



**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI**  
**Facultatea de Geologie și Geofizică**

---

## **Teză de doctorat – REZUMAT -**

**Studii geochemice și transformări mineralogice  
rezultate în urma proceselor secundare de  
exploatare minieră și tehnologii de remediere a  
zonelor poluate cu metale grele și/sau rare în  
zona Zlatna**



**Coordonator științific:**

**Prof. Dr. m.c. al Acad. Române**

**Udubașa Gheorghe**

**Doctorand:**

**Stancu Paula Teodora**

**București**

**2013**

# CUPRINS

<b>I Introducere</b> .....	<b>1</b>
1. Analiza cunoașterii .....	2
1.1. Prezentarea geografică .....	2
1.2. Considerații metalogenetice .....	3
1.2.1. Aliniamentul metalogenetic Haneș - Breaza .....	5
1.2.2. Aliniamentul metalogenetic Prepostenia – Trâmboiele .....	7
1.2.3. Aliniamentul metalogenetic Tutumanu – Baba – Almaș .....	10
1.2.4. Aliniamentul metalogenetic Neagra-Dealul Ungurului (Stănița) .....	11
1.3. Activitățile miniere .....	12
1.3.1. Iazurile de decantare .....	14
1.3.1.1. Caracteristicile materialului haldat .....	15
1.3.1.2. Construcția iazurilor de decantare .....	16
1.3.2. Halde de steril .....	18
1.3.3. Deteriorarea solurilor în urma exploatărilor miniere (atât pe plan mondial cât și în țară) .....	19
1.3.4. Transformări mineralogice rezultate în urma proceselor secundare de exploatare minieră .....	21
1.4. Poluarea cu metale a solurilor .....	23
1.4.1. Aspecte generale ale metalelor .....	23
1.4.2. Mobilitatea metalelor .....	24
1.5. Metode utilizate în scopul remedierii solurilor poluate cu metale .....	24
1.5.1. Bioremedierea .....	24
1.5.2. Selectarea amendamentelor .....	28
1.6. Concluziile nivelului actual de cunoaștere .....	31
<b>II. Materiale și metode</b> .....	<b>32</b>
2.1. Descrierea zonei poluate și caracterizarea fizico-chimică a materialului haldat .....	32
2.2. Selectarea speciilor de plante și a amendamentelor utilizate în	44

experimentele de fitoremediere .....	
2.2.1. Selectarea speciilor de plante .....	44
2.2.2. Selectarea și caracterizarea amendamentelor utilizate în tehnica de fitoremediere .....	45
2.3. Descrierea programului de cercetare .....	50
2.4. Metode de prelevare și pregătirea preliminară a probelor .....	54
2.5. Proiectarea experimentelor .....	55
2.5.1. Descrierea detaliată a experimentelor .....	57
2.5.2. Variantele măsurate în experimentele derulate la trei scări spațiale...	64
2.5.3. Descrierea metodelor utilizate pentru determinarea variabilelor fizico-chimice și chimice .....	67
<b>III. Rezultate și discuții .....</b>	<b>78</b>
3.1 Caracterizarea geologică, mineralogică și fizico-chimică a principalelor potențiale surse de poluare din zona Zlatna .....	78
3.2 Experimente la multi-scară (de laborator, lisimetre și parcele) ....	87
<b>IV. Concluzii .....</b>	<b>125</b>
<b>V. Bibliografie .....</b>	<b>129</b>

## **Mulțumiri**

*Țin să adresez mulțumiri tuturor celor ce mi-au fost alături pe parcursul întregului program doctoral.*

*Adresez mulțumiri în primul rând coordonatorului științific, d-lui acad. prof. dr. Gheorghe Udubașa, pentru îndrumarea, consultanța științifică și observațiile extrem de prețioase de-a lungul colaborării noastre.*

*Mulțumesc domnilor prof. dr. Ovidiu-Gabriel Iancu, conf. dr. Nicolae Ludușan, conf. dr. Lucian Petrescu și prof. dr. Ing. Daniel Scrădeanu, oferindu-mi imensa onoare de a accepta propunerea de a face parte din comisia pentru evaluarea și susținerea tezei de doctorat.*

*Mulțumesc d-nei. dr. Aurora Neagoe, persoana ce m-a introdus în domeniul biogeochimiei, omul ce m-a încurajat, susținut și îndrumat pe parcursul studiilor de master continuând apoi cu programul doctoral.*

*Mulțumiri și recunoștință îi adresez și d-lui. Lect. dr. Virgil Iordache pentru sfaturile și sugestiile acordate, și în mod cu totul special pentru finanțarea întregii activități de laborator și de teren care s-au derulat în cadrul proiectelor de cercetare obținute în centrul pe care-l coordonează ; d-lui. conf. dr. Ing. Sorin Udubașa, d-nei. Lect. dr. Ing. Denisa Jianu, Asis. dr. Ing. Barbara Soare pentru sfaturile și încurajările oferite.*

*Țin să mulțumesc d-rei dr. Anja Grawunder și d-lui prof. dr. Georg Büchel de la Universitatea Friedrich Schiller din Jena, Germania, pentru ospitalitate, îndrumarea științifică și sprijinul oferit pe întreaga perioadă a stagiului de mobilitate.*

*Doresc să aduc mulțumiri colegilor Roxana Donciu, dr. Ing. Răzvan Orza, drd. Andrei Nicoară, dr. Ing. Cezar Iacob pentru încurajările și sfaturile colegiale oferite extrem de utile pe întreaga perioadă.*

*Profundă recunoștință și mulțumiri aduc familiei mele pentru suportul financiar, moral și răbdarea oferită constant, cu ajutorul căreia am dus la bun sfârșit această teză.*

*Mulțumiri aduc și proiectului POSDRU/88/1.5/S/61150, cu titlul "Studii doctorale în domeniul vieții și pământului" pentru finanțarea deplasărilor la conferințele/simpozioanele naționale și internaționale și a stagiului de mobilitate.*

## I. Introducere

Contaminarea cu metale grele provenită din activitățile miniere este considerată o problemă destul de gravă a mediului pentru multe regiuni din întreaga lume (Arroyo și Siebe 2007, Lis și colab.2003, Simon și colab.2001, citat de Liu J. și colab.2010). Activitățile în urma cărora sunt eliberate cantități mari de metale grele sunt industria și industriile miniere, arderea și producerea combustibilului, agricultura intensivă și deșeurile miniere (Sigua 2005, Sigua și colab.2005, Sigua și colab.2004a, Sigua și colab.2004b, Paz-Alberto A.M. și colab.2007). Metalele grele acumulate în sol pot afecta flora, fauna, sănătatea oamenilor ce locuiesc în vecinătatea sau în direcția sitului contaminat. În jurul surselor de poluare, aerul conține atât materii solide (funingine, cenusă, praf fin de cărbune, pulberi ale diferiților poluanți fie de Cu, Pb, Al, Zn, Hg, Cd, etc.) cât și materii gazoase (oxizi de S, N, Pb, C etc.). Substanțele eliberate sunt o adevărată amenințare din momentul în care ajung în mediu și devin ulterior mai periculoase datorită complexelor modificării chimice suferite în prezența factorilor externi.

Unele metale precum plumbul pot aduce grave probleme de sănătate copiilor, în US mai mult de 800,000 de copii cu vârste cuprinse între 1 și 5 ani ar fi putut fi afectați de efectele nocive ale Pb (Pirkle și colab.1998, Paz-Alberto A.M. și colab.2007). Plumbul se întâlnește în sol din surse naturale dar este adesea eliberat în mediu prin surse antropice. Concentrația plumbului ce se găsește în sol pe cale naturală este de aproximativ  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  însă activitățile miniere, activitățile industriale cresc substanțial concentrația plumbului în mediu (Ona și colab.2006).

Având în vedere toxicitatea acută a acestor contaminanți, există o nevoie urgentă de a dezvolta metode cu un cost scăzut, eficiente, durabile și pentru acumularea, disiparea, imobilizarea și degradarea poluanților folosind plante. Aceste procese stau la baza principalelor tehnici de fitoremediere: fitoextracția, rizofiltrarea, fitovolatilizarea, fitostabilizarea, controlul hidraulic, rizodegradarea și fitodegradarea.

Abordările pe bază de plante, cum ar fi fitoremedierea, sunt relativ ieftine, deoarece acestea sunt efectuate în situ. Fitoremedierea este definită ca o tehnologie de remediere a ecosistemelor poluate utilizând plante pentru a remedia parțial sau substanțial poluarea solurilor, nămolurilor, sedimentelor, apelor subterane, apelor de suprafață și apelor reziduale (Lasat M. 2000, Bruce 2001, Lasat M. 2002 citați de Neagoe A. 2010).

Poluarea a devenit o problemă care preocupă în prezent întreaga omenire, efectele ei putând conduce la dezechilibre ecologice, la apariția intoxicațiilor, creșterea morbidității, a anomaliilor genetice, etc.

Efectele cauzate de poluarea cu metale grele nu sunt imediat decelate, existând un decalaj în timp și spațiu, între deversarea de exemplu a deșeurilor rezultate în urma activităților umane și efectelor acestora. Acest fapt a dus la minimalizarea importanței introducerii în mediu a diferiților poluanți chimici și s-a creat o falsă imagine care ar arăta că acești poluanți sunt inofensivi.

Bioremedierea în general și fitoremedierea în particular se află printre cele mai importante direcții de dezvoltare a tehnicilor de remediere pe plan internațional.

Plantele pot fi folosite pentru a acumula metale/metaloizi în biomasa lor recoltabilă (fitoextracție). Ele deasemenea mai pot transforma și elibera anumite metale/metaloizi într-o formă volatilă (fitovolatilizarea).

În această lucrare voi prezenta un experiment de fitoremediere la trei scări folosind specia de plante *Agrostos Capillaris*, ce s-a desfășurat folosind material haldat de pe iazul de decantare de la Valea Mică, zona Zlatna.

## **1. Analiza cunoașterii**

### **1.1 . Prezentarea Geografică**

Zona de studiu a acestei lucrări face parte din Munții Metaliferi, ce formează lanțul sudic al masivului Munților Apuseni. Teritoriul este cuprins între meridianele 20°15' și 21° și între paralele 45°55' și 46°30'.

Munții Metaliferi reprezintă o subunitate a Munților Mureș, cuprinsă între Munții Drocea și Munții Trascăului. Ei nu constituie o unitate morfologică bine definită ci mai degrabă un concept geologic și mai ales economic, cu o mare însemnătate în exploatarile miniere.

Relieful actual a fost modelat de trei bazine hidrografice: bazinul Mureșului, bazinul Arieșului, afluent principal al Mureșului, și bazinul Crișului Alb.

Modelarea acestui masiv muntos este condiționată de stratigrafie, constituția petrografică și tectonică regiunii. Influența tectonicii, și în particular mișcărilor după senonian, se regăsesc la fiecare pas.

Vârful cel mai înalt din regiune, Poenița (1437m), este format din dacite. De asemenea, unele ramificații destul de importante sunt constituite, includ în special lanțul Cetraș, având cel mai înalt vârf de 1084m. La fel de important este lanțul din vulcanic Stănița în SE, domină prin conurile impozante bazinul terțiar Zlatna – Almașul Mare.

Munții Metaliferi sunt cunoscuți ca fiind principalul centru de producție al aurului din țară. Exploatarea auriferă datează din cele mai vechi timpuri, cu mult înainte de cucerirea romană. Ea a continuat neîntrerupt ajungând la o intensitate semnificativă. Cantitatea totală extrasă în această regiune este estimată la mai mult de un milion de kilograme, însă rezervele sunt departe de a fi epuizate. Acest aspect demonstrează că intensitatea fenomenelor de mineralizare este mare, lucru ce a atras atenția multor savanți și oameni de știință (Ghițulescu și Socolescu, 1941).

### **1.2 Considerații metalogenetice**

În acord cu structura și alcătuirea geologică a teritoriului românesc, metalogenia sa diferă ca alcătuire și organizare, în spațiul carpatic și vorland. Metalogenia României este caracterizată prin mineralizații de fier și polimetalice, asociate formațiunilor cristaline și prin acumulări de fier, baritină și sulfuri asociate magmatitelor triasice; acumulările ulterioare post triasice specific stadiului continental-fosforite, argile și plarcesuri cu minerale grele s-au format într-o cantitate mult mai mică.

În Carpații Orientali cât și în cei Meridionali formațiunile cristaline, regenerate tectonic cuprind acumulări de mangan și fier, mineralizații polimetalice cert prealpine, mineralizații de fier, sulfuri și baritină.

Caracteristicile metalogenetice definitorii ale domeniului carpatic s-au individualizat în procesul de convergență și anume:

- în *etapa de subducție* din Cretacicul superior-paleogen având consecințe în Carpații Meridionali și Apuseni (acumulări de Cu, Bi, Mo, Fe, Pb, Zn)

- în *etapa mio-Pliocenă*, consecințe acestei etape sunt prezente în Carpații Orientali (acumulări de Pb, Zn, Cu, Au, Ag) și în Munții Apuseni (Au, Ag, Cu, Pb, Zn).

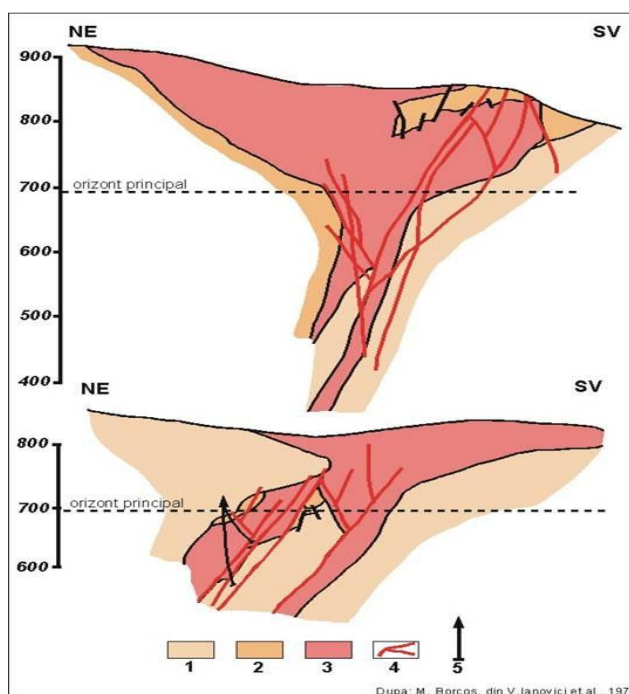
Produsele cu caracter riolitic și andezitic (specifice I ciclului de erupție) cât și produsele cu caracter andezitic-andezite cuarțifere și amfibolice ± piroxen sau biotit (specific ciclului II de erupție) se întâlnesc în alcătuirea aparatelor vulcanice (Popescu Gh. 1986) .

### 1.2.1. Aliniamentul metalogenetic Haneș - Breaza

Metalogenia este concentrată în jurul aparatelor vulcanice Breaza și Haneș. Mineralizațiile cu caracter filonian se grupează în structurile vulcanice evidențiindu-se două câmpuri metalogenetice: câmpul filonian Breaza și câmpul filonian Haneș.

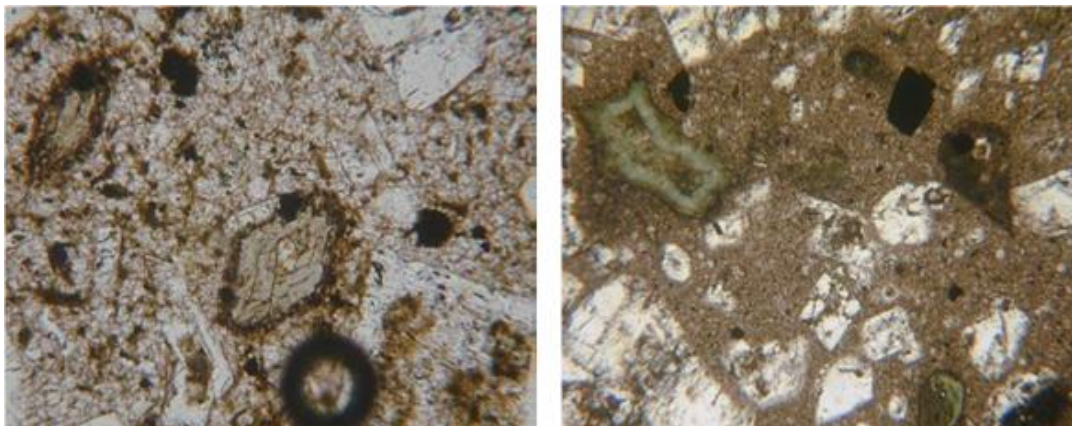
- Câmpul filonian Breaza este rezultatul celei mai ample activități vulcanice din bazinul Zlatna – Stănița. A păstrat în structura sa rezultatele activității de origine vulcanică aferentă ciclului I și anume riolite și andezite, cât și ciclului II – andezite de tip Câinel și de tip Barză.

- Câmpul filonian Haneș se situează în extremitatea nord-vestică a aliniamentului. Rețeaua cu fisuri și fracturi cu mineralizații este paralelă cu dislocația majoră tectono-vulcanică orientată NV-SE.



**Fig. 1.2.** – Secțiune geologică prin zacământul Haneș (Ludușan 2002) 1-conglomerate badeniene; 2-marne și gresii badeniene; 3-andezite; 4-filoane; 5-foraje

Filoanele 11 și 22 sunt cele mai importante, prin alăturarea lor rezultă o mineralizație filoniană, extinsă pe mai mult de 1 km pe direcție și aproximativ 800 m pe adâncime. Filoanele situate la limita dintre andezite și formațiunile sedimentare prezintă o evidentă zonalitate pe verticală, prezentând caracter aurifer spre suprafață și plumbo-zincifer spre adâncime.



**Fig.1.3.** – Andezitul în care sunt cantonate filoanele de la Haneș (Sursă: Proiect FITORISC nr. 31-012)

### 1.2.2. *Aliniamentul metalogenetic Prepostenia – Trâmpoiele*

Se extinde pe o suprafață de 3,5 km și se situează la N-E de aliniamentul precedent. În partea superioară mineralizația preponderent piritosă cu caracter de impregnație are caracter aurifer iar spre adâncime unde filoanele străbat un andezit tectonizat și caolinizat, are un conținut din ce în ce mai bogat în Pb și Zn, menținându-se încă caracterul aurifer. Mineralizațiile aurifere și de telururi de la Fața Băii și concentrațiile piritose de la Larga cu caracter metasomatic sunt cele mai importante acumulări din conținutul acestui aliniament.

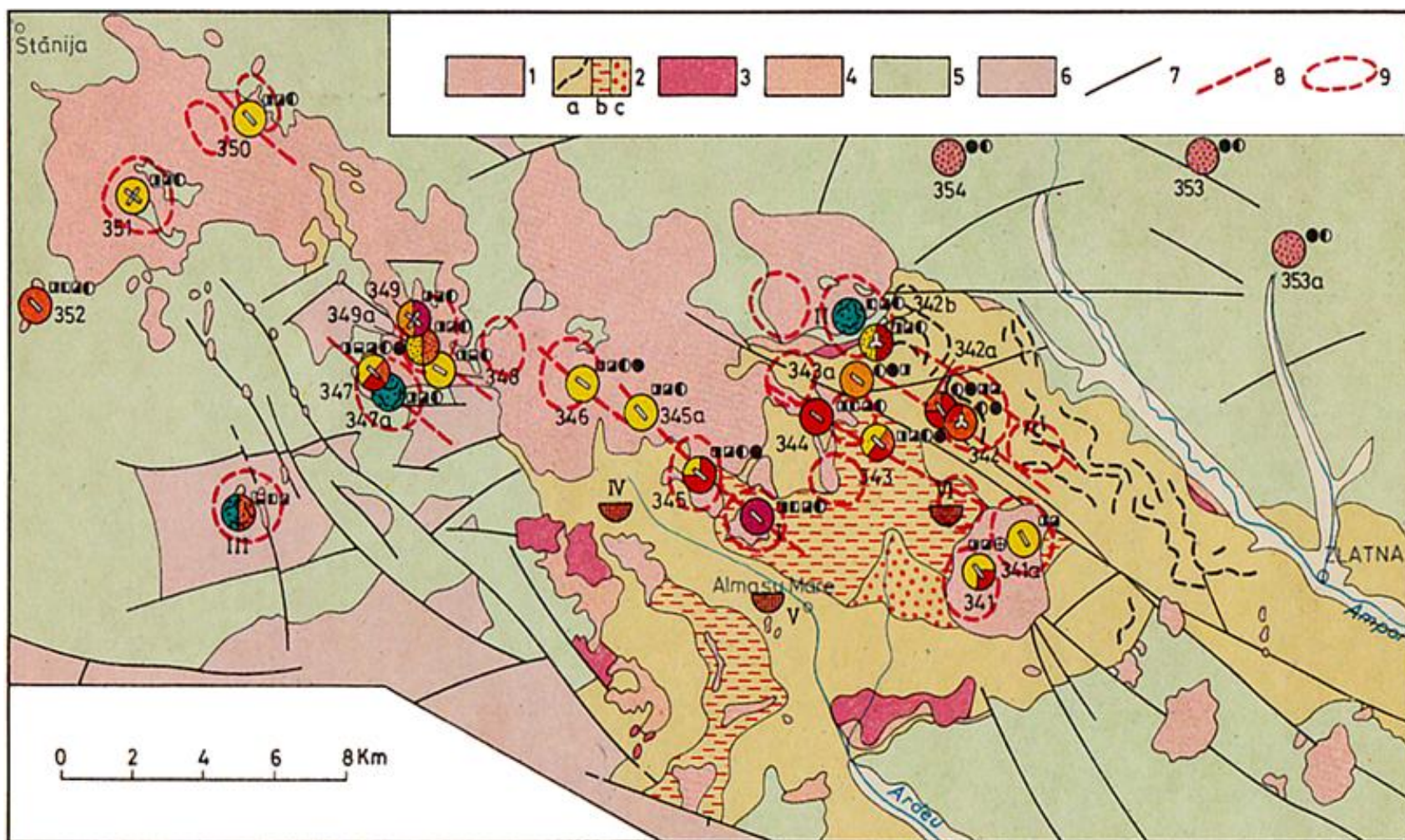
- Câmpul filonian Fața Băii un zăcmânt ce a fost deschis prin două galerii transversale cu caracter magistral cu direcția E-V.

În filoanele cu caracter cuarțos, cuarțul crește împreună cu sulfuri sau este străbătut de fisuri cu pirită, blendă, galenă și stibină, alături de care în finalul procesului de mineralizare, s-au format telururi (krennerit, nagyagit, frahbergit, telur nativ), sulfosăruri (tetraedrit, tetradymit, jamesonit) cât și aur nativ și realgar. Aici cât și în filonul Beta aurul s-a întâlnit sub mai multe forme: diseminări fine cât și în cuiburi de ordinul kilogramelor. În unele cazuri s-a întâlnit asemenea boabelor de porumb, de unde și denumirea filonului Cucuruz.

Lentilele metasomatice sunt un fenomen specific acestui câmp, s-au format în jurul aceluiași fracturi orientate NV-SE, localizarea lor a ținut de controlul litologic, ca rezultat al rolului ecranator al depozitelor sedimentare pelitice.

- Câmpul metalogenetic Larga și aici sunt prezente lentilele metasomatice de pirită, slab aurifere precum cele de la Fața Băii. Filoanele de mici dimensiuni cu orientarea NV-SE au fost exploatate în trecut pentru conținutul lor ridicat de aur nativ (galeria sf.Nicolae și Plumbeasca).





*Fig.1.4.* Districtul metalogenic Zlatna-Stanja (Borcos,1983; Harta metalogenetica sc.1:50 000 Zlatna, Arhiva IGG)

1. Andezite curțifere amfibolice  $\pm$  piroxeni de tip Barza (Badenian-Sarmatian);
2. Formațiuni sedimentare Miocene cu intercalatii de : piroclastite și epiclastite rioclitice și andezitice (a); secvențe volcano-sedimentare andezitice (b) și rioclitice (c) ;
3. Andezite amfibolice (Miocen inferior-Oligocen);
4. Rioclitice (Miocen inferior-Oligocen);
5. Formațiuni sedimentare cretacice;
6. Bazalte, andezite (Jurasic superior-Cretacic inferior);
7. Falie ;
8. Aliniamente metalogenetice;
9. Structuri metalogene neogene deduse și din date geofizice.

Acumulări care nu au fost figurate pe harta sc. 1:1 000 000

- I. TOTI SFINTII (Au, Ag  $\pm$  Pb, Zn, Cu; filoane, impregnatie; hidrotermal; Miocen).
- II. TRIMPOIELE (Cu  $\pm$  Au, Pb, Zn; porphyry copper; Miocen).
- III. MAGURA IEPII (Cu  $\pm$  Au, Pb, Zn; porphyry copper; Miocen).
- IV. DL.POGOR (Fe, Ti; acumulări lentiliforme; marin; Miocen).
- V. ALMAS (Fe, Ti; acumulări lentiliforme; marin; Miocen).
- VI. DL.CORNILOR (Fe, Ti; acumulări lentiliforme; marin; Miocen).

### ***1.2.3. Aliniamentul metalogenetic Tutumanu – Baba – Almaș***

Situat la N-V de aliniamentul anterior și paralel cu acesta, caracterizat prin prezența unor manifestări andezitice intrusive sau cu caracter complex și a unor acumulări metalogenetice care formează zăcămintele Țuțumanu, Baba, Băbuța și Almaș împărțite în trei câmpuri metalogenetice.

- *Câmpul metalogenetic Țuțumanu* Mineralizația se localizează în corpul de andezite cuarțifere și constă din filoane orientate NV-SE,

- *Câmpul metalogenetic Baba – Băbuța* întâlnit în prelungirea nord-vestică al câmpului precedent, mineralizațiile aflându-se în vecinătatea contactului nord-estic și al corpului andezitic Baba și în jurul corpului andezitic Băbuța. Zece filoane din grupul Băbuța sunt considerate cele mai importante, prezentând dimensiuni reduse și grosimi variabile decimetrice. Compoziția

filoniană include într-o mare parte dintr-un material argilos caolinos cu cuiburi de calcit, impregnat sau traversat de microfilonașe alcătuite din pirită, blendă, galenă și calcopirită.

- Câmpul metalogenetic Almaș grupele filoniene din care este format sunt localizate la N-E de structura vulcanică Neagra. Argila și calcitul alb, pe fondul cărora se evidențiază firișoare cu sulfuri de aur constituie masa filoanelor.

