugînd soluție de amoniac și de acid clorhidric, așa cum s-a arătat mai înainte, iar în final adăugînd soluție de clorhidrat de hidroxilamină și 1,10-fenantrolină și diluînd la volum, cu apă. După ce se lasă să stea, se măsoară densitățile optice ale acestor soluții la 508 nm și cu valorile obținute se construiește graficul valorilor funcție de concentrația în fier (fig.23). Cunoscîndu-se concentrația fierului, se calculează cantitatea totală de fier solubilizat.

Tabelul nr.14 Parametrii care caracterizează drenajul acid al deșeurilor miniere din cele cinci iazuri de decantare studiate.

Nr. crt.	Parametri	U.M.	Dealul Negru	Pârâul Cailor	Poarta Veche	Târnicioara	Valea Straja
I.	Experimentali						
1	ABA = MPA - NP	[kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t]	1.71	7.83	6.11	12.94	12.49
2	NP	[kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t]	0.49	2.94	0.00	44.68	0.00
3	MPA	[kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t]	2.20	10.76	6.11	57.62	12.49
II	Calculați din analizele chimice						
1	MPA Calculat pentru S total	[kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t]	109.55	269.16	216.90	248.84	517.37
2	NP1 calculat pentru Ca si Mg	[kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t]	14.15	6.11	24.99	21.29	10.46
3	NP2 calculat Fe solubil acid slab	[kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t]	85.23	28.25	88.36	81.94	31.25
4	NP=NP1+NP2	[kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t]	99.38	34.36	113.35	103.23	41.71
III	Din interpretarea analizelor chimice Fig. nr.						
1	*AP = 0.625*S total%	[kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t]	0.05	0.11	0.09	0.10	0.22
2	MPA=31.25*S total%	[kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t]	111.78	274.65	221.33	253.92	527.93
3	NPR=(NP1+NP2)/MAP	unități	0.89	0.13	0.51	0.41	0.08
IV	Testul Fuzzy	vizual	energetic	lent	energetic	violent	violent
V	Date analitice de laborator						
1	Masa probei test MAP	g	20.018	20.037	20.034	20.074	20.012
2	Volumul de NaOH 1 N	cm <sup>3</sup>	0.7	3.2	2.5	5.3	5.1
3	Masa probei test NP	g	20.008	20.027	20.0	20.068	20.001
4	Volumul de HCl 1 N	cm <sup>3</sup>	0.2	1.2	0.0	18.3	0.0

\*AP( Kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t) = AP( mol/Kg H<sup>+</sup>)/49

Examinând datele experimentale, calculate din analizele chimice, sau rezultate din interpretarea acestora, așa cum sunt prezentate în tabelul 14, putem reține următoarele:

✚ Valoarea Ratei Potențialului de Neutralizare (NPR) pentru toate cele cinci iazuri, este mai mică de 1, ceea ce înseamnă că teoretic nu există suficientă capacitate de neutralizare a acidității care poate fi generată de deșeurile miniere depozitate în acestea.

✚ Bilanțul acido-bazic experimental (ABA), pentru toate cele cinci iazuri, este cuprins între 1,71 și 12,94 Kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t de deșeu minier;

✚ Potențialul Maxim de reducere a Acidului determinat experimental (MPA) are valori cuprinse între 2,2 și 57,62 Kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t, cu valori ale Potențialului de Neutralizare (NP) a acidului apropiate de primele, cuprinse între 0 și 44,68 Kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t de deșeu.

✚ MPA determinat prin interpretarea analizelor prezentate în tab.nr.14, are valori mari cuprinse între 109,55 și 527,93 Kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t de deșeu și nu pot fi compensate de valorile Potențialului de Neutralizare (PN=PN1+PN2), care asigură neutralizarea unei cantități mai mici de acid sulfuric decât se poate maxim genera. Deci se poate neutraliza o cantitate mai mică, cuprinsă între 34,36 și 113,35 Kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t.

Obținerea parametrilor specifici bilanțul acido-bazic ( testul ABA) prin metoda determinării fierului solubil pleacă de la principiul că aciditatea este o măsură a cantității necesare pentru a neutraliza un volum de substanță. Prin această metodă, comparativ cu cealaltă utilizată, nu mai este necesară îndepărtarea sulfatilor și a sulfului organic, pentru a crește acuratețea în determinarea potențialului de producere de acid a materialelor parțial dezagregate ce conțin specii de sulf amestecate. Diferențele apărute între valorile parametrilor obținuți experimental și cei determinați din analizele chimice pentru caracterizarea drenajelor acide, se datorează cantității teoretice de acid sulfuric, care este întotdeauna mai mare decât cea rezultată din test. Posibil, o parte din sulf poate fi oxidată, iar potențialul de neutralizare să fie dat și de siderit sau de carbonați și hidroxizi de fier, minerale identificate prin investigațiile mineralogice realizate. În plus, de multe ori acest bilanț nu se ”închide” deoarece nu tot sulful din sulfură generează acid sulfuric.

În concluzie, indiferent de metoda de investigare aplicată, rezultă faptul că în toate cazurile valoarea Ratei Potențialului de Neutralizare (NPR), pentru toate cele cinci iazuri este mai mică de 1, arată că nu există suficientă capacitate de neutralizare a acidității, care poate fi generată de deșeurile miniere depozitate în aceste iazuri. De asemenea, în toate cazurile, indiferent de metoda aplicată, potențialul de generare a acidului este mai mare decât potențialul de neutralizare a cantității de acid care ar putea fi generată.

Așa cum am arătat și în studiile mineralogice, există faze minerale primare care au suferit diferite grade de alterare, atât de la mineralele generatoare de acid cât și de la cele care produc reacții de neutralizare. Aceste aspecte corelate cu pH-ul acid al deșeurilor miniere (Târnicioara 3-4 unități, Valea Straja 4-6 unități, Poarta Veche 4-6,5 unități, Dealul Negru 5-6 unități, Pârâul Cailor 5-6 unități), ne conduc la ipoteza că există posibilitatea producerii unor modificări semnificative a deșeurilor din corpul iazurilor, cu efecte negative asupra ecosistemelor naturale.

**VII.1.C. Deșeurile nu vor suferi nicio dezintegrare sau disoluție semnificativă sau orice altă modificare semnificativă care poate cauza un efect negativ asupra mediului sau poate dăuna sănătății umane;**

Având în vedere faptul că în analizele care au stat la baza acestui studiu, pH-ul este cuprins între 3,06 și 6,33 rezultă că în deșeurile din corpul iazurilor au demarat fenomene care duc la alterarea fazelor minerale stabile sau instabile, aspect dovedit și de studiile mineralogice prezentate anterior.

**VII.1.D. Riscuri privind autoaprinderea și inflamabilitatea.** Matricea mineralelor din iazuri, fiind formată preponderent din minerale silicice, cu valori de 25,06 și 46,2 % SiO<sub>2</sub>, iar umiditatea naturală fiind cuprinsă între 10 și 30 %, considerăm că deșeurile din cele cinci iazuri nu prezintă riscuri de autoaprindere și nu sunt inflamabile.

**VII.1.E. Conținuturile substanțelor potențial periculoase conform art. 1, lit. d, din Decizia 2009/359/CE.** Pentru a fi considerate ca având un nivel suficient de scăzut pentru nu a reprezenta un risc semnificativ pentru oameni și mediu, conținutul metalelor grele și metaloizilor nu trebuie să depășească:

- valorile-limită la nivel național pentru locațiile identificate ca necontaminate,
- nivelurile de fond natural pe plan național.

Deoarece în România nu există Norme, Ghiduri sau un Atlas al distribuției geochimice privind fondul elementelor pe tipuri de roci la nivel național, așa cum este prevăzut în Directivă, am folosit pentru interpretarea următoarelor informații:

- ✓ Identificarea în literatura de specialitate din România a datelor privind conținuturile de fond a elementelor pentru tipul de rocă gazdă a mineralizației necontaminate.
- ✓ Conținuturile de fond în tipul de roci stipulate în literatura avută la dispoziție.
- ✓ Valorile normale ale distribuției elementelor în sol-Ordinul MMGA nr.756/1997.



- Tabelul nr. 15 Concentrațiile elementelor minore în materialul (deșeu) din iazurile de decantar., Concentrațiile de fond, după Cocîrță, 1973 (1), și Erhan, 1974.(2); valori de fond din literatura internațională (Rankama și Sahama,1970) și valorile normale pentru elementele chimice din sol (Ordinul MMGA 756/3.11.1997).

Elemente Proba	As Ppm	Ba Ppm	Cd Ppm	Cr Ppm	Cu Ppm	Mo Ppm	Ni ppm	Pb ppm	Zn ppm	Co Ppm	V ppm	Sb ppm
Material din iazul Poarta Veche	350	4330	1	40	4260	60	0	1930	750	0	210	80
Material din iazul Pârâul Cailor	150	1030	0	90	1250	20	0	780	530	0	80	0
Material din iazul Dealul Negru	170	80	0	140	630	10	0	620	470	0	60	0
Material din iazul Valea Straja	380	5010	20	0	4490	40	0	1760	940	0	180	82
Material din iazul Târnicioara	280	8600	0	0	4350	20	0	2020	480	0	360	130
Rocă porfirogenă Pr.Vacaria (1)	-	1650	-	0	0	-	0	2	-	0	11	-
Rocă porfirogenă Pr. Neagra(1)	-	1300	-	3	25	-	0	2	-	5	21	-
Rocă porfirogenăPr.F rumoasa(2)	-	0	-	2	0	-	0	3	-	0	5	-
Geochimia Rankama și Sahama,1970	13	850	0,3	45	35	2	8	15	50	4	30	1
Ord.MMGA 756/1997 pentru soluri	5	200	1	30	20	2	20	20	100	15	50	5

- Elementul nu a fost determinat

Comparând valorile determinate pentru elementele : As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn, Sb, în deșeurile din cele cinci iazuri (tab.15) cu conținuturile specifice rocii gazdă necontaminate, precum și cu valorile normale ale elementelor din sol (Ordinul MMGA 756/1997) plus conținuturile de fond stipulate în tratatele internaționale de specialitate, se constată următoarele:

- As-** prezintă conținuturi mai mari în materialul din cele cinci iazuri, de **17-38** ori;
- Ba-** prezintă conținuturi mai mari în materialul din patru iazuri de **1,2 - 8** ori; excepția fiind iazul Dealul Negru , care are valori mai mici;
- **Cd-** prezintă conținuturi mai mari de **29** ori numai pentru materialul din iazul Valea Straja;
- **Cr** – prezintă conținuturi mai mari **de trei** ori în materialul din iazurile Pârâul Cailor și Dealul Negru;
- **Cu** – prezintă în cele cinci iazuri valori de **25-175** ori, mai mari, în comparație cu valorile de

fond;

- **Mo** – prezintă valori de **10-30** ori mai mari în materialul din toate iazurile;
  - **Pb** – în materialul din toate cele cinci iazuri, conținutul este de **31-100** ori mai mare față de valorile normale;
  - **Zn** – prezintă valori de **5-10** ori mai mari în materialul din toate iazurile;
  - **Sb** – în materialul din iazurile Poarta Veche, Valea Straja și Târnicioara valorile sunt de **20** ori mai mari în comparație cu cele de fond;
- Ni și Co** nu prezintă depășiri.

Pentru ca deșeurile să fie considerate ca având un nivel suficient de scăzut pentru a reprezenta un risc nesemnificativ pentru oameni și mediu, conținutul acestor substanțe nu trebuie să depășească nici valorile-limită stabilite la nivel național, prevăzute în Ordinul 756/1997 și nici conținuturile de fond natural pe plan național identificate din locațiile necontaminate.

Comparând valorile determinate pentru elementele : As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn, Sb, din deșeurile celor cinci iazuri (v.tab.15) cu cele prevăzute în O756/1997 și cu valorile de fond preluate din literatura de specialitate de la *Cocîrță, 1973 și Erhan, 1974*, constatăm că elementele chimice care contribuie la clasificarea deșeurilor miniere, din cele cinci iazuri, ca fiind potențial periculoase pentru oameni și mediu sunt:

- ✚ As, Cu, Mo, Zn și Pb din toate iazurile, Ba din toate iazurile cu excepția iazului Dealul Negru, Cd numai pentru iazul Valea Straja, Cr pentru iazurile Pârâul Cailor și Dealul Negru și Sb pentru iazurile Poarta Veche, Valea Straja și Târnicioara, sunt potențial periculoase în raport cu valorile stabilite prin O756/1997;
- ✚ As, Cu, Mo, Zn, Pb, V din toate iazurile, Ba, Cd și Sb pentru Poarta Veche, Valea Straja și Târnicioara, Cr pentru iazurile Poarta Veche, Pârâul Cailor și Dealul Negru, sunt potențial periculoase prin comparație cu valorile de fond preluate din literatura de specialitate.

**VII.1.F. Prezența produselor utilizate în extracția și procesarea minereului (conform art. 1, lit. e, din Decizia 2009/359/CE).** Substanțele chimice utilizate în uzinele de preparare a minereurilor, colectori, spumați, activanți, depresanți, floclanți, modificatori de pH (var), au fost probabil evacuate în marea lor majoritate în procesul de limpezire. În procesul de flotare s-au utilizat cantități foarte mici de reactivi, de ordinul zecilor de grame/tona de minereu. Astfel, raportul între cantitatea de soluție și solventul utilizat în procesul tehnologic este extrem de mic, având în vedere faptul că s-au folosit cca. 5 mc apă / tona de minereu prelucrat. În aceste condiții, concentrațiile solvenților în deșeurile lichide care au ajuns pe iazurile de decantare sunt foarte mici și nu prezintă niciun pericol pentru ecosisteme (Raport anual asupra stării iazurilor de decantare aflate în administrarea S.C. Minbucovina S.A., 2005).

#### **VII.1.G. Analiza soluției de punere în siguranță și ecologizare a iazurilor**

Din datele prezentate mai sus rezultă că există suficiente argumente care să conducă la ipoteza că atât mineralele producătoare cât și cele consumatoare de acid au o prezență substanțială în deșeurile celor cinci iazuri. Conform rezultatelor investigațiilor efectuate privind balanța dintre mineralele producătoare și cele consumatoare de acid, care au pus în evidență prezența proceselor chimice privind generarea de acid în deșeurile miniere din corpul celor cinci iazuri, se recomandă în vederea punerii în siguranță și ecologizării acestora, impermeabilizarea, utilizând

fie materiale geosintetice, fie materiale naturale (argile). Aceasta reprezintă o urgență în vederea stopării proceselor chimice care deja au demarat. Astfel, va fi prevenită pătrunderea apei în corpul iazului cu generarea de levigat prin percolarea apelor de precipitații, reducerea aportului de oxigen, a conductivității hidraulice și a temperaturii în masa deșeurilor.

În consecință, apariția drenajului acid cu eliberarea de soluții acide din cele cinci depozite de deșeuri miniere din nordul Bucovinei depinde de prezența și reactivitatea sulfurilor din materialele drenate din cadrul structurii materialului depozitat, în prezența apei și a oxigenului.

Deversarea în rețeaua hidrografică locală a apelor provenite de la efluenții iazurilor de decantare va conduce la apariția unor perturbații serioase în ciclurile geochimice ale ecosistemelor naturale.

### **VIII. INFLUENȚA DEȘEURILOR MINIERE DIN IAZURILE DE DECANTARE TĂRNICIOARA, VALEA STRAJA, POARTA VECHE, DEALUL NEGRU ȘI PÂRÂUL CAILOR ASUPRA POLUĂRII ECOSISTEMELOR.**

**VIII.1. Asupra poluării solului.** Pentru verificarea influenței deșeurilor miniere asupra solului natural situat în imediata vecinătate a iazurilor, cât și pentru stabilirea gradului de contaminare remanentă asupra mediului, am efectuat un studiu de caz pentru iazul Valea Straja, prin care să se stabilească dacă pentru diferite adâncimi de probare există relații de corespondență între elementele chimice prezente în cele două medii, deșeuri și soluri naturale. Evaluarea gradului de poluare a sursei (deșeul minier) asupra mediului poluat receptor (solul natural) s-a realizat prin intermediul parametrului de calitate "Indicele de Poluare" (IP), calculat ca fiind raportul între conținuturile determinate în solul și cel din deșeul din iaz, provenite de la aceeași adâncime.  $Ip = C_{sol} / C_{deșeu}$ . Pentru aprecierea poluării globale s-au utilizat ca termeni de comparație valorile de referință precizate în Ordinul Ministerului Mediului 756/1999.

În concluzie, se poate aprecia că nu există motive de îngrijorare în legătură cu posibilitatea ca solul natural din zonele adiacente iazului de decantare să inducă influențe asupra mediului și sănătății umane. Distribuțiile Zn și Cd care rezultă din ecuațiile de regresie calculate, reflectă faptul că procesele de levigare au o intensitate mai mare la suprafață (la 5 cm) decât în adâncime (la 30 cm), aspect dovedit de corelațiile inverse prezentate.

**VIII.2. Asupra poluării apelor.** Deșeurilor miniere au influență asupra poluării apelor din perimetrele iazurilor de decantare considerăm că apele care vin în contact nemijlocit cu instalațiile de gestionare a deșeurilor miniere suferă diferite procese de contaminare cu poluanți prezenți în materialul acestora. Aceste procese se desfășoară și în apele provenite din exfiltrațiile iazurilor de decantare din perimetrele investigate. Am realizat un experiment cu ape provenite din exfiltrațiile iazului Valea Straja, din punctul VSAR 1, a căror parametri au fost analizați la anumite intervale de timp. Dovedesc derularea procesului de oxidare și în apele de exfiltrații. Pentru a pune în evidență faptul că în apele de exfiltrații din corpul iazurilor se produc procese de oxidare în prezența bacteriilor, am utilizat două diagrame care să reliefeze mai bine producerea acestor fenomene, diagrama cu condițiile Eh și pH pentru delimitarea ariilor de existență a microorganismelor în AMD și diagrama Eh-pH pentru sistemul S-Fe în condiții 25<sup>0</sup> C și p=1 atm, prezentate în fig. 24 a și b.