#### 1.2.4. Aliniamentul metalogenetic Neagra-Dealul Ungurului (Stănița)

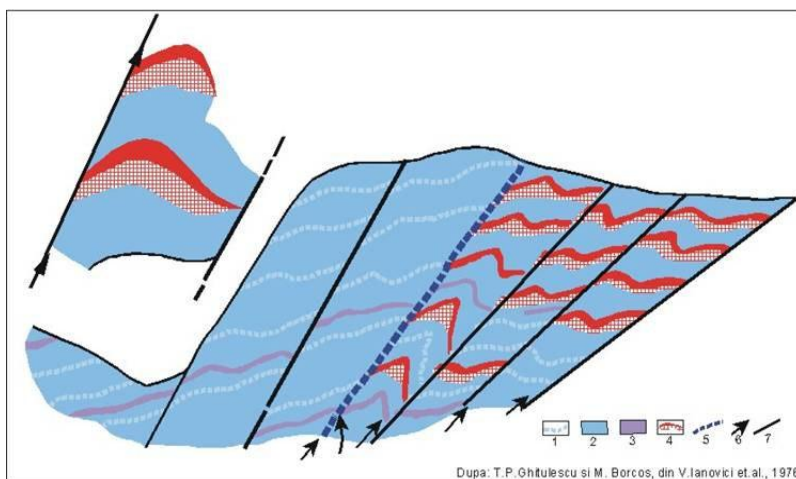
Metalogeneza este deasemenea auro-argentiferă, cele mai importante câmpuri filoniene sunt:

- Muncăceasca Est – filoane alcătuite din calcit roz, cuarț, baritină ce reprezintă fundalul impregnațiilor, benzilor și cuiburilor de pirită, marcasită, blendă, galenă și calcopirită.

- Muncăceasca Vest – este prezent filonul 25, Corabia, aici apar: pirită, blenda, galena, calcopirită și tetradritul; crescând împreună cu cuarț, calcit și minerale argiloase. Iar în celelalte filoane apar: mispichel, tetradymit, sylvanit, krennerit, petzit, telur, tetradrit, aur, plumozit.

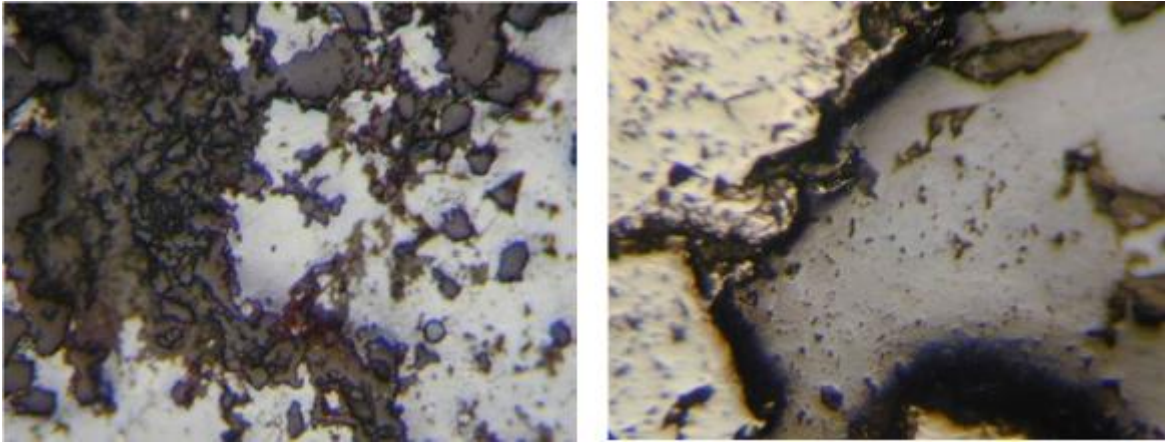
- Stănița – se cunosc mai multe filoane: Ana, Ludovica, Grofoaia, Lazăr, Fortuna, Aurel, Grațela, Sfânta Treime, Iulius și Ieronim.

- Câmpul metalogenetic Izvorul Ampoiului (Valea Dosului) Cuprinde acumulări de cinabru din bazinul superior al văii Ampoiului, concentratizate prin zăcământul din dealul Dumbrava, în întregime exploatat și acumulările din Băbuia, parțial cercetat cu lucrări de prospecțiune.



**Fig1.5.** Schița acumulărilor de cinabru de la Izvorul Ampoiului; 1-formațiuni pelitice; 2-formațiuni calcaroase; 3-ofiolite; 4-zonă optimă de concentrare; 5-zonă milonitizată; 6-falie. (Ludușan 2002).

Mineralizația este alcătuită din cinabru, pirită, marcasită, goethit, lepidocrocit, cuarț, calcedonie, calcit și gips, în orizonturile inferioare fiind semnalată și prezența mercurului nativ; în adâncime, mineralizația se restrânge ca întindere dar devine mai bogată (Fig.1.6).



**Fig.1.6.** Secțiuni subțiri surprinse la microscopul optic pentru roci mineralizate din zăcămintul de la Izvorul Ampoiului; cinabru și marcasită; Proiect FITORISC nr. 31-012

### 1.3. Activități miniere

Activitățile miniere din Munții Metaliferi sunt bine cunoscute datorită exploatărilor ce au loc de mai mult de două milenii pentru minereurile neferoase și îndeosebi a celor auro-argentifere.

Zona minieră Almașu Mare (numită și *Dealul Corofani* sau *Cupa Corofani*) a constituit un obiectiv deosebit de important în activitățile miniere în epoca romană.

În zona Zlatna au existat o serie de exploatări miniere și anume la Fața Băii exploatările de pe versantul stâng al văii s-au realizat pe două filoane. Unul dintre aceste filoane aflora în partea superioară a văii în vecinătatea a altor două filoane cu denumirile de "Sfântul Petru" și "Sfânta Treime".

Exploatările de pe Muntele Breaza au fost indentificate lângă cătunul Incăiești, la capătul văii *Feredeului*. Galeria "Baia lui Carpin", "Făgădău" și "Iezure" ajunse în paragină încă de la începutul secolul XX.

Valea superioară a Ampoiului recunoscută pentru exploatările de mercur din muntele Dumbrava și Baboia. Procesul de obținere al aurului prin tehnica de amalgamare acăt și nevoia de cinabru, folosit drept colorant, au condus la depistarea și exploatarea rezervelor de mercur, ce se găsesc la mică adâncime (Ludușan 2002)

„Activități miniere” au la bază următoarele procese : mineritul, prelucrarea minereului și extracția metalurgică. Prima operație în procesul de exploatare comercială a minereurilor sau resurselor energetice o reprezintă *mineritul*, definit ca operațiunea de extragere de material din mediul geologic în scopul separării unuia sau mai multor componenți minerali.

*Prelucrarea minereului* este operațiunea prin care se încearcă separarea fizică și concentrarea minereului, iar prin *extracție metalurgică* se încearcă distrugerea rețelelor cristaline ale minereului în vederea eliberării elementelor sau compușilor ce se doresc a fi exploatați.

Activitățile ce stau la baza prelucrării materialului extras din mediul geologic sunt: concasarea; mărunțirea; sortarea gravitațională, magnetică sau electrostatică; flotația.

### 1.3.1. Iazuri de decantare

Atât iazurile de decantare cât și haldele de steril se găsesc definite în Directiva 1999/31/EC, astfel:

- iazurile de decantare sunt suprafețe de teren excavate în care sunt depuse deșeuri lichide cu un conținut ridicat de suspensii, în vederea sedimentării acestora;
- haldele de steril minier sunt suprafețe pe care s-a depus materialul rezultat de la excavarea minereurilor nemetalifere și metalifere.

Prima etapă de prelucrare a minereurilor, blocurilor de rocă dură (cu dimensiuni de peste 1m) sunt reduse la un diametru de câțiva centimetrii sau chiar micrometri. Acest lucru se realizează prin *concasare, sfărâmare, măcinare*.

După separarea fazelor utile de cele de gangă (sterile) procesul industrial se continuă cu etapa de separare a fazelor minerale de interes. Separarea mineralelor se realizează prin diverse metode, și anume: gravimetrice; magnetice; electrice. Se mai pot utiliza proprietățile suprafețelor fazelor minerale în procesul de separare.

Produsele activităților de prelucrare a rocilor sunt:

- *concentratul*
- *sterilul*

Partea lichidă tinde să conțină mari concentrații de substanțe chimice de procesare, aceste substanțe pot fi clasificate ca reactivi de flotație, modificatori, floclanți/coagulanți, reactivi hidrometalurgici și oxidanți.

#### 1.3.1.1. Caracteristicile materialului steril

Materialul steril ce va constitui corpul iazului de decantare se poate aborda sub trei aspecte și anume agenți de flotație, fracția minerală sterilă și apa din pori.

Recuperarea mineralelor utile nu este niciodată 100% iar reziduurile conțin mereu mici cantități de minerale utile.

Caracteristicile fizice și chimice ale sterilului variază considerabil, ele includ: compoziția mineralogică și geochimică; greutatea specifică a particulelor; caracteristicile de sedimentare; permeabilitatea și conductivitatea hidraulică; evoluția procesului de cimentare; reologia și vâscozitatea; compoziția chimică a apei din pori; gradul de contaminare a mediului exterior de suprafață sau subteran.

Compoziția mineralogică și geochimică a materialului solid haldat este strict dependent de caracteristicile paragenetice ale zăcămintelor exploatare. Acest aspect oferă unicitate iazurilor de decantare deoarece nu există două zăcăminte de minereuri identice.

Iazurile de decantare pot conține uneori mari cantități de surse metalifere, în funcție de calitatea și performanța tehnologiei utilizate în procesul de separare.

Atunci când pirita ( $\text{FeS}_2$ ) sau alte minerale sulfuroase sunt expuse oxigenului atmosferic și umidității, conduc la o serie de reacții de alterare ce eliberează cantități mari de As, Cd, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb, Zn și alte elemente minore (EPA 1996; Herbert 1996; Stollenwerk 1994; Blowes și Ptacek 1994; Dold și Fontbote 2001, 2002; Blowes și colab. 2003; Romero și colab. 2006,

2007; Navarro și colab.2009) în sol și în apa de percolare, într-un mediu cu pH scăzut produs prin oxidarea sulfurilor.

Prin mineralogia, pH-ul, conductivitatea electrică și compoziția geochimică a materialului haldat se poate explica posibila mobilizare a metalelor și a metaloizilor. Absența contaminanților în apa de percolare poate fi datorată mediului bogat în carbonat, ceea ce ar duce la limitarea mobilității (Navarro și colab.2009).

Fiecare iaz de decantare este unic din punct de vedere mineralogic și nu se pot trage concluzii generale legate de eventualul pericol pe care-l poate genera fără o caracterizare amănunțită specifică. De exemplu, într-un caz fazele minerale primare sunt: cuarțul ( $\text{SiO}_2$ ), calcitul ( $\text{CaCO}_3$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), pirotită ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ), sfalerit ( $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$ ) și arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), și mineralele secundare în parte oxidate și anume gipsul ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ), K-jarosit ( $\text{KFe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ), lepidocrocit ( $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ ), goetit ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), beudantit ( $\text{PbFe}_3(\text{OH})_6\text{SO}_4\text{AsO}_4$ ) și caolinit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) (Romero și colab.2006). Scoroditul ( $\text{FeAsO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) și beudantitul ( $\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ) două minerale purtătoare de As – Pb în iazurile provenite de la exploatarea aurifere (Roussel și colab.2000).

Studiind mineralogia secundară Jeong și colab.(2003) prezintă rezistența relativă la oxidare, de la cel mai rezistent la cel mai puțin rezistent, a fost observat a fi pirită  $\approx$  galenă  $>$  arsenopirită  $\approx$  sfalerit  $>$  pirotit. Fragmente de roci și minerale au fost cimentate de agregate fine de plumbojarosit, oxihidroxi/sulfați de fier, și manganăți.

O haldă de pirită veche de 50 de ani includea o diversitate mare de minerale: pirită, gips, jarosit, hidroniumjarosit, plumbojarosit, anglezit, cuarț, feldspatii, goetit, hematit, pickeringit, alunogen, epsomit, hexahidrit, grupul fazelor smectit, galenă, sfalerit, și urme de calcit, romboclast și copiapit (Farkas și colab.2009).

O listă cuprinzătoare de 43 de minerale sulfuroase întâlnite în patru depozite de deșuri miniere este alcătuită de Hammarstrom și colab. (2005). În materialul steril provenit de la extracția argintului cele mai abundente faze minerale primare sunt: hematit, hidrohematit, barit, cuarț, muscovite, anortit, calcit și filipsit ( $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_3\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) (Navarro și Cardellach 2009), iar fazele ce se găsesc în minoritate au constat din mineralele primare ce includ ankerit ( $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ ), cinabru ( $\text{HgS}$ ), digenit ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ), magnesit ( $\text{MgCO}_3$ ), stanit ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ), siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) și jamesonit ( $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ ), și minerale secundare precum glauberit ( $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ ), szomolnokit ( $\text{Fe}^{2+}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ), tenardit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) și ulonscovit ( $\text{NaMg}(\text{SO}_4)(\text{OH})$ ) (Dold și Fontbote 2001).

Comportamentul diferit al zincului și al plumbului într-un iaz de flotație este puternic dependent de pH și de potențialul redox (Schuwirth și colab.2007; Hofmann și Schuwirth, 2008), în timp ce Zn a fost o specie ușor mobilizată în faza lichidă.

Variabilitatea substratului steril formează o heterogenitate internă caracterizată de variații mari ale dimensiunii particulelor, densității, mineralogiei (Loredo și colab.2008) și implicit în procesele hidrologice.

Nămolul provenit din extracțiile metalurgice este un alt caz cu aspecte mineralogice specifice. În general namolul a fost considerat inert din punct de vedere chimic datorită compușilor săi greu

solubili în apă (Scales 1986; Wilson 1994) însă studiile au arătat ca nămolul nu este atât de inert cum se credea (Kucha și colab. 1996; Manz și Castro 1997; Parsons și colab. 2001; Lottermoser 2002). Este descris ca fiind material heterogen dominat de compuși de Ca și Ba și de fazele Pb (Gee și colab. 1997). Fazele primare prezente în nămolul unui sit minier abandonat includea grupul olivine, clinopiroxeni, spineli și alți compuși metalici neidentificați (Piatak și colab.2004). Nămolul poate fi depozitat într-un loc special fie folosit ca balast sau material de umplere, ca aditiv la ciment, sau ca material pentru țiglele acoperișurilor (Collins și Miller, 1979; Robbins și colab.1983; Wilson 1994).

### 1.3.1.2. Construcția iazurilor de decantare

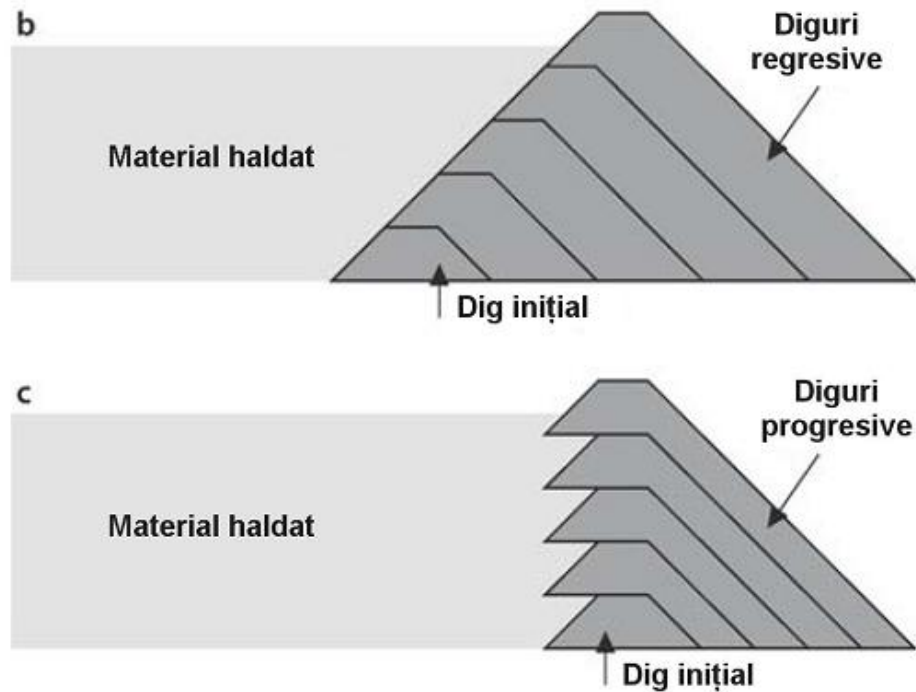
Davies și Martin,2000 (citați de Lottermose 2007) declară un număr mai mare de 3500 de iazuri de decantare în întreaga lume. Aceste iazuri de decantare au dimensiuni variate, de la câteva hectare la mii de hectare. Iazurile lasă în urmă amprente uriașe asupra peisajului natural al fiecărei activități miniere (Lottermose 2007).

Clasificarea iazurilor de decantare din punct de vedere al metodologiei de construcție și amplasare, se poate face în trei feluri:

- Iazuri de vale
- Iazuri de coastă
- Iazuri de șes



**Fig.1.8. a** Ilustrarea schematică (secțiune transversală) a construcției iazurilor de decantare. a. de vale (Iacob 2012, adaptat după Vick 1983)



**Fig.1.8. b - c** Ilustrarea schematică (secțiune transversală) a construcției iazurilor de decantare. b. de coastă, c. de șes (Jacob 2012, adaptat după Vick 1983)

Peste 50% din iazurile de decantare sunt construite folosind metoda progresivă, deși este foarte bine cunoscut faptul că această metodă de construcție produce o structură susceptibilă eroziunii și eșecului. Rata eșecului al acestui tip de construcție este destul de mare, și se pare că fiecare al douăzecilea iaz de decantare este supus eșecului.

Riscurile pe care le ridică aceste iazuri de decantare sunt: *stabilitatea structurală a digului* (posibilele deversări ale materialului haldat în mediu), *poluarea* (transportul eolian al particulelor), *exfiltrațiile* (la nivelul digului sau la baza lui), *impactul vizual*, *remedierea* prin sigilare (contaminarea speciilor de plante ce se dezvoltă pe suprafața iazului, deasupra membranei naturale construite) (Davies și Martin, 2000) .

### **1.3.2. Haldele de steril**

Se definesc ca fiind acumulări de particule minerale de diferite dimensiuni, ce provin în urma extragerii minereului de interes.

Activitățile miniere cuprind operațiuni precum mineritul, prelucrarea minereului și extracția metalurgică. În urma acestor operațiuni se produc deșeuri industriale (halde de steril), acumulări de particule minerale de diferite dimensiuni.

Petrescu (2009) clasifică haldele de steril în funcție de procesul generator, forma, structura și localizarea corpului depozitat, în două tipuri:

- halde de exploatare
- halde de prelucrare industrială



Gradul mic de coeziune al particulelor corelat cu volumele mari ce caracterizează haldele și relieful de unde sunt localizate, conferă acestui tip de depozite o mare susceptibilitate la destabilizare, reprezentând un deosebit pericol pentru așezările învecinate.

### 1.3.3. Deteriorarea solurilor în urma exploatărilor miniere (pe plan mondial atât cât și în țară)

Contaminarea solurilor cu metalele grele ca urmare a exploatărilor miniere se întâlnește în Europa într-o proporție destul de mare având un impact nedorit asupra calității vieții și a mediului. Așa cum se știe matala pot rezista în soluri mii de ani, nefiind biodegradabile și deobicei imobile în comparație cu poluanții anorganici (Adriano 2001).

EEA arată în 2005 că mai mult de doua milioane de situri sunt potențial contaminate din surse locale de poluare, aproximativ o sută de mii de situri necesită metode de remediere.

Exploatățile miniere masive lasă în urmă un impact vizual negativ prin haldele de steril și iazurile de decantare. Aduc modificări importante morfologiei zonale (modificări ale peisajului, degradarea terenurilor, prin deplasări atât pe verticală cât și pe orizontală ale suprafeței și alunecarea haldelor și iazurilor de decantare) (Fodor, 2006). Iazurile de decantare precum și haldele de steril prin conținutul lor de ioni metalici, agenți de flotație aduc efecte grave calității solurilor (prin afectarea fertilității pentru mulți ani), a apei (de suprafață sau din pânza freatică) și a aerului prin eroziunea eoliană.

Cu trecerea timpului activitatea minieră a creat o competiție strânsă între diferitele interese legate de valorificarea zăcămintelor de substanțe minerale utile și interesul public și privat cu privire la utilizarea optimă a resurselor ambientale și anume a peisajului, teritoriului, sistemului apelor de suprafață și subterane (Fodor, 2006).

În România sunt 1749 - depozite de steril, 1661 - depozite de deșuri miniere (halde de steril) și 73 iazuri de decantare, în diferite stadii de ecologizare sau conservare, în timp ce altele sunt încă active (Jianu et al. 2012). Ca urmare a acestor studii în România există numeroase iazuri de decantare și halde de steril, ce se întâlnesc în diferite stadii de management.

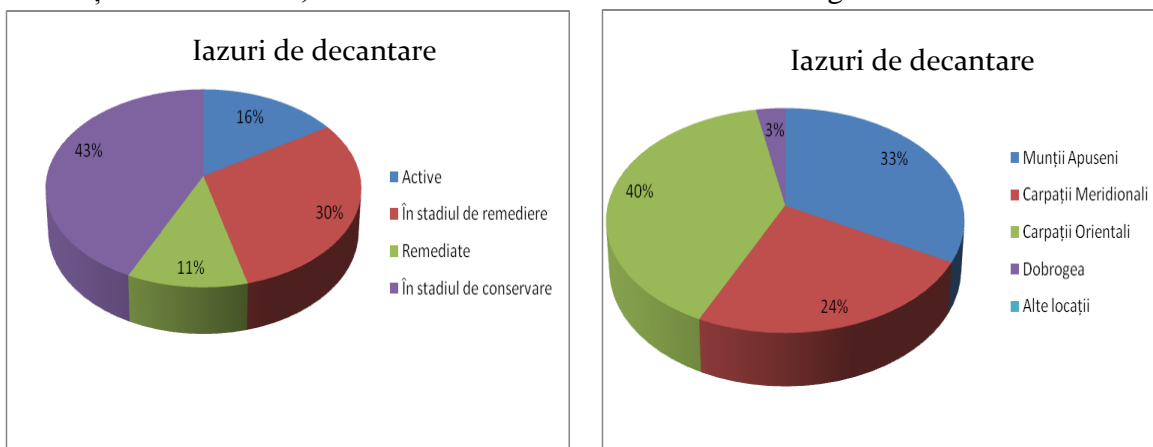
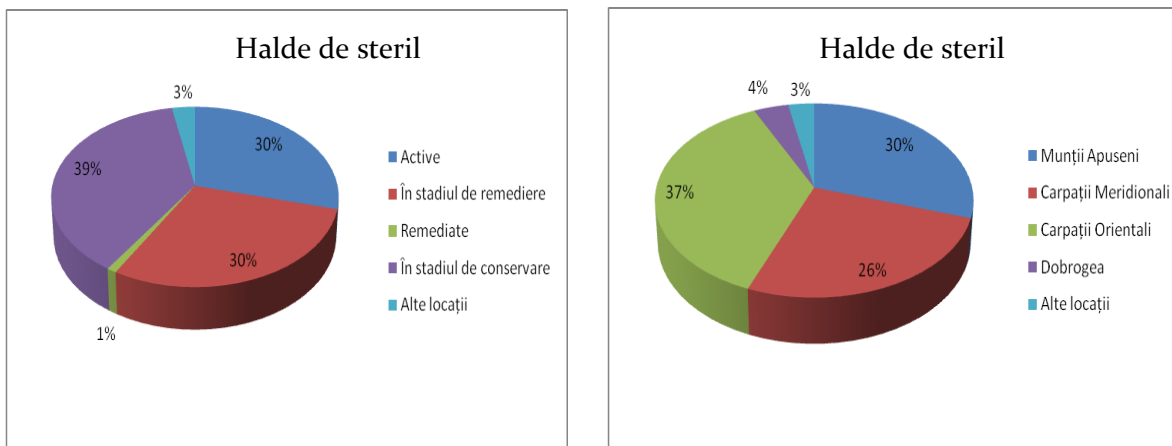


Fig.1.9. Tipuri de Iazuri de decantare (stânga) și localizarea lor geografică (dupa Jianu et al.2012)



**Fig.1.10.** Tipuri de halde de steril (stânga) și localizarea lor geografică (dupa Jianu et al.2012)

Zonele din țara noastră ce prezintă o contaminare a solurilor și a atmosferei cu metale grele sunt: Baia Mare, Copșa Mică și Zlatna, poluare provenită în urma activităților miniere. Metalele ce se găsesc în concentrații destul de mari sunt Cu, Pb, Zn, și Cd (MAPM, 2003).

Substanțele chimice utilizate în procesele de extracție metalurgică, expunerea la oxigen și apă, abundența mineralelor sulfuroase conduc la formarea de acid și la mobilizarea metalelor prin ape de percolare, contaminând astfel mediul înconjurător. O altă sursă de poluare pe care o pot genera iazurile de decantare este de cedarea barajului. Un studio ce s-a realizat pe 147 de iazuri de decantare ce au cedat, a constatat ca 14% din aceste accidente s-au realizat în Europa, dintre care 56% în Marea Britanie, iar restul împărțindu-se între alte nouă țări. 85% din accidente au avut loc în mine active iar principală cauză a cedării barajului au fost ploile excesive. Accidentele produse atât în cazul iazurilor de decantare din amonte cât și în cele de aval s-au întâmplat în aceeași proporție, în timp ce în Europa 66% din accidente provin de la iazurile de amonte (Rico 2008).

#### **1.3.4. Transformări mineralogice rezultate în urma proceselor secundare de exploatare minieră**

Când sistemul este capabil să neutralizeze pH-ul, concentrațiile mari de metale dizolvate sunt atenuate de o serie de reacții de precipitare, coprecipitare și adsorbție, legate de formarea fazelor secundare care includ sulfatați solubili în apă (ex. sărurile eflorescente) (Navarro și colab.2009).

Prin expunerea la oxigenul atmosferic și la umiditate mineralele sulfuroase, precum pirită ( $FeS_2$ ) conduc la o serie de reacții de alterare ce eliberează cantități mari de metale (As, Cd, Cu, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn) și alte elemente minore (EPA 1996; Herbert 1996; Stollenwerk 1994; Blowes and Ptacek 1994; Dold and Fontbote 2001, 2002; Blowes et al. 2003; Romero et al. 2006, 2007; Navarro și Cardellach 2009) în sol și în apa freatică, într-un mediu cu pH scăzut creat de oxidarea sulfurilor (Navarro și Cardellach 2009).

Alterarea piritei în zonele miniere conduce la formarea drenajului acid (întâlnit sub denumirea internațională de AMD=Acid Mine Drainage), cunoscut ca fiind o formă gravă de impact asupra mediului cu care se confruntă industria de astăzi (Lottermoser 2007).

Lottermoser și Ashley.2006, definesc *hardpan*-ul ca fiind acumulări de minerale secundare de suprafață sau poziționate la diferite adâncimi, ce se leagă de materialul haldat printr-un strat cimentat de diferite dimensiuni.

În depozitele de steril ce prezintă o aciditate crescută straturile cimentate sunt compuse de minerale, cum ar fi: melanterit-ul  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  și jarosit-ul  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . În depozitele de steril neutralizate mineralele tipice din *hard pan* sunt goetith-ul  $\text{FeOOH}$  și gipsul  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Prezența stratului cimentat într-un profil vertical conduce în general la creșterea densității aparente și descrește porozitatea.

Aceste straturi cimentate sunt foarte importante în atenuarea drenajului minier, deoarece:

- împiedică pătrunderea oxigenului către sulfurile neoxidate situate în straturile inferioare,
- pot include cantități mari de metale adsorbite și/sau coprecipitate cu mineralele secundare ale "*hard pan*"-ului.



**Fig.1.11.** Imaginea din stânga prezintă eforescențele mineralelor albe (gips) prezente la bază, iar în partea dreaptă putem vedea eroziunea apelor de suprafață în multiplele straturi cimentate bogate în Fe ale iazului de decantare (Lottermoser și Ashley 2006).

Studiile de laborator au arătat că straturile cimentate se comportă precum permeabilitatea hidraulică sau ca bariere de difuzie, reducând transportul apei din pori dar și a gazelor (Gilbert și colab.2003).

Stabilitatea *hard panu*-ului a fost pusă sub semnul întrebării (Lottermoser și Ashley 2006, Stracek O. și colab.2010).

#### **1.4. Poluarea cu metale a solurilor**

Kabata-Pendias 2011, definește poluarea ca fiind rezultatul prezenței al unui element sau al unei substanțe într-o concentrație mai mare decât cea întâlnită în mod natural, ca rezultat al activității

umane ce are efect asupra mediului și asupra componentilor lui. Poluarea solului cu metale este la fel de veche precum abilitatea omului de a topi și de a procesa minereurile. Fiecare etapă de dezvoltare culturală a lăsat în urma sa poluare cu metale, stocate îndeosebi în sol, sedimente și gheață.

Unele metale grele (în cantități mici) au un rol fiziologic benefic (de exemplu: Zn, Mn, Se) prezența lor în cantități excesive poate cauza probleme, fie plantelor (fitotoxicitate), fie verigilor superioare ale lanțului trofic (Barbu și Sand 2004).

În contaminarea cu metale grele cele mai răspândite elemente sunt Cd, Cr, Cu, Hg, Pb și Zn.

Principalele surse antropice ale metalelor grele sunt activitățile industriale variate, incluzând activitățile miniere prezente dar și cele încheiate, topitoriile și turnătoriile iar sursele difuze traficul auto, arderea produselor, etc. (Thari și colab. 2005)

Metalele grele pot ajunge în sol sau plante deoarece se găsesc în îngrășăminte, amendamente sau pesticide folosite în procesul de producție, sau pot să provină din gazele degajate în atmosferă de la diverse industrii și din combustii. Pulberile și gazele sunt purtate de curenții de aer și depozitate în cele din urmă pe plante, pe sol sau în apele de suprafață (Lixandru, 2003).

Persistența contaminanților în sol este mult mai mare decât în alte compartimente ale biosferei, iar poluarea solurilor cu metale grele pare să fie practic permanentă în soluri.

Perioada de existență a metalelor în sol în condiții climatice temperate poate fi estimată pentru următoarele elemente, astfel:

- Cd între 75 și 380 de ani;
- Hg între 500 și 1000 de ani;
- și între 1000 și 3000 de ani pentru Ag, Cu, Ni, Pb, Se și Zn (Bowen, ; Kabata-Pendias, 2011).

#### **1.4.1. Aspecte generale privind metalele grele**

Solul este cel mai important mediu pentru toate ecosistemele terestre, furnizând nutrienți pentru creșterea plantelor, esențiali în degradarea și transportul biomasei. Un rol important al solului este și acela de tampon natural controlând transportul elementelor chimice și substanțelor în atmosferă, hidrosferă și biotă (Kabata-Pendias 2011). Este un mediu heterogen foarte complex ce se compune din două faze:

- solidă (matricea solului)
- fluidă (apa și aerul din sol) (Bradl, 2004; Alloway, 1995).

Atât compoziția cât și tipul solului au un rol important în retenția metalelor grele. Solurile de o granulație grosiră prezintă o afinitate scăzută de adsorbție pentru metalele grele în comparație cu cele cu o granulație fină. Frațiile fine ale solurilor conțin particule cu o suprafață mare de reactivitate (ex. minerale argiloase, oxihidroxizi de fier și mangan, acizii humici dar și alții indică proprietăți de adsorbție mărită). Argilele au capacitatea de a elimina metalele grele prin adsorbție specifică și schimb cationic, precum și oxihidroxizi metalici (Bradl, 2004, Crawford et al.1993).

Metalele grele sunt componente native ale scoarței terestre în concentrații diferite în toate ecosistemele (Thari și colab. 2005).

Lasat 2000 definește metalele grele ca fiind elemente cu proprietăți metalice (de exemplu: conductibilitate, ductilitate, stabilitate sub formă de cationi), au număr atomic mai mare de 20 și densitate mai mare de 5,6 kg/dm<sup>3</sup>.

#### **1.4.2. Mobilitatea metalelor**

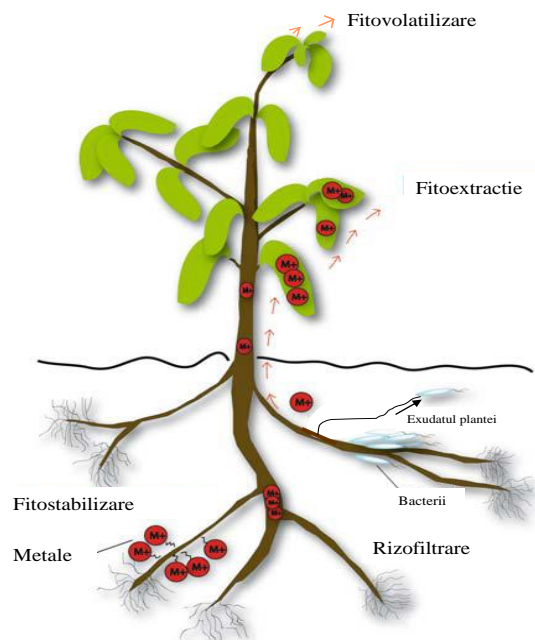
Metalele prezintă un risc mai mic pentru mediu atunci când sunt stocate în solurile luncilor sau în sediment prezentând un risc major atunci când devin mobile. Mobilitatea metalelor este influențată de parametri precum pH, potențialul redox, oxigenul atmosferic, și de concentrația agenților de complexare (Zehl and Einax 2005, citat de Martin și colab 2008).

Metalele grele depozitate în apropierea râurilor și a rețelilor de apă pot reintra în mediu prin eroziune. Locațiile activ geomorfologice (zonele aluviale, luncile din apropierea canalelor, suprafețele de nivele mici frecvent inundabile) au capacitatea de a furniza cantități importante de metale grele (James 1989; Marcus 1989; Leigh 1997; Leece and Pavlowskz 2001; citați de Martin și colab. 2009).

#### **1.5. Metode utilizate în scopul remedierii solurilor poluate cu metale**

Extinderea zonelor afectate de activitățile miniere și a celor contaminate cu metale grele, face aplicarea tehnologiilor tradiționale ca fiind inadecvate, datorită costurilor ridicate asociate cu remedierea solurilor și cu potențialul impact asupra mediului, în special modificarea peisajului și a proprietăților solurilor agricole (Bacchetta și colab.2012). În urmă cu trei sute de ani plantele au fost propuse pentru decontaminarea apelor uzate (Hartman, 1975, citat de Lasat, 2002). *Thlaspi caerulescens* și *Viola calamaria* au fost primele specii de plante utilizate în secolul 19, găsite ca fiind acumulate de concentrații mari de metale (Baumann, 1985, citat de Lasat, 2002). În 1935, Byers a raportat că plantele din genul *Astragalus* au fost capabile să acumuleze până la 0,6% Se, în biomasa uscată. Minguzzi și Vergano (1948) (citați de Lasat 2000) au identificat plante capabile să acumuleze până la 1% Ni, în tulpină. În anul 1977, Rascio (citat de Lasat, 2002) a raportat toleranța și acumularea de zinc în tulpinile de *Thlaspi caerulescens*.

La început cercetările s-au concentrat asupra bacteriilor, având în vedere reacțiile catabolice mediate de enzimele bacteriene. Primele investigații în remedierea cu ajutorul plantelor s-au confruntat cu unele opinii care spuneau că dacă remedierea unui contaminant nu se poate realiza cu ajutorul bacteriilor ce prezintă o gamă variată de enzime catabolice cu siguranță nu se poate realiza nici cu ajutorul plantelor (Fletcher 2006). Caracteristicile unice de remediere ale plantelor sunt ușor de ilustrat, strategii comune în tratarea solurilor contaminate: 1) imobilizare, 2) îndepărtare, 3) distrugere. Îndepărtarea metalelor toxice din sol contaminat se realizează atunci când ionii anorganici sunt captați de către rădăcina plantei și translocate prin tulpină către partea supraterană a plantei.



**Fig.1.12.** Reprezentarea schematică a mecanismelor de fitoremediere (după Neagoe A.2010, adaptare după Shilev și colab, 2009)

Multe tehnici de remediere au fost utilizate pentru a răspunde numărului tot mai mare al solurilor contaminate cu metale grele (Cholpecka și colab.1996; Cunningham 1996; Cunningham și colab.1995). Majoritatea metodelor tradiționale precum incinerarea, vitrificarea sau acoperirea terenurilor sunt extrem de costisitoare (Pulford și Watson 2003; Mulligan și colab.2001, ). O tehnologie promițătoare și relativ nouă pentru remedierea solurilor contaminate cu metale grele este *fitoremediere*.

Un avantaj al celor mai simple tratamente biologice este potențialul lor de a fi cost-efective, deși poate fi necesar un tratament de lungă durată. Prezența unor contaminanți cum ar fi pesticidele sau metalele grele, totuși, poate inhiba eficacitatea tratamentelor biologice. O problemă în plus, este posibilă crearea a unor produși intermediari periculoși. Este disponibil un domeniu larg de procese de biodegradare și metodele de clasificare variază. Ultima etapă este de a mineraliza complet contaminanții, transformându-i în dioxid de carbon, apă și compuși simpli, anorganici.

Problema de interes în aplicarea tehnicilor de remediere este costul acestora.

În literatura de specialitate întâlnim frecvent fitoremediere definită ca un fenomen de extracție a metalelor prin utilizarea plantelor. Cu toate acestea, pot exista multe tipuri de fitoremediere, astfel, putem preciza că fitoremedierea rămâne un termen mult mai larg definit. Fitoextracția se referă de asemenea la *fitominerit* sau *biominerit*. O definiție restrânsă a termenului de fitominerit constă în utilizarea plantelor pentru a obține o producție economică de metale, atât din solurile contaminate cât și din solurile care prezintă natural o concentrație mare de metale (Brooks și colab., 1998; Chaney și colab., 2000).

Aplicabilitatea fitoremedierii depinde de posibilitatea identificării plantelor ce au capacitatea de a tolera concentrații mari ale metalelor grele din sol și deasemenea de a le acumula în partea supraterană (fitoextracție) (Baker și colab.1994, citat de Bacchetta și colab. 2012) sau de a imobiliza contaminanții la interfața sol-radăcină (fitostabilizare), astfel reducând posibilitatea contaminării apelor subterane.

**Fitoextracția** este definită ca fiind extragerea contaminanților din soluri cu ajutorul plantelor (Salt și colab.1995, Fassler și colab.2010), cunoscută ca fiind o metodă de remediere blândă, ecologică. Utilizează plantele superioare pentru preluarea contaminanților cu ajutorul rădăcinilor, cu acumularea lor ulterioară în partea supraterană a acestora, în general urmată de recoltarea și eliminarea biomasei plantelor.

O plantă hiperacumulatoare poate să acumuleze mai mult de 10 μg/g Hg; 100 μg/g Cd; 1000 μg/g Co, Cr, Cu și Pb; 10,000 μg/g Ni și Zn (Bruce 2001, SUMATECS, 2007, citat de Neagoe 2010).Plantele hiperacumulatoare sunt răspândite în întreaga lume deși sunt plante foarte rare și care se găsesc doar în anumite zone.

**Tabel nr.1.** Hiperacumulatori și potențialul lor de bioacumulare (după Neagoe, 2010)

Specia de plantă	Element	Conținut în frunze (μg/g)	Bibliografie
<i>Thlaspi caerulescens</i>	Zn:Cu	39.600: 1.800	Reeves & Brooks (1983); Balker & Walker (1990)
<i>Sedum alfredii</i> H	Zn	> 0,05%	Yang și colab. (2001)
<i>Ipomea alpina</i>	Cu	12.300	Balker&Walker (1990);
<i>Elshoszia splendens</i>	Cu	> 0,1%	Yang și colab. (1998);
<i>Commelina communis</i>	Cu	> 0,1%	Wang (2004)
<i>Haumaniastrum robertii</i>	Co	10.200	Brooks (1977)
<i>Astragalus racemosus</i>	Se	14.900	Beath și colab. (1937)
<i>Sebertia acuminata</i> <i>Berkheya coddii</i>	Ni	25% în seva uscată	Jaffre și colab.(1976), Boyd (2006, 2007)
<i>Pteris vitatta</i>	As	> 0,1%	Chen și colab. (2002)
<i>Brasica pekinensis</i> <i>ruciferae</i>	Pb	> 0,2%	Xiong (1998)
<i>Brassica Juncea</i>	Cd	> 0,01%	Shu și colab. (2004)

**Fitostabilizarea** întâlnită și sub denumirea de *inactivare in-situ* sau *fitoimobilizare*. Utilizează vegetația pentru remedierea in-situ a solurilor care conțin contaminanți, prin modificarea condițiilor chimice, biologice și fizice ale solului.

Fitostabilizarea presupune folosirea plantelor la imobilizarea poluanților metalici din sol și apele subterane prin adsorbție și acumularea în rădăcini, adsorbție pe suprafața rădăcinilor sau precipitare în zona rădăcinilor plantelor, complexare, fixare pe humus prin humificare, etc. Procesul reduce mobilitatea contaminanților și previne migrația în apele subterane și, de asemenea, reduce biodisponibilitatea și patrunderea lor în lanțul trofic. Fitostabilizarea acționează astfel, prin întreruperea parcursului contaminantului din sol în apele subterane (Neagoe 2010; Khan și colab. 2000).

**Fitodegradarea** (fitotransformarea) constă în preluarea, metabolizarea și degradarea contaminanților în interiorul plantelor (Neagoe, 2010), sau degradarea contaminanților în sol, sediment, nămol, apă subterană sau apă de suprafață, cu ajutorul enzimelor produse și eliberate de către plante.

Fitotransformarea reprezintă degradarea poluanților organici aflați în exteriorul plantei sub efectul compușilor produși de plantă (de ex., unele enzime ca: dehalogenaze, nitratreductaze, peroxidaze, lactaze, nitrilaze) sau degradarea poluanților organici, asimilați de plante, prin intermediul proceselor lor metabolice. În acest ultim caz, poluanții organici complecși sunt degradați la molecule similare cu ale plantelor, care pot fi încorporate în țesuturile acestora (Neagoe, 2010; Khan și colab., 2000).

### **1.5.1. Selectarea amendamentelor**

Amendamentele sunt utilizate în experimentele de fitoremediere pentru a limita mobilitatea metalelor și biodisponibilitatea lor. În mediile ostile de dezvoltare a plantelor cum ar fi substraturile provenite în urma exploatărilor miniere, amendamentele sunt folosite în primul rând pentru a ajuta la stabilirea și menținerea unui covor vegetal, ce va reduce percolarea metalelor și eroziunea eoliană (Vangronsveld, 1995).

Carbonatul de calciu este unul dintre amendamentele cele mai utilizate pe substraturile acide în remedierea solurilor poluate cu metale grele.  $\text{CaCO}_3$  și/sau  $\text{Ca(OH)}_2$  crește pH-ul substratului, corectând nivelele acidității ce ar fi toxice pentru plante și limitând mobilitatea metalelor grele și totodată biodisponibilitatea și exportul prin apă (Goulding 1998). Atunci când este folosit pe substraturile cu un conținut scăzut de materie organică, CaO, poate provoca creșterea solubilității As, creșterea pH-ului conduce la eliberarea As din mineralele de oxid de Fe (Jones 1997). Adăugarea de amendamente organice, cum ar fi compost, îngrășământ verde și biosolide este foarte importantă, joacă un rol important în mobilitatea metalelor și în dezvoltarea plantelor.

Amendamentele organice se prezintă sub mai multe forme, precum: sol bogat în materie organică (Neagoe et al. 2005), plante maruntite/parti de plante, gunoi de grajd, compost din plante (Tejada 2008), produsele secundare din industria lemnului și a hârtiei, nămolul rezultat la fabricile de hârtie, scoarta de copac și aschii de lemn (Sopper 1993), compost municipal și nămolul de la



stata de epurare (Brown 2003, Neagoe et al. 2005), deșeuri de origine animală (excremente de păsări, compost din rame). Scopul acestor amendamente este acela de a crește materia organică din substrat, destul de important în cazul iazurilor de decantare. Un ameste complex de particule organice de diferite forme și dimensiuni este adaugat unui substrat bogat în metale, oferindu-i o stabilitate mai bună, capacitate de retenție a apei mai mare, o mai bună aerare.

### ***Biofertilizatori***

Conceptul de biofertilizatori a fost introdus in 1994 de catre " Legume Research Network Project" (LRNP), ca o necesitate în stoparea degradarii solului si mentinerea fertilitatii acestuia. Legumele joacă un rol major în îmbunătățirea productivității. Ele conduc la creșterea nutrienților aflați în sol (în special azotul) și la îmbunătățirea caracteristicilor fizice ale solului.

**Tab.1.2.** Conținutul în C:N al diferitelor tipuri de compost (Neagoe, 2010; adaptată după Smith și Collins, 2007)

Tip de compost	C:N
Nămol activat	6
Iarbă tocată	12-15
Gunoii de grajd	20-50
Dejecții de păsări	15
Humus din sol	10
Rumeguș	200-500
Reziduuri vegetale	12
Paie de grâu	80
Material lemnos	400

În experimentul nostru, s-a utilizat ca biofertilizator Rhizobium din trifoi, specia *Trifolium pratense*, prelevat dintr-o zonă necontaminată, de unde s-a prelevat și solul de referință.

### **1.6. Concluziile analizei cunoașterii**

Una dintre concluziile cele mai importante ale cercetărilor efectuate cu privire la iazuri de-a lungul timpului este că particularitățile metodei de fitostabilizare variază de la un caz la altul, în funcție de structura sistemului și de contextul hidrogeomorfologic și climatic în care se plasează. Prin urmare, soluția optimă de fitostabilizare pentru un iaz este o problemă de cercetare aplicativă.

O altă concluzie este aceea ca fiecare iaz de decantare este unic și nu se pot trage concluzii generale legate de eventualul pericol pe care-l poate genera fără o caracterizare amănunțită specifică. Sursele punctiforme de contaminare cu metale grele, cum ar fi zonele industriale,

iazurile de decantare, haldele de steril sunt ostile în dezvoltarea vegetației. O selecție a plantelor atent efectuată este necesară pentru a obține efectul dorit și anume remedierea zonelor contaminate. Prin adăugarea de amendamente ce reglează pH, cresc conținutul de materie organic, furnizează oligo elemente și nutrienți ce ajută la dezvoltarea covorului vegetal.

## II. Materiale și metode

### 2.1 Descrierea zonei poluate și caracterizarea fizico-chimica a materialului haldat

Zona Zlatna situată în partea sud-estică a Munților Apuseni este caracterizată de o temperatură medie anuală de 6°C, cu precipitații de 650 - 700 mm/an și o insolație anuală de 110 kcal/cm<sup>2</sup>/an. Poluarea din această regiune este datorată în mare parte activităților industriale desfășurate de către agentul economic S.C. Ampelum S.A., o veche uzină metalurgică ce avea ca domeniu principal de activitate procesarea minereurilor cuprifere. Combinatul Ampelum S.A. a fost înființat în 1747 ca unitate de prelucrare a aurului, situat în centrul orașului Zlatna, având aproximativ 1150 angajați care erau rezidenți locali. La Gura Barza în bazinul aurifer din M-ții Apuseni se întâlneau primele instalații hidrometalurgice de extragere a aurului și argintului prin procedeul de amalgamare, iar la Baia de Arieș se utiliza procedeul de cianurare (Clepan 1999). În anul 1988 a fost construită o nouă uzină. Activitățile miniere au lăsat în urmă un iaz de șes cunoscut ca iazul Zlatna nr.1 (abandonat din anul 2000) aproape de centrul orașului Zlatna și două iazuri de decantare, abandonate din 1990, care se afla la 6 km de orașul Zlatna, în apropierea satului Valea Mică și care se pot observa în partea stânga a figurii 2.1. În partea dreaptă a aceleiași figuri ca și în figura 2.5 se pot observa imagini ale iazului de decantare Zlatna nr.3 Pârâul Sfârcii, aflat în varianta "zero", în care nu s-au întreprins lucrări de remediere.

Suplimentar, mai există și alte surse de poluare în Zlatna, ca de exemplu deșeurile provenite prin procesul de flotație în urma procesării minereurilor, apele reziduale, zgurile metalurgice provenite de la ambele uzine (nouă și veche), deșeurile provenite de la operațiunile de prelucrare a piritei și depunerile de particule (provenite de la coșul de evacuare al combinatului) (Clepan 1999).



**Fig. 2.1** Imagine satelitară a celor două iazuri de la Valea Mică (stânga) și iazul de decantare Zlatna nr. 3 Pârâul Sfârcii (dreapta)

În urma procesului tehnologic de obținere a cuprului au rezultat cantități mari de substanțe poluante, principalele etape prin care s-au produs fiind:

- Treapta I-a și a II-a de uscare a concentratelor cuproase care a produs gaze rezultate în urma arderii combustibilului gazos și a uscării concentratelor (cu o concentrație ridicată de:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  și pulberi);
- Topirea în suspensie a concentratelor cuproase, gazele rezultate în urma procesului de prăjire a concentratelor prezentând un conținut ridicat de  $\text{SO}_2$ . Prin modificările tehnologiei, gazele diluate au prezentat debite mult mai mari și au antrenat cantități considerabile de șarjă, provocând pierderi însemnate de materie primă;
- Convertirea mamei, gazele provenite în urma acestei etape prezentând conținuturi mari de  $\text{SO}_2$  și pulberi;
- Rafinarea termică a gazelor formate în urma oxidării impurităților prezente în cuprul de convertizor și arderea combustibilului gazos (au prezentat conținuturi ridicate de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  și pulberi);
- Conversia dioxidului de sulf ( $\text{SO}_2$ ) în trioxid de sulf ( $\text{SO}_3$ ), proces ce a condus la emisia unor mari cantități de gaze cu conținuturi ridicate de oxizi de sulf.

Tot în combinatul de la Zlatna era produs acidul sulfuric, în ambele uzine utilizându-se o tehnologie de contact.

Se poate observa că de-a lungul fluxului tehnologic existau cel puțin trei etape în care avea loc un proces de deversare în mediu, a materialului rezultat. Ca urmare a filtrării uscate rezulta așa numitul „prăjit steril” care a fost depozitat în halde.

Aceste halde constituie surse de poluare, datorită spălării lor prin percolarea apelor de suprafață în masa haldei, compușii rămași în masa sterilului în contact cu apa de percolare conducând la formarea diferitor reacții în interiorul materialului haldat.

După neutralizarea nămolului rezultat în urma procesului de filtrare umedă, acesta era depozitat în iazul de steril al exploatarea miniere, împreună cu nămolul rezultat de la stația de epurare. Ca și materialul din halda de steril, materialul care a ajuns în iazul de decantare a suferit și suferă în continuare, aceleași procese.

O parte din apele rezultate, în urma fazelor de spălare și uscare erau conduse spre stația de epurare iar o altă parte au fost deversate în mediu, afectând vegetația, solul apele de suprafață și implicit apele freactice. În urma fazei de conversie au fost evacuate pe coșuri cantități însemnate de gaze, în cea mai mare parte s-a emițându-se dioxidul de sulf.

În combinat mai exista și o linie de fabricație a pulberii de aluminiu. Tehnologia consta în măcinarea pulberii atomizate, în prezența toluenului.

O altă sursă de poluare era cea de obținere a sulfatilor de cupru, fier și magneziu. Această tehnologia avea la bază dizolvarea materiei prime în soluții de acid sulfuric, urmată de cristalizarea acestora prin centrifugare. Nămolul rezultat împreună cu apele de spălare de la instalațiile de obținere a sulfatilor - fără a suferi operațiuni de neutralizare în stația de epurare - erau evacuate în râul Ampoi (Ludușan 2002).

Pe lângă poluantul major S.C. Ampelum S.A. în zona Zlatna mai existau două alte halde de exploatare minieră, și anume cele de la minele Haneș și Radeș. Mina Haneș situată la o distanță de 18 km față de uzina de cupru, este localizată la o altitudine de aproximativ 700 m, în comuna Almașul Mare. Halda de la Haneș este amplasată pe malul stâng al Pârâului Ardeu și are lungimea de aproximativ 100 m, lățimea de 50m și înălțimea de aproximativ 25-30 m.