S-a observat că datorită proceselor de oxidare a fierului și prezenței microorganismelor, atât sistemul S – Fe și cât și Eh și pH, respectă aceeași ecuație de regresie  $Eh = 32,61 * pH + 228,24$  (24). Astfel, apa provenită din corpul iazului de steril Valea Straja, exfiltrație la baza barajului,

vine dintr-un mediu cu concentrații reduse de oxigen, după care se oxigenează și rămâne la o valoare constantă

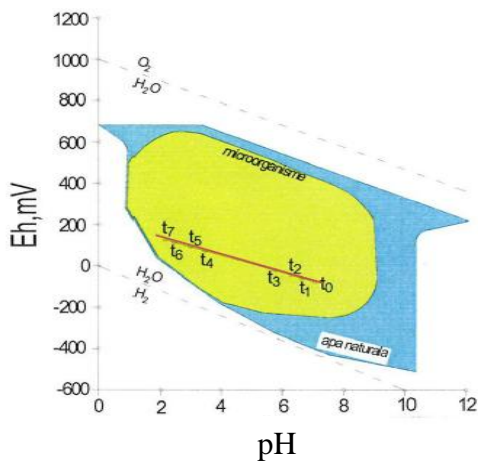


Fig.nr.24.a. Condițiile Eh și pH pentru delimitarea ariilor de existență a microorganismelor în AMD, după Ch. Wolkersdorfer, 2006.

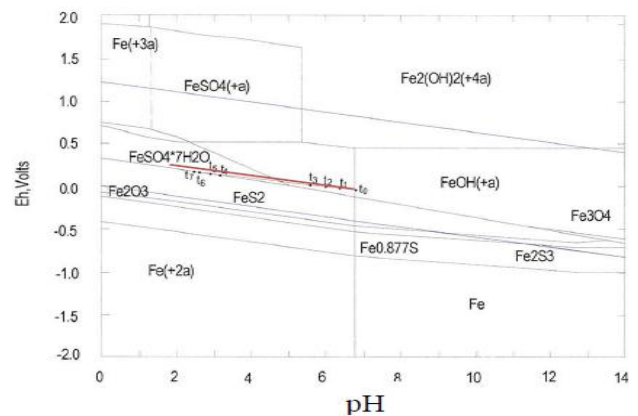


Fig.nr.24.b. Diagrama tip Pourbaix Eh-pH pentru sistemul S-Fe în condiții de  $T=250\text{ C}$  și  $p=1\text{ atm}$ , după Atlas of Eh-pH diagrams, NIAIST Japonia 2005.

După contactul cu aerul atmosferic, apele conțin fier bivalent și sulfați corespunzător sulfatului feros în intervalul  $t_0, t_1, t_2, t_3$ , procesul de oxidare al fierului bivalent fiind rapid și ducând la formarea oxidului feric hidratat  $\text{FeO}(\text{OH})$ , adică goethitul. Procesul de oxidare a fierului bivalent continuă cu precipitarea oxidului feric hidratat și este însoțit de o scădere a pH-ului până la valori sub 3 unități, în proba de apă aflându-se în intervalul  $t_4-t_7$  atât ioni ferici cât și feroși, după care s-a calculat rata de oxidare (RO) a fierului bivalent în două moduri. Primul mod s-a realizat prin aplicarea metodei Stumm & Morgan, 1970 și iar al doilea mod printr-o metodă proprie, mai simplă, care are la bază o reprezentare dublu logaritmică a ratei de oxidare zilnică a fierului raportată la intervalul de timp ( $dt_i$ ). Ecuația de regresie calculată în primul mod este  $\text{RO} \% = (1 - \text{Fe}^{2+}_{t_i} / \text{Fe}^{2+}_{t_0}) * 100$  (25), iar pentru al doilea mod rata de oxidare are ecuația  $\text{RO} \% = 1,45 * dt_i + 7,47$  (26). Cele două distribuții reprezentate au configurații similare, rezultând faptul că parametrii RO și  $dt_i$  pot fi calculați și utilizați pentru o reprezentare mai simplă a evoluției procesului de oxidare a fierului bivalent funcție de timp, indiferent de algoritmul de calcul urmat.

În consecință, drenajul acid cu eliberarea de soluții se produc în toate cele cinci depozite de deșeuri miniere din nordul Bucovinei și depinde de prezența și reactivitatea sulfurilor din materialele drenate din cadrul structurii materialului depozitat, în prezența apei și a oxigenului. Fenomenele de drenare a apelor acide sunt însoțite de percolarea în proporții variabile de metale grele din depozitele de deșeuri miniere, depinzând de condițiile de mediu locale, conducând la contaminarea apelor de suprafață și subterane cu metale grele în prezența unui pH scăzut.

Datorită acțiunii continue al factorilor exogeni asupra acestor deșeuri miniere de la suprafața iazurilor și din corpul acestora (roci și minerale ce s-au format în condiții de temperaturi ridicate), sistemele minerale sunt supuse transformărilor respectiv la începerea alterărilor-levigărilor și migrării elementelor în mediile de dispersie, de obicei cele apoase. Adâncimea pe verticală din corpul iazurilor până unde au loc fenomenele de alterare și apoi de levigare a metalelor coincide cu nivelul superior al nivelului static al apelor din corpul iazurilor, zonă care se caracterizează prin concentrația cea mai mare de oxigen.



### VIII.3. Evaluarea impactului de mediu produs de deșeurile miniere asupra apelor din perimetrele celor cinci iazuri de decantare

Pornind de la cerințele din legislația românească în materie de apreciere a calității apelor, evaluarea calității acestora din perimetrele celor cinci iazuri s-a realizat aplicând două metode:

a).Evaluarea calității apelor uzate evacuate în receptori, prevăzute în normele tehnice (NTPA001), din HG 352/2005 care se aplică tuturor categoriilor de efluenți. Metodologia constă în calculul indicilor de poluare pentru fiecare parametru analizat, obținut prin împărțirea valorii conținutului măsurat (Cmăs) la Conținutul Maxim Admisibil (CMA), utilizând relația  $I_p = C_{m\grave{a}s}/CMA$ . Valorile indicilor astfel obținuți pentru fiecare poluant se însumează și se evaluează conform **Scării Indicilor de Poluare ( $I_p$ )**, prezentată în tabelul 16.

Tabelul.nr. 16 Scara Indicilor de Poluare ( $I_p$ ), (după Rojanschi, V. și Bran Fl., 2004)

Nota de bonitate	Indicele de poluare	Efectele asupra omului și mediului înconjurător
10	0	calitatea factorilor de mediu: naturală, de echilibru
9	0 - 0,25	fără efecte
8	0,25 - 0,50	fără efecte decelabile cazuistic - mediu afectat în limite admise - nivel 1
7	0,50 - 1,0	mediu afectat în limite admise - nivel 2 - efectele nu sunt nocive
6	1,0-2,0	mediul este afectat peste limita admisă - nivel 1
5	2,0-4,0	mediul este afectat peste limita admisă - nivel 2
4	4,0 - 8,0	mediul este afectat peste limita admisă - nivel 3
3	8,0 - 12,0	mediu degradat - nivel 1 - efectele sunt letale la durată medie de expunere
2	12,0 - 20,0	mediu degradat - nivel 2 - efectele sunt letale la durată scurtă de expunere
1	>20	medii improprii formelor de viață

b).Aprecierea calității apelor în conformitate cu „Normativul privind clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a corpurilor de apă” cuprinse în ORDINUL nr. 161 din 16 februarie 2006, prin compararea valorii parametrului măsurat cu valorile limită cuprinse în tabelul 17 - elementele și standardele de calitate chimice și fizico-chimice în apă.

Tabelul nr.17 cu valorile limită de încărcare cu poluanți a apelor uzate industriale și urbane evacuate în receptori naturali conform HG. 352/2005 și Ordinului 161/2006.

Nr. Crt.	Încercare executată	UM	CMA HG 352/2005 NTPA 001	Clasa de calitate O 161/2006					
				UM	I	II	III	IV	V
1	pH	Unit de pH	6,5-8,5	6,5 – 8,5					
2	Pot. Red.	mV		Nu se normează (nsn)					
3	Conduct.	μS/cm		Nu se normează (nsn)					
4	O2 dizolvat	M gO <sub>2</sub> /l		mgO <sub>2</sub> /l	9	7	5	4	<4
5	Reziduu fix	mg/l	2000,0	mg/l	500	750	1000	1300	>1300
6	Materii in suspensie MS	mg/l	60,0	Nu se normează (nsn)					
7	Sulfăți(SO <sub>4</sub> )	mg/l	600,0	mg/l	60	120	250	300	>300
8	Fier total ionic	mg/l	5,0	mg/l	0,3	0,5	1,0	2,0	>2
9	Mangan total	mg/l	1,0	mg/l	0,05	0,1	0,3	1,0	>1

10	Cupru	mg/l	0,1	µg/l	20	30	50	100	>100
11	Zinc	mg/l	0,5	µg/l	100	200	500	1000	>1000
12	Plumb	mg/l	0,2	µg/l	5	10	25	50	>50
13	Nichel	mg/l	0,5	µg/l	10	25	50	100	>100
14	Cadmium	mg/l	0,2	µg/l	0,5	1	2	5	>5
15	CC0-Cr	mgO2/l	125,0	mgO2/l	10	25	50	125	>125
15	CC0-MN	mgO2/l	40,0	mgO2/l	5	10	20	50	>50
16	Cobalt	mg/l	1,0	µg/l	10	20	50	100	>100
17	Calciu	mg/l	300,0	mg/l	50	100	200	300	>300
18	Magneziu	mg/l	100,6	mg/l	12	50	100	200	>200
19	Aluminiu	mg/l	5,0	mg/l	Nu se normează (nsn)				

Unii cercetători aplică pentru evaluarea impactului de mediu o metoda, cunoscută în literatura de specialitate ca Rojanschi și Bran, 2004, mai ales pentru întocmirea documentațiilor în vederea obținerii avizelor/acordurilor de mediu pentru investiții.

Această metodă propune încadrarea calității la un moment dat a fiecărui factor de mediu într-o *scară de bonitate*, cu acordarea unor note care să exprime apropierea, respectiv depărtarea de starea, calitatea ideală. În acest scop a fost elaborată o scară de bonitate care cuprinde note de la 1 până la 10 (tab.16). Evaluarea gradului de poluare al unei ape se realizează prin calcularea mediei notelor de bonitate acordate pentru fiecare parametru de calitate determinat. Media obținută se utilizează la evaluarea impactului antropic în vederea clasificării lui prin intermediul IPG. (indice de poluare global). Aplicând această metodă pentru clasificarea unei ape contaminate provenite de din apele de exfiltrații a iazului Valea Straja care are parametri menționați în tabelul 18, putem să obținem prin aplicarea metodei Rojanschi și Bran, 2004, următoarea evaluare:

Tabelul nr.18. Exemplu de clasificare a apelor după metoda Rojanschi & Bran, 2004. (proba VSARI)

Parametru	pH	OD	Reziduu fix 105°C	Materii in suspensie	Sulfati	Fier total	Mangan total	Cupru	Zinc	Plumb	Nichel	Cadmium	Cobalt	CC0-Cr	Calciu	Magneziu	Aluminiu	MEDIA
UM	Unit de pH	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
Valoare param.	6,23	0	1503,47	38,69	822,08	45,83	5,94	1,82	2,85	0,1	0,05	0,01	0	0	0	0	0	
IP	1,15	0	0,75	0,64	1,37	9,17	5,94	18,2	5,7	0,5	0,1	0,05	0	0,13	0,08	0,02	0,20	
NB	6,0	10	8,0	7,0	6,0	3,0	4,0	2,0	4,0	8,0	9,0	9,0	10	10	10	10	10	7,41

După cum se poate observa din tabelul de mai sus, valorile determinate pentru toți parametrii sunt în limite normale, nedepășind Conținuturile Maxim Admisibile (H.G. 352/2005), exceptând parametri: Cu, Zn și Pb. Nota de Bonitate (NB) calculată conform metodei propuse de Rojanschi & Bran, 2004, este de 7,41. Conform celor doi autori, după nota obținută, apa în discuție nu are efecte dăunătoare asupra omului și mediului înconjurător sau este fără efecte decelabile cazuistic – mediu afectat în limite admise între nivelul 1 și 2 ( tab.16). În realitate, concentrațiile pentru Cu = 1,82 mg/l, și Zn = 2,85 mg/l au primit note de bonitate cuprinse 2 și 4. Dacă comparăm valorile celor trei parametri cu datele din literatura de specialitate pentru mediu piscicol, constatăm următoarele:

✚ ”Pentru pești, limitele letale date în literatură, sunt cuprinse între 0,03 și 0,8 mg/l Cu, iar pentru alte veșuitoare acvatice între 0,08 și 10 mg/l Cu.”

- ✚ ” Într-o apă ușor acidă (pH = 6) icrele de păstrăv mor la o concentrație de 0,04 mg/l Zn.
- ✚ Limitele letale pentru Zn variază între 0,2-60 mg/l atât pentru pești cât și pentru întregul mediu acvatic.
- ✚ ” Limitele letale pentru Pb variază între 0,1 și 10 mg/l pentru pești și între 0,1 și 6 mg/l pentru alte animale acvatice.”

În condițiile în care unei ape i se acordă media 7,41, dar în compoziția sa există două elemente chimice a căror concentrație este letală pentru mediul acvatic, înseamnă că metoda prezintă vicii conceptuale, nefiind aplicabilă tuturor ecosistemelor

Această metodă prezintă neajunsuri din următoarele considerente:

- ✚ pentru un anumit parametru de calitate afectat de activitățile antropice se pot obține note de bonitate foarte diferite, în funcție de numărul celorlalți parametri de calitate neafecțați luați în considerare.
- ✚ dacă pentru 2 parametri de calitate avem note de bonitate cuprinse între 2 și 4 rezultă că nota de bonitate medie nu poate fi 7,41.
- ✚ conform acestei metode rezultă că numărul parametrilor de calitate neafecțați diminuează până la atenuare efectul toxic al parametrilor de calitate afectați;
- ✚ numărul scărilor de bonitate este redus, nepermițând evaluatorului să acorde note de bonitate pentru alți parametri a căror depășire poate fi extrem de periculoasă, în special pentru metale grele și metaloizi.
- ✚ Scările de bonitate existente nu sunt întotdeauna corelate cu reglementările existente în acest domeniu, ceea ce duce la încadrarea greșită a apelor în categoria de calitate.

Evaluarea impactului fizico-chimic a apei asupra mediului ar trebui realizat ținând cont de valorile concentrațiilor parametrilor de calitate măsurați, în funcție de care se estimează calitatea apei, ținând cont de prevederile legislative naționale și ale Uniunii Europene. În aceste condiții, modul actual de evaluare ar trebui modificat corespunzător funcției de tipurile de ape care se întâlnesc în ecosistemele naturale sau antropice.

Pentru a elimina aceste neajunsuri, am elaborat o nouă metodă de calcul al notelor de bonitate în vederea evaluării impactului antropic asupra apelor.

Pornind de la aceste inconveniente, propunem o nouă metodă de clasificare, în special pentru apele puternic poluate. Critici asupra actualului mod de clasificare a avut și Maria Mădălina Ionică în 2008, care a propus în teza de doctorat o nouă clasificare, însă numai pentru ape de suprafață nepoluate din bazinul superior al Jiului. Metoda ia în considerare un număr redus de parametri semnificativi, care sunt raportați la STAS-uri valabile în acel moment, doar pentru apele de suprafață nepoluate industrial.

Abordarea noastră pornește de la domeniile de admisibilitate a concentrațiilor parametrilor de calitate prevăzuți în legislația națională și europeană în materie de calitate a apei în vigoare. Astfel, s-a avut în vedere Directiva 91/271/CEE-directiva pentru ape uzate, Directiva 2000/60/EC-Directiva cadru în domeniul apei, Directiva 98/83/CE-Directiva apei potabile și transpunerea acestora în legislația națională, Legea 311/2004, HG 352/2005 și Ordinul 161/2006.

A fost simulată o scară de bonitate, cu note de la 1 la 10, care are ca suport concentrațiile parametrilor de calitate admisibili, astfel obținându-se o corelație între scările de bonitate existente cu notele de bonitate și reglementările din domeniu. Am pornit de la premisa că notele de bonitate acordate trebuie să fie în deplină concordanță cu reglementările în vigoare în acest domeniu. Astfel, pentru o apă recunoscută de categoria a-II-a nu se poate obține altă notă de bonitate decât 7.

Scara de bonitate a fost concepută pe scheletul clasificărilor existente în literatura de specialitate (tab.19), prin intermediul indicelui de poluare ( $I_{P_i}$ ) și a indicelui sinergic ( $I_s$ ), unde  $i$  poate lua valori de la 1 până la  $n$  ( $i = 1, n$ ), așa cum este dat de relațiile (27) și (28) :

$$I_{P_i} = \frac{\text{concentrație}_i}{CMA_i}, \text{ unde } CMA_i - \text{Concentrația Maximă Admisă a unui parametru (i)} \quad (27)$$

Efectul cumulativ al poluanților este oferit de către toxicologie prin intermediul indicelui sinergic ( $I_s$ ). Indicele sinergic transpus pentru factorul de mediu apă reprezintă suma indicilor de poluare calculați pentru fiecare parametru de calitate în parte, după formula:

$$I_s = I_{P_1} + I_{P_2} + \dots + I_{P_n}, \quad (28)$$

Pentru a ține cont de efectul sinergic, am introdus și coeficienții sinergici în calculul indicelui. Astfel, indicele sinergic devine:

$$I_s = C_1 I_{P_1} + C_2 I_{P_2} + \dots + C_n I_{P_n}, \quad (29)$$

unde  $C_i$  – coeficient sinergic

Valoarea  $C_i$  se calculează astfel: în cazul în care efectul unui poluant în prezența altor poluanți e mai puternic decât simpla însumare a tuturor poluanților vom avea  $C_i > 1$ , iar în cazul în care efectul unui poluant este diminuat în prezența altor poluanți vom avea  $C_i < 1$

*Tabelul nr. 19 Corelarea notelor cu scara de bonitate pentru parametrii și domeniile de admisibilitate care caracterizează apele puternic poluate.*

Nota propusa	Clasa Calitate	Act normativ	Tip apa	%P	O2	Rez fix	Mat susp	Sulfati	Fier	Mangan	Cupru	Zinc	Plumb	Nichel	Cadmium	Aluminiu	CCO-Cr
10	potabil	L458/2002	Apă potabilă	0	12	100											
9	potabil	L458/2002	Categoria I (a)	0,00 - 0,25			5,0		0,2	0,05						0,2	5
8	I	O 161/2006	Categoria I (b)	0,25 - 0,50	9	500		60	0,3	0,05	0,02	0,1	0,005	0,01	0,0005		10
7	II	O 161/2006	Categoria II	0,50 - 1,00	7	750		120	0,5	0,1	0,03	0,2	0,01	0,025	0,001		25
6	III	O 161/2006	Categoria III (a)	1,00 - 2,00	5	1000		250	1,00	0,3	0,05	0,5	0,025	0,05	0,002		50
5	IV	O 161/2006	Categoria III (b)	2,00 - 4,00	4	1300		300	2,0	1,00	0,1	1,00	0,05	0,1	0,005		125
4	V	O 161/2006	Degradat nivel 1	4,00 - 8,00													
3	NTPA 001	HG 352/2005	Degradat nivel 2	8,00 - 12,00		2000	60	600	5,0	1,00	1,00	0,5	0,2	0,5	0,2	5,0	125
2		HG 352/2005	Apă uzată nivel 1	12,00 - 20,00													
1	NTPA 002	HG 352/2005	Apă uzată nivel 2	Peste 20,00			350	600		2,00	0,2	1,00	0,5	1,00	0,3		500

Utilizînd softul "Best fit", am constatat că domeniile de admisibilitate pentru majoritatea parametrilor au o distribuție care este descrisă de o ecuație de regresie de tip exponențial (figura 25), de forma :

$$Y = a \cdot X^{-b}, \text{ unde:} \quad (30)$$

- ✚ **Y** - este Nota de Bonitate medie (NB);
- ✚ **X** - concentrația determinată a parametrului de calitate;
- ✚ **a** - coeficient de permisivitate (cu cât are valori mai mari, cu atât concentrațiile permise sunt mai mari);
- ✚ **b** – **exponent, care reprezintă un** coeficient de intoleranță și care cu cât are valori mai mari, cu atât limitele de variație ale valorii admisibile sunt mai restrânse.

Singurii parametri care nu respectă distribuția din ecuația de mai sus sunt pH-ul și  $O_2$ . Astfel, pH-ul are două distribuții, una care caracterizează mediul acid (mai mic de 7,5 unități) și alta care îl caracterizează pe cel bazic (mai mare de 7,5 unități). Cele două domenii sunt caracterizate de o ecuație de gradul III pentru mediul acid și una de gradul II pentru cel bazic. Cel de-al doilea parametru  $O_2$ , are o ecuație de regresie (31) pentru calcularea NB asemănătoare cu cea de sus, cu diferența că exponentul este negativ, adică :



$$Y = a \cdot X^{(-b)}, \text{ unde} \quad (31)$$

+b indică faptul că acesta este negativ deoarece cu cât concentrația de oxigen este mai mare cu atât nota de bonitate este mai mare.

Prin aplicarea ecuațiilor de regresie determinate în domeniul de admisibilitate pentru fiecare parametru, au fost obținute următoarele ecuații și parametri de regresie (tab.20)

Tabelul nr.20 Ecuațiile de regresie ale indicatorilor semnificativi care caracterizează apele puternic poluate.

Nr. crt.	Parametru	Ecuația de regresie	Coeficient de regresie	Domeniul de admisibilitate
1	pH-acid	$y = 1,0451x^3 - 18,387x^2 + 110,32x - 220,05$	Ecuație de gradul III	Până la 7,0 unități pH
2	pH-bazic	$y = -0,5236x^2 + 6,3272x - 8,599$	Ecuație de gradul II	Peste 7,0 unități pH
3	Oxigen dizolvat	$y = 0,2752x^{1,6522}$	$R^2 = 0,9898$	4-12 mgO <sub>2</sub> /l
4	Reziduu fix	$y = 58,791x^{-0,348}$	$R^2 = 0,7586$	100-2000 mg/l
5	Materii în suspensie MS	$y = 19,973x^{-0,516}$	$R^2 = 0,9977$	5-350 mg/l
6	Sulfăți(SO <sub>4</sub> )	$y = 285,86x^{-0,787}$	$R^2 = 0,6728$	60-600 mg/l
7	Fier total ionic	$y = 5,6002x^{-0,32}$	$R^2 = 0,9606$	0,2-5 mg/l
8	Mangan total	$y = 2,7185x^{-0,423}$	$R^2 = 0,7157$	0,05-2,0 mg/l
9	Cupru	$y = 0,4548x^{-0,797}$	$R^2 = 0,7781$	0,02-0,2 mg/l
10	Zinc	$y = 5,09x^{-0,199}$	$R^2 = 0,9914$	0,1-1,0 mg/l
11	Plumb	$y = 1,1389x^{-0,41}$	$R^2 = 0,8645$	0,005-0,5 mg/l
12	Nichel	$y = 1,5811x^{-0,404}$	$R^2 = 0,8466$	0,01-1,0 mg/l
13	Cadmium	$y = 1,1992x^{-0,258}$	$R^2 = 0,8329$	0,0005-0,3 mg/l
14	CCO-Cr	$y = 23,918x^{-0,427}$	$R^2 = 0,7824$	5-500 mg/l
15	Aluminiu	$y = 5,1962x^{-0,341}$	$R^2 = 1$	0,2-5,0 mg/l

Valoarea coeficientului de regresie ( $R^2$ ) oferă informații asupra densității de observație și asupra gradului de încredere în valorilor cuprinse în domeniul de admisibilitate. Cu cât numărul valorilor pentru fiecare parametru din domeniul de admisibilitate este mai mare și cu cât ecartul valoric între clasele de calitate este mai mic, cu atât valoarea lui ( $R^2$ ) tinde către 1,0. Pentru o corelație considerată bună ( $R^2$ ) trebuie să aibă o valoare mai mare de 0,9, iar pentru una satisfăcătoare valoarea acestuia trebuie să fie mai mare de 0,7.

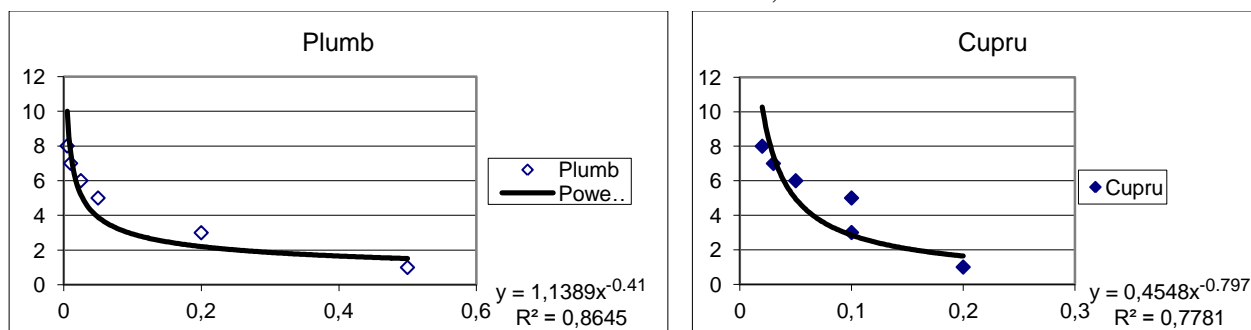


Fig.nr.25 Exemple de distribuții exponențiale (Pb și Cu) obținute utilizând programul „Best fit” aplicat asupra datelor prezentate în tab.nr.19.

Având la dispoziție toți parametri amintiți, am elaborat un program de calcul care să evalueze notele de bonitate și cu ajutorul căruia se pot realiza comparații între diferite ape cu caracteristici

foarte apropiate, nepermițând atribuirea notelor în mod discontinuu și aleatoriu. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 26 și tabel 21.

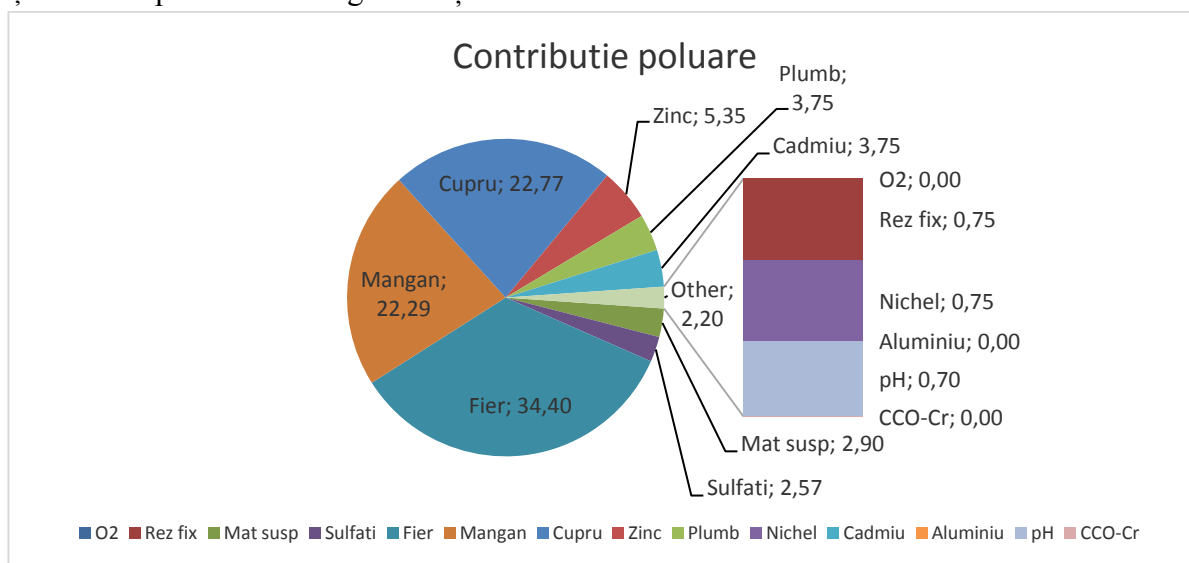


Fig.nr. 26. Contribuția apelor din incinta tehnologică Valea Straja la poluarea Pârâului Brăteasa. (apa caracterizează punctul VSAR 4, fiind media probărilor în sezonul de vară-v.tab.23)  
Tabel nr.21 Tabel cu parametri calculați prin aplicarea noii metode la iazul Valea Straja.

Parametru	UM	Valoare	Nota bonitate	Indice poluare	Contribuție poluare
O <sub>2</sub>	mg/dm <sup>3</sup>	0	10	0,00	0,00
Rez fix	unit pH	1503,47	4,61	2,00	0,75
Mat susp	mg/dm <sup>3</sup>	38,69	3,03	7,74	2,90
Sulfati	mg/dm <sup>3</sup>	822,08	3,13	6,85	2,57
Fier	mg/dm <sup>3</sup>	45,83	1,65	91,66	34,40
Mangan	mg/dm <sup>3</sup>	5,94	1,28	59,40	22,29
Cupru	mg/dm <sup>3</sup>	1,82	1,00	60,67	22,77
Zinc	mg/dm <sup>3</sup>	2,85	4,13	14,25	5,35
Plumb	mg/dm <sup>3</sup>	0,1	2,93	10,00	3,75
Nichel	mg/dm <sup>3</sup>	0,05	5,30	2,00	0,75
Cadmium	mg/dm <sup>3</sup>	0,01	3,93	10,00	3,75
Aluminiu	mg/dm <sup>3</sup>	0	10	0,00	0,00
pH	unit pH	6,23	6,30	1,86	0,70
CCO-Cr	mg O/dm <sup>3</sup>	0	10	0,00	0,00
Indice sinergic =				266,43	
Nota bonitate =				1,00	

După cum se poate observa, prin metoda propusă nota de bonitate este 1,0 reflectând faptul că aceste ape sunt letale pentru mediul acvatic, comparativ cu 7,41 cât a primit prin metoda Rojanschi și Bran, 2004, din care rezultă că nu sunt nocive, mediul fiind afectat în limite admise, între nivelul 1 și 2.

Metoda propusă prezintă următoarele avantaje:

- Parametrii de calitate neafecțați sunt influențați de efectul parametrilor de calitate care sunt cei mai afectați, fără a le diminua celor din urmă contribuția la poluare;
- Efectul toxic al poluanților este cumulativ, astfel că efectul unui parametru de calitate puternic afectat nu poate fi diminuat de existența altui parametru de calitate neafectat;

- Utilizarea indicelui de poluare conduce la estimarea contribuției fiecărui poluant la nivelul total de poluare al apei.
- Conduce la o interpretare cât mai apropiată de realitate dacă se cunoaște proveniența fiecărui poluant. Astfel, se poate estima contribuția acestuia la poluarea totală a unui emisar;
- În cazul existenței mai multor parametri de calitate afectați, notele de bonitate obținute sunt mai mici decât nota pe care ar obține-o fiecare parametru în parte.

Dezavantajul metodei constă în faptul că legislația în vigoare permite prin normele legale diferite să existe valori similare pentru două tipuri de ape diferite. Acest aspect se reflectă și în valorile coeficientului de regresie  $R^2$ . În fapt, nu este un dezavantaj al metodei ci mai degrabă o lipsă de armonizare a legislației naționale în materie de calitate a apei. Pentru a obține o coerență a valorilor a claselor de calitate a apelor, care să fie cuprinse în legislația națională, propunem ca variația parametrilor să urmeze cel puțin distribuțiile prezentate comparativ în figura 27.

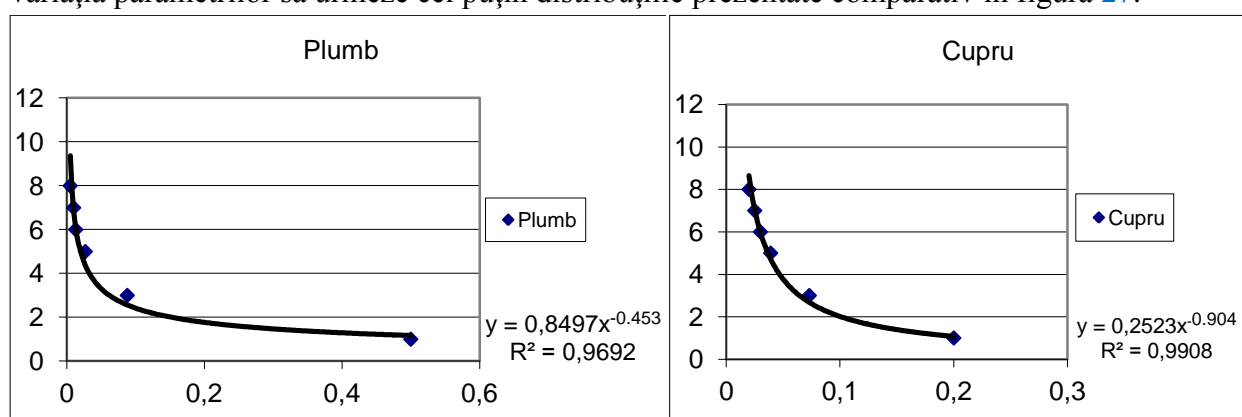


Fig.nr.27 Exemple de distribuții exponențiale (Pb și Cu) obținute prin optimizare claselor de distribuție utilizând programul „Excel 97-2003”.

Copărând distribuțiile prezentate în figurile 25 și 27 se observă că în cazul celor două elemente, acestea se modifică substanțial, în cazul cuprului ecuația de regresie se modifică de la  $y = 1,1389x^{-0,41}$  și  $R^2 = 0,8645$  la  $y = 0,8497x^{-0,453}$   $R^2 = 0,9692$  iar în cazul plumbului de la  $y = 0,4548x^{-0,797}$  și  $R^2 = 0,7781$  la  $y = 0,2523x^{-0,904}$  și  $R^2 = 0,9908$ . După cum se observă coeficientul de regresie (R), capătă o semnificație mult mai bună, tinzând către valoarea ideală 1,0. Astfel, aplicând ecuațiile de regresie de mai sus pentru stabilirea valorilor limită care desemnează clasele de calitate a apelor se vor obține distribuții uniforme ale parametrilor în cadrul acestora.

### VIII.3.1. Calitatea apei din iazurile de decantare. Prezentăm în continuare o analiză



Fig.nr.28 Apă prelevată de la evacuarea din sonda inversă VSAR 7

de caz, Iazul Valea Straja. În acest scop au fost stabilite 7 puncte de probare. În perioada 2010-2015 au fost prelevate și analizate un număr de 60 probe de apă.

#### VIII.3.1.1. Probe de apă de pe plaja iazului Valea Straja, la intrarea în sonda inversă (VSAR 7).

Localizare în coordonate geografice X lat.N= 47°21'08", Y long. E =25°43'45", Z = 888 m și un debit anual cuprins între 3 – 5 l/s. Sonda inversă preia apa de pe plaja iazul V. Straja și o

deversează tot în valea Straja în punctul VSAR 4, în aval de iaz și de punctul de probare VSAR 3 situat la cca 100 m amonte de confluența cu valea Brăteasa

Înregistrează concentrații ridicate pentru majoritatea parametrilor, cu excepția rezidului fix, a materiilor în suspensie și a sulfatilor care sunt în limite admisibile. Cele mai mari depășiri față de normele legale se înregistrează pentru parametrii fier total, mangan total, cupru, zinc, plumb, nichel și cadmiu, în lunile sezonului de vară, iar în lunile sezonului de toamnă se înregistrează depășiri doar pentru parametrii cupru, plumb și zinc. În lunile sezonului de iarnă toți parametrii poluanți se încadrează în limitele admise. Debitul este aproximativ constant tot timpul anului între 3 și 5 l/s, cu o încărcătură foarte mare de substanțe dizolvate. Temperatura variază între 15,5 – 17°C iarna și 19,7-20,9°C vara, turbiditatea este scăzută, având un aspect limpede uneori cu cantități mici de materii

Nr. Crt.	Încercare executată	UM	Calitatea apei		
			C <sub>med</sub>	I <sub>p</sub> <sub>m</sub>	O 161
1	pH	Unit de pH	6,22	Nu se normează	Nu se normează
2	Potențial Redox(Eh)	mV	42,93	Nu se normează	Nu se normează
3	Conductivitatea	μS/cm/°C	610,00	Nu se normează	Nu se normează
4	Reziduu fix 105°C	mg/l	503,43	0,252	II
5	Materii în suspensii (MS)	mg/l	20,00	0,33	Nu se normează
6	Sulfati (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	mg/l	227,15	0,38	II
7	Fier total	mg/l	5,17	1,03	V
8	Mangan total	mg/l	1,96	1,96	
9	Cupru	mg/l	1,06	10,55	V
10	Zinc	mg/l	1,88	3,76	V
11	Plumb	mg/l	0,25	1,25	V
12	Nichel	mg/l	0,10	0,2	V
13	Cadmiu	mg/l	0,02	0,1	II
14	Alumin u	mg/l	0,00	0	Nu se normează
				16,05	

*Tabel nr.22 Clasificarea apelor provenite din punctul de probare VSAR7*

în suspensie-rugină. Conductivitatea apelor este ridicată, cuprinsă între 848 μS/cm în sezonul de vară și 433 μS/cm în cel de iarnă. Acest parametru crește proporțional cu concentrația ionică a soluțiilor.