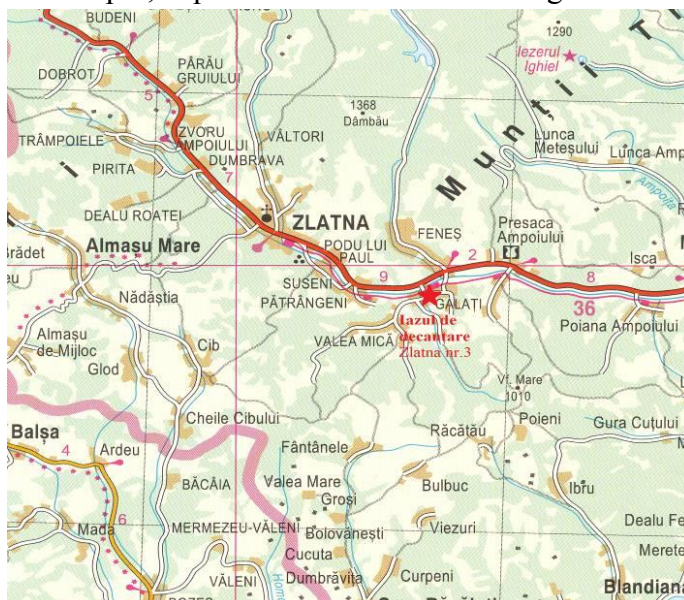
**Fig. 2.2** Halda de la Hanes (foto V. Iordache)

Pe malul drept al Pârâului Ardeu este localizată Galeria Radeș, halda din fața galeriei, întinzându-se pe o distanță de 100 m, având o înălțime de aproximativ 30 m. (sursă: Proiect FITORISC nr. 31 – 012).

Compoziția mineralogică a minerurilor prelucrate în uzina S.C. Ampelum S.A., care își au originea în zăcămintele districtului Zlatna-Stănița, este prezentată în tabelul nr. 2.1.

Iazul Zlatna nr. 3 este rezultatul deversării sterilului produs în urma flotației primare a minereurilor polimetalice de Cu, Pb, Zn de la zăcămintele din districtul Zlatna – Stănița. Acest iaz este localizat pe malul drept al râului Ampoi, la intrarea în satul Valea Mică, la circa 6 km de Zlatna, spre Alba Iulia (coordonate geografice 40°09'32"N 23°13'16"). Este un iaz de vale ridicat spre amonte, al cărui curs de apă a fost nedeviat (Florea, 1996), cu o înălțime de 40-45 m, lățime maximă a coronamentului de 200 m, lungime de aproximativ 400 m, fiind încadrat în categoria depozitelor de dimensiuni mici (Mărunțeanu și Stănciuc, 2001).

Din punct de vedere geologic, iazul de decantare Zlatna nr.3 este localizat în Apusenii de Sud, unitatea orogenă Trascău-Ampoi, depresiunea intramontană neogenă Zlatna-Almaș.

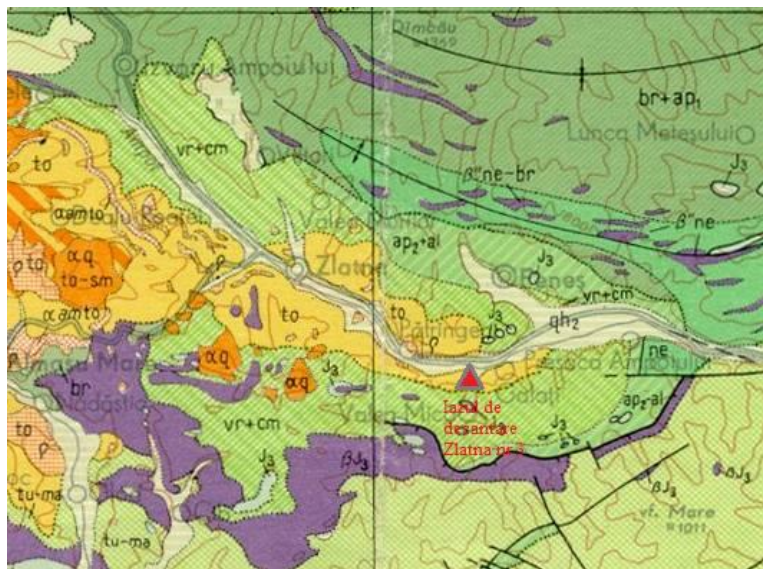


**Fig.2.3.** Harta geografică a zonei studiate și localizarea iazului de decantare Zlatna nr.3

Iazul de decantare este rezultatul deversării sterilului produs în urma flotației primare a minereurilor polimetalice de Cu, Pb, Zn de la zăcămintele din districtul Zlatna – Stănița. Depresiunea Zlatna – Stănița se caracterizează prin depozite sedimentare badeniene, dispuse în următoarea succesiune sedimentară (din bază spre top): Conglomeratele de Fața Băii, Pietrișurile de Almașu Mare și Formațiunea vulcano – sedimentară.

Pietrișurile de Almașu Mare debutează cu un nivel conglomeratic polimictic, peste care se suprapun pietrisuri bogate în galeți de roci cristaline, ofiolite și banatite, calcare neojurassice și gresii cretacee. În partea mediană a formațiunii sunt prezente gresii roșcate și cenușii, grosiere, iar la partea superioară, argillite și marne roșcate - violacee și cenușii.

Formațiunea vulcano – sedimentară evoluează în bază cu marne argiloase cenușii - negricioase, bine stratificate, cu intercalații lenticulare de gips și numeroase eflorescențe saline. În partea superioară a formațiunii sunt prezente tufuri și brezii andezitice cu intercalații de gresii, cu urme de plante. La nivelul Badenianului apar și produse ale Ciclului II de activitate vulcanică (andezitică, în special).



**Fig.2.4.** Localizarea Iazului de decantare de la Valea Mică, Zlatna nr.3 ( Harta geologică a României, Foaia Turda, Sursa: Institutul Geologic al României)

Sterilul din iazul de decantare Zlatna nr.3 provine din exploatarea zăcămintelor ce aparțin districtului metalogenetic Almaș-Stănița. Districtul metalogenetic Almaș-Stănița face parte din provincia metalogenetică de subducție a Munților Apuseni, subprovincie asociată vulcanismului neogen. Metalogeneza din cadrul acestui district este găzduită de structurile vulcanice amplasate de-a lungul unor aliniamente tectono-vulcanice. În acest district apar manifestări metalogenetice de natură exclusiv hidrotermală. Ele îmbracă un caracter filonian și reflectă adesea o zonalitate marcată de trecerea gradată de la mineralizația auriferă la o mineralizație de sulfuri polimetalice ± aurifere și mai în adâncime la o mineralizație de impregnație. Paragenezele au caracter auro-argentifere sau polimetalic (de tip "porphyry copper" ).

Așa cum se poate observa în figura 2.5, cea mai mare parte din plaja iazului era până în anul 2011 lipsită de vegetație și avea un aspect arid.



**Fig. 2.5.** Imagini ale iazului de decantare Zlatna nr. 3 cu plaja lipsită de vegetație (aflat în varianta „zero” în care nu s-au întreprins acțiuni de remediere)

În prezent, iazul de decantare a trecut de varianta "stabilizării in situ" prin care s-a urmărit stabilizarea geomecanică, geochimică și hidrologică a iazului de decantare pe amplasamentul existent. S-au efectuat lucrări clasice de remediere cunoscute sub numele de "remediere uscată", constând într-o acoperire intermediară a sterilului cu o membrană de geotextil în scopul minimizării infiltrațiilor și antrenării prafului, urmată de depunerea unei coperte de sol pe suprafața sterilului de procesare. S-a trecut apoi la reprofilarea îndiguirilor și taluzurilor, etapă care s-a putut executa întrucât materialul steril a suportat accesul utilajelor grele, fiind implicate lucrări de excavare și redepunere. Întrucât a fost necesar să se reducă unghiul de înclinare al taluzului iazului de decantare, o parte din material a fost redepus pe suprafețele superioare ale depozitului de deșeuri.

În etapa următoare s-a proiectat un sistem de captare a apelor de șiroire, constând din șanțuri betonate de captare (figura 2.7). Etapa finală a fost cea de revegetare, plantându-se pe toată suprafața iazului salcâmi (*Robinia pseudoacacia*) (figura 2.6), care în opinia noastră, nu vor supraviețui în momentul în care rădăcinile acestora vor penetra membrana de geotextil și vor ajunge în materialul haldat.



**Fig. 2.6.** Imagini cu depuneri de material steril peste Iazul Zlatna nr. 3



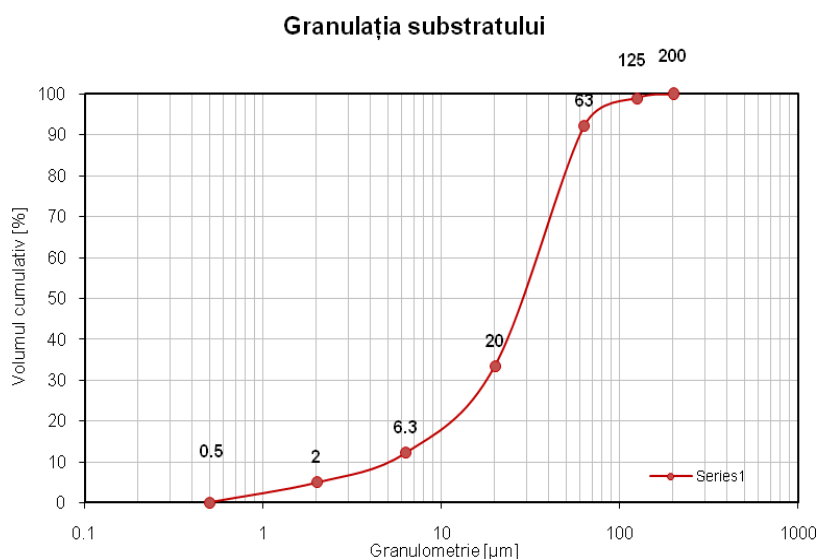
**Fig. 2.7.** Sistem de captare a apelor de șiroire, constând din șanțuri betonate de captare



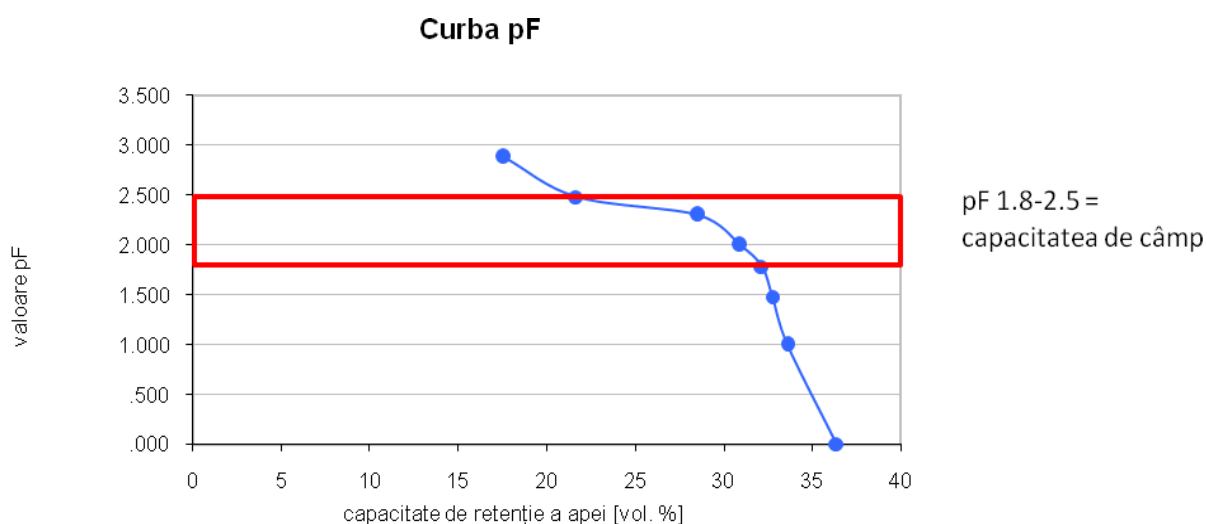
**Fig. 2.8.** Plantație de salcâmi pe Iazul Zlatna nr. 3

Revenind la varianta „zero” înainte de întreprinderea oricăror acțiuni de remediere, materialul haldat prezenta o granulație fină (amestec de nisip-nămol) așa cum se poate observa în figura 2.9 (rezultate personale obținute sub îndrumarea Anjei Grawunder, cercetător în cadrul Departamentului de Geologie aplicată de la Universitatea Feiedrich-Schiller Jena, Germany), o capacitate de retenție a apei (eng. „WHC = water holding capacity”) de 32 vol% (pF 1,8, figura 2.10 ) și zone extinse de straturi cimentate.





**Fig. 2.9.** Granulometria substratului steril de pe iazul de decantare de la Valea Mică, Zlatna nr.3



**Fig. 2.10** Capacității de retenție a apei în substratului steril de pe iazul de decantare de la Valea Mică Zlatna nr.3

Cele mai întâlnite faze minerale prezente în materialul haldat au fost cuarțul ( $\text{SiO}_2$ ), feldspatii ( $x\text{AlSi}_3\text{O}_8$  – unde  $x$  poate fi Na sau/ori Ca, și/sau K), magnetit ( $\text{FeO}x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), fayalit ( $\text{Fe}^{2+}_2\text{SiO}_4$ ) și muscovit ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ) (Jianu și colab 2012). În bazinul hidrografic în care este localizat acest iaz, solurile prezente fac parte din clasele de cambisoluri, luvisoluri și regosoluri (Suciu și colab.2008). Solul din imediata vecinătate a iazului Zlatna se poate caracteriza ca fiind un sol argilos de culoare brun-roșiatică (Stancu și colab. 2010), în mare parte acid, cu mici zone neutre sau ușor alcaline, soluri oligo-mezo-bazice (Lacățușu și Lăcățușu 2008).

Caracterizarea substratului minier haldat s-a realizat prin măsurarea mai multor parametri care sunt prezentați în tabelul 2.1. S-au măsurat concentrațiile de metale, valorile pH-ului, umiditatea (U), conductivitatea electrică (EC), și conținutul azotului mineral ( $\text{N-NH}_4^+$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NO}_2^-$ ) și al fosforului în formă disponibilă plantelor ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ). Așa cum se observă din acest tabel sterilul de pe iazul de decantare studiat a prezentat o heterogenitate mare, ceea ce a condus la afectarea fixării naturale a oricărui covor vegetal. De asemenea s-a constatat că substratul a prezentat un conținut foarte scăzut de azot mineral (cu mici excepții, în locurile unde apa a stagnat și s-a putut instala vegetație dispusă sub formă de mici petice pe suprafața iazului) și de fosfor sub formă disponibilă plantelor.

**Tabelul 2.1** Caracterizarea fizico-chimică a materialului haldat

Var. (n=50)	pH ( $\text{H}_2\text{O}$ )	EC	U	$\text{N-NH}_4^+$	$\text{N-NO}_3^-$	$\text{N-NO}_2^-$	$\text{P-PO}_4^{3-}$	As	Cu	Pb	Zn
Units		[ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	[%]				[ $\mu\text{g}/\text{g d.w.}$ ]				
Min.	2.43	63	4.17	2.149	0.716	0.05	1.374	59.84	141.2	150.4	368.5
Max	7.82	1947	20.4	36.13	12.78	0.365	15.68	429.4	4300	2879	2680

## 2.2 Selectarea speciilor de plante și a amendamentelor utilizate în experimentele de fitoremediere

### 2.2.1 Selectarea speciilor de plante

În procesul de selectare a celei mai potrivite specii de plantă care a urmat să fie utilizată în tehnologia de remediere, screening-ul a fost necesar să se focalizeze pe vegetația autohtonă care dă semne incipiente de colonizare a iazurilor vechi de decantare, a haldelor de steril sau a altor situri contaminate localizate în bazinul hidrografic integrator. Prin urmare, în această etapă au fost necesare studii sezoniere în zona contaminată precum și în întregul bazin hidrografic, pentru a întocmi lista speciilor de plante native existente (Raport final UMBRELLA, proiect FP7 nr. 226870)..

Ținând seamă de aspectele prezentate în paragraful de mai sus, s-a constatat că speciile de plante dominante identificate pe iazul de decantare investigat au fost următoarele: *Rumex acetosella*, *Rubus caesius*, *Crataegus monogyna*, *Betula pendula* și *Agrostis capillaris*. (Neagoe și colab. 2013; Onete și colab., date nepublicate).



**Fig. 2.11.** *Agrostis Capillaris* pe iazul de decantare Zlatna nr. 3 și în împrejurimi

### **2.2.2 Selectarea și caracterizarea amendamentelor utilizate în tehnica de fitoremediere**

Principalul scop al utilizării amendamentelor - acolo unde experimentele de fitoremediere se pot aplica - este de a limita mobilitatea, biodisponibilitatea și toxicitatea metalelor. Pentru o remediere de succes, pot fi utilizate multe tipuri de amendamente, ele fiind selectate în funcție de tipul de substrat și de scopul remedierii. Pentru solurile cu concentrații scăzute de metale se recomandă aplicarea în general a unor tehnici de fitoextracție, în timp ce pentru halde de steril minier extrem de contaminate, se preferă tehnica de fitostabilizare (Vangronsveld 2009).

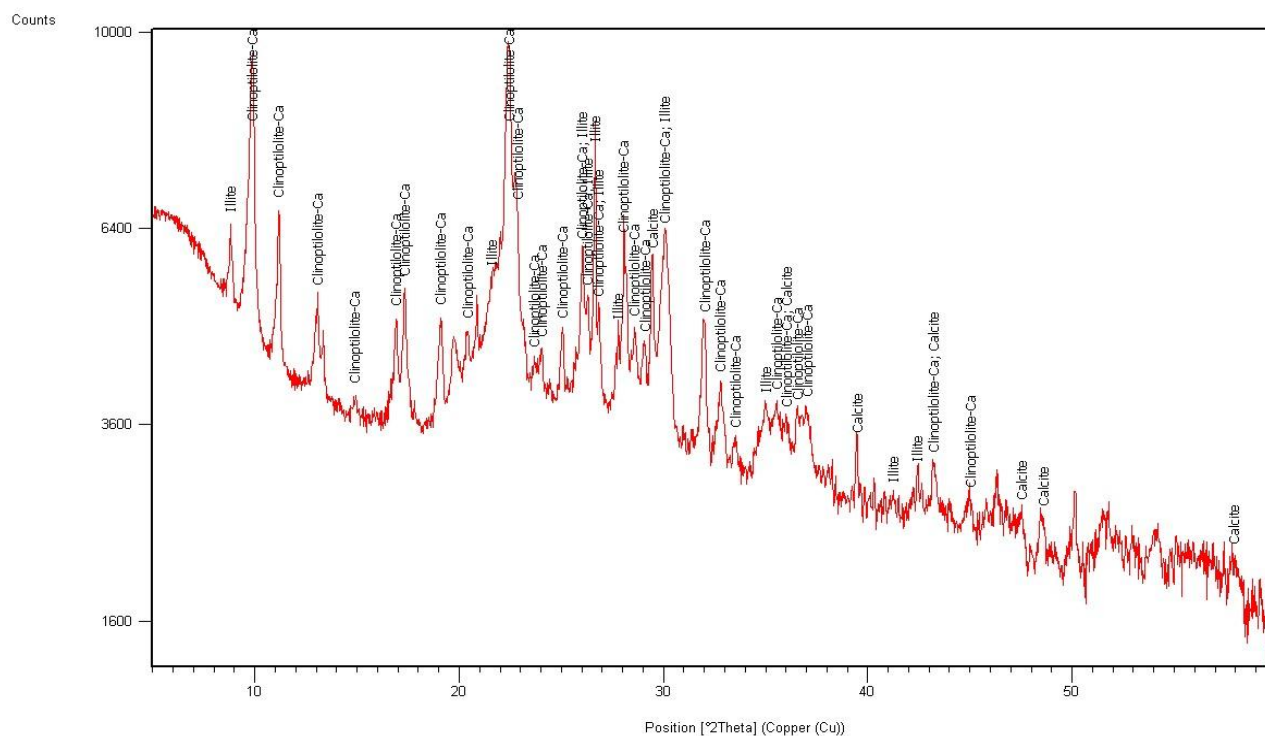
#### **a. Caracterizarea tufului zeolitic**

Tuful zeolitic utilizat este un amestec de silicați micro poroși naturali rezultați din activitatea vulcanică, principala componentă a lor fiind sticla vulcanică. Acest tip de zeolit are o suprafață mare și proprietăți absorbante pentru care de regulă aceștia sunt utilizați pe scară largă în medicină, industrie și agricultură. Scopul utilizării zeolitului a fost acela de potențial absorbant pentru cationii liberi în exces (de exemplu Cu, Zn, și Pb). Rata de aplicare a fost stabilită pe baza studiilor de literatura (Mench și colab.1998; Moirou și colab.2001). Compoziția acestor zeoliți este prezentată în tabelul 2.2.

**Tabelul 2.2** Caracteristicile zeoliților utilizați în experimentele de fitoremediere

Compoziție mineralogică	Compoziție chimică	
Clinoptilolit: 71% - 83.3%;	SiO <sub>2</sub> - 68,75 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 11,35 %
Sticla vulcanica: 4.1% - 9.7%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2,10 %	CaO - 2,86 %
Plagioclaz: 6.6% - 6.67%	MgO - 1,18 %	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O - 3,99
SiO <sub>2</sub> : 2.25% - 2.6%	%	P.C - 9,77 %
Alte minerale: 3% - 4%		

Pentru o caracterizare mai completă, în afară de caracteristicile pe care le-am primit de la furnizor, am supus personal difracției de raze X o subprobă de zeolit. Rezultatele obținute pot fi observate în figura 2.12.



**Fig. 2.12** Difracția de raze X (XRD) a zeolitul utilizat ca amendament în experimentele de fitoremediere.

### ***b. Carbonatul de calciu***

Când pH-ul unui sol sau al unui substrat minier steril este excesiv de acid pentru covorul vegetal, este necesară corecția acestuia. Neutralizarea acidității solurilor utilizând agenți minerali bazici este folosită pentru a reduce solubilitatea metalelor în substraturile poluate (Lopareva-Pohu și colab. 2011; Carcamo și colab. 2012). Materialele cele mai des utilizate sunt oxidul de calciu

CaO (var nestins), hidroxidul de calciu Ca(OH)<sub>2</sub> (varul stins), carbonatul de calciu CaCO<sub>3</sub> și altele ce se pot folosi separat sau în diferite combinații. În general, creșterea pH-ului variază între 4 și 6, ceea ce este suficient pentru practicile agronomice. În același timp este înlesnită biodisponibilitatea elementelor N, P, K, Ca, Mg, S, B și Mo. Dacă valoarea pH-ului va crește mai mult de 7,5, acest fenomen va conduce la deficiențe în P, B, Zn, Fe și în reducerea toxicității Mn (Pansou și Gautheyrou 2006).

#### **b. Sol necontaminant**

Solul necontaminant care în această lucrare se va întâlni sub denumirea de *sol de referință* a fost utilizat și el drept amendament în scopul îmbunătățirii substratului poluat, cu materie organică. Se cunoaște faptul că solul de referință prezintă o capacitate puternică de adsorbție a diferiților cationi (Bes și Mench 2008). O tehnică convențională destul de întâlnită este aceea de acoperire a izurilor de decantare cu un strat de sol de referință necontaminat. Atunci când scopul tehnicilor este acela de a preveni eroziunea eoliană, implicit generarea de praf, solul de referință poate fi aplicat într-un strat subțire. Solul de referință a fost prelevat dintr-un sat din zona Zlatna Almașul Mare (coordonatele geografice 46°06'33"N și 3°07'11"E), iar datorită conformației topografice locul din care a provenit nu a fost afectat de poluarea cu metale grele ca urmare a activităților miniere desfasurate în zonă (depuneri atmosferice, efluenții minieri, etc.). Solul de referință a fost un sol de culoare brun-roșcat bogat în argilă, care a fost caracterizat din punct de vedere fizico-chimic așa cum se poate observa în tabelul 2.3. Acest sol a fost aplicat în stare umedă în experimentele in-situ, și uscată în cele ex-situ la scară de micro- și mezocosm.

**Tabelul 2.3** Caracterizarea fizico-chimică a solului de referință

<b>Variabile</b>	<b>pH</b>	<b>EC</b>	<b>U</b>	<b>LOI</b>	<b>N-NH<sub>4</sub></b>	<b>N-NO<sub>3</sub></b>	<b>N-NO<sub>2</sub></b>	<b>P-PO<sub>4</sub></b>
<b>Unitati</b>		μS/cm	%		μg/g d.w.			
<b>Medie</b>	7.083	136.0	8.379	4.172	35.73	9.908	0.156	52.95
<b>DS</b>	0.026	9.274	0.243	0.778	6.905	3.823	0.097	1.993
<b>Variabile</b>	<b>As</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>P</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<b>Unitati</b>	μg/g d.w.							
<b>Medie</b>	13.12	29.71	22.19	337.6	24.27	355.0	28.87	55.06
<b>DS</b>	0.508	2.911	1.233	62.71	1.155	12.99	6.510	7.805

#### **d. Fertilizatorul verde**

În experimentele noastre, fertilizatorul verde a fost prelevat dintr-o zonă necontaminată, din același loc de unde s-a prelevat și solul de referință. Înainte de aplicare, trifoiul a fost marunțit manual atât pentru experimentele de laborator și lisimetre cât și pentru experimentul de teren. Menționăm că simbioza dintre bacteriile fixatoare de azot nu poate exista practic pe soluri acide

întrucât aceste bacterii mor în condiții de aciditate. Prin urmare, am aplicat ca măsură tehnologică corectarea acidității substratului minier cu ajutorul carbonatului de calciu.

#### **e. Fungi micorizali**

Rezultatele testelor efectuate de către Turnau (date nepublicate) pe substratul de pe Iazul de decantare Zlatna nr. 3, au arătat că sterilul nu conținea niciun fel de fungi micorizali. Inoculum micorizant utilizat a fost disponibil în varinata comercială și anume amestec de *Glomus intraradices*, *Glomus entunicatum* și *Glomus claroideum* (producător INOQ GmbH, Germania) cu 210 spori/cm<sup>2</sup> sechestrați în particule de argilă vulcanică expandată cu dimensiunea de 2mm.

#### **f. Bacterii (consorțiu bacterian)**

Bacteriile au fost izolate din substratul de pe iaz din zona rizosferei speciei native *Agrostis capillaris* în laboratoarele din Germania (Universitatea Friedrich-Schiller din Jena, Departamentul de microbiologie). Suspensiile de sol au fost realizate și placate pe standard I (Merck, Darmstadt, Germania) și selectiv Agar amidon-cazeină (g/l: amidon 10; cazeină 1; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.5; agar 15; pH 7) și incubate la 28°C pentru două săptămâni, pentru a putea fi izolate la fel de lent precum cresc bacteriile.

### **2.3 Descrierea programului de cercetare**

Programul individual doctoral a fost parte integrantă dintr-un proiect cadru de cercetare aplicativă intitulat “Procedura de fitoremediere și evaluare a riscului în zone contaminate cu metale”. Acest program cadru a permis dezvoltarea și aplicarea unui portofoliu de proiecte complementare atât de cercetare aplicativă cât și fundamentală, finanțate din surse interne și externe.