Potențialul redox-Eh are valori ridicate în perioadele de vară de 183,7 mV reflectând un mediu aerob, deci condiții oxidante și valori scăzute de - 43,9 mV în sezonul de iarnă, indicând un mediu anaerob, deci condiții reducătoare.

Concentrația ionilor de hidrogen (pH) din apă variază între 3,65 vara, 7,2 toamna și 7,8 în sezonul de iarnă. Acest parametru reflectă capacitatea de reactivitate a apei, agresivitatea acesteia în raport cu mediul înconjurător în perioadele cu temperaturi ridicate și cu debite scăzute, indicând contaminarea acesteia cu compuși poluanți anorganici. Valori neutre ale pH-lui se întâlnesc în perioadele cu temperaturi medii și scăzute, de unde se poate concluziona că aceste ape sunt constituite dintr-un amestec de ape acide cu ape cu alcalinitate naturală mare, provenite din precipitații.



Evaluarea impactului produs asupra mediului de aceste ape provenite din evacuarea prin conducte de transport a apelor de pe plaja iazurilor, prin sonde inverse, s-a realizat conform metodologiei stabilite și descrise anterior.

Conform clasei de calitate din O 161/2006, apele se încadrează în clasa II pentru parametrul reziduu fix, sulfatați și cadmiu, iar ceilalți parametri se încadrează în clasa V, în conformitate cu Ordinul 161/2006. (tabel 16 și 22.).

Aplicând metoda evaluării în funcție de indicii de poluare, se poate observa că efectul asupra mediului al acestor ape este unul semnificativ, mediul fiind afectat în limite admise până la nivelul 2, iar efectele sunt nocive atât asupra omului cât și asupra mediului înconjurător, având o valoare a indicelui de poluare  $I_p=16,05$  unități. Proiectat în scara de bonitate apa afectează mediul degradându-l până la nivel 2 cu efecte letale la durată scurtă de expunere, corespunzându-i nota 2.

VIII. 3.1.2. Probe de apă prelevate de la evacuarea din sonda inversă VSAR 4.

Localizare în coordonate geografice lat.N X = 47°21'26", long. E Y = 25°43'12", Z = 843 m și un debit anual cuprins între 4 – 6 l/s. Apa de pe plaja iazului este deversată în V.



Fig.nr.29 Apă prelevată de la evacuarea din sonda inversă VSAR 4

Straja la cca 100 m amonte de confluența cu P. Brăteasa.

Acest punct de probare face bilanțul chimic al transportului prin corpul iazului, pe traseul sondei inverse, al apelor prelevate în aceleași condiții și la aceeași dată de la punctul descris anterior VSAR 7.

Înregistrează concentrații mult mai ridicate față de probele prelevate în punctul VSAR 7, cu depășiri față de normele admise pentru majoritatea parametrilor, fier total, mangan total, cupru, zinc și nichel, reziduu fix și sulfatați fiind în limite admisibile

Debitul este aproximativ constant tot timpul anului, având valori între 4 și 6 l/s, cu o încărcătură foarte mare de substanțe dizolvate. Se observă faptul că debitele acestui punct sunt mai mari decât al celui din care este alimentat (VSAR 7). Temperatura variază între 6,8 - 19°C iarna și 17 - 21°C vara, turbiditatea este scăzută, având un aspect limpede cu cantități mici de materii în suspensie-rugină. Conductivitatea apelor este mult mai ridicată decât în punctul sursă (VSAR 7) și are valori medii de 928,6  $\mu\text{S/cm}$  în sezonul de primăvară, 1326,33  $\mu\text{S/cm}$  vara, 1459  $\mu\text{S/cm}$  toamna și 1618,75  $\mu\text{S/cm}$  în sezonul de iarnă. Acest aspect relevă o concentrație ridicată a ionilor dizolvați în perioadele cu temperaturi medii, mai ales în sezonul de iarnă.

Potențialul redox-Eh are valori medii relativ ridicate în perioada de vară de 42,40 mV, reflectând un mediu aerob, deci condiții oxidante și valori scăzute în sezonul de iarnă și primăvară, indicând un mediu anaerob, deci condiții reducătoare.

Concentrația ionilor de hidrogen (pH) din apă reflectă agresivitatea acesteia în raport cu mediul înconjurător în perioadele cu temperaturi ridicate, indicând contaminarea acesteia cu

compuși poluanți anorganici. Valorile neutre ale pH-ului se înregistrează în perioadele cu temperaturi medii și scăzute, aspect din care se poate concluziona că aceste ape sunt constituite dintr-un amestec de ape acide și ape cu alcalinitate ridicată provenite din posibilele izvoare care ar putea intra în conducta sondei inverse, pe traseul acesteia.

Concentrația ionului sulfat scade datorită diluției, odată cu creșterea debitului apelor evacuate în sezonul de primăvară, perioadă ce coincide cu topirea zăpezilor și creșterea nivelului precipitațiilor.

Având în vedere că apele provenite din acest punct înregistrează valori mult mai mari pentru majoritatea parametrilor, indiferent de sezon, față de sursa de alimentare (VSAR 7), putem avansa ipoteza că pe traseul de transport se înregistrează aport de apă din corpul iazului, probabil conducta sondei inverse a fost corodată și avariata de agresivitatea apelor.

În concluzie, apele din cele două puncte VSAR 7 și VSAR 4 aparținând iazului Valea Straja, prezintă o contaminare care provine din leșierea acidă a mineralelor sulfuroase existente în materialul de pe plaja și din corpul iazului. Din chimismul apei, datorită conținutului ridicat de ion sulfat și foarte redus de fier, precum și a pH-ului neutru, se poate concluziona că aceste ape sunt constituite dintr-un amestec de ape acide și ape cu alcalinitate naturală mare. Datorită acestui fapt, ionul de fier a precipitat, rămânând în apă doar ionii metalelor grele cu caracter amfoter. Concentrația ionilor de Mn și Cu prezintă valori mari deoarece aceste metale precipită complet doar la pH mai mare decât 9. De asemenea, potențialul de generare de scurgeri acide în deșeurile luate în considerare este semnificativ doar pentru o parte dintre probe, ceea ce indică faptul că în aceste zone au loc atât procese de generare ape acid, cât și de neutralizare. Datorită acestui fenomen, materialul depozitat se impregnează cu precipitate de metale grele. Deoarece manganul și cuprul nu precipită total, acești ioni pot fi reținuți în precipitat prin absorbție și eliberați prin peptizare atunci când materialul depozitat este afectat de volume mari de apă, de exemplu în perioadele cu precipitații abundente. Deoarece raportul Fe/Mn este în majoritatea cazurilor mai mare de 5:1 pentru cele mai multe probe, coprecipitarea manganului pe fier nu mai este eficientă.

Evaluarea impactului produs asupra mediului de aceste ape provenite din evacuarea prin conducte de transport de pe plaja iazurilor prin sonde inverse, s-a realizat conform metodologiei stabilite și descrise anterior.

Conform clasei de calitate din O 161/2006, apele se încadrează în clasa I pentru parametrul reziduu fix și sulfatați și în clasa V pentru toți ceilalți parametri (tabel 16 și 23).

Tabel. nr.23 Clasificarea funcție de IP a apelor provenite de la punctul de probare VSAR 4

Încercare executată	ANOTIMP Conținut mediu analizat									
	Primavara	Vara	Toamna	Iarna						
pH	7,13	6,23	6,61	6,78						
Pot. Red(Eh)	-7,02	42,40	21,4	12,05						
Conductivitate	928,60	1326,33	1,459	1618,75	Ip	Ip	Ip	Ip	Ipm	O 161
Reziduu fix 105°C	881,68	1503,47	1,465,40	1508,45	0,44	0,75	0,73	0,75	0,67	I
Materii în suspensie	14,18	38,69	70,44	17,55	0,24	0,64	1,17	0,29	0,59	Nu se normează
Sulfatați	462,73	822,08	817,9	825,45	0,77	1,37	1,36	1,38	1,22	I

Fier total	38,92	45,83	40,31	23,50	7,78	9,17	8,06	4,70	7,43	V
Mangan total	3,61	5,94	5,12	5,73	3,61	5,94	5,12	5,73	5,10	V
Cupru	0,83	1,82	0,19	0,03	8,34	18,23	1,90	0,32	7,20	V
Zinc	1,51	2,85	1,65	0,56	3,03	5,70	3,30	1,13	3,29	V
Plumb	0,042	0,10	0,2	0,00	0,21	0,50	1,00	0,00	0,43	V
Nichel	0,054	0,05	0,1	5,98	0,11	0,11	0,20	11,96	3,09	V
Cadmium	0,008	0,01	0,02	0,00	0,04	0,07	0,10	0,00	0,05	V
Aluminiu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Nu se normează
Indici de poluare					24,57	42,48	22,95	26,26	29,07	

Aplicând metoda evaluării în funcție de indicii de poluare, se poate observa că efectul asupra mediului al acestor ape este unul major, mediile create de evacuarea acestora sunt improprii formelor de viață, efectele fiind letale la durate scurte de expunere atât asupra omului cât și asupra mediului înconjurător, având un Indice de Poluare mediu ( $I_p m$ ) = 29,07. Toți indicii de poluare sezonieri sunt mai mari de 20 unități, însă de remarcat este faptul că în perioada de vară aceștia cresc de circa două ori față de valorile înregistrate în celelalte trei sezoane,  $I_p m$  = 42,48 unități (fig. nr.30).

Sezon	$I_p m$
Iarna	26,26
Primăvara	24,57
Vara	42,48
Toamna	22,95

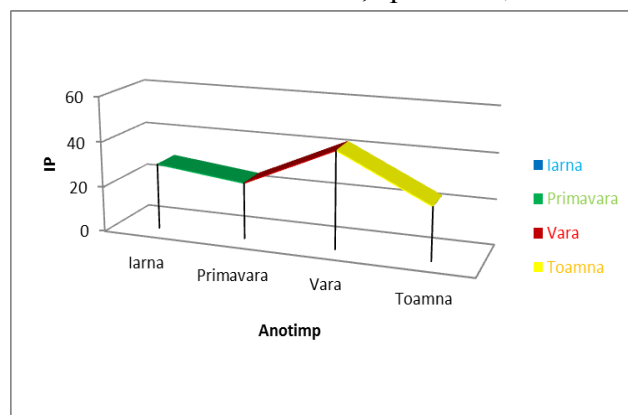


Fig.nr.30 Variația indicelui de poluare sezonier  $I_p$  a apelor din punctul VSAR 4

Analizând indicii de poluare și clasificarea apelor provenite de la cele două puncte de probare VSAR 7, sursa de alimentare pentru VSAR 4, constatăm faptul că sursa are un indice de poluare  $I_p m$  = 19,82 unități iar în locul de evacuare a acestora are un  $I_p m$  = 29,07 unități. Acest fapt ne conduce la certitudinea că pe traseul de transport al apelor se înregistrează un aport de apă din corpul iazului, conducta sondei inverse fiind corodată și avariata de agresivitatea apelor din corpul iazului Valea Straja.

### VIII. 3.1.3. Ape provenite din exfiltrațiile iazului de decantare.

#### VIII. 3.1.3.1. Probe de apă prelevate din exfiltrațiile barajului principal (VSAR 1).



Localizare în coordonate geografice, X lat.N =47°21'20", Y long. E=25°43'22", Z = 859 m, cu un debit anual cuprins între 0,1 – 0,2 l/s. Apa provenită din exfiltrații este deversată în V. Straja.

Acest punct de probare prezintă un debit mic, aproximativ constant în tot timpul anului, de 0,1-0,2 l/s și cu o încărcătură foarte mare de substanțe dizolvate. Comportamentul temperaturii acestor ape este unul contradictoriu în raport cu temperaturile ce caracterizează anotimpurile.

Fig.nr.31 Exfiltrații de la baza barajului principal al iazului Valea Straja (VSAR1)

Astfel, vara și toamna, temperatura înregistrează valori de 13,47 °C, respectiv 10,4°C, în timp ce iarna și primăvara atinge valori de 17,2°C, respectiv 17,7°C. Acest fenomen este caracteristic apelor care ies din medii anaerobe, păstrându-și temperatura relativ constantă pe parcursul întregului an. Turbiditatea este ridicată datorită cantității mari de materii în suspensie transportate

Conductivitatea apelor are valori foarte mari de 2896,1 μS/cm în sezonul de primăvară, 4003,3 μS/cm. vara, 4100 μS/cm. toamna și 3960 μS/cm iarna. Acest aspect relevă o concentrație ridicată a ionilor dizolvați, având un grad înalt de mineralizare în toate anotimpurile. Reziduu fix (uscat) are valori, de asemenea, foarte ridicate indicând existența în soluții a unei cantități mari de substanțe stabile. Un comportament asemănător îl manifestă și parametrul sulfat, având concentrații ridicate la evacuare, valorile acestui parametru fiind păstrate de obicei o perioadă mare de timp după amestecul cu alte tipuri de ape. Parametrul Oxigen Dizolvat (OD) are valori extrem de scăzute, acesta fiind de regulă invers proporțional cu temperatura și conținutul de săruri dizolvate. Aceste valori, cuprinse între 0, 5 și 0, 8 mg O<sub>2</sub>/l, sunt specifice pentru mediile anaerobe, întâlnite în corpul iazurilor. Astfel, acest parametru a putut fi măsurat datorită temperaturilor care au fost înregistrate la evacuarea apelor din corpul iazului. Parametrii pH și Eh păstrează valori multianuale relativ constante, având valori cuprinse între 6, 5 și 6, 8 unități pH, respectiv între 8,2 și 25,4 mV.

Tabel nr.24 Parametrii și clasificarea apelor provenite de la punctul de probare VSAR 1.

Încercare executată	UM	Calitatea sezonieră a apei									
		Primăv	Vara	Toamna	Iarna	Indici sezonieri de poluare				Indice de poluare	
		C <sub>med</sub>	C <sub>med</sub>	C <sub>med</sub>	C <sub>med</sub>	I <sub>pm</sub>	I <sub>pm</sub>	I <sub>pm</sub>	I <sub>pm</sub>	I <sub>p</sub> mediu	Calitate O161/2006
pH	Unit de pH	6,5	6,6	6,8	6,4	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează
Pot. Red.(Eh)	mV	13,4	17,0	8,2	25,4	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează
Conduct.	μS/cm	2896,1	4003,3	4100,0	3960,0	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează
O <sub>2</sub> dizolvat	mgO <sub>2</sub> /l	0,5	0,7	0,7	0,8	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	V
Reziduu filtrat 105°C	mg/l	5124,9	5508,6	5153,0	3735,2	2,56	2,75	2,58	1,87	2,44	V
Materii în suspensie	mg/l	20,0	20,0	0,0	4856,0	0,33	0,33	0	80,93	27,20	Nu se normează
Sulfat(SO <sub>4</sub> )	mg/l	3001,7	3025,9	2967,2	2958,5	5,00	5,04	4,95	4,93	4,98	V
Fier total ionic	mg/l	551,0	472,1	402,2	504,1	110,2	94,42	80,44	100,8	96,47	V
Mangan total	mg/l	10,4	13,6	9,5	8,1	10,40	13,55	9,46	8,11	10,38	V
Cupru	mg/l	0,1	0,0	0,1	0,0	1,37	0,44	0,5	0,18	0,62	III
Zinc	mg/l	2,3	7,4	3,4	0,5	4,53	14,71	6,84	1,07	6,79	V
Plumb	mg/l	0,0	0,0	0,0	1,2	0,09	0,10	0,02	6,00	1,55	V
Nichel	mg/l	0,1	0,1	0,1	0,0	0,24	0,18	0,2	0,08	0,17	III
Cadmiu	mg/l	0,0	0,2	0,0	0,0	0,10	0,90	0,1	0,05	0,29	V
Aluminiu	mg/l	1,0	1,0	1,0	0,0	0,20	0,20	0,2	0,00	0,20	Nu se normează
<b>Indicii de poluare</b>						135,0	132,6	105,3	204,0	151,1	



Din chimismul apei, datorită conținutului ridicat de ion sulfat precum și a pH-ului neutru și a Eh-lui aproximativ constant, se poate concluziona că aceste ape sunt constituite dintr-un amestec de ape acide și ape cu alcalinitate naturală mare, provenite din izvoarele din corpul iazului, rămânând în ape ioni ai metalelor grele care pot avea un caracter amfoter. Concentrația ionilor de Mn și Cu prezintă valori relativ mari, deoarece aceste metale precipită complet doar la pH mai mare decât 9. În concluzie, datorită amestecului de ape acide cu cele alcaline, care a avut loc înaintea punctului de urgență situat în corpul iazului, a fost inhibată precipitarea unor elemente datorită „jocului” pH-Eh. Elementele metalelor grele caută condiții favorabile de precipitare în aval de punctul de urgență, pe valea Straja, înainte de confluența cu pârâul Brăteasa sau după confluența cu acesta.

Aplicând metoda evaluării în funcție de indicele de poluare, observăm că efectul acestor ape asupra mediului este unul major. Mediile create de evacuarea acestora sunt improprii formelor de viață, cu efecte letale la durate scurte de expunere atât asupra omului cât și asupra mediului înconjurător, având un Indice de poluare mediu ( $I_{pm}$ ) = 151,1 unități, toți ceilalți indicii de poluare sezonieri prezentând valori de peste 100 unități.

Conform clasei de calitate din O 161/2006, apele se încadrează în clasa III pentru parametrii cupru și nichel și în clasa V pentru toți ceilalți parametri (tabel 16 și 24). În concluzie, indiferent de metoda de evaluare aplicată pentru caracterizarea calității apelor și a impactului acestora asupra oamenilor și a mediului acvatic, se remarcă ușor nocivitatea acestora și posibilele efecte pe termen lung pe care acestea ar putea să le producă asupra ecosistemelor dacă nu vor fi tratate înainte de a fi evacuate în emisarii adiacente.