Programul individual doctoral a fost de asemenea conexat cu alte programe doctorale, care au furnizat probe, cooperându-se în diferite etape ale activității de cercetare. Cele mai importante conexiuni au fost cu programul doctoral al lui A. Nicoară (titlul tezei: “Influence of inoculants and amendments on growth, oxidative stress and heavy metal uptake of plants”), activitățile derulate fiind descrise în tabelul 2.5.

**Scopul** programului individual doctoral a fost de identificare a unor tehnologii de fitoremediere a iazului de decantare de la Valea Mică, Zlatna nr.3.

Pentru atingerea scopului programului de cercetare au fost diferențiate următoarele obiective operaționale:

**O1:** Caracterizarea mineralogică a iazului de decantare Zlatna nr.3;

**O2:** Derularea de experimente la trei scări pentru identificarea metodei de fitoremediere.

**O3:** Compararea rezultatelor cu cele ale altor experimente derulate pe același iaz de decantare.

Rezultatele care vor fi obținute în cazul primului obiectiv (cercetare fundamentală) servesc activităților pentru atingerea celui de-al doilea obiectiv (cercetare aplicativă). Obiectivele sunt deservite de activitățile prezente în tabelul 2.6. În diagrama Gant din acest tabel sunt prezentate detaliat atât activitățile derulate, cât și organizarea spațio-temporală a programului individual doctoral.

## 2.4 Metode de prelevare si pregatire preliminară a probelor

Prelevarea substratului minier s-a efectuat din diferite puncte ale plajei iazului de decantare de la Valea Mică Zlatna nr.3 Pârâul Sfârcii (figura 2.14). După prelevare, substratul a fost uscat în aer și omogenizat pentru a se asigura o matrice cât mai asemanătoare a probelor. Din aceste probe s-au determinat variabilele fizico-chimice (descrise în subcapitolul 2.5.2) pentru a caracteriza substratul din punct de vedere al gradului de poluare și/sau carență de nutrienți. Ulterior s-au construit probe compozite pentru a limita orice fel de variație a variantelor experimentale construite în experimentele derulate.



*Fig. 2.13* Prelevarea substratului de pe iazul de decantare Zlatna nr. 3 Pârâul Sfârcii

După caracterizarea fizico-chimică a substratului, s-a trecut la pregătirea acestuia pentru a fi utilizat în experimente. Astfel, pentru experimentele la scară mică substratul a fost sitat printr-o sită de HDPE cu o dimensiune a ochiurilor < 2mm. Pentru experimentul la scară de lisimetre substratul minier a fost sitat prin sita cu dimensiunea ochiurilor de 2 cm. Mentionăm că dimensiunile particulelor sterilului prelevat de pe iaz nu au fost mai mari de 2mm însă pentru a preleva substrat de la o adâncime mai mare de 20 cm a fost necesar să se spargă straturile cimentate. Ca urmare a acestui proces, a rezultat material cu dimensiuni mult mai mari și a necesitat sitare.

În cazul experimentului la scară mare de parcele în situ, omogenizarea substratului s-a făcut manual atât între ploturile delimitate pe iaz cât și în interiorul fiecărui plot.

Pentru selectarea celei mai eficiente specii de plantă care să fie utilizată în tehnologia de fitoremediere s-au prelevat probe de plante atât de pe iaz cât și din împrejurimile acestuia. Aceste probe s-au prelevat în număr mare (câte cinci indivizi din fiecare specie de plantă, prelevați din mai multe puncte de pe iaz, din împrejurimile iazului cât și dintr-o zonă martor, nepoluată). Aceste probe de plante au fost transportate în laborator în lăzi frigorifice. În laborator s-au spalat cu apă de robinet din abundență și apoi cu apă distilată iar în final cu apă ultrapură. Plantele au fost porționate pe țesuturi în material suprateran și rădăcini și apoi liofilizate și păstrate la -45°C până când a fost posibilă determinarea variabilelor ce caracterizează transferul metalelor în

partea supraterană și/sau sechestrarea lor în radacină, precum și a celor care determină existența sau diminuarea stresului oxidativ datorat prezenței metalelor.

## 2.5 Proiectarea experimentelor

Pentru a putea extrapola rezultatele experimentale la scară de ecosistem și apoi la complex de ecosisteme, s-a abordat o tehnică multiscară lucrându-se cu substrat prelevat de pe iazul de decantare de la Valea Mică, Zlatna nr.3 Pârâul Sfârcii, în următoarele tipuri de experimente:

- Experiment micro-cosmos la scară de laborator (doua experimente cu ghivece);
- Experiment mezo-cosmos la scară de teren ex-situ (doua experimente cu lisimetre);
- Experiment macro-cosmos la scară de teren in-situ (experiment cu parcele pe iazul de decantare de la Valea Mică Zlatna nr.3 Pârâul Sfârcii).

Înainte de stabilirea variantelor experimentale s-au efectuat teste de germinare. Aceste teste au fost făcute într-o cameră de creștere în condiții total controlate (a se vedea subcapitolul 2.3.1) utilizând speciile native de plante identificate pe alocuri pe iaz, și anume: *Rumex acetosella*, *Poligonum aviculare*, și *Agrostis capillaris*. În testul de germinare pentru experimentul de laborator I, au fost utilizate atât semințe prelevate din zona de studiu poluată (pentru a testa viabilitatea acestora, deoarece în multe cazuri germinarea este slabă sau nu are loc) cât și semințe comerciale (furnizate de către firma Rieger-Hofmann, Germania), însă niciun tip de semințe nu a germinat pe substratul steril neamendat. Luând în considerare faptul că specia de plante *A. capillaris* a fost prezentă atât pe plaja iazului cât și în împrejurimile lui și în zona martor nepoluată într-o proporție mai mare decât restul speciilor prezente în zonă, s-a decis folosirea acestei specii împreună cu diferite amendamente, așa cum se poate vedea în tabelul 2.6. După succesul obținut atât la scară de laborator cât și la scară de lisimetre, succes exprimat în termeni de biomasă obținută, s-a trecut la repetarea variantelor experimentale și la scară de teren.

În cazul experimentului de laborator II, pentru testul de germinare s-au utilizat semințe comerciale de *Euphorbia pythiusa*, *Helianthus annuus*, *Verbascum thapsus*, *Deschampsia flexuosa*, *Agrostis capillaris* și *Festuca rubra*. Semințele nu au germinat în nicio variantă experimentală (cu și fără inoculare cu consorțiu bacterian). S-a repetat testul de germinare folosind steril amendat cu compost. Toate speciile cu excepția *E. pythiusa* au germinat 100%. Experimentul cu lisimetre a fost cuplat cu primul experiment descris în paragraful de mai sus, lucrându-se însă doar cu sp. *A. capillaris* pentru care s-a obținut în experimentul de laborator, cea mai mare producție de biomasă.

După aceste teste de germinare, s-a trecut la experimentele propriu zise, stabilindu-se variantele experimentale în funcție de amendamentele utilizate fie singure, fie în diferite amestecuri, lucrându-se cu 5 replicare pentru fiecare variantă experimentală la scară de laborator și lisimetre, și cu 4 în cazul experimentului la scară de teren. Variantele experimentale stabilite sunt prezentate în tabelul 2.4.



**Tablelul 2.4** Variantele experimentale utilizate în experimentele derulate la toate cele trei scari

Nr experim.	Variante experimentale	Scară experimentală	Specia de plante folosită
I	1. Steril (neamendat)	Micro-cosmos ghivece	<i>Agrostis Capillaris</i>
	2. Steril+ 20% sol de referință (R)		
	3. Steril+ 20% sol de referință (R) + 5% zeoliți (Z)	Mezo-cosmos lisimetre	
	4. Steril+ 20% sol de referință (R) + 5% carbonat de calciu (CaCO <sub>3</sub> )		
	5. Steril + 5% carbonat de calciu (CaCO <sub>3</sub> ) + 5% zeoliți (Z)		
	6. Steril + 20% sol de referință (R) + 5% carbonat de calciu (CaCO <sub>3</sub> ) + 5% zeoliți (Z)	Macro-cosmos teren	
	7. Steril + 20% sol de referință (R) + 5% carbonat de calciu (CaCO <sub>3</sub> ) + 5% zeoliți (Z) + 7% funghi micorizali		
	8. Steril + 20% sol de referință (R) + 5% carbonat de calciu (CaCO <sub>3</sub> ) + 5% zeoliți (Z) + 1% funghi micorizali		
	9. Steril + 20% sol de referință (R) + 5% carbonat de calciu (CaCO <sub>3</sub> ) + 5% zeoliți (Z) + 5% trifoi		
II	Steril + 30% compost + inocul bacterian autoclavat	Micro-cosmos ghivece	<i>Agrostis capillaris</i> , <i>Festuca rubra</i> , <i>Deschampsia flexuosa</i> , <i>Helianthus annuus</i> , <i>Verbascum thapsus</i>
	Steril + 30% compost + inocul bacterian	Mezo-cosmos lisimetre	

### 2.5.1. Descrierea detaliată a experimentelor

#### *Experiment micro-cosmos I la scară de laborator*

În acest tip de experiment s-au utilizat ghivece de polietilenă de 400 ml (figura 2.15). Amendamentele au fost omogenizate în întregă masa de substrat. Fiecare ghiveci a fost însămânțat cu o cantitate de 0.045 g de semințe din specia *A. capillaris*/ghiveci, ce corespund pentru 2kg/0.1ha (în acord cu recomandările primite de la furnizorul Riegen-Hoffman). Durata experimentului a fost de 90 de zile, plantele fiind ținute într-o cameră de vegetație cu microclimat constant, monitorizat permanent. S-a stabilit un regim alternant noapte (8h)/ zi (16h), pe timpul nopții temperatura fiind menținută la 16°C iar pe perioada de zi temperatura fiind de 22°C și intensitatea luminosă de 5000lx. Umiditatea relativă a fost pe tot parcursul

experimentului, de 60%. În camera de vegetatie plantele au fost udate zilnic cu apa distilata, menținându-se umiditatea măsurată inițial, după determinarea capacității de retenție a apei de către sterilul utilizat.



**Fig. 2.14.** Creșterea plantelor în camera de vegetație (foto A. Neagoe)

### **Experiment micro-cosmos II la scară de laborator**

Experimentul II la scară de laborator s-a derulat pe o perioadă de trei luni, în sera gradinii botanice a Facultății de Biologie, Universitatea din București. S-a asigurat un regim termic de 25-30 °C pe timp de zi și 15-20 °C pe timp de noapte. În acest experiment s-a utilizat așa cum se poate observa în tabelul 2.5, un singur amendament, compost mineral și un consorțiu bacterian, dar mai multe specii de plante. Speciile de plante au fost în număr de șase, scopul utilizării unui număr mai mare de specii fiind de a încerca să se testeze adaptarea lor pe iazuri din zone cu localizare geografică diferită (din mai multe țări europene, proiect FP7, UMNRELLA nr. 226870).

**Tabelul 2.5 a.** Variabile fizico-chimice ale substratului steril neamendat și amendat cu 30% compost; **b.** Concentrațiile elementelor toxice în substratul steril și compost.

<b>a</b>	Variabile	pH	EC	LOI	N-NH <sub>4</sub> <sup>-</sup>	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
	Unit.	H <sub>2</sub> O	[mS/cm]	[%]	[μg/g d.w.]			
Substrat steril	Medie (n=5)	4.61	0.603	0.40	11.59	2.714	0.156	3.747
	DS	1.41	0.124	5.3	0.12	8.913	3.645	1.283
Substrat + 30% compost	Medie (n=5)	6.305	1.793	7.186	8.694	59.66	0.017	4.298
	DS	0.042	0.173	1.296	1.100	11.56	0.003	0.738

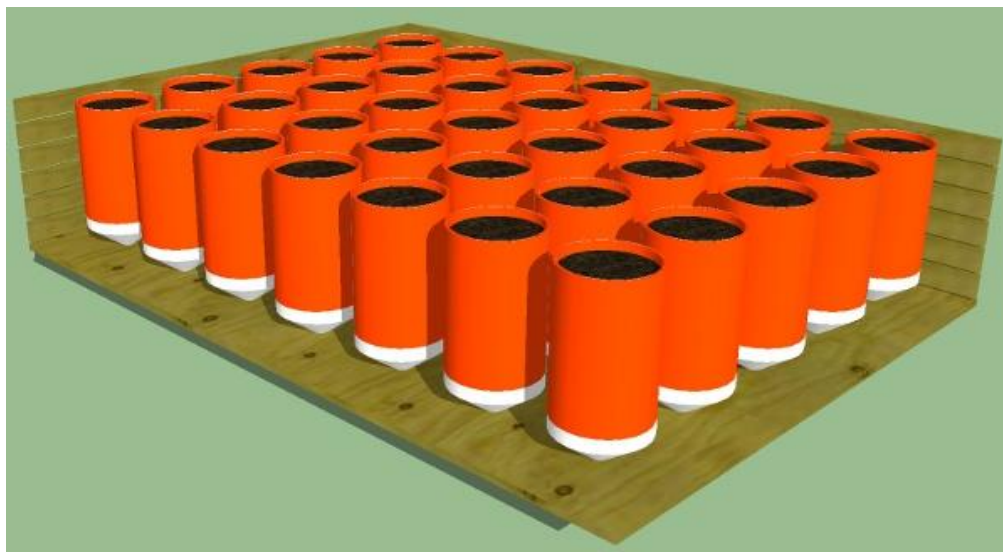
<b>b</b>	Elemente	As	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
	Unit.	[μg/g d.w.]						
Substrat steril	Medie (n=5)	436.3	913.8	2747	948.5	64.65	1200	10064
	DS	72.78	132.6	963.1	355.7	17.47	36.77	1396
Compost	Compozită	20.92	27.99	29.87	367.3	18.21	40.1	111.5
Substrat + 30% compost	Medie (n=5)	362.5	536.8	1904	715.0	22.41	782.5	6924
	DS	5.744	31.64	53.33	22.53	3.285	30.42	475.4

### ***Experiment mezo-cosmos la scară de teren ex-situ (lisimetre I)***

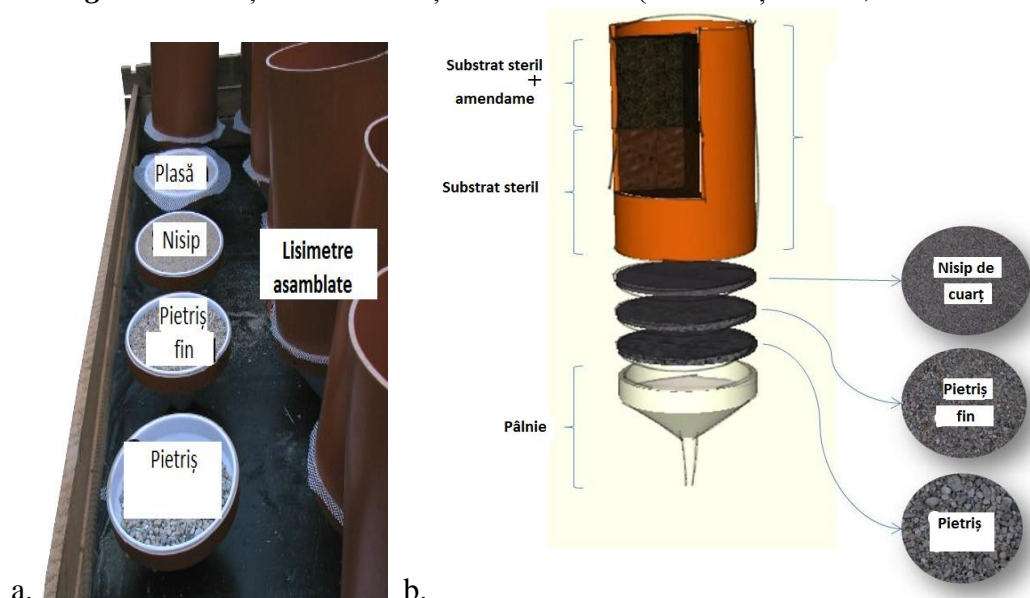
Variantele experimentale au fost aceleași ca și în cazul experimentului cu ghivece (nouă variante experimentale, cu câte cinci replicate per variantă), cu excepția faptului că amendamentele au fost omogenizate în primii 20 cm ai substratului. Întrucât lisimetrele au fost de tipul „tensiune zero – outdoor” ceea ce înseamnă percolarea apei prin cădere liberă, construite în spațiu deschis, udarea plantelor nu a fost necesară pe perioada diferitelor evenimente hidrologice. În absența oricăror astfel de evenimente, udarea s-a făcut ca și în cazul experimentelor la scară de ghiveci. Instalația experimentală a fost compusă din 35 de lisimetre dispuse într-o cutie amplasată ex-situ, la o distanță de 20 cm de sol. Carcasa cutiei lisimetrelor a fost confecționată din lemn, iar spațiul dintre lisimetre a fost umplut cu sol, în scopul de a menține umiditatea și a preveni schimbările rapide de temperatură (figura 2.15). Părțile laterale și partea superioară a carcasei au fost izolate termic cu plăci de polistiren extrudat cu o grosime de 5 cm, lipite între ele cu spumă poliuretanică. Materialul din care au fost confecționate lisimetrele a fost PVC, au avut un diametru de 30 cm și lungimea de 50 cm. În primii 20 cm de la suprafața lisimetrelor au fost omogenizate amendamentele împreună cu substratul de pe iazul de decantare, iar ceilalți 30 cm au fost umpluți doar cu steril. În continuare, lisimetrele au fost prevăzute la bază cu o pâlnie cu adâncimea de 15 cm. Spațiul dintre lisimetru și pâlnie a fost separat de o sită de nylon, cu dimensiunea ochilor de 2.5 mm. Pâlnia a fost umplută în prima jumătate (la bază) cu pietriș de cuarț cu o granulație cuprinsă între 1-2 cm, apoi cu încă două straturi succesive, primul strat de pietriș de cuarț având o grosime de 5mm iar cel de-al doilea de nisip de cuarț, cu o grosime de 1mm (figura 2.16).

### ***Experiment mezo-cosmos la scară de teren ex-situ (lisimetre II)***

Experimentul II cu lisimetre constă din două variante experimentale cu câte cinci replicate fiecare, variante care s-au adăugat în construcția experimentului cu lisimetre I. Inoculul a fost adăugat în primii 20cm, fiecare lisimetru a fost însămânțat cu aceeași cantitate de semințe ca în cazul experimentului cu ghivece. Specia de plante selectată din cele 5 utilizate în experimentul de laborator a fost tot *A. capillaris*, selecția fiind făcută pe criterii de producție mai mare de biomasă.



**Fig. 2.15.** Schiță 3D a instalației lisimetrelor (Nicoară și colab., 2013 în curs de publicare)



**Fig. 2.16 a.** Lisimetre în diferite stadii de asamblare; **b.** Schița unui lisimetru (Nicoară și colab., 2013 în curs de publicare)

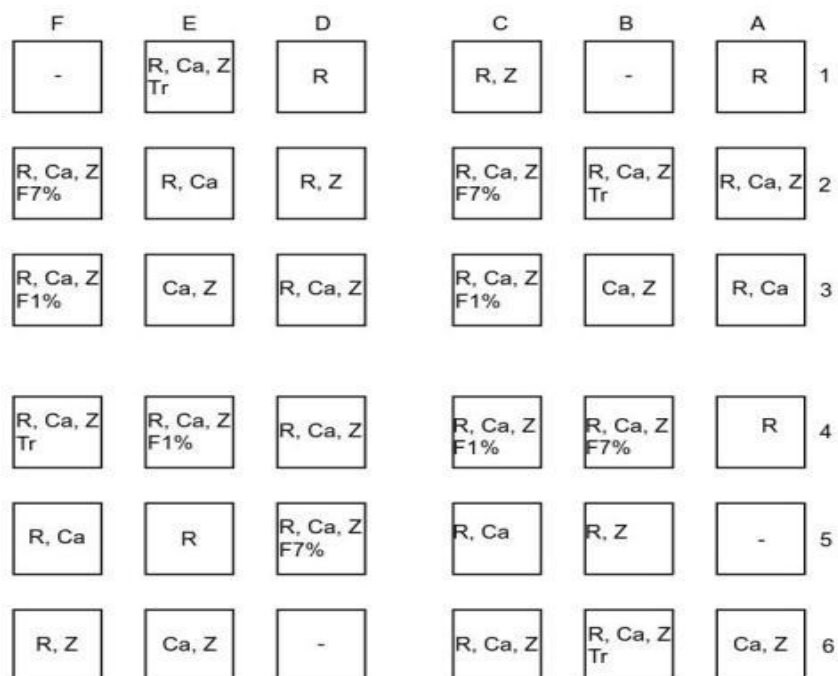
***Experiment macro-cosmos la scară de teren in-situ (experiment cu parcele)***

În scopul elaborării unei soluții eficiente de remediere pe toată suprafața iazului de decantare este esențială cunoașterea heterogenității suprafeței iazului de decantare (Neuschutz 2009). În acest scop înainte începerii experimentului de teren au fost prelevate probe de substrat din care s-au determinat metalele atât în forma pseudototală (metoda de mineralizare utilizată a fost cea cu apă regală, conform Hofmann, 1991), cât și fracționată (extracții secvențiale, după metoda Zeien și Brummer, 1989).

După caracterizarea heterogenității materialului haldat, s-a instalat și derulat pe iazul de decantare de la Valea Mică Zlatna nr.3 Pârâul Sfârcii, experimentul de teren cu parcele.

Experimentul a fost alcătuit din patru parcele experimentale, fiecare împărțită în nouă subparcele cu dimensiunile de 2x2 m (figura 2.17). Subploturile din fiecare parcelă au avut 1m distanță între ele iar între parcelele mari spațiul a fost de 2m. Au fost stabilite cate 4 replicare pentru fiecare variantă experimentală, pentru aranjarea lor folosindu-se „design-ul celor patru blocuri randomizate. Aplicarea amendamentelor s-a realizat în primii 20cm ai substratului, omogenizarea acestora împreună cu sterilul de pe iaz a fost efectuată tot manual cu ajutorul lopeților pe fiecare subplot în parte (figurile 2.18 și 2.19). Plantele au fost udate cu apă de izvor din zonă, timp de două săptămâni, de la însămânțare, până la germinare. Ulterior, experimentul a fost lăsat în stare naturală, beneficiind de ploile de primăvară în următoarea lună, după care au urmat zile caniculare de vara, urmate de toamna și respectiv iarna cu temperaturi extreme (de la +60 vara pana la -40°C iarna). Fluxurile de apa au fost atât pe verticală cât și laterale de suprafata (apa de siroire), iar pe parcelele experimentale au avut acces nevertebretele, păsările dar și mamifere (experimentul nu a fost îngrădit).

Pe 12 parcele plantele au murit la scurt timp după germinare, în variantele: control negativ (neamendat), amendate cu  $\text{CaCO}_3$  și zeoliți, și doar cu sol de referință. În schimb, în alte patru variante amendate cu sol de referință și zeoliți, foarte puține plante au supraviețuit până la sfârșitul experimentului. Pe toata durata experimentului s-au efectuat 5 campanii de prelevare pentru sol: faza nr. 1 (F1) - înainte de amendare (sfârșitul lui mai), faza nr. 2 (F2), faza nr. 3 (F3) în octombrie, faza nr. 4 (F4) în noiembrie și faza nr. 5 (F5) în anul următor în martie. Probele de sol au fost prelevate în număr de 9 de pe fiecare parcelă experimentală, din care s-a făcut apoi o singură probă compozită. Însămânțarea a fost făcută la sfârșitul lunii mai, folosind 2 kg de semințe pe 0.1 ha. Probele de plante au fost prelevate (cinci indivizi dintr-un subplot, din care s-a făcut de asemenea o singura probă compozită) în campaniile de prelevare F3, F4 și F5. Astfel, au fost luate în lucru probe de plante din toate cele trei sezoane de vegetație, respectiv vara, toamna și primavara. Plantele au fost transportate în laborator în lăzi frigorifice, spălate cu apa de robinet din abundență, și apoi cu apă distilată și ultrapură. După separarea părților plantelor în parte supraterană și subterană, probele au fost liofilizate și păstrate la -45 °C până la următoarea procesare.



**Fig. 2.17** Structura experimentului în teren. Legenda: R = sol de referință, Ca = carbonat de calciu, Z = zeoliti, Tr = trifoi proaspăt, maruntit, F = funghi micorizali pe suport de argila expandata.



**Fig.2.18.** Aplicarea și omogenizarea amendamentelor pe fiecare parcelă experimentală

### 2.5.2 Variabilele măsurate în experimentele derulate la trei scări spațiale

S-au determinat la toate cele trei scări, următoarele variabile: umiditate, pH, conductivitate electrică (EC), conținut de N-mineral ( $\text{N-NO}_2^-$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NH}_4^+$ ), conținut de P- $\text{PO}_4^{3-}$ , conținut pseudototal de metale, extracții secvențiale, capacitatea de schimb cationic (CECeff), pierderea prin calcinare (LOI), carbonul total (TC).

Astfel, la scară de laborator s-a determinat suplimentar din experimentul II, SEM și respirația solului. La scară de lisimetre s-au măsurat suplimentar parametri fizico-chimici din apa de percolare, fracționare izotopică din plante și respirația solului din sterilul amendat prelevat după recoltarea plantelor iar doar la scară de teren s-au măsurat CECeff, TC, extracții secvențiale și REE.

### 2.5.3 Descrierea metodelor utilizate pentru determinarea variabilelor fizico-chimice și chimice

#### a. Determinări efectuate pe probele de sol/steril

**1. Determinarea pH-ului solului/substratului** s-a făcut în suspensie apoasă în raport sol:apă de 1:2,5 (m:v), după agitare prealabilă timp de 15 minute și repaus timp de 1 oră pentru echilibrarea cu dioxidul de carbon și reomogenizare înainte de măsurare.

**2. Determinarea conductivității electrice (CE)** Măsurarea CE s-a făcut în aceeași soluție apoasă de la determinarea pH-ului, fiind necesară sonda de semiconductivitate din trusa multiparametru WTW 375, Germania.