VIII. 3.1.3.2. Probe de apă prelevate din exfiltrațiile din digul aval de baraj principal ( în construcție) (VSAR 2).



Localizarea în coordonate geografice X lat.N= 47°21'21", Y long. E = 25°43'18", Z = 855 m, și un debit anual cuprins între 1 – 3 l/s. Apele provin din corpul iazului V. Straja care se infiltrează pe sub barajul principal și apar la o cotă inferioară, la cca. 100 m față de acesta, la digul încastrat în vederea depunerii de material cu intenția înălțării digului principal.

*Fig.nr.32 Exfiltrațiile din digul aval de barajul principal iaz Valea Straja (VSAR 2)*

Acest punct de probare prezintă valori ale debitelor multianuale aproximativ constant, cuprinse între 1 și 3 l/s și cu o încărcătură foarte mare de substanțe dizolvate. Parametrul temperatură a acestor ape înregistrează valori cuprinse între 17,6°C și 23,9°C.

Acest fenomen este caracteristic apelor care ies din medii anaerobe, păstrându-și temperatura relativ constantă pe parcursul unui întreg sezon. Turbiditatea este ridicată, de unde rezultă faptul că apele transportă cantități mari de materii în suspensie.

Conductivitatea apelor are valori foarte mari, de 2065,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  în sezonul de primăvară, 1406  $\mu\text{S}/\text{cm}$  vara, 1204  $\mu\text{S}/\text{cm}$  toamna și 2590  $\mu\text{S}/\text{cm}$  iarna. Acest aspect relevă o concentrație ridicată a ionilor dizolvați, având un grad înalt de mineralizare pe parcursul tuturor anotimpurilor. Reziduu fix (uscat) are valori, de asemenea, foarte ridicate indicând existența în soluții a unei cantități ridicate de substanțe stabile, valorile scad nesemnificativ în perioada vară-toamnă. Un comportament asemănător îl manifestă și parametrul sulfat, având concentrații ridicate la evacuare, valorile acestui parametru sunt păstrate de obicei o perioadă mare de timp și după amestecul cu alte tipuri de ape.

Parametrii pH și Eh păstrează valori multianuale relativ constante, cuprinse 3,35 și 5,89 unități pH, respectiv între 55,3 și 194,5 mV.

Valorile mici ale pH-ului au ca efect creșterea concentrației zincului și manganului. Creșterea concentrației ionilor de fier și zinc se datorează ușurinței cu care aceștia formează coloizi, în condițiile scăderii concentrației celorlalți ioni din apă (reducerea efectului ionului străin). Concentrația ionilor de Mn și Cu prezintă valori mari, deoarece aceste metale precipită complet doar la pH mai mare decât 9, iar în condiții de pH scăzut aceste elemente se concentrează în soluții, fapt dovedit de valorile mari ale parametrilor sulfat, reziduu fix și conductivitate.

După cum se poate observa, aplicând metoda evaluării în funcție de indicii de poluare, efectul acestor ape asupra mediului este unul major, mediile create de evacuarea lor sunt improprii formelor de viață, Efectele sunt letale la durate scurte de expunere atât asupra omului cât și asupra mediului înconjurător, având un Indice de poluare mediu ( $I_{pm}$ ) = 151,1 unități, toți ceilalți indici de poluare sezonieri prezintă valori de peste 100 unități.

Conform clasei de calitate din O 161/2006, apele se încadrează în clasa III pentru parametrii cupru și nichel și în clasa V pentru toți ceilalți parametri (tabel 16 și 25). În concluzie, indiferent de metoda de evaluare aplicată pentru caracterizarea calității apelor și a impactului acestora asupra oamenilor și a mediului acvatic, se remarcă ușor nocivitatea acestora și posibilele efecte pe termen lung pe care ar putea să-l producă asupra ecosistemelor dacă nu vor fi tratate înainte de a fi evacuate în emisarii receptori adiacenți.

Tabel nr.25 Parametrii și clasificarea apelor provenite de la punctul de probare VSAR 2

Încercare executată	UM	Calitatea sezonieră a apei									
		Primăv	Vara	Toamna	Iarna	Indici sezonieri de poluare a apei				Indice gen. de poluare	
		C <sub>med</sub>	C <sub>med</sub>	C <sub>med</sub>	C <sub>med</sub>	I <sub>pm</sub>	I <sub>pm</sub>	I <sub>pm</sub>	I <sub>pm</sub>	I <sub>p</sub> mediu	Calitatea O161/2006
pH	Unit de pH	4,06	5,89	3,35	5,74	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează
Pot. Red (Eh)	mV	151,65	55,30	194,50	63,20	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează
Conductivitatea	$\mu\text{S}/\text{cm}$	2056,5	1406,0	1204,0	2590,0	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează
Reziduu filtrat 105°C	mg/l	2056,5	1400,5	1086,0	2792,0	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	Nu se normează	V
Materii în suspensie MS	mg/l	0,00	3,75	0,00	0,00	0,00	0,06	0	0,00	0,02	Nu se normează
Sulfat(SO <sub>4</sub> )	mg/l	1308,9	863,47	634,74	1824,1	2,18	1,44	1,06	3,04	1,93	V

Fier total ionic	mg/l	112,98	5,31	1,12	52,80	22,60	1,06	0,224	10,56	8,61	V
Mangan total	mg/l	5,81	4,09	1,68	8,24	5,81	4,09	1,68	8,24	4,96	V
Cupru	mg/l	2,42	0,30	0,40	0,01	24,15	2,98	4	0,13	7,82	V
Zinc	mg/l	2,79	1,24	1,00	0,36	5,57	2,47	2	0,728	2,69	V
Plumb	mg/l	0,015	0,200	0,00	0,00	0,08	1,00	0,02	0	0,37	V
Nichel	mg/l	0,039	0,020	0,10	0,00	0,08	0,04	0,2	0	0,11	III
Cadmiu	mg/l	0,011	0,002	0,02	0,00	0,06	0,01	0,1	0	0,06	V
Aluminiu	mg/l	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0	0	0,00	Nu se normează
CCO-Cr	mgO/l	8,63	-	-	-	0,07	-	-	-	0,07	I
Calciu	mg/l	181,07	-	-	-	0,60	-	-	-	0,60	II
Magneziu	mg/l	42,39	-	-	-	0,42	-	-	-	0,42	I
<b>Indicii de poluare</b>						62,64	13,86	9,82	24,1	28,56	

Probele de apă (levigat) care au fost colectate din cele două zone de exfiltrații din corpul iazului, dovedesc existența fenomenelor de drenare a apelor acide, care sunt însoțite de percolarea în proporții variabile de metale grele (ML) din depozitul de deșuri miniere, conducând la contaminarea apelor de suprafață și subterane cu metale grele. Acest fenomen este în corelație cu pH-ul apelor din exfiltrații.

Analizele statistice efectuate pe parametrii apelor provenite din cele două exfiltrații dovedesc atât asemănări cât și deosebiri importante. Astfel, diagramele binare realizate pe parametrii ce caracterizează individual cele două puncte de exfiltrații din corpul iazului, pun în evidență o serie de deosebiri în ceea ce privește comportamentul pH-lui în raport cu fierul total, manganul total, reziduul fix și conductivitatea. Corelația între pH-fier total și pH-conductivitate este inversă, atât pentru VSAR 1 cât și pentru VSAR 2 (figurile 33 și 35). Există și o corelație inversă care se înregistrează între pH și Mn atât pentru VSAR 1 cât și pentru VSAR 2 (figura. 34). O diferență dintre cele două puncte o constituie corelația dintre pH-reziduu fix care este inversă pentru VSAR 2 și directă pentru VSAR 1 (figura 36 De asemenea, deosebiri există și între relațiile între Eh pe de o parte și parametrii Fe și Mn pe de altă parte relevă o corelație inversă și respectiv directă pentru cele două puncte de probare (figurile.37 și 38).

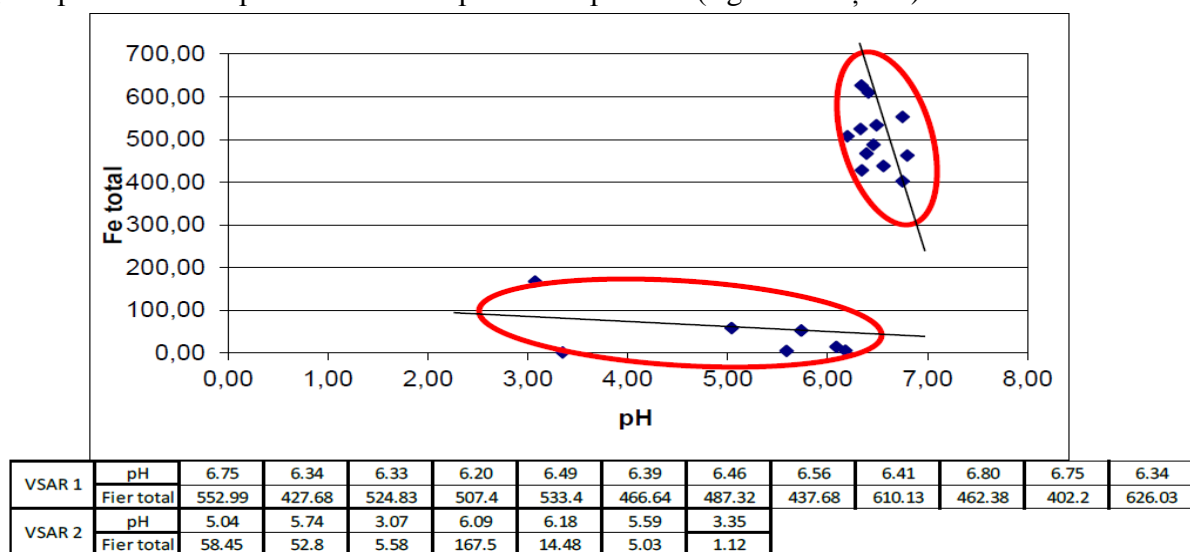
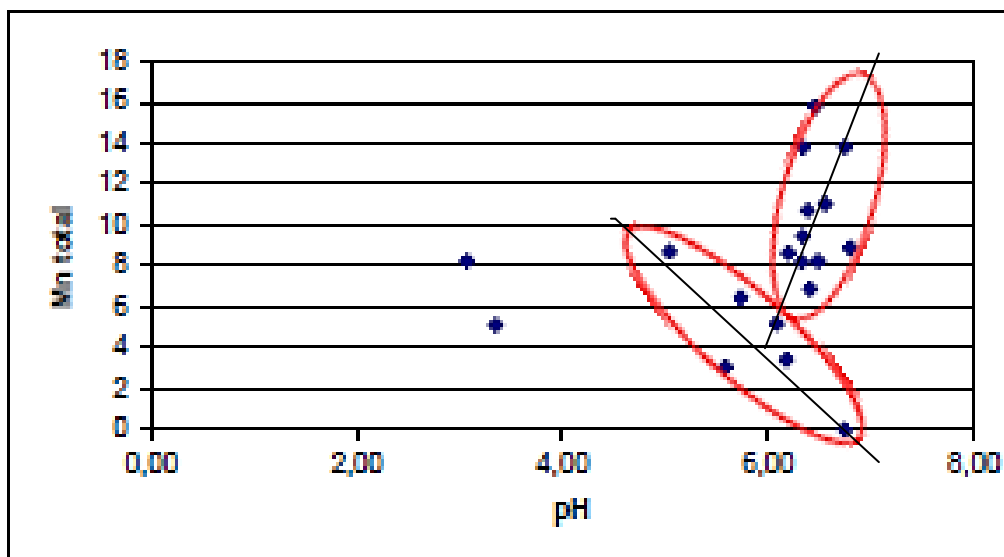
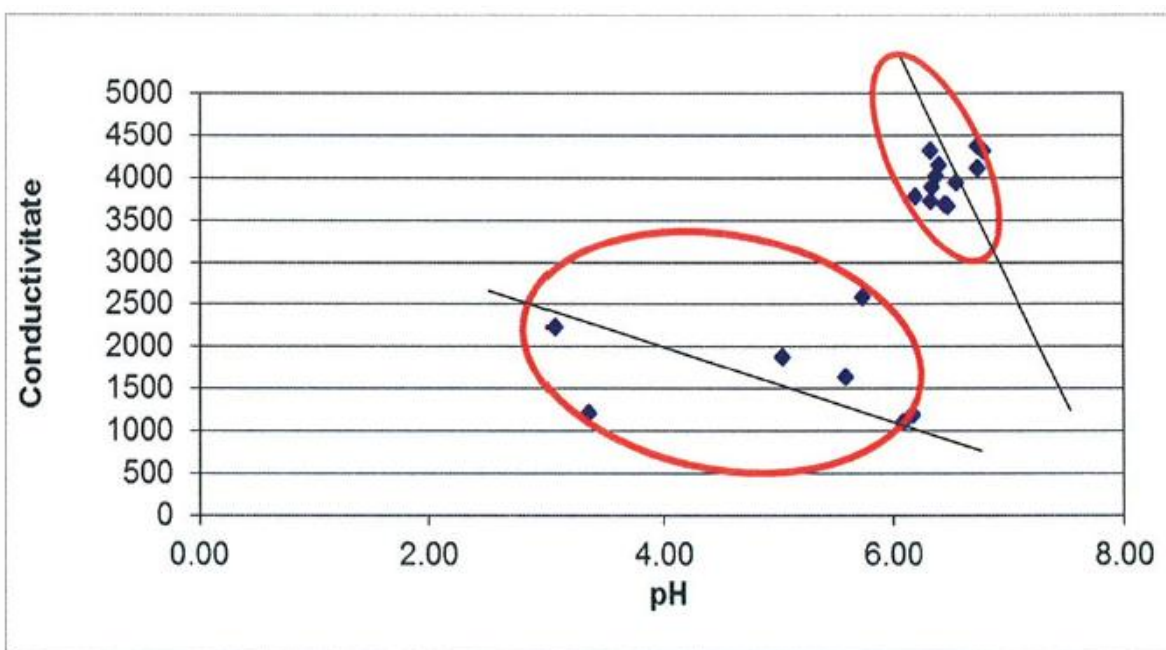


Fig. nr.33 Diagrama de corelație pH/Fe total pentru punctele VSAR 1 și VSAR 2  
Se observă corelația inversă deci diferența dintre cele două puncte



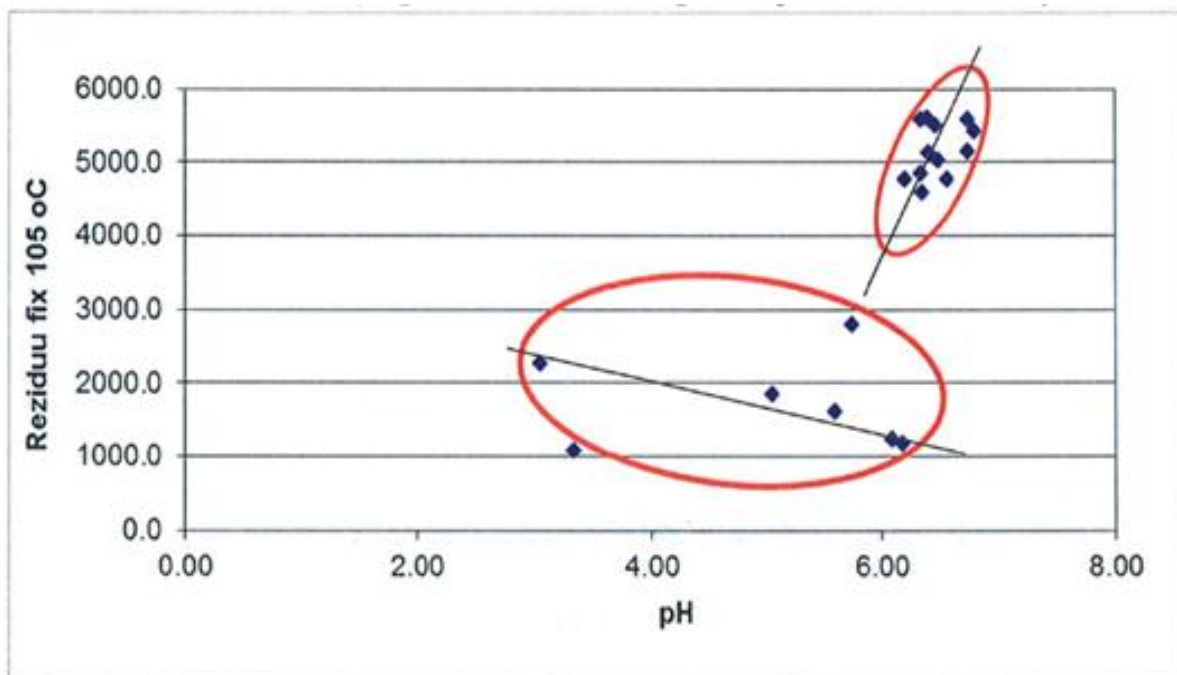
VSAR 1	pH	6.75	6.34	6.33	6.20	6.49	6.39	6.46	6.56	6.41	6.80	6.75	6.34
	Mn total	13.80	8.21	8.64	8.24	10.70	15.79	11.05	6.88	8.87	13.82	9.46	8.71
VSAR 2	pH	5.04	5.74	3.07	6.09	6.18	5.59	3.35					
	Mn total	6.45	5.17	3.42	3.07	5.11	1.68	8.24					

Fig. nr.34 Diagrama de corelație pH/Mn total pentru punctele VSAR 1 și VSAR 2



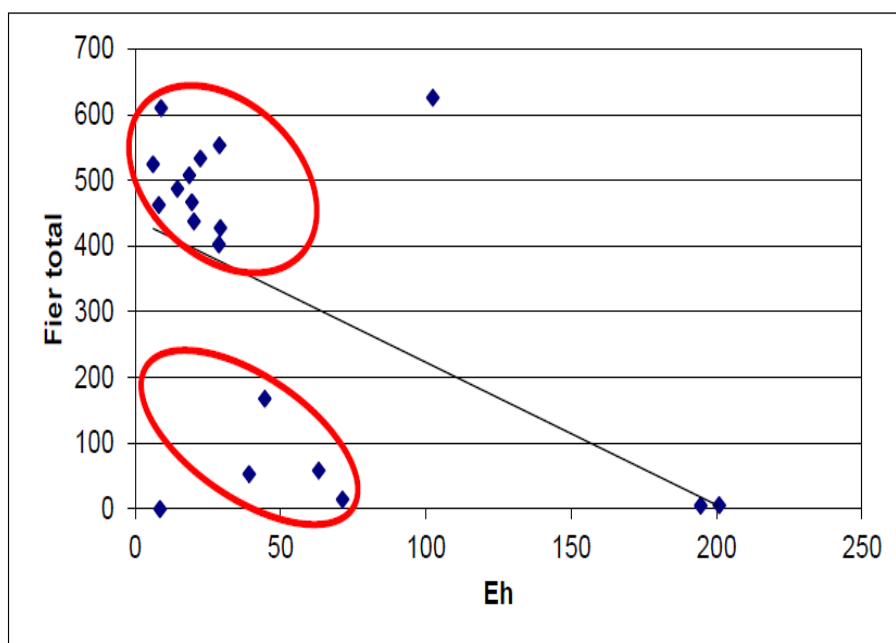
VSAR 1	pH	6.75	6.34	6.33	6.20	6.49	6.39	6.46	6.56	6.41	6.80	6.75	6.34
	Conduct	4360	3880	3720	3770	3660	4020	3680	3930	4150	4310	4100	4310
VSAR 2	pH	5.04	5.74	3.07	6.09	6.18	5.59	3.35					
	Conduct	1883	2590	2230	1091	1182	1630	1204					

Fig. nr.35 Diagrama de corelație pH/Conductivitate pentru punctele VSAR 1 și VSAR 2



VSAR 1	pH	6.75	6.34	6.33	6.20	6.49	6.39	6.46	6.56	6.41	6.80	6.75	6.34
	Reziduu fix 105oC	4360	3880	3720	3770	3660	4020	3680	3930	4150	4310	4100	4310
VSAR 2	pH	5.04	5.74	3.07	6.09	6.18	5.59	3.35					
	Reziduu fix 105oC	1883	2590	2230	1091	1182	1630	1204					

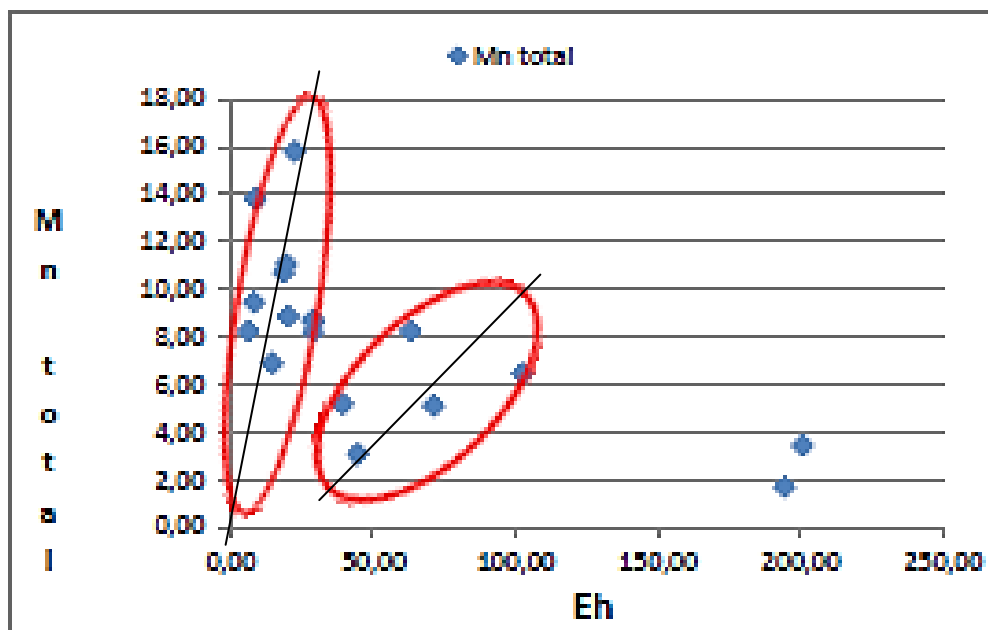
Fig. nr.36 Diagrama de corelație pH/Reziduu fix la 105°C pentru punctele VSAR 1 și VSAR 2



VSAR 1	Eh	8.6	29	29.3	6.2	18.6	22.4	19.5	14.6	20.2	9	8.2	28.8
	Fier total	552.99	427.68	524.83	507.4	533.4	466.64	487.32	437.68	610.13	462.38	402.2	626.03
VSAR 2	Eh	102.4	63.2	39.2	200.9	44.6	71.4	194.5					
	Fier total	58.45	52.8	5.58	167.5	14.48	5.03	1.12					

Fig.nr.37 Diagrama de corelație Eh/Fe total pentru punctele VSAR 1 și VSAR 2





VSAR 1	Eh	8.6	29	29.3	6.2	18.6	22.4	19.5	14.6	20.2	9	8.2	28.8
	Mn total	13.80	8.21	8.64	8.24	10.70	15.79	11.05	6.88	8.87	13.82	9.46	8.71
VSAR 2	Eh	102.4	63.2	39.2	200.9	44.6	71.4	194.5					
	Mn total	6.45	5.17	3.42	3.07	5.11	1.68	8.24					

Fig. nr.38 Diagrama de corelație Eh/Mn total pentru punctele VSAR 1 și VSAR 2.

Astfel, diagramele pH-fier total, pH-conductivitate, pH-reziduu fix și Eh-pH nu discriminează în mod cert comportamente diferite ale apelor provenite din cele două puncte de exfiltrații din corpul aceluiași iaz care sunt situate aproximativ pe aceeași direcție dar la cote diferite. Totuși, pantele diferite ale dreptelor de regresie reflectă anizotropia hidraulică și stratificarea apelor, atât pe verticală cât și pe orizontală, fenomen datorat atât caracteristicilor materialului din care este alcătuit depozitul cât și variației în timp și spațiu a saturației în oxigen. Din acest motiv am procedat la aplicarea unei analize statistice multivariate, care să includă mai mulți parametri care caracterizează cele două puncte și care vor conduce la creșterea gradului de încredere în rezultatele obținute în perioada de cercetare.

Tabelul nr.26 Valorile parametrilor celor două populații VSAR 1 și VSAR 2 supuși analizei Cluster.

Specificație	pH	Pot. Red.(Eh)	Conduc-tivitatea	Fe total	Mn total	Zinc	Sulfați	Reziduu fix	Row
VSAR 1	6,75	8,6	4360	552,99	13,8	1,74	3341,21	5574	1
VSAR 1	6,344	29	3880	427,68	8,21	0,622	2825,64	4598	2
VSAR 1	6,344	29	3880	427,68	8,21	0,622	2825,64	4598	3
VSAR 1	6,332	29,3	3720	524,83	8,64	0,498	2826,3	4856	4
VSAR 1	6,2	6,2	3770	507,4	8,24	4,03	2825,44	4776	5
VSAR 1	6,49	18,6	3660	533,4	10,7	3,01	2782,73	5032	6
VSAR 1	6,39	22,4	4020	466,64	15,79	10,07	3102,71	5592,4	7
VSAR 1	6,46	19,5	3680	487,32	11,05	4,75	2802,31	5508,4	8
VSAR 1	6,56	14,6	3930	437,68	6,88	0,34	2805,03	4768,8	9
VSAR 1	6,41	20,2	4150	610,13	8,87	0,28	3057,61	5117,4	10
VSAR 1	6,8	9	4310	462,38	13,82	7,24	3172,66	5425	11

Specificație	pH	Pot. Red.(Eh)	Conduc-tivitatea	Fe total	Mn total	Zinc	Sulfați	Reziduu fix	Row
VSAR 1	6,75	8,2	4100	402,2	9,46	3,42	2967,16	5153	12
VSAR 1	6,34	28,8	4310	626,03	8,71	0,68	3377	5574	13
VSAR 2	5,04	102,4	1883	58,45	6,45	1,54	1.193,72	1843	14
VSAR 2	5,738	63,2	2590	52,8	8,24	0,364	1.824,12	2792	15
VSAR 2	5,738	63,2	2590	52,8	8,24	0,364	1.824,12	2792	16
VSAR 2	3,073	200,9	2230	167,5	5,17	4,03	1424,2	2270	17
VSAR 2	6,09	44,6	1091	14,48	3,42	1,99	675,93	1232,5	18
VSAR 2	6,18	39,2	1182	5,58	3,07	1,25	712,35	1183,3	19
VSAR 2	5,59	71,4	1630	5,03	5,11	2,14	1.014,59	1617,7	20
VSAR 2	3,35	194,5	1204	1,12	1,68	1	634,74	1086	21

### Dendrogram

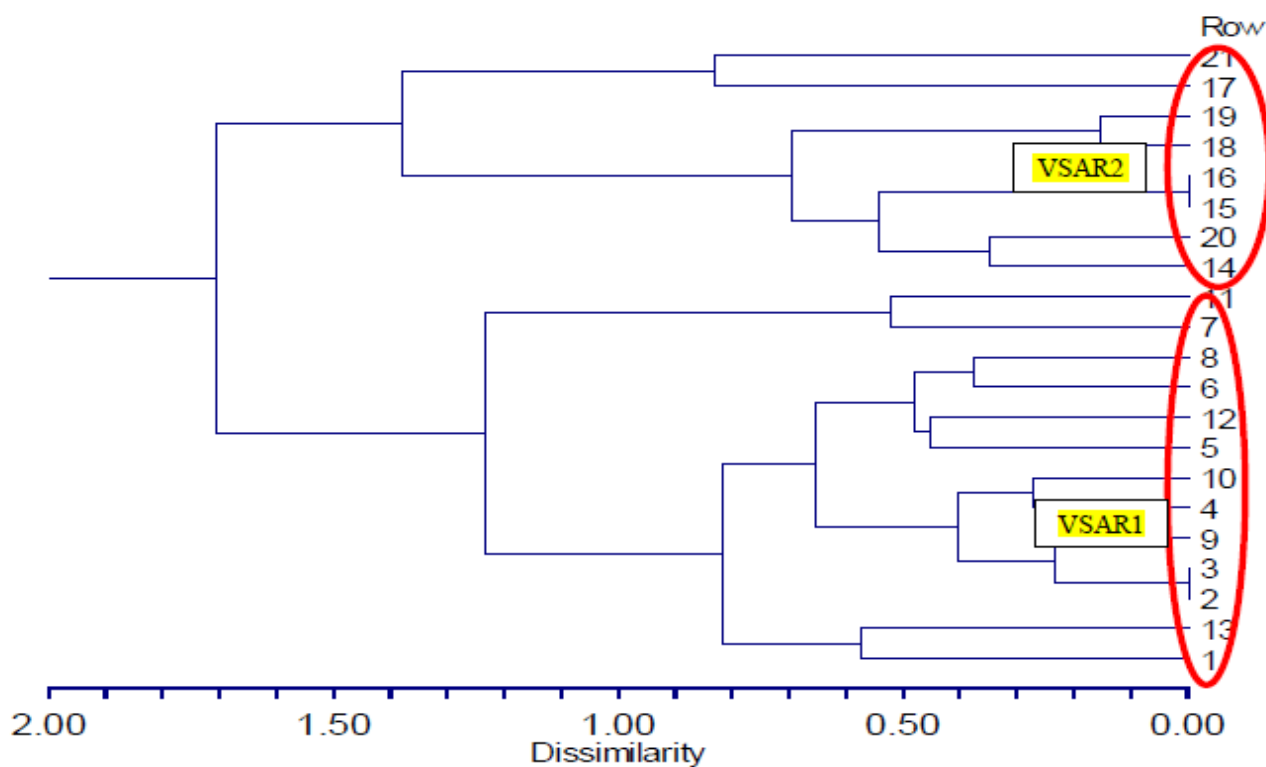


Fig. nr.39 Dendrograma cu deosebirile dintre parametrii VSAR 1 și VSAR 2.

Analiza statistică aplicată pe populația formată din valorile parametrilor celor două subpopulații VSAR 1 și VSAR 2 (tabel 26), pune în evidență existența certă a două asociații hidrochimice cu distribuții și parametri diferiți. Astfel, am aplicat o analiză statistică multivariată de tip "cluster" cu ajutorul programului de prelucrare statistică NCSS 2007 (licență NCSS 2007 – 7566845444). Rezultatele obținute sunt redate în dendrograma (figura 39), unde se discriminează în mod cert cele două asociații hidrogeochimice aparținând subpopulațiilor de parametri ce caracterizează cele două puncte de exfiltrații VSAR 1 și VSAR 2.

În concluzie, pentru apele care provin din exfiltrații Iazului V. Straja, contaminarea provine din leșierea acidă a mineralelor sulfuroase existente în rocile traversate. Din chimismul apei, datorită conținutului ridicat de ion sulfat și foarte redus de fier, precum și a pH-ului neutru, se poate concluziona că aceste ape sunt constituite dintr-un amestec de ape acide și ape cu alcalinitate naturală ridicată. Datorită acestui fapt, ionul de fier a precipitat, rămânând în apă doar ionii metalelor grele cu caracter amfoter. Concentrația ionilor de Mn și Cu prezintă valori mari deoarece acestea precipită complet doar la pH mai mare decât al acestor ape. De asemenea, potențialul de generare de scurgeri acide a rocilor din perimetrul iazului este semnificativ doar pentru o parte dintre probe, ceea ce indică faptul că în aceste zone au loc atât procese de generare de ape acide cât și de neutralizare. Datorită acestui fenomen, materialul depozitat se impregnează cu precipitate de metale grele. Deoarece manganul și cuprul nu precipită total, acești ioni pot fi reținuți în precipitat prin absorbție și eliberați prin peptizare atunci când materialul depozitat este afectat de volume mari de apă, de exemplu în perioadele cu precipitații abundente. Raportul Fe/Mn este mult mai mare de 5:1 pentru cele mai multe dintre probe, ceea ce ne conduce la ipoteza conform căreia coprecipitarea manganului pe fier nu mai este eficientă odată cu creșterea pH-ului.

#### VIII. 3.1.4. Ape de suprafață. Emisari care subtraversează iazurile

VIII. 3.1.4.1. Probe de apă prelevate de la evacuarea din galeria hidrotehnică (VSAR 3). Localizare în coordonate geografice X lat.N= 47°21'26", Y long. E= 25°43'16", Z =851 m și un debit anual cuprins între 5 – 10 l/s. Această galerie preia apa de pe Valea Straja în punctul VSAR 6 amonte de iaz și o deversează tot în V. Straja în aval de iaz, la cca 300 m amonte de confluența cu valea Brăteasa.



Fig.nr.40 Apă de la evacuarea pârâului V.

Straja din galeria hidrotehnică.

Modificările rapoartelor de debite sunt puse pe seama unui aport de ape cu aceleași calități din vatra galeriei, lucru admisibil deoarece starea fizică a acesteia a fost afectată de subîmpingerile laterale venite din versantul în care este executată galeria. Temperatura medie a apei este de 18,6 °C la admisie și de 19,8 °C la evacuare, fapt care repune în discuție aportul suplimentar de ape care se produce între admisie și evacuare.

Turbiditatea apei este medie, cu mici cantități de materii în suspensie-rugină. Conductivitatea apelor este ușor mai ridicată la evacuare decât la alimentare și are valori medii de 491.28  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Potențialul redox-Eh are valori medii relativ scăzute,  $E_h = -56.87$ , indicând un mediu anaerob, deci condiții reducătoare.

Concentrația ionilor de hidrogen (pH) este ridicată, cu o medie de 8,04 unitați pH, acest amestec de ape având o alcalinitate ridicată. (tab. 16 și 27)

Scăderea concentrației nichelului de la 0.15 mg/l la admisie la 0.04 mg/l la evacuare, poate fi explicată, potrivit datelor din literatura de specialitate, prin precipitarea ionilor  $\text{Ni}^{2+}$  care poate avea loc la pH mai mare decât 6. (Bhattacharjee, S.& al., 2004).

Tabel nr.27 Clasificarea apelor provenite de la punctul de probare VSAR 3

Încercare executată	UM	Calitatea apei		
		$C_{\text{mediu}}$	Ipm	Calitatea
pH	Unit de pH	8,04	Nu se normează	Nu se normează
Pot. Red.	mV	-56,87	Nu se normează	Nu se normează
Conduct.	$\mu\text{S}/\text{cm}$	491,28	Nu se normează	Nu se normează
Reziduu filtrat 105°C	mg/l	324,48	0,16	I
Materii în suspensie MS	mg/l	11,36	0,19	I
Sulfăți(SO <sub>4</sub> )	mg/l	95,84	0,16	I
Fier total ionic	mg/l	0,46	0,09	I
Mangan total	mg/l	0,06	0,06	I
Cupru	mg/l	0,02	0,24	I
Zinc	mg/l	0,02	0,04	I
Plumb	mg/l	0,08	0,38	V
Nichel	mg/l	0,04	0,09	II
Cadmiu	mg/l	0,01	0,04	V
Aluminiu	mg/l	0,00	0,00	nsn
Indice de poluare			1,45	

Concentrațiile de nichel măsurate atât la intrarea emisarului în galerie cât și la ieșirea din galerie, sunt ridicate în raport cu legislația românească în materie de calitate a apelor, însă nu ating valoarea letală pentru mediul acvatic (adică între 1 și 63 mg/l).

### VIII. 3.1.5. Ape din emisarii receptori.

VIII. 3.1.5.1. Probe de apă prelevate din Pârâul Valea Straja, amonte de iaz Valea Straja (VSAR 6), înainte de intrarea în galeria hidrotehnică. Localizare în coordonate geografice X lat.N = 47°21'04", Y long. E=25°43'46", Z = 890 m și un debit anual cuprins între 3 - 5 l/s.

Înregistrează concentrații ridicate pentru parametrii plumb, nichel și cadmiu, ceilalți parametri fiind în limite admisibile.

Debitul este aproximativ constant tot timpul anului între 3 și 5 l/s, cu o încărcătură redusă de substanțe dizolvate.

Temperatura variază între 7,8 – 20,4 °C iarna și 18,5 - 22°C vara, turbiditatea este medie, cu mici cantități de materii în suspensie.