**3. Determinarea umidității** s-a făcut : Umiditatea se exprimă procentual și se calculează utilizând următoarea formula de calcul:

$U\% = (A-B/A-C) \times 100$ , unde : A = masa vasului cu proba de sol umed (înainte de uscare) în g;

B = masa vasului cu proba de sol uscat, în g;

C = masa vasului folosit la cântărire, în g;

În cazul probelor de sol uscate în aer, este necesară introducerea unui factor de corecție pentru umiditate, care se calculează cu formula:

$$K = \frac{100}{100 - U}, \text{ unde } U = \text{umiditatea } \%$$

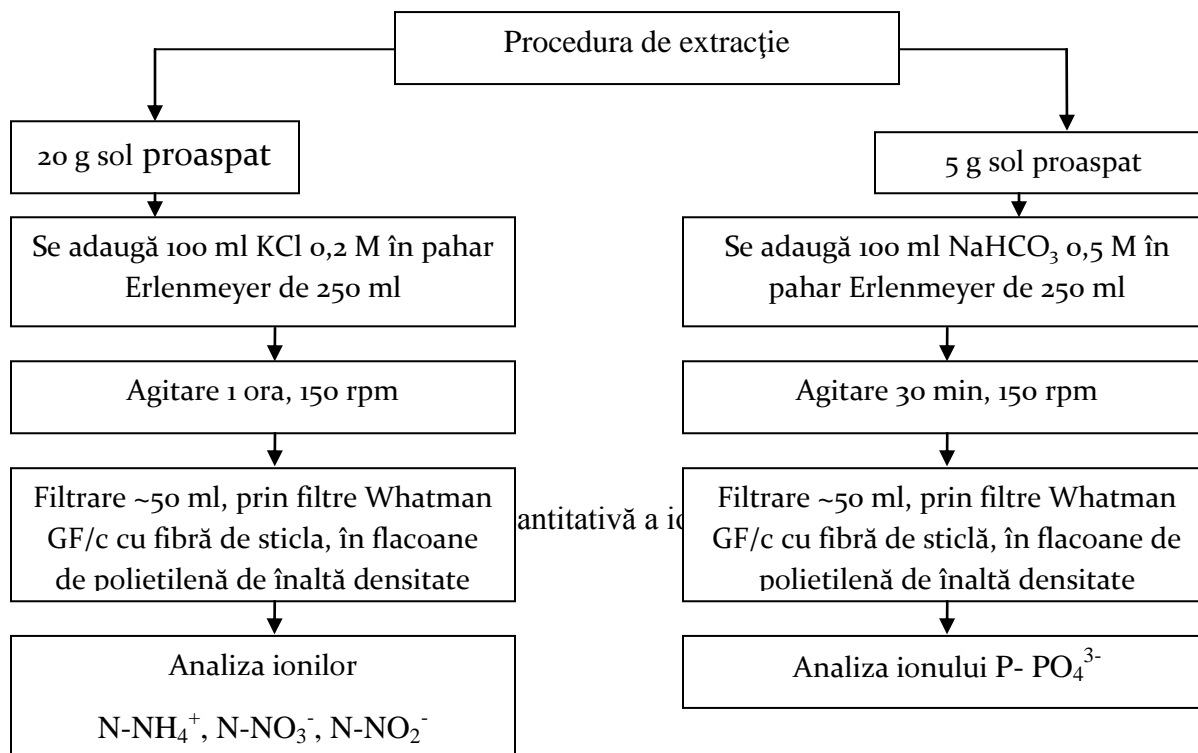
**4. Determinarea respirației solului** constă în măsurarea cantității de  $\text{CO}_2$  degajată de o probă de sol utilizând metoda absorbției alcaline, prin incubarea a 50 g sol, timp de minim 2 ore, cu 12,5 ml soluție 100 mM NaOH, cu formare de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  care a fost pus în evidență folosind 5 ml soluție de  $\text{BaCl}_2$  0.5M, printr-o reacție de precipitare. Excesul de NaOH a fost titrat cu o soluție de HCl 0.1N, în prezența fenolftaleinei (5-10  $\mu\text{l}$ ), până la virajul culorii de slab roz, la alb lăptos (după Alef, 1991).

**5. Determinarea conținutului pseudototal de metale.** Probele au fost pregătite (conform metodei Hoffmann, 1991), cu ajutorul cuptorului de mineralizare Anton Paar Multiwave 3000 – Perkin Elmer. Ioni metalici s-au analizat prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv - ICP-MS Perkin Elmer Elan DRC-e.



**Fig.2.19** Cuptor de mineralizare Anton Paar Multiwave 3000 – Perkin Elmer (stânga) și spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv ICP-MS Elan DRC-e, Perkin-Elmer (dreapta).

**6. Determinarea nutrienților** s-a făcut după o extracție cantitativă a ionilor din soluția solului/substratului așa cum se poate vedea în figura 2.25.



**Dozarea formelor de azot mineral și fosfor asimilabil**

S-a efectuat prin metode colorimetrice cu ajutorul unui spectrofotometru UV-VIS CECIL AQUARIUS



**Determinarea N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** *Mod de lucru:* peste volumul probei de 2,5-10 ml s-au adăugat: 17 ml soluție tampon tartrat de sodiu și potasiu și citrat de sodiu, 5 ml soluție salicilat de sodiu, 2,5 ml soluție nitroprusiat de sodiu și 5 ml soluție dicloroizocianurat de sodiu. După adăugarea fiecărei soluții, amestecul obținut s-a agitat puternic, s-a lăsat apoi în repaus o oră pentru dezvoltarea culorii, iar citirile s-au făcut la lungimea de undă de 660 nm, limita de detecție pentru N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> fiind de 3 μg/l (Scheiner, 1976; Pym și colab., 1976).

**Determinarea N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**. *Reactivi utilizați:* acid sulfosalicilic preparat din acid salicilic (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) și acid sulfuric concentrat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hidroxid de sodiu 2M și soluție standard de 100 μg/ml.KNO<sub>3</sub> pentru trasarea curbei de etalonare. *Mod de lucru:* s-s-a efectuate după Neagoe și colab. 2005.

**Determinarea N-NO<sub>2</sub>** *Mod de lucru:* într-un balon cotat de 50 ml s-au introdus 10-20 ml probă, s-au adus la semn cu apă ultrapură, s-a adăugat 1 ml soluție sulfanilamidă, s-au agitat și s-au lăsat în repaus 5 minute, după care s-a adăugat 1 ml soluție N- (1-naftil) etilendiamină hidroclorică, s-au agitat din nou și sau lăsat în repaus 20 de minute pentru dezvoltarea culorii. Citirile spectrofotometrice s-au făcut la 540 nm, iar limita de detecție a N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> este de 2 μg/l. (Bassler, 1991).

**Determinarea P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>** *Mod de lucru:* s-a folosit un volum de probă de 0,1-2 ml peste care s-au adăugat 4 ml soluție mixtă proaspăt preparată (1:3, molibdat de amoniu/verde de malachit), agitându-se pe vortex, iar citirile absorbanțelor s-au făcut la lungimea de undă de 660 nm, limita de detecție a P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> fiind de 1,5 μg/l . (Bassler, 1991).

## 7. Capacitatea de schimb cationic (CEC<sub>eff</sub>)

S-a realizat urmărind protocolul german DIN ISO 11260, cu modificari. S-a determinat CEC efectiv întrucât solul/substratul acid este mai bine caracterizat de CEC<sub>eff</sub> decât de CEC<sub>pot</sub> .

Metoda se bazează pe îndepărtarea cationilor schimbători de ioni din sol prin adăugarea Ba și apoi înlocuirea Ba cu Mg (BaSO<sub>4</sub> va precipita). Concentrația de Mg rămas în soluție se măsoară și se folosește pentru calcularea CEC<sub>eff</sub>. Granulația substratului măsurat a fost < 2 mm, probele fiind uscate la temperatura camerei. *Reactivi utilizați:* s-au utilizat soluții de 0,1M BaCl<sub>2</sub>, 2,5 mM BaCl<sub>2</sub>. S-a măsurat concentrația de Mg cu ajutorul FAAS la lungimea de unda de 285,2 nm (sau OES).

Formula de calcul:  $CEC=6*(c_{bv} - c_2)/m$

Pentru solurile cu CEC<sub>eff</sub> >40 cmol +/kg este necesar să se repete procedura cu mai puțin sol.

Metoda se poate aplica tuturor solurilor uscate la temperatura camerei (<2mm).

## 8. Extracții secvențiale

Metoda a respectat cu modificări minore, protocolul Zein și Brümmer (1989) și se poate aplica pe solurile cu un conținut scăzut de CaCO<sub>3</sub> sau pe soluri ce nu conțin CaCO<sub>3</sub> *Reactivi utilizați și mod de lucru:* se vor lua în lucru 2 g de sol uscat la temperatura camerei, sitat și mojarat la o granulație < 2 mm, peste care se vor adăuga 50 ml 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (p.a., Merck); 50ml soluție 1M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>(p.a., Merck) și 50 ml 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; 0.1M NH<sub>2</sub>OH-HCl + 1M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>(p.a. Merck) soluție adusă la pH 6.0; 0,025 M NH<sub>4</sub>-EDTA (pH 4.6); 0.2 M soluție tampon oxalat-NH<sub>4</sub> (pH 3.25) păstrată la întuneric; 0.1 M acid ascorbic în 0.2 M soluție tampon oxalat-MN<sub>4</sub> (pH 3.25).

## 9. Difrakția de raze X

*Mod de lucru:* după prelevare, probele au fost uscate la temperatura camerei și apoi aduse la o granulație cât mai fină cu ajutorul unei mori cu bile. Au fost analizate doar fracțiile cu dimensiuni mai mici de 2 μm. Compoziția mineralogică a probelor a fost identificată cu ajutorul (laboratorul Carl Zeiss, Jena, Germania) (radiație Cu Kα, 40kV și 40 mA) în pași de 0.02°. Identificarea mineralelor s-a realizat cu ajutorul software-ului DIFFRACT.SUITE.

## 10. Ablața laser (LA)

*Mod de lucru:* înainte de analiză, probele de strat cimentat au fost imersate într-o rășină epoxidică pentru a crea o suprafață perfect plană.

## 11. Pierderea prin calcinare (eng. loss on ignition - LOI)

*Mod de lucru:* se încălzesc creuzetele de porțelan în cuptorul de calcinare, la o temperatură de 850 °C. Când ajung la aproximativ 150 °C, se transferă într-un exicator și se cântăresc după ce ajung la temperatura camerei (în aprox. 45 min). Apoi se cântărește cu precizie în fiecare creuzet, 1 g de probă uscată în aer. Se introduc creuzetele cu probă din nou în cuptor și se crește temperatura treptat (în 1,5 h) la 850 °C (sau la 450 °C pentru solurile cu conținut organic mare). Se menține această temperatură timp de 2,5 ore. Când creuzetele cu probă ajung la aproximativ 150°C se transferă din nou în exicator până când acestea ajung la temperatura camerei. În final, creuzetele se cântăresc și se calculează greutatea probei.

LOI se calculează astfel:

$LOI \% = (A-B/A-C) \times 100$ , unde  
A= g creuzet cu sol înainte de încălzire  
B= g of creuzet cu sol după încălzire  
C= g creuzet fara sol

## 12. Carbonul total (eng. total carbon - TC)

*Materiale necesare:* analizor TOC, balanță analitică, recipiente de cântărire. *Mod de lucru:* cantitatea de probă luată în lucru a fost de 300 mg probă fin mojarată, probele au fost cântărite în recipiente speciale pentru a rezista la temperaturi extrem de ridicate (950°C). Pentru fiecare probă s-au efectuat câte cinci repetări. Analizele s-au efectuat cu ajutorul aparatului TOC Analyzer multi N/C 2100S (Co. Analytik Jena, Germany) iar evaluarea datelor a fost realizată folosind programul multi Win<sup>®</sup> software (Version 4:03:04).

## 13. Analiza izotopilor

*Materiale necesare:* raportul izotopic a fost măsurat cu ajutorul spectrometrului de masă multicolector cu plasmă cuplată inductiv, MC-ICP-MS (Neptune - Thermo Fischer Scientific, Bremen, Germany), în modul de rezoluție medie. Condițiile de operare sunt detaliate în Stenberg și colab. 2003, Stenberg și colab.2004. Pentru măsurarea izotopului de Cu, s-a folosit ca standard ERM-AE633 iar în cazul măsurării izotopului de Fe standardul utilizat a fost IRMM-014 (Ni a fost folosit pentru corecția de masă on-line).

## ***b. Determinări efectuate pe probele de plante***

### ***1. Determinarea conținutului total de proteină***

*Reactivi și materiale pentru etapa de extracție* : soluția pentru extracție a fost preparată folosind tampon fosfat monoacid – fosfat diacid de K 100 mM ( $K_2HPO_4/KH_2PO_4$ ) cu pH 7.2, 2% polivinilpirolidonă, 2 mM chelaplex III (EDTA), 2mM dithioerythritol (DTT). *Modul de lucru*: s-au cântărit la balanța analitică probe de 100 mg material vegetal peste care s-au pipetat 4 ml soluție de extracție, mojarandu-se amestecul obtinut timp de 2 minute. După mojarare, proba s-a transvazat într-un tub de centrifugă și s-au centrifugat cu o centrifugă cu sistem de răcire (Hettich, model MICRO 22R, Germania), timp de 20 minute la 6000 rpm, la 4°C. După centrifugare, supernatantul s-a supus dializei într-o soluție tampon fosfat monoacid – fosfat diacid de K 5mM ( $K_2HPO_4/KH_2PO_4$ ) cu pH 7.2, agitandu-se pe agitator magnetic timp de 8 ore, la temperatura de 4°C, cu schimbarea tamponului fosfat la fiecare 2 ore. Probele dializate au fost porționate în tuburi Eppendorf și păstrate la -45°C pentru o procesare ulterioară. Din aceste probe s-au determinat în termen de maxim o lună de la extracție, conținutul total de proteine și activitatea enzimelor antioxidante superoxid dismutază (SOD) și peroxidază (POD).

### **Evaluarea activității enzimice**

#### **2. Superoxid dismutaza - SOD**

*Mod de lucru*: probele dializate și decongelate au fost centrifugate timp de 5 minute la 14000 rpm. S-au pipetat în cuve 2,05 ml tampon fosfat 50 mM, 50 μl probă din extractul proteic, 200 μl xantină, 150 μl citocrom c și 500 μl xantinoxidază, s-au agitat și s-au măsurat cinetic timp de 60 secunde, la 550 nm și 27°C. Citirile s-au efectuat la spectrofotometru față de un blanc care este soluția tampon fosfat 50 mM.

#### **3. Peroxidaza -POD**

*Reactivi utilizați*: Soluțiile care s-au folosit sunt: acid citric 10,507 g/l dizolvat în fosfat monoacid de Na,  $Na_2HPO_4$  8,8995 g/l (pH=5), guaiacol (112 μl) și  $H_2O_2$  30% (150 μl) dizolvate în 50 ml tampon acid citric – fosfat monoacid de Na 50 mM. *Modul de lucru*: s-a pipetat un volum de probă de 50 μl din extractul proteic în cuvă, s-au adăugat 2,05 ml soluție folosită în reacție și s-a măsurat cinetic la spectrofotometru timp de 90 secunde, la 470 nm și 30°C.

### ***Parametri biochimici neenzimatici ai plantelor***

#### **Determinarea conținutului de metale din materialul vegetal**

S-a făcut prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) după mineralizarea probelor cu  $HNO_3$  ultrapur Merck, folosind aceleași instrumente descrise la determinarea metalelor din steril. *Mod de lucru*: s-au cântărit la balanța analitică probe de 100 mg material vegetal în cuve de teflon ale unui rotor HM100, peste care s-au adăugat 6 ml  $HNO_3$  ultrapur, 65%. După mineralizarea probelor la temperatura de 240°C, timp de 30 minute și presiunea de 40 barri, s-au evacuat gazele nitroase, iar conținutul lor a fost transvazat cantitativ în baloane cotate de 25 ml, care după răcire au fost aduse la semn cu apă ultrapură. Fiecare serie de probe a avut un blanc de reactivi și două replicare analitice. Controlul siguranței și controlul calității au fost

satisfăcute prin utilizarea unui standard certificat de referință de raigras CRM 281. Diferențele obținute au fost mai mici de 5%. Măsurarea ionilor metalici din soluție s-a efectuat la ICP-MS. Soluțiile standard utilizate pentru curbele de calibrare s-au preparat prin diluarea unei soluții multielemente de concentrație 10 µg/ml (Multielement ICP Calibration Standard 3, matrix 5%  $\text{NNO}_3$ , Perkin Elmer Pure Plus).

### III. Rezultate și discuții

#### 3.1. Caracterizarea geologică, mineralogică și fizico-chimică a principalelor potențiale surse de poluare din zona Zlatna

##### ➤ Iazul de decantare de la Valea Mică, Zlatna nr.3

Deși sursele de poluare au fost caracterizate în capitolul materiale și metode, s-au obținut rezultate suplimentare, detaliate, care să ne ajute să luăm decizii eficiente în ce privește tehnologia de remediere care urmează să fie aplicată la scară de ecosistem respectiv complex de ecosisteme acolo unde este necesar. Astfel, în tabelul 3.1.1 se poate observa încă o dată heterogenitatea iazului de decantare, în urma măsurării pH-ului atât în soluția cu apă distilată cât și în cea cu  $\text{CaCl}_2$ . Menționăm că fiecare din cele două puncte de prelevare (IM\_1 și IM\_2), reprezintă așa cum s-a descris la materiale și metode, câte o probă compozită obținută din 10 replicare prelevate de pe întreaga plajă a iazului. Heterogenitatea iazului poate fi intuită și din simpla observare a imaginilor surprinse pe iazul de decantare (figura 3.1.1).

**Tabelul 3.1.1** pH-ul solului Iazul de decantare Zlatna nr.3 Pârâul Sfârți, măsurat cu două metode, fiecare în zece replicare. DS = deviația standard, N=nord și E=est

			pH( $\text{H}_2\text{O}$ )		pH( $\text{CaCl}_2$ )	
	N	E		DS		DS
IM_1	46°05'06.2"	023°17'08.6"	4.12	0.01	3.87	0.02
IM_2	46°05'05.9"	023°17'04.0"	8.07	0.03	7.56	0.05



**Fig. 3.1.1** Imagini de pe suprafața iazului de decantare studiat

Din analizele făcute putem observa că proba compozită IM\_1 are un pH acid iar pH-ul probei compozite IM\_2 este unul bazic, fapt ce indică o variație puternică a pH-ului substratului haldat ceea ce poate aduce și diferențe mari în mobilitatea metalelor. Suplimentar pentru caracterizarea mobilității metalelor, s-au determinat extracțiile secvențiale (descrise în paragraful 2.5.3). Așa cum se observă în figura 3.1.2, s-a acordat o atenție deosebită în special pentru elementele Cu, Pb și Zn, sare s-au găsit în concentrații excesive pe iaz.

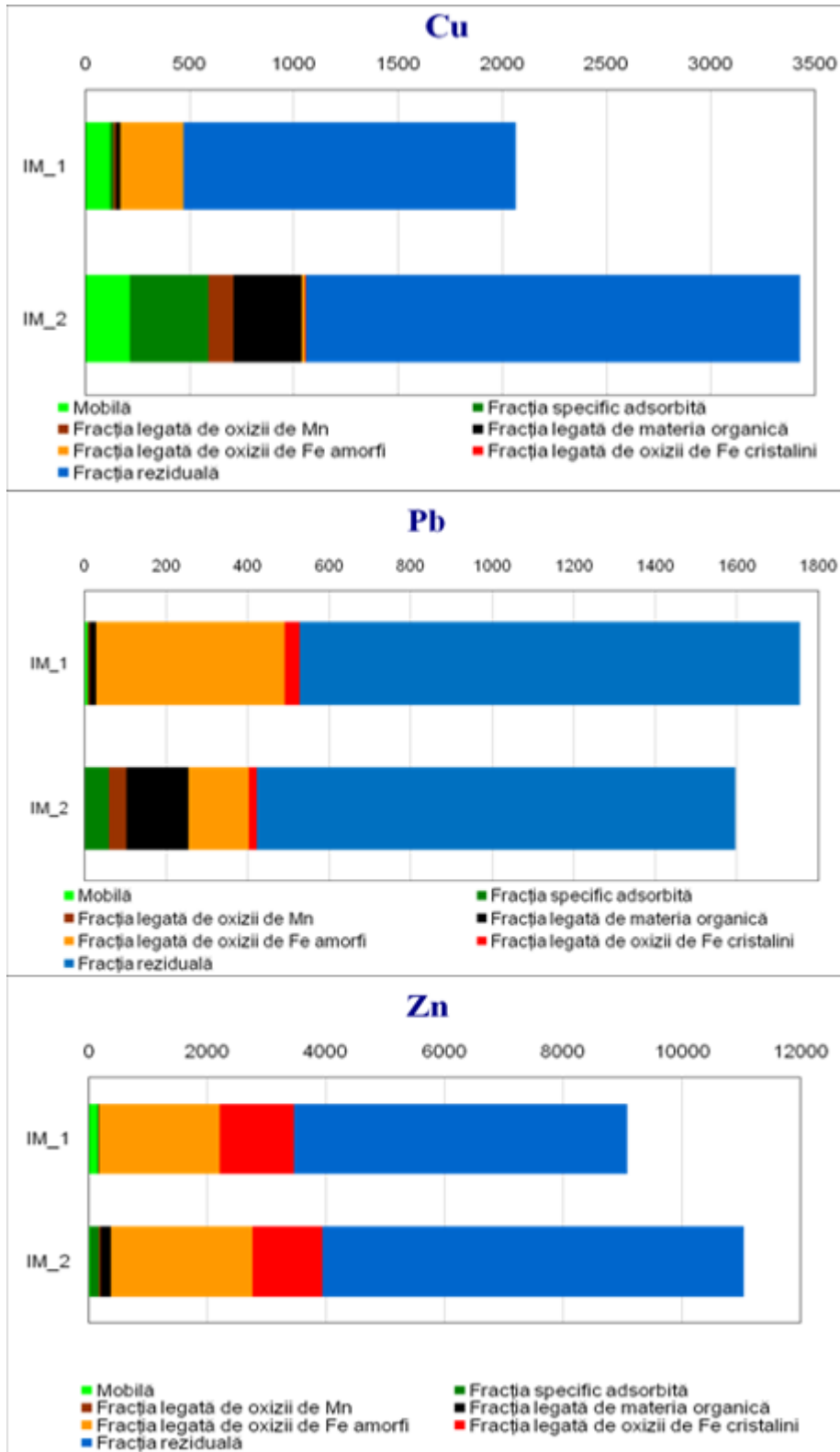


Fig. 3.1.2 Legarea Cu, Pb și Zn în materialul steril de pe iazul de decantare (IM-1/IM-2) după Zeien și Brummer (1989)

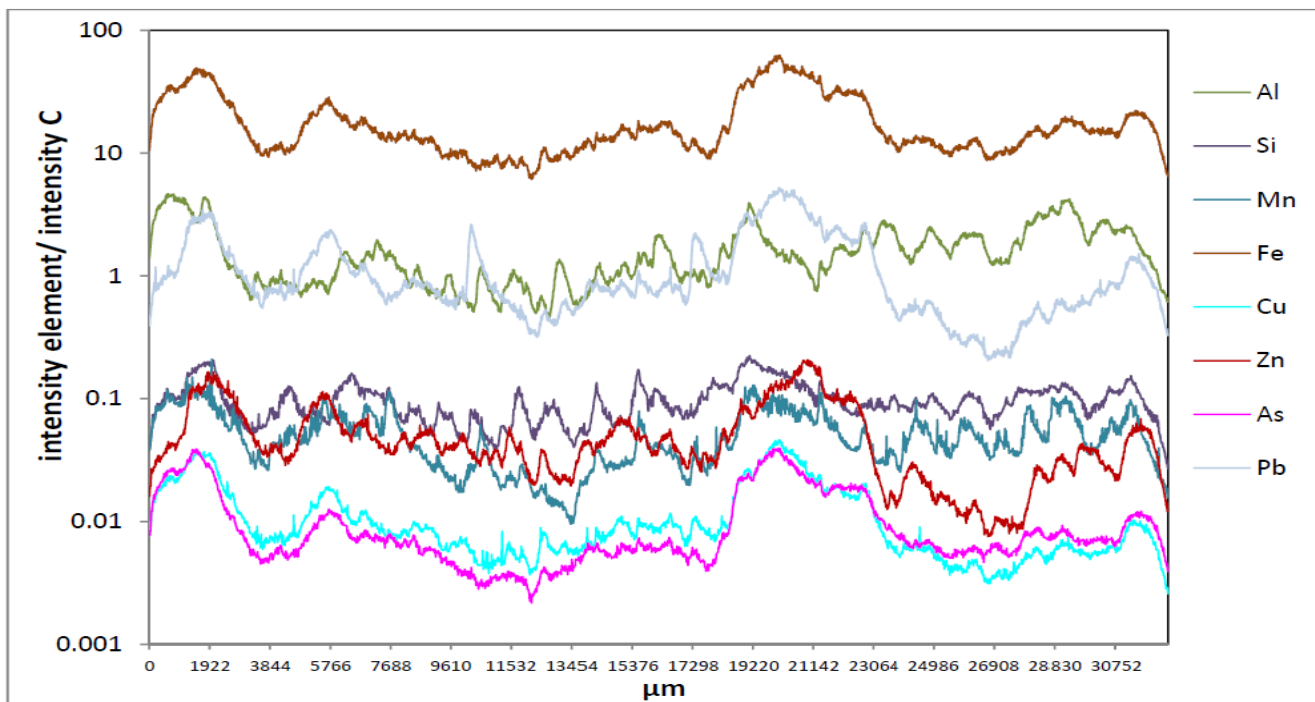
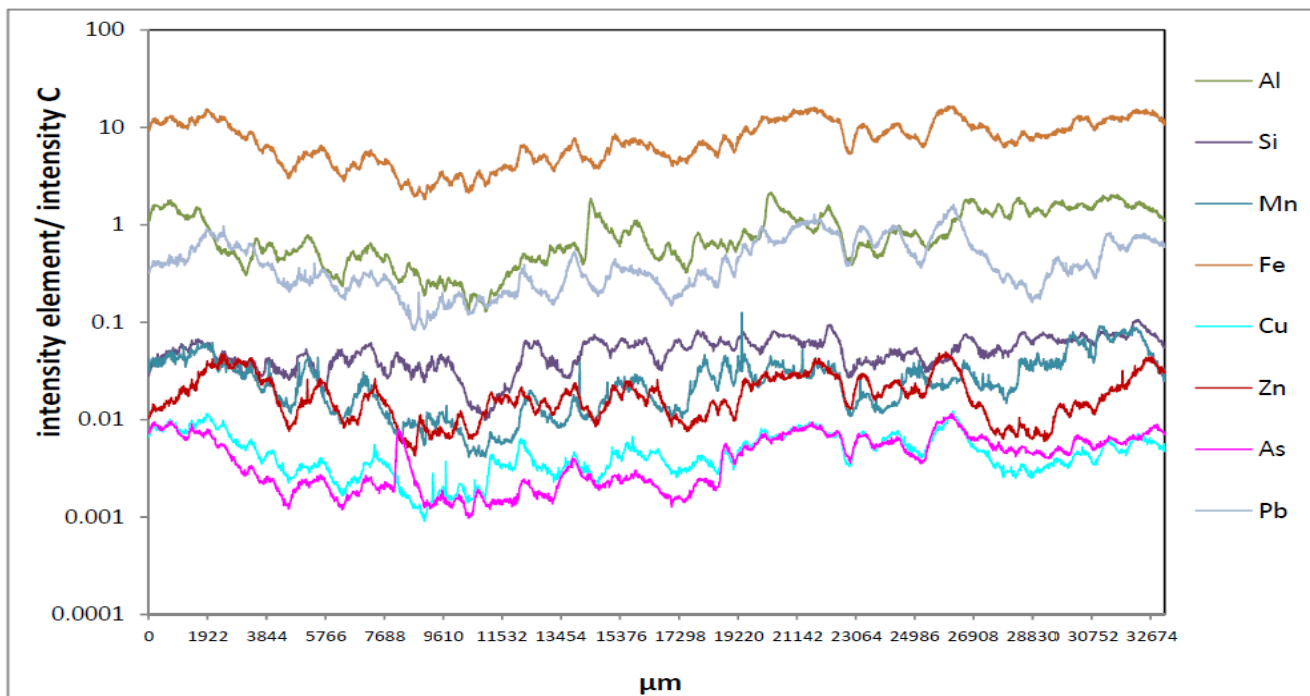
Așa cum se poate observa din figura 3.1.2, pentru toate aceste trei elemente fracția reziduală (formată în principal din silicați) are ponderea cea mai mare. S-au înregistrat valori ridicate și pentru fracția 5, fiind interpretată ca parte a metalelor legate de oxizii de Fe amorfi. Pentru proba IM\_2 s-au obținut valori destul de mari pentru metalele legate de fracția 4 (materie organică). Frația 1 (mobilă) și fracția 2 (specific adsorbită) sunt considerate fracții biodisponibile. În cazul Zn, ambele fracții biodisponibile au fost destul de scăzute. Pentru Pb și Cu în IM\_2 fracția 2 specific adsorbită și în cazul Cu pentru ambele probe fracția mobilă reprezintă o pondere destul de ridicată.

În figura 3.1.3 se pot vedea imagini ale unor Straturi de ciment („hard pan”) care au fost ulterior supuse ablației laser, după o încorporare prealabilă într-o rășină epoxidică și tăiere a lor pentru a obține o suprafață perfect plană.



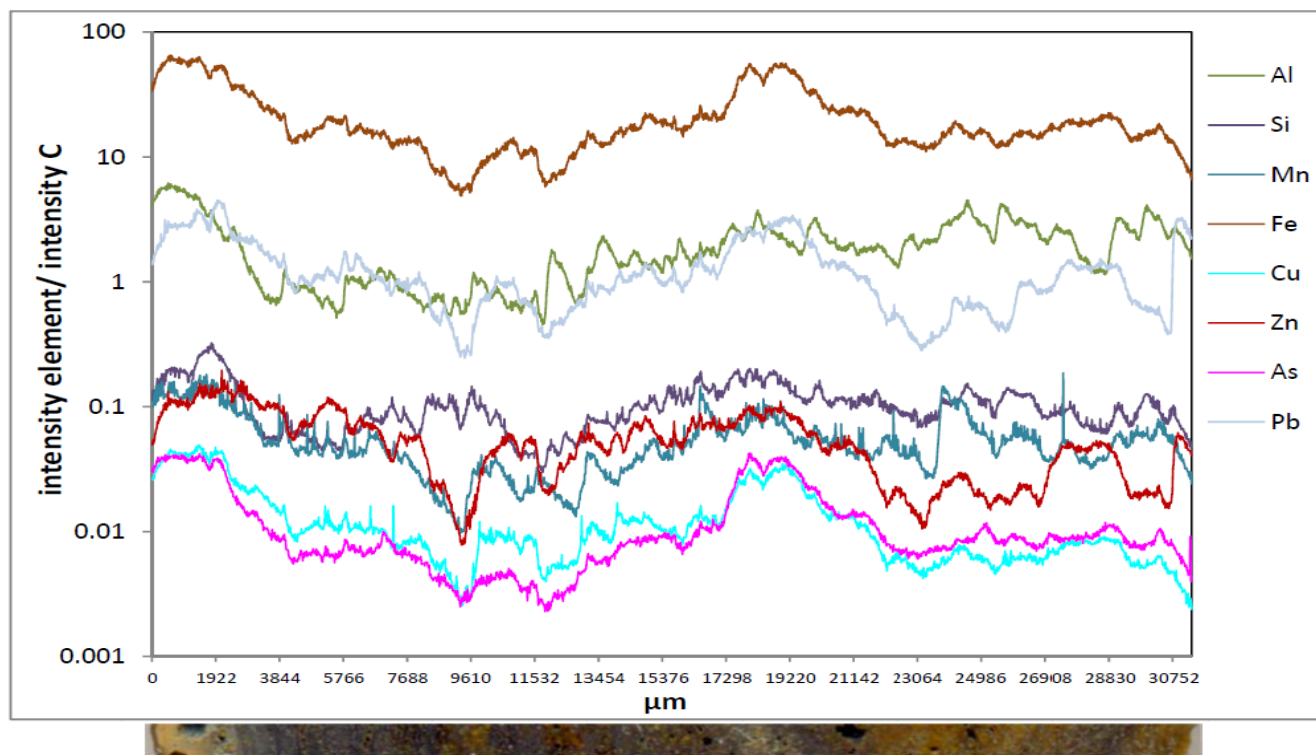
**Fig.3.1.3** Imagini ale stratului cimentat prezent în substratul steril ce constituie corpul iazului de decantare

Din aceste straturi au fost măsurate elementele prezentate în diagramele din figura 1.3.4. De-a lungul celor trei profile supuse analizei s-au obținut informații cu privire la distribuția elementelor în straturile cimentate, ponderea lor fiind mai mare în cadrul regiunilor reprezentate în subsolul fiecărei diagrame, în diferite culori (în special în negru și roșu). Rezultatele obținute au fost normalizate față de carbon (C) pentru a corecta abaterea internă. Cuantificarea lor cu un standard-NIST nu a fost posibilă, întrucât nici unul dintre elementele măsurate nu au avut o distribuție suficient de omogenă pentru a putea utiliza un astfel de standard, nici măcar unul intern (C față de care s-a făcut normalizarea nu este dat pentru standardele NIST).



**Fig 3.1.4** Distribuția elementelor de-a lungul profilelor LA-ICP-MS  
profilele 1-2





**Fig 3.1.4** Distribuția elementelor de-a lungul profilelor LA-ICP-MS profilele 3

Se poate de asemenea observa că distribuția Fe este corelată cu distribuția Ca, Cu, Mn, Pb și Zn, ceea ce probabil este un efect de adsorbție și/sau coprecipitare. Diferențele dintre părțile de culoare închisă (negre) și roșii sunt destul de mici. Doar în primul profil între 4000 și 8000  $\mu\text{m}$  grupul metalelor menționate mai sus pare să fie mai mare în straturile negre.

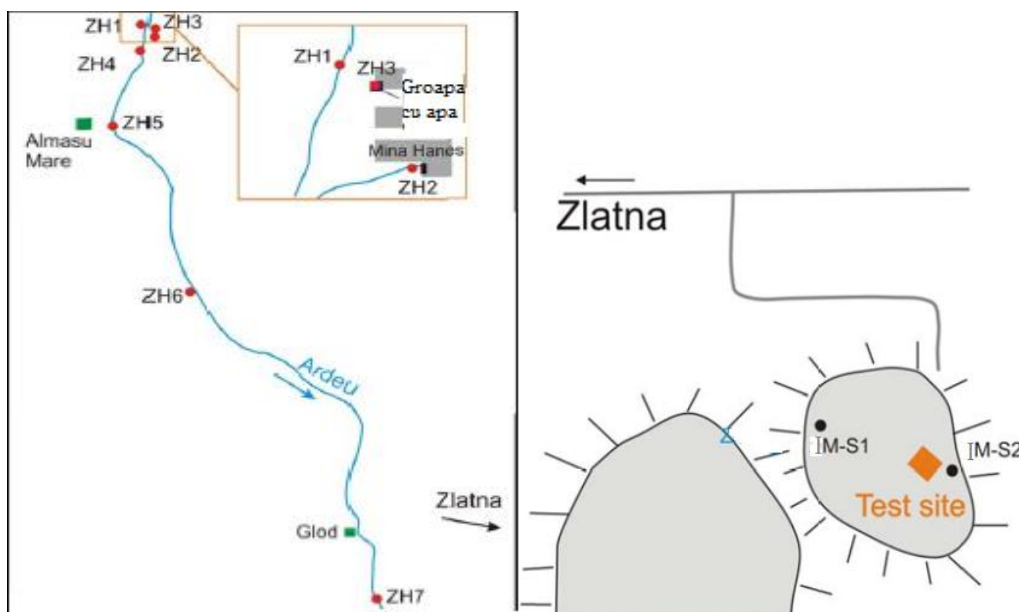
Deoarece aceste straturi cimentate împiedică patrunderea rădăcinilor plantelor, studierea lor a fost crucială pentru succesul experimentelor la cele trei scări spațiale, și în special pentru succesul experimentului de teren care a avut ca principal scop stabilirea unui covor vegetal pe iaz.

Suplimentar, s-au făcut măsurători (în laboratoarele din Germania, Universitatea Friedrich-Schiller, Jena, Departamentul de geologie aplicată, sub îndrumarea dr. Anja Grawunder), pe probe de apă și precipitate secundare de fier și pirită prelevate atât de pe iazul Zlatna nr. 3 cât și din sursele suplimentare de poluare de la Haneș, din imediata vecinătate a minei Haneș (figura 3.1.5).



**Fig.3.1.5** Drenare minieră acidă, precipitate secundare de fier și alge, împrejurimile minei Haneș (în imaginile din stânga și centru) (Grawunder, 2011), apele de exfiltrații, iazul de decantare Zlatna nr.3 (dreapta).

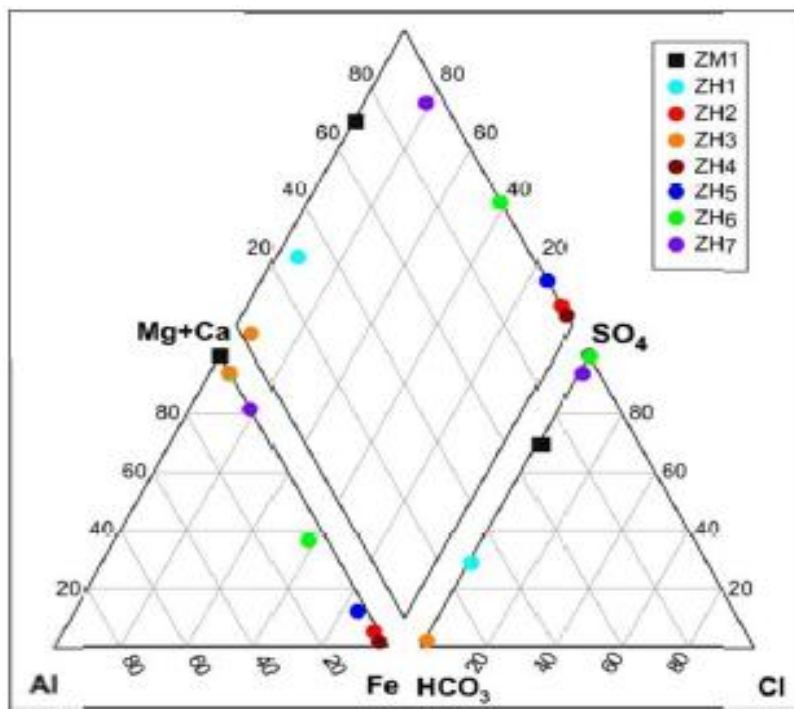
Distribuția punctelor de prelevate din zona minei Haneș de-a lungul râului Ardeu poate fi observată în figura 3.1.6, unde ZH1 reprezintă punctul de prelevare în amonte de mină, ZH2 la ieșirea din mină, iar ZH4 până la ZH7 sunt probe prelevate de-a lungul râului. ZH4 a fost prelevat dintr-un mic afluent al râului iar ZH3 nu are conexiune cu râul, însă era un bazin lângă mina Haneș.



**Fig.3.1.6.** Prezentarea punctelor de prelevare, din zona minei Haneș și de pe Iazul de decantare Zlatna nr.3

În aceste probe pH-ului probei ZH1 a avut valoare neutră 7,62, apoi a descrescut până la valori acide (ZH2,4,5 și 6) cuprins între 3,94 și 3,56. ZH2 și ZH4 au prezentat cel mai mare conținut de

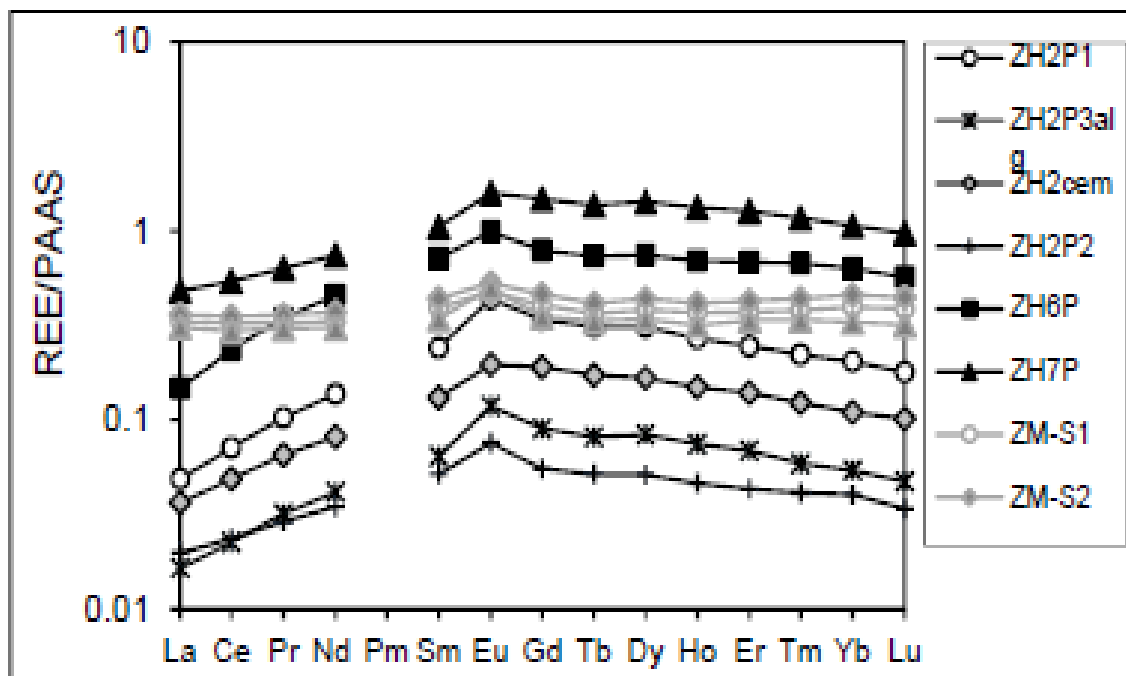
Fe (figura 3.1.7). În ZH5, 6 și 7, concentrația Fe a fost mai mică; Mg și în special Ca au fost dominante. Al poate fi și el considerat important pentru probele bogate în Fe. Cu privire la anioni, sulfatul a fost dominant, cu excepția probelor ZH3 și ZH1 care au prezentat o concentrație mare în  $\text{HCO}_3^-$ . Apa de exfiltrație de la baza iazului de decantare ZM1 este o apă comparabilă din punct de vedere al Ca, Mg,  $\text{SO}_4$  și  $\text{HCO}_3^-$  cu probele ZH3 și ZH1.



**Fig.3.1.7** Piper plot (modificat) al probelor de apă.

Pe aceste probe s-a mai determinat conținutul elementelor rare pământoase (eng. „Rare Earth Elements” - REE). Aproape de mina Haneș concentrația de REE în precipitatele secundare sunt cu 5 până la  $20\mu\text{g/g}$  (figura 3.1.8) mai mici decât în restul probelor analizate, probabil ca efect al pH-ului scăzut, respectiv a slabei afinități a REE de a coprecipita în aceste condiții. În aval de Ardeu au fost înregistrate REE care pot fi asociate fazei solide, pentru punctul de prelevare ZH6 =  $61\mu\text{g/g}$  iar pentru ZH7 =  $124\mu\text{g/g}$ .

Modelul normalizat PAAS arată o scădere generală comparată cu PAAS nenormalizat, ce este reprezentativă pentru crusta de suprafață. Probele de la Haneș au prezentat caracteristici similare cu probele de apă din aceste situri: îmbogățirea MREE în comparație cu HREE, LREE și îmbogățirea HREE comparată cu LREE și o anomalie pozitivă -  $\text{Eu}/\text{Eu}^*=1,4-1,7$ .



**Fig.3.1.8** Modele REE PAAS-normalizate pentru precipitatele secundare și sedimente prelevate de la Haneș și Iazul de decantare Zlatna nr.3

Probele de pe iazul de decantare studiat prezintă mai de grabă tipare de variație REE PAAS-normalizate plate, însă cu o anomalie Eu pozitivă, care a fost de 1,2 pentru ambele probe ZM1 și ZM2 iar pentru stratul cimentat de 1,5.

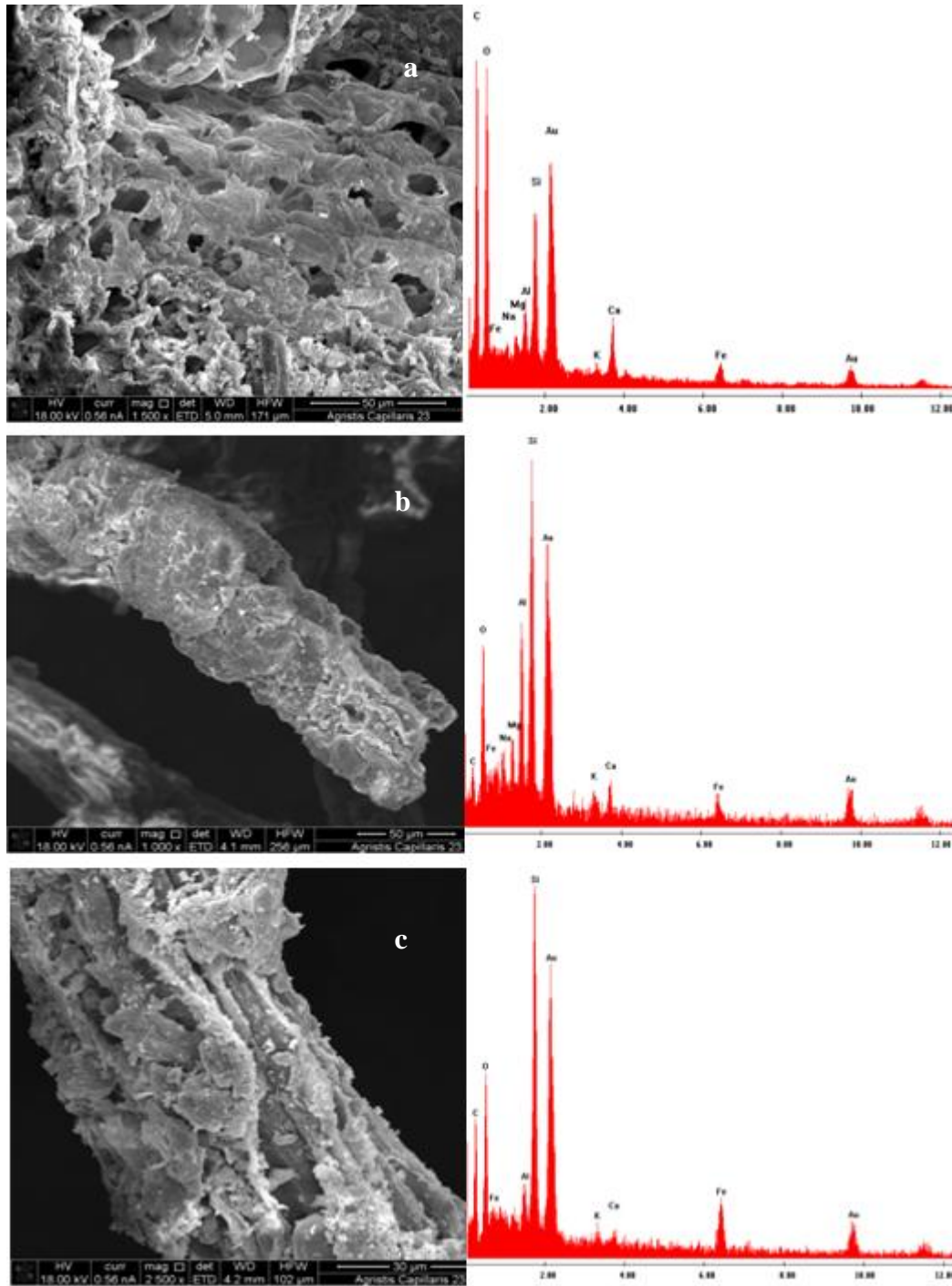
### 3.2 Experimente multi-scară (de laborator, lisimetre și parcele)

Abordarea clasică de remediere a iazurilor de decantare contaminate cu metale toxice constă în acoperirea acestora cu un strat subțire de sol nepoluat. Intrucât această metodă conduce deseori la rezultate slabe, sau chiar proaste în măsura în care în stratul de sol adăugat se înșămânțează cu diferite specii de plante ale căror rădăcini ajung în materialul haldat, am optat pentru o metodă alternativă. Pentru a ne asigura că această metodă funcționează la scară mare, s-au au fost derulate experimente la trei scări: ghicece (micro scară – de laborator), lisimetre (meso scară – de teren ex-situ) și parcele experimentale (macro scară – de teren in-situ). În toate aceste experimente s-a investigat posibilitatea utilizării unei combinații de amendamente aplicate pe materialul haldat, a unei specii dominante de plantă ierboasă și anume *Agrostis capillaris* L. varietatea *metalica*. Cu sau fără inoculare de microorganisme (consorțiu bacterian sau fungi micorizali).

Fără să intrăm în foarte multe detalii, vom prezenta succint cele mai reprezentative rezultate, pentru a evidenția succesul tehnologiei de remediere aplicată și propusă de noi pentru a fi extinsă la scară de ecosistem, respectiv pe întregul iaz de decantare Zlatna nr. 3.

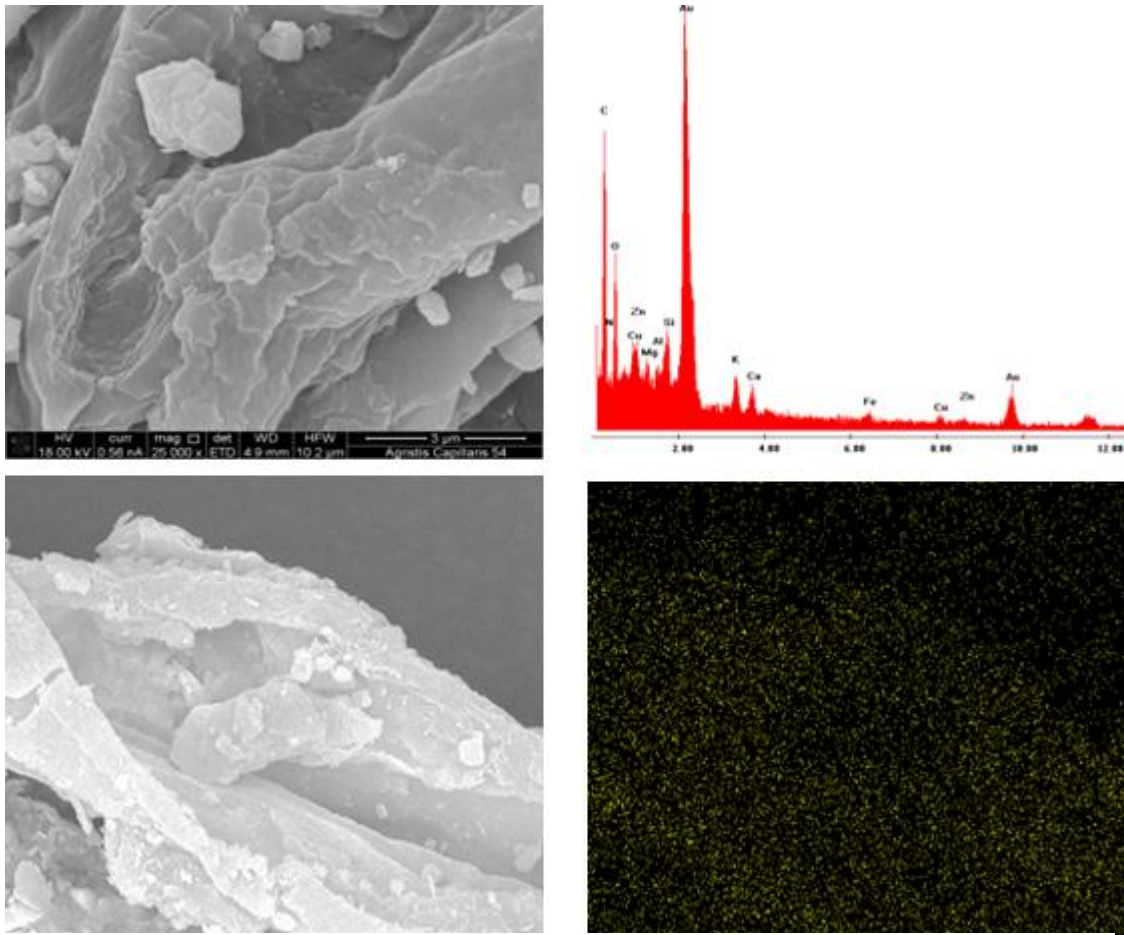
Deoarece așa cum s-a explicat în capitolul 2 materiale și metode, experimentul cu ghivece nr. II (micro scară - scară de laborator) a intrat în atribuțiile altui program doctoral, vom prezenta din el, doar rezultatele care țin de transformările mineralogice la scară de rizosferă. Aceste rezultate au fost obținute cu ajutorul partenerilor noștri din Italia, Departamentul de Chimie și Științe geologice, Universitatea Cagliari (De Giudici, date parțial înaintate spre publicare în Nicoară și colab.) și sunt prezentate în

Pentru a caracteriza distribuția elementelor din zona rizosferică s-au efectuat măsurători pe probele prelevate din cel de-al doilea experiment de laborator. Astfel, analizarea la microscopul electronic a probelor de rădăcină din experimentul de laborator cuplată cu o măsurare prin difracție cu raze x a concentrațiilor de metale pe suprafața rădăcinii, au pus în evidență fenomenul de imobilizare a acestor elemente. Se poate interpreta că Zn și Cu au fost acumulate în complexe minerale adsorbite la exteriorul rădăcinii. Prin comparație între variantele experimentale (varianta 1 - cu bacterii și varianta 2 fără bacterii) la probele provenite din varianta 1, Cu și Zn au fost prezente la suprafața rădăcinii, pe când la probele din varianta 2 nu au putut fi observate, fenomen ce poate sugera un potențial rol imobilizator prin precipitare al inoculului bacterian. Deoarece inocularea pare să aibă un efect imobilizator asupra elementelor toxice, s-a verificat suprafața rădăcinii atât în variantele cu control cât și în cele inoculate cu bacterii. S-a constatat astfel că numai în cazul variantelor inoculate au fost prezente numeroase precipitate pe suprafața rădăcinilor așa cum se poate observa în spectrul energiei de dispersie de raze-X (EDX) din figura 3.2.1a,b și c. Elementele toxice (Cu și Zn) nu sunt prezente.