Fig. nr.41 Apă prelevată din Pârâul Valea Straja, amonte de iaz Valea Straja (VSAR 6)

Ceilalți parametri se încadrează în clasa I. În amonte de punctul de probare nu au existat lucrări miniere vechi care să afecteze în prezent calitatea apelor. Deci concentrațiile ridicate pentru cele trei elemente se datorează fondului natural. Aceste conținuturi ridicate de metale grele provin din fondul natural al ariei respective. Procesul de leșiere acidă are loc și în mod natural, prin interacțiunea apelor cu mineralele sulfuroase prezente în rocile din zonă, situate chiar și în afara limitelor de operare tehnologică. Acest fenomen se produce la o concentrație relativ ridicată de oxigen, specifică cursurilor rapide ale pârâurilor de munte.

Conductivitatea apelor este ușor ridicată și are valori medii de 423  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Potențialul redox-Eh are valori medii relativ scăzute, iar concentrația ionilor de hidrogen (pH) este ridicată, cu o medie de 8,02 unități pH, aceste ape prezentând o alcalinitate ridicată. În conformitate cu normativul de clasificare a apelor de suprafață, acestea se încadrează în ape de suprafață clasa V pentru parametrii plumb, nichel și cadmiu și în clasa II pentru parametrul cupru.

Tabel nr.28 Clasificarea apelor provenite de la punctul de probare VSAR 6

Încercare executată	UM	Calitatea apei		
		$C_{\text{mediu}}$	I <sub>pm</sub>	O.161
pH	Unit de pH	8,017	Nu se normează	Nu se normează
Pot. Red(Eh)	mV	-56,233	Nu se normează	Nu se normează
Conduct.	$\mu\text{S}/\text{cm}$	423,000	Nu se normează	Nu se normează
Reziduu filtrat 105°C	mg/l	278,600	0,14	I
Materii în suspensie MS	mg/l	20,000	0,33	?
Sulfăți(SO <sub>4</sub> )	mg/l	41,190	0,07	I
Fier total ionic	mg/l	0,265	0,05	I
Mangan total	mg/l	0,198	0,20	I
Cupru	mg/l	0,050	0,50	II
Zinc	mg/l	0,033	0,07	I
Plumb	mg/l	0,075	0,38	V
Nichel	mg/l	0,150	0,30	V
Cadmiu	mg/l	0,040	0,20	V
Aluminiu	mg/l	0,000	0,00	I
<b>Indice de poluare</b>			2,23	

Apele acide rezultate se amestecă cu cele de suprafață, care datorită alcalinității temporare pe care o au, le tamponează.

Indicele de poluare mediu pentru acest punct de probare are valoarea de  $I_p = 2,23$  unități. În conformitate cu scara de evaluare, aceste ape afectează mediul peste limita admisă – niv. 2, așa cum reiese din tabelele 16 și 28



VIII. 3.1.5.2. Probe de apă prelevate din pârâul Valea Straja la evacuarea în pârâul Brăteasa (VSAR 5), în aval de iazul Valea Straja.

Localizare în coordonate geografice X lat. N=47°21'37", Y long. E=25°42'53" Z = 818 m și un debit anual cuprins între 13 - 25 l/s.

Punctul de probare VSAR 5 face bilanțul chimic și de mediu pentru toată incinta tehnologică care a aparținut iazului de decantare Valea Straja.



Fig.nr.42 Apă prelevată din pârâul Valea Straja, aval de iazul Valea Straja (VSAR 5)

Debitul multianual este cuprins între 13 și 25 l/s cu o turbiditate ridicată, prezentând o culoare roșiatică cu cantități relativ ridicate de materii în suspensie-rugină. Concentrația ionică a soluțiilor este ridicată, fapt dovedit de conductivitatea medie a apelor de 1044,14  $\mu\text{S/cm}$ . Potențialul redox-Eh are valori medii scăzute de -43,9 mV, indicând un mediu anaerob, deci condiții reducătoare. Concentrația medie multianuală a ionilor de hidrogen (pH) din apă este 7,71 unități pH. Aceste valori neutre ale pH-ului și temperaturile relativ scăzute ale apei de 18,17°C, ne conduc la concluzia că ele sunt constituite dintr-un amestec de ape acide provenite din exfiltrările din corpul iazului cu ape cu alcalinitate ridicată provenite din valea Straja, care intră în perimetru prin intermediul galeriei hidrotehnice în punctul VSAR 3.

Practic, apele acestui punct de probare sunt alcătuite din apele de exfiltrații din corpul iazului (VSAR 1, VSAR 2), apele văii Straja evacuate prin galeria hidrotehnică (VSAR 3) și apele provenite de pe plaja iazului care sunt transportate și evacuate prin sistemul de sonde inverse (VSAR 7, VSAR 4).

Pe perioada celor cinci ani de investigații, apele colectate din acest punct au înregistrat concentrații ridicate pentru toți parametrii, cu excepția rezidului fix, acesta fiind în limite admisibile.

Tabel nr.29 Clasificarea apelor provenite de la punctul de probare VSAR 5

Încercare executată	UM	CALITATEA APEI		
		Cmed	Ipm	Calitatea
pH	Unit de pH	7,71	nsn	nsn
Pot. Red.	mV	-43,90	nsn	nsn
Conduct.	$\mu\text{S/cm}$	1044,14	nsn	nsn
Reziduu filtrat 105°C	mg/l	922,50	0,46	I
Materii în suspensie MS	mg/l	24,26	0,40	nsn
Sulfati(SO <sub>4</sub> )	mg/l	460,08	0,77	V
Fier total ionic	mg/l	26,09	5,22	V
Mangan total	mg/l	1,94	1,94	V
Cupru	mg/l	0,2670	2,67	V
Zinc	mg/l	0,7340	1,47	V
Plumb	mg/l	0,0120	0,06	V
Nichel	mg/l	0,0342	0,07	III
Cadmium	mg/l	0,0115	0,06	V
Aluminiu	mg/l	0,00	0,00	nsn
Indice de poluare			13,11	

Din punctul de vedere al stării ecologice a corpului de apă, se încadrează în ape de suprafață clasa I pentru parametrul reziduu fix, în clasa III pentru parametrul nichel și în clasa V pentru ceilalți parametri. Surprinzător este comportamentul nichelului, a cărui concentrație la evacuare scade față de sursa principală valea Straja, în ciuda aportului important adus de apele provenite din corpul iazului.

Acest fenomen poate apărea în situațiile în care pH-ul soluțiilor este mai mare de 6 unități pH, domeniu în care nichelul precipită așa cum am arătat mai sus.

Indicele de poluare mediu pentru acest punct de probare are valoarea de  $I_{pm} = 13,11$  unități, iar în conformitate cu scara de evaluare, aceste ape degradează mediul până la nivelul 2, efectele fiind letale pentru mediul acvatic la durate scurte de expunere, așa cum reiese din tabelele 16 și 29.

## CONCLUZII

În urma evaluării impactului produs de deșeurile miniere asupra factorului apă din perimetrele tehnice aparținând de cele cinci iazuri de decantare studiate am ajuns la următoarele concluzii:

**1. Ape provenite din exfiltrațiile iazului de decantare.** Caracteristicile geochemice ale levigatului provenit din zonele de exfiltrații ale iazurilor de decantare depind de:

**a. Elementele morfometrice care caracterizează amplasamentele acestora.** Calitatea levigatului generat din depozitele de deșeuri amplasate în perimetrele unde nivelul de precipitații este ridicat diferă de cele din perimetrele unde acest nivel este moderat sau scăzut. Orice modificare a nivelului hidrostatic caracteristic fiecărui depozit se reflectă în viteza de generare a levigatului. De asemenea, viteza de generare a levigatului prezintă variații sezoniere care sunt în corelație directă cu condițiile climatice. În cazurile în care volumul de levigat rezultat crește din cauza percolării apei prin deșeurile din corpul iazurilor, concentrația poluanților este mai redusă, aspect dovedit din cele prezentate mai sus și care sunt în concordanță cu teoriile lui Bjorklund, 1998 și 2000.

**b. Comportamentul geochemic al elementelor chimice din deșeurile miniere.** Majoritatea parametrilor fizici de bază, cei ai indicatorilor poluării persistente și cei opționali utilizați la evaluarea impactului asupra mediului indică existența unui proces intens de drenaj al deșeurilor miniere din corpul celor cinci iazuri, generat de reactivitatea sulfurilor în prezența apei și oxigenului. Aciditatea levigatului se compune din aciditatea minerală dată de concentrațiile sulfurilor metalice de tip  $MS_2$ , a fierului, aluminiului, manganului și aciditatea ionului de hidrogen. Contaminarea acestor levigate provine din leșierea acidă a mineralelor sulfuroase existente în deșeurile miniere datorită percolării apei prin structura acestora. În cazurile în care conținuturile de ion sulfat sunt ridicate iar ale fierului sunt scăzute, la un pH neutru, se poate concluziona că aceste ape sunt constituite dintr-un amestec de ape acide cu ape cu alcalinitate naturală mare. Acest fapt dovedește că ionul de fier a precipitat, rămânând în apă doar ionii metalelor grele cu caracter amfoter. Concentrația ionilor de Mn și Cu prezintă valori mari, deoarece acest metal precipită complet doar la pH mai mare decât 9. Deoarece manganul și cuprul nu precipită total, acești ioni pot fi reținuți în precipitat prin absorbție și eliberați prin peptizare atunci când materialul depozitat este spălat cu volume mari de apă, de exemplu în perioadele cu precipitații abundente. Raportul Fe/Mn este de 5:1 pentru cele mai multe probe, raport la care coprecipitarea manganului pe fier nu mai este eficient.

De asemenea, potențialul de generare de scurgeri acide a rocilor din perimetrele luate în

considerare este semnificativ doar pentru o parte dintre probe, ceea ce indică faptul că în aceste zone au loc atât procese de generare ape acide cât și de neutralizare. În consecință, materialul depozitat se impregnează cu precipitate de metale grele, concentrându-se de obicei în partea inferioară a depozitelor de deșeuri, în apropierea sau chiar pe patul iazului și apar sub formă de fracțiuni negricioase determinate macroscopic sau sub formă de ”wad”, ”șlam” + hidroxizi de fier, siderit criptocristalin, piromorfit care au fost determinate prin analize mineralogice sub lupă binoculară. Lipsa oxigenului dizolvat din aceste tipuri de ape este posibil să fie cauzată de procesele de solubilizare bacteriană sau electro-chimice ce se produc în masa deșeurilor miniere cu consum semnificativ de oxigen.

## **2. Ape de suprafață provenite de la intrarea/ieșirea în/din sonde inverse.**

Toate apele provenite din punctele de probare situate la ieșirile din sondele inverse reflectă practic amestecul apelor provenite de pe plaja iazului și transportate prin conducta sondei inverse cu cele provenite din corpul iazului, care probabil pătrund în interiorul conductei datorită deteriorării acesteia prin coroziune ca urmare a atacului chimic continuu al levigatelor transportate de-a lungul zecilor de ani de funcționare. În acest moment majoritatea sondelor inverse funcționează mai mult ca un dren care evacuează apele din corpul iazurilor decât ca o instalație de preluare și tranzitare a apelor de pe plaja iazului cu descărcare în afara acestuia. Practic, aceste ape prezintă caracteristici hidrochimice similare cu apele provenite din exfiltrările situate la baza barajelor principale sau secundare ale iazurilor de decantare.

Din datele experimentale pe care le-am obținut rezultă faptul că în apele de exfiltrații din corpul iazurilor se produc procese de oxidare în prezența bacteriilor, procesul de oxidare al fierului bivalent fiind mai rapid în primele 10 zile, ducând la formarea oxidului feric hidratat  $\text{FeO}(\text{OH})$  - Goethitul. Rata medie de oxidare a  $\text{Fe}^{2+}$  calculată pentru levigatele din exfiltrările iazului Valea Straja este de 1,55 % pe zi.

## **3. Ape de suprafață. Emisari care subtraversează iazurile.**

Toate apele care tranzitează prin construcții din beton armat iazurile de decantare au concentrații ale ionilor metalelor grele mai mari în punctele de ieșire din acestea decât sunt înregistrate la intrarea în aceste construcții. Această modificare a compoziției hidrochimice a apelor am explicat-o prin starea avansată de degradare în care se află acestea și influența pe care o au asupra concentrației unor parametri investigați. În unele cazuri am identificat că aportul de levigat provenit din corpul iazurilor transmis prin fisurile existente în bolta galeriilor hidrotehnice este răspunzător de aceste modificări ale concentrațiilor care au intervenit pe parcursul tranzitării apelor prin aceste construcții (iazul Tărnicioara).

În alte cazuri unde nu există aport de levigat din bolta galeriei însă starea de degradare a vetrei acesteia a indus, așa cum am arătat, creșterea concentrației unor ioni prin procesele de coroziune sulfatică și coroziune în mediu neutru pe care le-au suferit betoanele și armăturile incluse în acestea (iazul Pârâul Cailor).

## **4. Ape din emisarii receptori.**

După cum am amintit, majoritatea apelor care sunt evacuate din exfiltrările iazurilor au un deficit important de oxigen dizolvat până la deversarea în efluenții receptori. În contact cu aerul și cu flora și vegetația acvatică a emisariilor receptori, apele se reoxigenează în diverse proporții, fie datorită diluției accentuate, fie procesului de leșiere care are loc și în mod natural în contact

cu apele de suprafață, care au un aport de oxigen atmosferic specific cursurilor rapide ale pâraurilor de munte (ex: Râul Moldova). Am întâlnit și situații în care apele nu au reușit să-și refacă balanța de oxigen dizolvat, rezultă că acestea au un deficit de oxigen care poate determina anularea capacității de autoepurare a receptorului, anumite materii organice de natură antropică existente în albia minoră nu mai sunt oxidate în totalitate, iar compușii chimici agresivi nu se mai neutralizează. În aceste cazuri fauna și flora acvatică dispăre sau nu are capacitatea de regenerare (ex: Pârâul Brăteasa până la confluența cu Râul Șuha), astfel aducându-se prejudicii importante ecosistemelor naturale. Am întâlnit cazuri în care aciditatea minerală a crescut iar aciditatea ionului de hidrogen a scăzut într-un interval de cca zece ani (2006-2015) pe cursul Râului Moldova, ultimul punct de probare situat în aval de cele două perimetre studiate.

## CONCLUZII GENERALE

Aria supusă studiului este localizată în fostele perimetre miniere Leșu Ursului, Ostra și Fundu Moldovei, care din punct de vedere geologic se găsesc în părțile centrale și nordice ale zonei cristalino-mezozoice a Carpaților Orientali, aparținând ”Provinciei Metalogenetice a Carpaților Orientali - Subprovincia Cristalino-Mezozoică - *Sectorul cu acumulări de pirită și sulfuri polimetalice Fundu Moldovei - Leșu Ursului*”. Mineralizațiile din cele două sectoare se grupează în mai multe zone, fiind constituite din minereuri preponderent piritoase +/- sulfuri polimetalice +/- cuprifere

Analiza morfometrică asupra spațiului în care sunt amplasate iazurile de decantare studiate a dovedit faptul că acestea sunt situate în zone favorabile apariției unor hazarde care ar putea afecta în mod semnificativ ecosistemele naturale și antropice. Clima și topografia zonelor, precum și activitățile care au urmat sistării depunerii deșeurilor minere, sunt elemente favorizante eliberării de contaminanți din toate cele cinci depozite.

Obiectivul principal al tezei este cercetarea privind geochimia mediului în perimetrele celor cinci iazurilor de decantare din partea nordică a provinciei metalogenetice a Carpaților Orientali. Dintre acestea două sunt iazuri de coastă (Poarta Veche și Dealul Negru) iar trei sunt iazuri de vale (Târnicioara, Valea Straja și Pârâul Cailor). Construirea acestora s-a făcut prin depunerea deșeurilor prin metoda înălțării spre interiorul digurilor, respectiv a barajelor. Acestea sunt clasificate conform indicelui de risc asociat la categoria de importanță deosebită.

Deșeurile miniere sulfidice din cele cinci iazuri nu pot fi tratate ca o masă omogenă. Distribuția mineralelor generatoare de acizi sau a celor care consumă acizi este în general eterogenă. Astfel, informațiile care au fost obținute sunt legate de reprezentativitatea prelevării probelor funcție și de testele aplicabile deșeurilor miniere. Astfel, descrierea macroscopică a probelor de deșeuri obținute din forajele executate a pus în evidență o schimbare a culorii acestora pe verticală, de la roșu-marونیu-galben în partea superioară până la gri în partea inferioară a depozitului, ceea ce indică faptul că la partea superioară deșeul este oxidat, în timp ce la partea inferioară acesta este redus. Apariția acestui fenomen este favorizat de umectarea alternativă în partea superioară a depozitului de deșeuri datorită variației nivelului hidrostatic în funcție de anotimp. Apa este un mediu important de transport în corpul iazurilor de decantare, deșeurile oxidate pot fi dizolvate și îndepărtate prin umectare, lăsând o „suprafață proaspătă” de pirită expusă pentru o oxidare ulterioară, accelerând astfel procesele de oxidare. (Stumm & Morgan, 1966).

Distribuția granulometrică a deșeurilor din cele cinci iazuri de decantare corelată cu rezultatele

obținute din analiza mineralogică sub lupa binoculară și la microscopul petrografic pe probe spălate confirmă faptul că masa deșeurilor miniere nu este omogenă ca dimensiuni ale componentelor și compoziției mineralogice. Astfel, în partea superioară a depozitului au fost identificate mineralele metalice, în special pirita care are o frecvență medie față de partea mediană unde pirita are frecvența de apariție cea mai mare, iar în partea inferioară pe patul iazului aceasta este aproape inexistentă. Aceste aspecte dovedesc faptul că procesele de oxidare sunt intense în partea superioară comparativ cu partea mediană, unde datorită lipsei oxigenului, acest proces s-a desfășurat lent sau încă nu a fost inițiat. În partea inferioară a depozitului practic nu se mai pot recunoaște mineralele datorită gradului avansat de alterare al acestora, aspect care ne face să presupunem că această porțiune a fost supusă în mod repetat proceselor de oxidoreducere încă din perioada de construcție (depunere a deșeurilor miniere). Materialul din cele cinci iazuri de decantare are o granulație medie preponderent fină (nisipuri și prafuri) cuprinsă între 78,3% și 100% din masa acestuia. Studiile mineralogice evidențiază multe similități între compozițiile deșeurilor miniere din cele cinci iazuri de decantare. În toate cazurile au fost identificate mineralele primare care alcătuiesc atât rocile gazdă (gangă) de minereu, cum ar fi : carbonați, cuarț, feldspați sodici și potasici, minerale argiloase, clorit, muscovit, miche, sericit, bornit, rutil, cât și mineralele primare care alcătuiesc minereurile din cele două sectoare metalogenetice : pirită, calcopirită, sfalerit, marcasită, etc. Existența oxigenului și a apei în părțile superioare ale iazurilor de deșeuri sulfidice favorizează eliberarea în soluții de sulfatați, metale și metaloide care pot accelera oxidarea sulfurilor cu producerea de acizi. Acestea intrând în contact cu mineralele de gangă reacționează pentru neutralizarea acidului. Astfel, toate mineralele sulfidice și de gangă suferă modificări compoziționale transformându-se în minerale secundare. Prin analizele mineralogice amintite au fost identificate mai multe minerale secundare care s-au format atât pe seama mineralelor primare de gangă cât și pe a celor care au format mineralizațiile, cum ar fi: gibbsit, jarosit, kaolinit, illit, smectit, gips, goethit, anatas, wad, etc. Cel mai frecvent mineral întâlnit în deșeurile miniere este pirita, fiind pus în evidență prin toate tehnicile utilizate pentru analizele mineralogice. Din analizele în lumină polarizată se observă o frecvență mai mare de apariție a mineralelor opace în fracția fină sort < 250 mm, comparativ cu fracția mai mare, sort > 250 mm. Există o mare diferență în ratele de alterare ale deșeurilor cu granulație fină (diametre < 0,250 mm) și cele cu granulație mare (diametre > 0,250 mm). Deșeurile sulfidice cu particulele mai mici au o rată de oxidare mult mai mare față de celelalte, având o viteză mai mare în generarea de acizi și implicit în dizolvarea silicaților și carbonaților (Strömberg și Banwart 1999)

Din analizele efectuate se constată că pirita are o frecvență de apariție mult mai mare în fracția fină sort < 250 mm, cuprinsă între 5% și 40% iar calcopirita, sfaleritul și galena au frecvențe cuprinse între 0,12 % și 0,16%. Raportul S/Fe determinat din analizele SEM asupra piritelor din deșeurile miniere aparținând celor cinci iazuri este cuprins între 1,10 și 1,20 unități, având valori similare cu piritelile de la Franklin (SUA) care au valoarea de 1,17 unități și a celei descrise (Betehtin, 1953) a cărei valoare este de 1,14 unități.

Din datele geochimice obținute prin analiza probelor de deșeuri provenite atât de pe plaja iazurilor cât și din corpul acestora, obținute din probele din foraje, se constată că atât elemente majore ( Si, Al, K, Na, Mg, Fe, S, Mn) și cât și cele minore (Pb, Zn, Cu, As, Cr, Ni, Ag, Cd) au în majoritatea cazurilor, concentrații mai mari la suprafață în raport cu cele din adâncime. Din distribuțiile și ecuațiile de regresie a  $Fe_2O_3 - S$  și  $FeO - S$  rezultă faptul că aproape întreaga cantitate de sulf din deșeurile miniere este de fapt sulf piritic. În aceste condiții, corelațiile



directe existente între Fe și S pe de o parte și scăderea concentrației acestora de la nivelul plajei iazurilor către patul acestora, dovedește faptul că drenajul acid crește de la suprafață către adâncime. Zonele în care are permeabilitatea intrinsecă cuprinsă între  $1-10^2$  darcy (corespunzătoare clasei nisip sortat) și care au conductivitate hidraulică mare, sunt cele mai predispuse la inițierea proceselor de generare a acidului. În aceste condiții se poate presupune că încă din perioada de construcție a iazurilor și până în prezent pirită din partea inferioară a iazurilor a suferit mai multe cicluri de procese de oxido – reducere și de levigări succesive.

Au fost stabilite, de asemenea, elementele chimice potențial periculoase care intră în compoziția chimică a deșeurilor miniere din cele cinci iazuri de decantare. Acest aspect a fost realizat conform cerințelor de la art. 1, lit. d, din Decizia 2009/359/CE, după o metodologie care respectă legislația națională prevăzută în O 756/1997 și prin comparație cu valorile de fond. Procedând astfel, s-a constatat că următoarele elemente chimice au potențial periculos:

- As, Cu, Pb, Zn și Mo pentru toate iazurile.
- Ba pentru toate iazurile, excepție făcând iazul Dealul Negru,
- Cd pentru deșelul din iazul Valea Straja.
- Sb pentru iazurile Poarta Veche, Valea Straja și Târnicioara
- Cr pentru iazul Pârâul Cailor și Dealul Negru.

Pentru evaluarea riscului de mediu și a potențialului poluant determinat de materialele din depozitele de deșeuri minere, am utilizat testele de levigabilitate (lexiviere). Aplicarea acestor teste ne-a oferit informații importante în special despre antrenarea fizică și transportul de către ape a substanțelor din corpul iazurilor în mediul ambiant. Aceste rezultate sunt necesare pentru luarea unor decizii în legătură cu gestionarea fiecărui depozit în parte. În acest scop am utilizat *testele de levigabilitate de conformitate*. Acestea se realizează prin compararea concentrațiilor sau fluxurilor de poluanți emiși determinați conform SR EN 12457/2003 cu valorile limită de acceptare stabilite prin Ordinul 95/2005 pentru deșeurile granulare și pentru nămoluri în vederea depozitării sau valorificării.

Testele au fost aplicate pentru două iazuri reprezentative care depozitează deșeuri miniere din cele două sectoare metalogenetice, iazul Pârâul Cailor din sectorul Fundu Moldovei și iazul Târnicioara din sectorul Leșu Ursului, ambele depozitează deșeuri în aceleași condiții fiind iazuri de vale. Din analiza rezultatelor obținute s-au constatat următoarele:

- materialul din iazul Pârâul Cailor prezintă conținuturi care nu depășesc limitele admise stabilite pentru deșeurile inerte la As, Ba, Cr, Cu, Mo, Hg, Pb, Sb cloruri și fluoruri și conținuturi peste limitele admise pentru deșeurile inerte la Cd, Ni, Zn, Se, sulfați și fenoli;
- materialul din iazul Târnicioara prezintă conținuturi care nu depășesc limitele admise pentru deșeurile inerte la As, Ba, Mo, Hg, Pb, cloruri și fluoruri, conținuturi peste limitele admise privind levigabilitatea pentru deșeurile inerte la Cd, Ni, Se, Cr total, Sb și fenoli, intrând în categoria deșeurilor nepericuloase și conținuturi care depășesc limitele admise stabilite pentru deșeurile periculoase pentru Cu, Zn și sulfați.

De asemenea a fost realizat testul bilanțului acido-bazic (testul ABA) în vederea evaluării cantității de acizi care ar putea fi generate de deșeurile miniere sulfidice. Am utilizat trei metode diferite pentru estimarea potențialului de generare de acizi și anume:

(1) determinarea producției de acid după o metodologie cuprinsă în Standardului SR EN 15875/2011.

(2) stabilirea consumului de acid prin determinarea potențialului de neutralizare.

(3) calculul producției sau al consumului net de acid utilizând datele de la punctul (1) .

Generarea de acizi este determinată de formarea mineralelor secundare care influențează nu numai chimia apei ci și impactul asupra potențialelor reacții apă-deșeu minier. Cu toate acestea, acest consum de aciditate este doar temporar, deoarece aceste minerale, în special sulfatii metalici simpli tind să fie solubili și să elibereze aciditatea lor stocată după dizolvare (Cravotta, 1994, din Lottermoser, 2007), conform reacției:



Precipitarea prelungită a mineralelor secundare poate să apară atât la suprafață depozitului de deșeu cât și în adâncime (Alakangas&Öhlander, 2006). Pornind de la această ipoteză am aplicat diferite teste pe probele medii provenite din iazurile studiate, după cum urmează:

(1) Determinarea producției de acid după o metodologie cuprinsă în Standardului SR EN 15875/2011.

Acest test a fost aplicat pe probe medii provenite din două iazuri reprezentative care depozitează deșeu minier din cele două sectoare metalogenetice. Rezultatele obținute indică o cantitate de acid de 265,1 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ kg de material pentru deșeurile din iazul Pârâul Cailor, respectiv 978,04 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ kg pentru deșeurile din iazul Târnicioara.

(2) stabilirea consumului de acid prin determinarea potențialului de neutralizare. Astfel, s-a determinat cantitatea de fier solubil în acid după o metodă proprie, pornind de la metoda Jeffery, 1978, însă pregătirea probei, modul de lucru și principiul de determinare au fost realizate după o concepție proprie, care se referă la utilizarea unei anumite concentrații de acid clorhidric aferentă potențialului de neutralizare. Bilanțul acido-bazic experimental (ABA) este de 1,71 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t de deșeu minier pentru iazul Dealul Negru, 7,83 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t de deșeu minier pentru iazul Pârâul Cailor, 6,11 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t de deșeu minier pentru iazul Poarta Veche, 12,94 Kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t de deșeu minier pentru iazul Târnicioara și 12,49 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/t de deșeu minier pentru iazul Valea Straja.

În concluzie, indiferent de metoda aplicată, în toate cazurile potențialul de generare a acidului este mai mare sau egal decât potențialul de neutralizare a cantității de acid care ar putea fi generată.

Pentru verificarea influenței deșeurilor miniere asupra solului natural situat în imediata vecinătate a iazurilor, cât și pentru stabilirea gradului de contaminare remanentă asupra mediului, am elaborat un studiu de caz pentru iazul Valea Straja, prin care să se stabilească dacă pentru diferite adâncimi de probare există relații de corespondență între elementele chimice prezente în cele două medii, deșeu și soluri naturale.

În concluzie, cu toate că a fost devedită existența în deșeurile miniere a proceselor de levigare și drenaj acid, se poate aprecia că nu există motive de îngrijorare în legătură cu posibilitatea ca solul natural din zonele adiacente iazului de decantare să inducă influențe asupra mediului și sănătății umane.

Influența deșeurilor asupra apelor de exfiltrații. Apele care vin în contact nemijlocit cu instalațiile de gestionare a deșeurilor miniere suferă diferite procese de contaminare cu poluanți prezenți în materialul acestora. Aceste procese se petrec și în apele provenite din exfiltrațiile iazurilor de decantare din perimetrele investigate. Pentru a demonstra acest fapt, am realizat un experiment cu ape provenite din exfiltrațiile iazului Valea Straja, din punctul VSAR 1, ale căror parametri au fost analizați la anumite intervale de timp. Astfel a fost determinată rata de oxidare a fierului bivalent (RO), aceasta fiind descrisă de următoarele ecuații de regresie :  $RO \% = (1 - \frac{Fe^{2+}_{ti}}{Fe^{2+}_{t0}}) * 100$  după metoda Stumm și Morgan, 1970 și ecuației de regresie  $RO \% = 1,45 * dt + 7,47$ , reieșită din reprezentarea rezultatelor obținute în coordonate logaritmice.

În concluzie, drenajul acid cu eliberarea de soluții acide este prezent în toate cele cinci depozite de deșeuri miniere din nordul Bucovinei și depinde de prezența și reactivitatea sulfurilor din materialele drenate din cadrul structurii materialului depozitat, în prezența apei și a oxigenului. Fenomenele de drenare a apelor acide sunt însoțite de percolarea în proporții variabile de metale grele din depozitele de deșeuri miniere, depinzând de condițiile de mediu locale și conduc la contaminarea apelor de suprafață și subterane cu metale grele în prezența unui pH scăzut.

Datorită acțiunii continue al factorilor exogeni asupra acestor deșeuri miniere de la suprafața iazurilor și din corpul acestora (roci și minerale ce s-au format în condiții de temperaturi ridicate), sistemele minerale sunt supuse transformărilor, respectiv la începerea alterărilor-levigărilor și migrării elementelor în mediile de dispersie, de obicei cele apoase. Adâncimea cea mai favorabilă din corpul iazurilor unde pot avea loc fenomenele de alterare și apoi de levigare a metalelor depinde nivelul static al apelor din corpul iazurilor, zonă care se caracterizează prin concentrația cea mai mare de oxigen .

Probele de apă (levigat) au fost colectate din zonele de exfiltrații din corpul iazurilor, din evacuări provenite de la conductele sondelor inverse sau a galeriilor de subtraversare a iazurilor, după caz.

### BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

Ahrens L.H. 1945, Geochemical studies on some of the rare elements in South African minerals and rocks . Trans. Geol.S.Africa 1945.

Betehtin A.G. 1953, Curs de Mineralogie- Traducere din limba rusă –Editura Tehnică.

Björklund, A., Bjuggren, C., Dalemo, M., and Sonesson U., 2000, Planing Biodegradable Waste Management in Stockholm, Journal of Industrial Ecology, 3(4), 43-58.

Cocîrță, C. 1973. Studiul chimic al rocilor porfiroide din bazinul inferior al văii Neagra Broștenilor. Analele Științifice ale Univ." Al. I. Cuza" Iași, v. XIX, Secțiunea IIb, p. 39-57. Iași

Erhan, V. 1974. Studiul geologic al regiunii Valea Putnei-Giumalău. Studii tehnice și economice, I, 10, 166p. București.

Grudev N. S. , Spasova Irena, Nicolova Marina – 1989, Restaurarea zonelor afectate de activitățile miniere -Generarea și prevenirea drenajului acid, Min Bio Rest, Programul da Vinci, Universitatea de Mine și Geologie „Saint Ivan Rilski “ Sofia, Tipărită și legată în România la VERGELIU.

Holand H. D., Chimia atmosferei și oceanelor, traducere din limba engleza de Conf.dr.ing. Lăzărescu Vasile, Editura Tehnică, București 1983.

<http://89.120.238.74:8081sait-ul> Laboratorului de analize fizico-chimice al S Conversmin SA

Ianovici V., Stiopol Viorica , Constantinescu E. , - Mineralogie – 1979 Editura Didactică și Pedagogică.

Ionică Crețu (Udrea) Mădălina Maria, 2008 Teză Doctorat Reducerea poluării și depoluării apelor reziduale rezultate în urma activităților miniere din Bazinul Văii Jiului în scopul reabilitării Jiului superior, Universitatea Petroșani.

Institutul Geologic al României, 1967, Harta Geologică a României, scara 1:200.000, foile Rădăuți și Toplița.

Jeffery P.G., 1978, Metode chimice de analiză a rocilor , Ediția a doua revizuită și adăugită, 1978, Traducere din limba engleză de Ioan Cismaș, Editura Tehnică București, 1983

Laznicka Peter, 2006, GiantMetallic DepositsFuture Sources of Industrial Metals, ISBN-10 3-

- 540-33091-7 Springer Berlin Heidelberg New York, ISBN-13 978-3-540-33091-2 Springer Berlin Heidelberg New York, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006, Printed in Germany
- Lottermoser B, G., 2007, Mine Wastes Characterization, Treatment and Environmental Impacts, 3rd edition, Springer.
- Ministry of Northern Development and Mines, Ontario Geological Survey Geoscience Laboratories, Analytical Capabilities and Services, Ontario, 1989;
- Mustin C. , de Donato P. , and Berthelin J., 1992, Quantification of the intragranular porosity formed in bioleaching of pyrite by *Thiobacillum ferrooxidans*. *Biotechnol.Bioeng* 39/1992
- NIAIST, 2005, Atlas of Eh-pH diagrams, Geological Survey of Japan, Raport nr.419.
- Popescu Gh. C., Iosof V., Alcibiade M. I., Notă asupra conținuturilor de Ni și Co din unele pirite din cadrul seriei metamorfice a Carpaților Orientali, Publicat în: *Analele Universității București, seria Geologie, tomul XIX, 1970, p. 69 – 75.*
- Popescu Gh. C., 1972, Studiul formațiunilor cristaline cu sulfuri metalice din zona Bălan (Munții Hăghimaș – Ciuc)
- Popescu Gh.C.,1986, Metalogenie aplicată și prognoză geologică , p. II Ed.Universității din București.
- Popescu Gh.C.,2003, De la mineral la provincie metalogenetic Ed. Focus SEGR Series
- Popescu Gh.C., Tămaș- Bădescu S., Tămaș - Bădescu Gabriela, Bogatu L. , Neacșu Antonela, 2007, *Geologia economică a aurului –Editura Aeternitas- Alba Iulia 2007*
- Popescu Gh, Neacșu A., 2014, The odyssey of minerals resources vs. necessities, possibilities and requirements, *Romanian Journal of Mineral Deposits, ISSN 1220-5648, VOL. 87 No. 1, Geological Institute of Romania Society of Economic Geology of Romania București – 2014*
- Ritchie, A.I.M. , 1994, The Waste-rock Environment, in *Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes, Mineralogical Association of Canada Shortcourse Handbook (J.L. Jambor and D.W. Blowes, eds.)*, vol. 22, pp. 133-161.
- Robertson A. Broughton L.M. 1998 . Reliability of acid rock drainage testing / Workshop on U.S EPA Las Vegas July 1998.
- Rojanschi V., Bran Fl., *Evaluarea impactului ecologic și audit de mediu, 2004, Ediția ASE București.*
- Scrădeanu D., Gheorghe A., 2007, *Hidrogeologie generală, Editura Universității din București*
- Shepard, F.P., 1954, Nomenclature based on Sand-Silt-Clay ratios: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 24, no. 3, p. 151-158
- Sobek, A.A., Sculler, W.A., Freeman, J.R.& Smith, R.M. 1978, *Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils. EPA 600/2-78-054.Washington (U.S. Environmental Protection Agency.)*.
- Strömberg, Bo, Banwart S, 1999 Weathering kinetics of waste rock from the Aitik copper mine, Sweden: scale dependent rate factors and pH controls in large column experiments, *Journal of Contaminant Hydrology, Volume 39, Issue 1, p. 59-89*
- Tailing and Mine Waste` 08, Proceedings of the 12<sup>TH</sup> International Conference, Vail, Colorado, USA 19-22 October 2008, CRC Press Taylor & Francis Group a Balkema Group.
- Vanden Berghe, J.F., Ballard, J.C., Wintgens, J.F., List, B. 2011, *Geotechnical Risks Related to Tailings Dam Operations. Proceedings Tailings and Mine Waste, Vancouver, BC, 6-9 November*
- Wolkersdorfer Ch., 2006 *Water Management at Abandoned Flooded Undergrauns Mines. Fundamental, Tracer Test, Modeling, Water Tratement, SPINGER, 2006.*