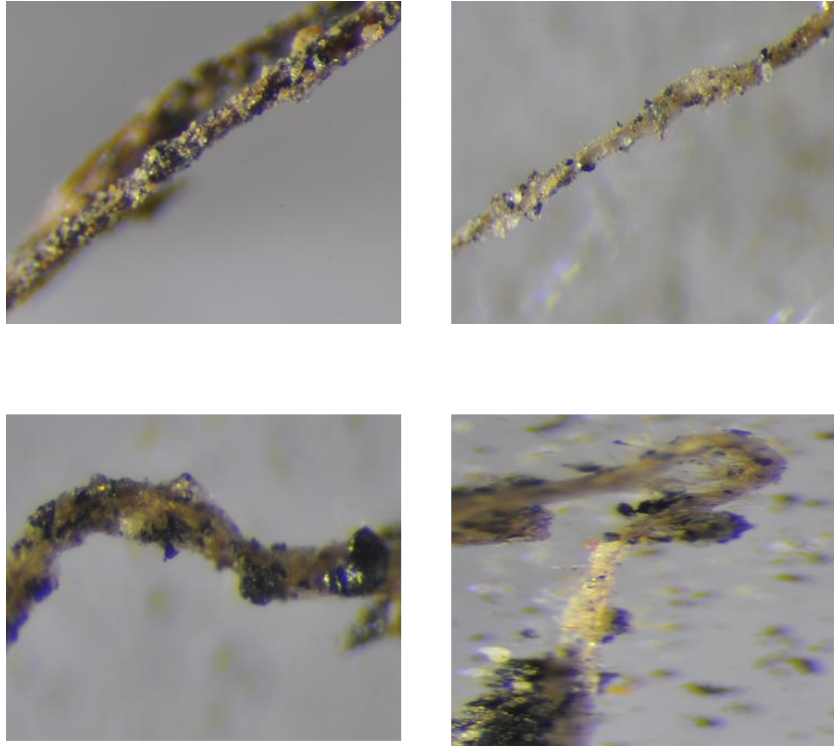
**Fig. 3.2.1 a, b, c** Imaginile microscopiei (SEM) și a spectrul energiei de dispersie de raze-X (EDX) pentru specia de plante *Agrostis capillaris* care a fost crescută pe un mediu fără inoculare de consorțiu bacterian.

În figura 3.2.2 este reprezentată varianta inoculată cu consorțiul de bacterii. Se poate observa în acest caz că elementele de interes Cu și Zn sunt prezente în spectru. Harta acestor elemente (imaginea SEM) arată asociația lor cu suprafața rădăcinii (exemplu furnizat de Zn).



**Fig.3.2.2.** Imaginile misrocopiei (SEM) și spectrul energiei de dispersie de raze-X (EDX) a speciei *Agrostis capillaris* care a fost crescută pe un mediu inoculat cu un consorțiu de bacterii.

O altă specie care a fost luată în lucru a fost floarea soarelui (*Helianthus annuus* L.) pentru care prezentăm imagini similare. Astfel, în figura 3.2.3, se pot observa există depuneri și agregate minerale pe rădăcina de floarea soarelui. Agregatele minerale observate diferă atât prin culoare cât și prin formă.

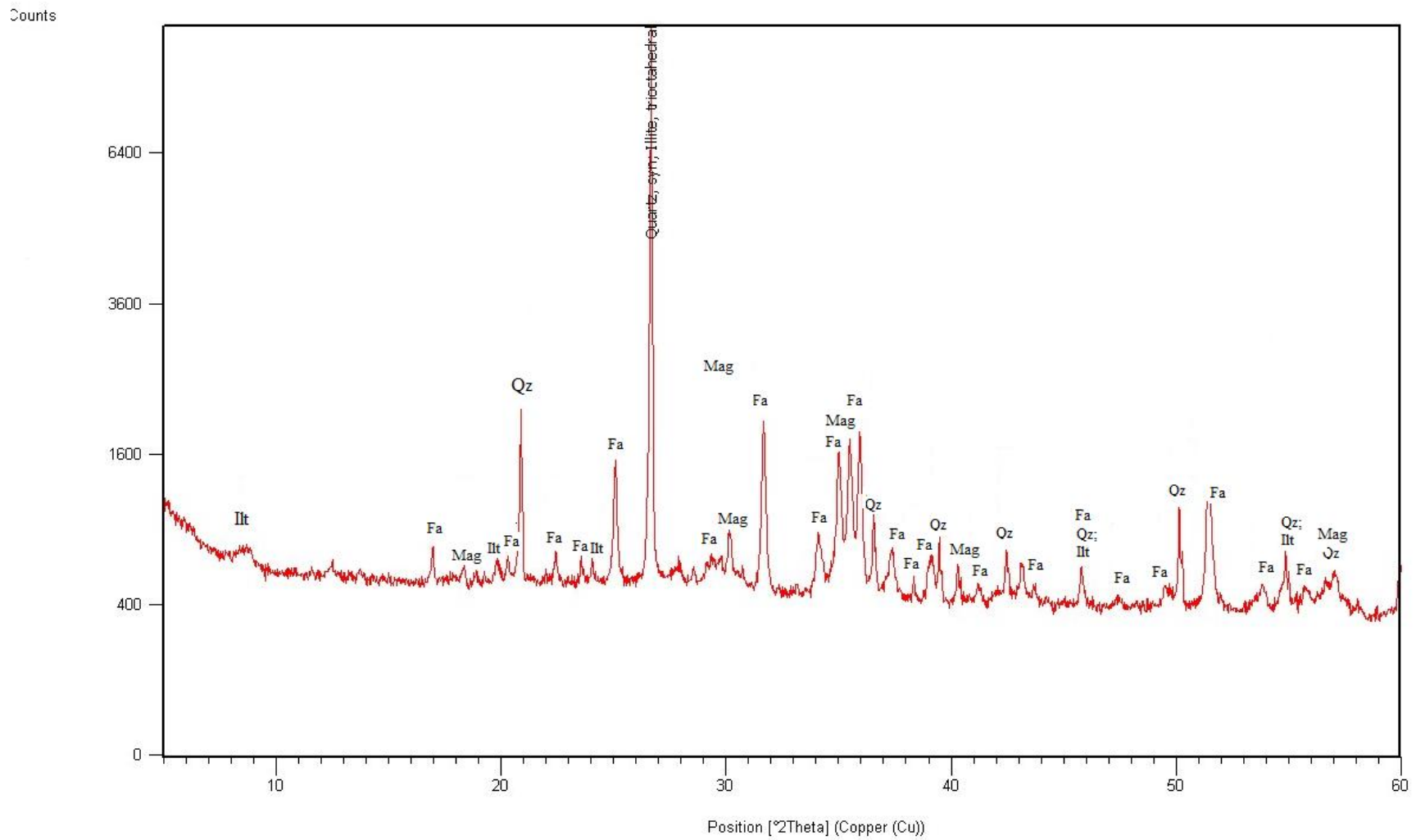


**Fig. 3.2.3** *Helianthus annuus* crescută pe material haldat în amestec cu compost mineral, și inoculate cu consorțiu de bacterii.

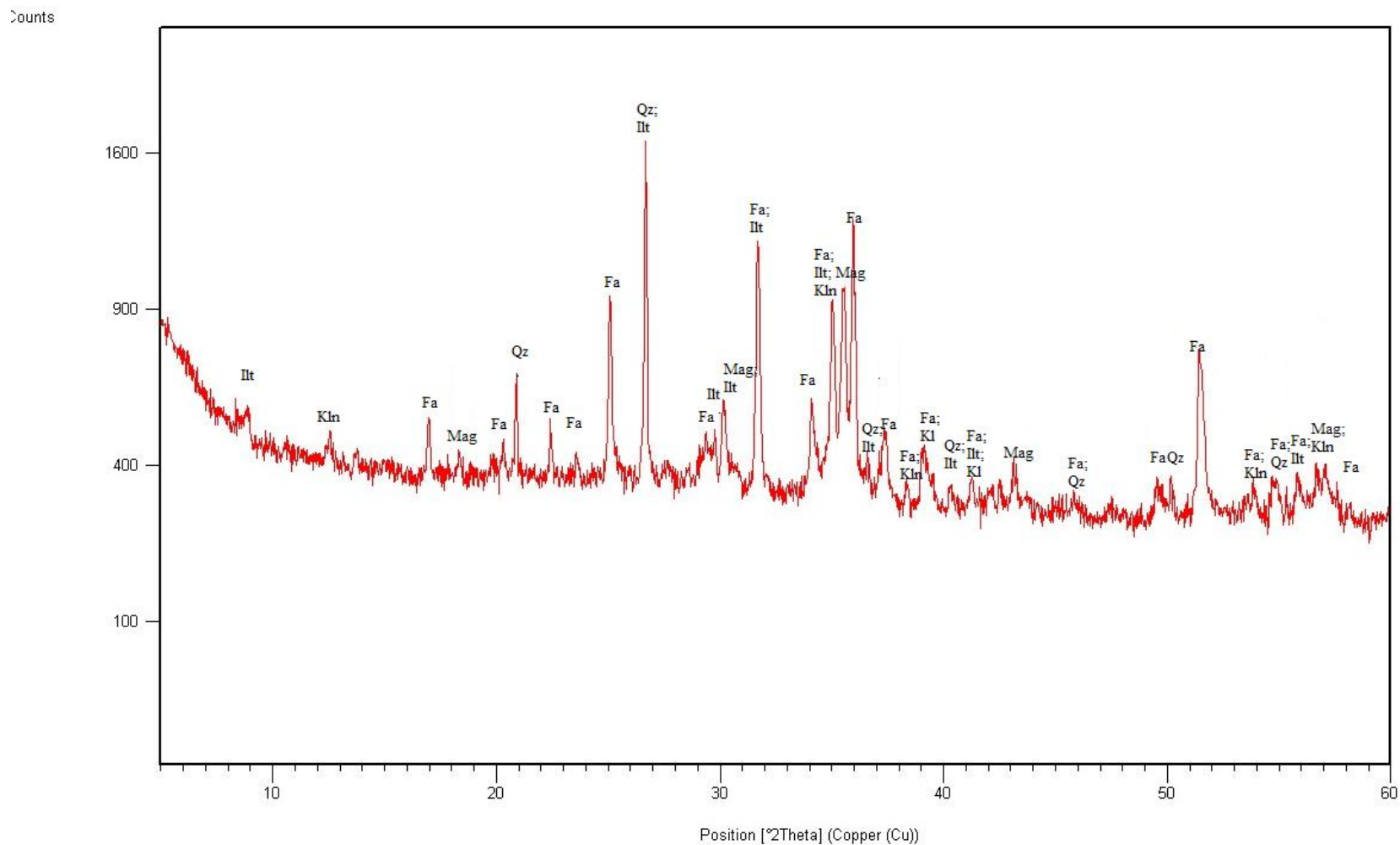
***Analizele de difracțiilor X pe probele parcelor din experimental de tern***

Cele mai întâlnite faze minerale prezente în materialul haldat reprezentate în figurile 3.2.4 până la 3.2.6 au fost: cuarțul ( $\text{SiO}_2$ ), magnetit ( $\text{FeOxFe}_2\text{O}_3$ ), fayalit ( $\text{Fe}^{2+}_2\text{SiO}_4$ ) și muscovit. Rezultatele indică faptul că fiecare parcelă conține aceleași fracții minerale și totodată aceeași fracție biodisponibilă pentru plante. Așa cum se știe din literatura de specialitate și anume că materialul haldat provine din roci vulcanice, rezultatele difracției de raze-X ne confirmă această informație. În urma identificării silicaturii de Fe și a oxidului de Fe (magnetitului) se pot explica valorile mari obținute în urma analizei metalelor pseudo-totale și totodată ingreunării probelor după calcinare. Pe suprafața iazului de decantare în anumite porțiuni se întâlneau săruri de sulfat (de culoare albă) și de fier (culoare rosie) ce acționau ca un strat cimentat.

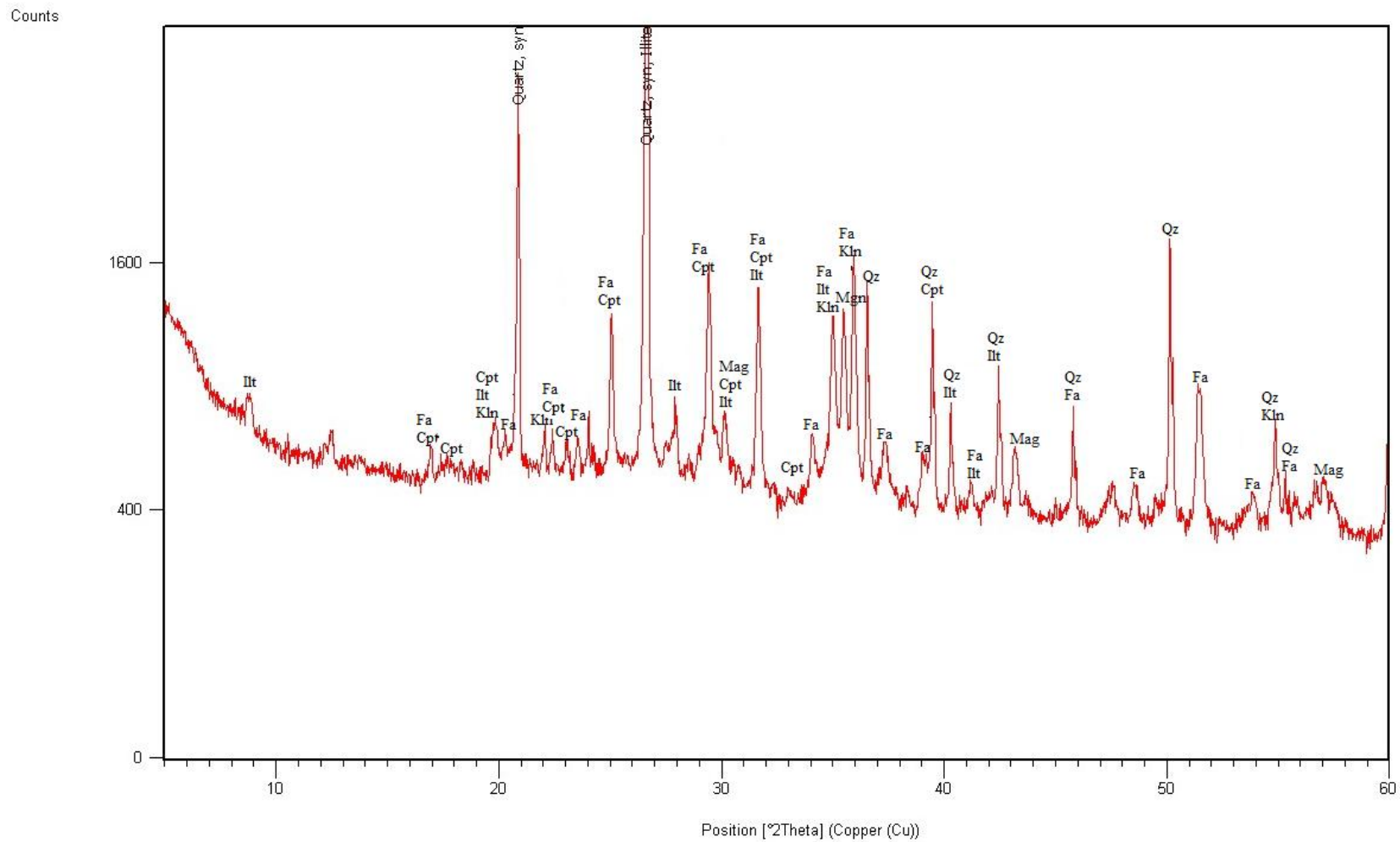




**Fig. 3.2.4** Difrakția de raze X pe materialul haldat, experiment la scară de teren, fază F1 de prelevare, parcela nr.1, înainte de însămânțare și amendare



**Fig. 3.2.5.** Difrakția de raze X pe materialul haldat din experiment la scară de teren faza de prelevare F5, plotul nr.1, după amendare cu sol necontaminat (sol de referință)



**Fig. 3.2.6.** Difrakția de raze X pe materialul haldat, experiment la scară de teren faza de prelevare F5, parcela nr.9, după însămânțare și aplicarea amendamentelor (CaCO<sub>3</sub>, Zeoliți)

În toate celelalte experimente derulate la trei scări spațiale, s-a lucrat așa cum s-a descris în capitolul materiale și metode, cu amendamentele: sol de referință (nepoluat), carbonat de calciu, zeoliți, fungi în argilă expandată (1% și 7%) și fertilizator verde (trifoi). Intrucât variantele cu inocul de microorganisme (consortiu de bacterii și fungi micorizali) fac obiectul tezei complementare de doctorat a lui Andrei Nicoara , în această lucrare ne vom concentra pe variantele cu sol de referință, carbonat de calciu, zeoliți și fertilizator verde. Pentru o imagine de ansamblu vom prezenta în tabele și grafice, toate variantele experimentale, fără însă să insistăm pe interpretarea celor cu microorganisme. Am optat pentru acest mod de prezentare pentru că toate activitățile asociate fiecărui tip de experiment au fost proiectate și s-au derulat simultan, permițându-ne astfel să selectăm în final, tehnologia de fitoremediere cea mai eficientă.

Vom prezenta câteva rezultate care ilustrează modul în care amendamentele utilizate au îmbunătățit proprietățile materialului haldat. Inspectând variabilele ce caracterizează materialul haldat se poate observa că pH-ul acestuia a fost corectat. Exemplificăm acest fenomen în figura 3.2.7 în care se poate observa atât variația pH-ului cât și a CE în toate cele 9 variante experimentale. Acest exemplu a fost selectat pentru experimentul de teren in-situ, deși și în celelalte experimente de laborator și de teren ex-situ, aceste variabile au variat după aceleași tipare de variație. Se poate observa că pH-ul a crescut în urma amendării, pornind de la un pH de aproximativ 5 în faza F1 (înainte de însămânțare cu plante) și ajungând la o valoare de aproximativ 8 după recoltarea plantelor (F5).

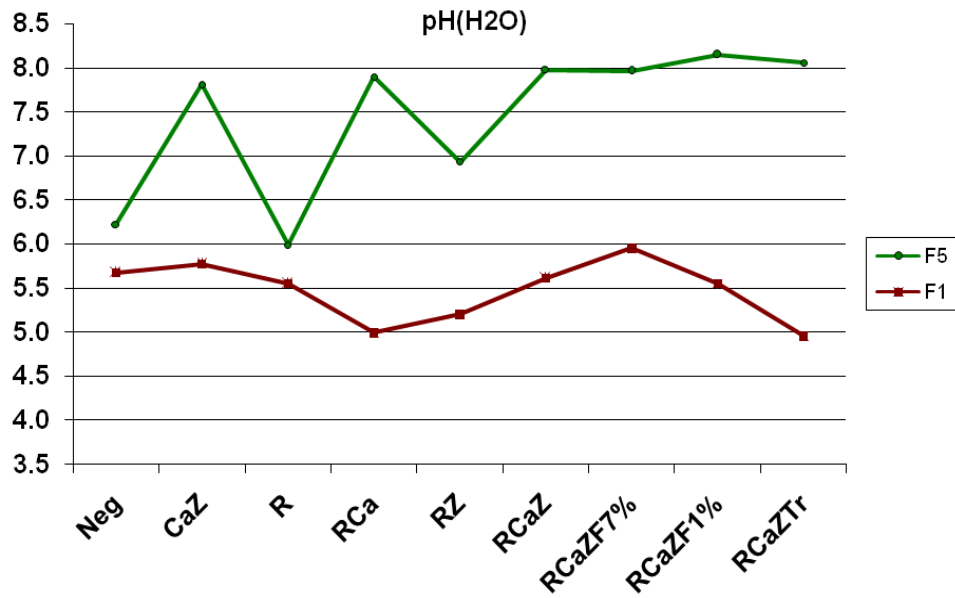


Fig. 3.2.7 Variația pH-ului pentru faza inițială (F1) și finală (F5) de prelevare în teren. n=4.

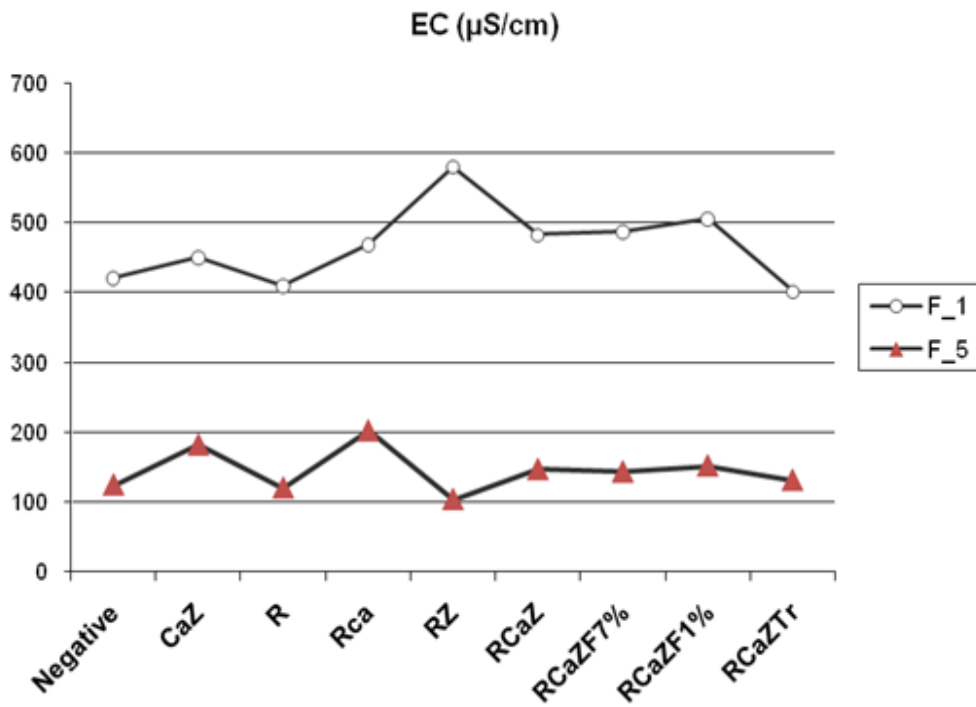
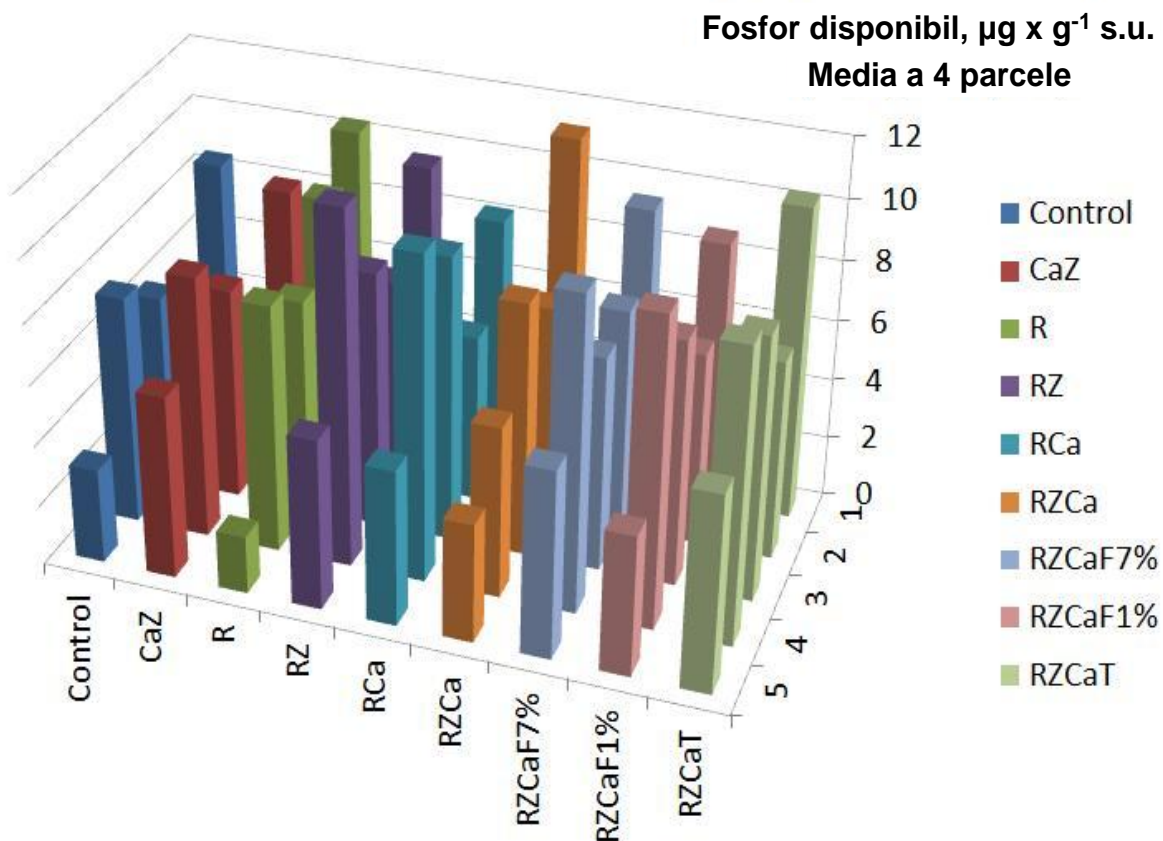


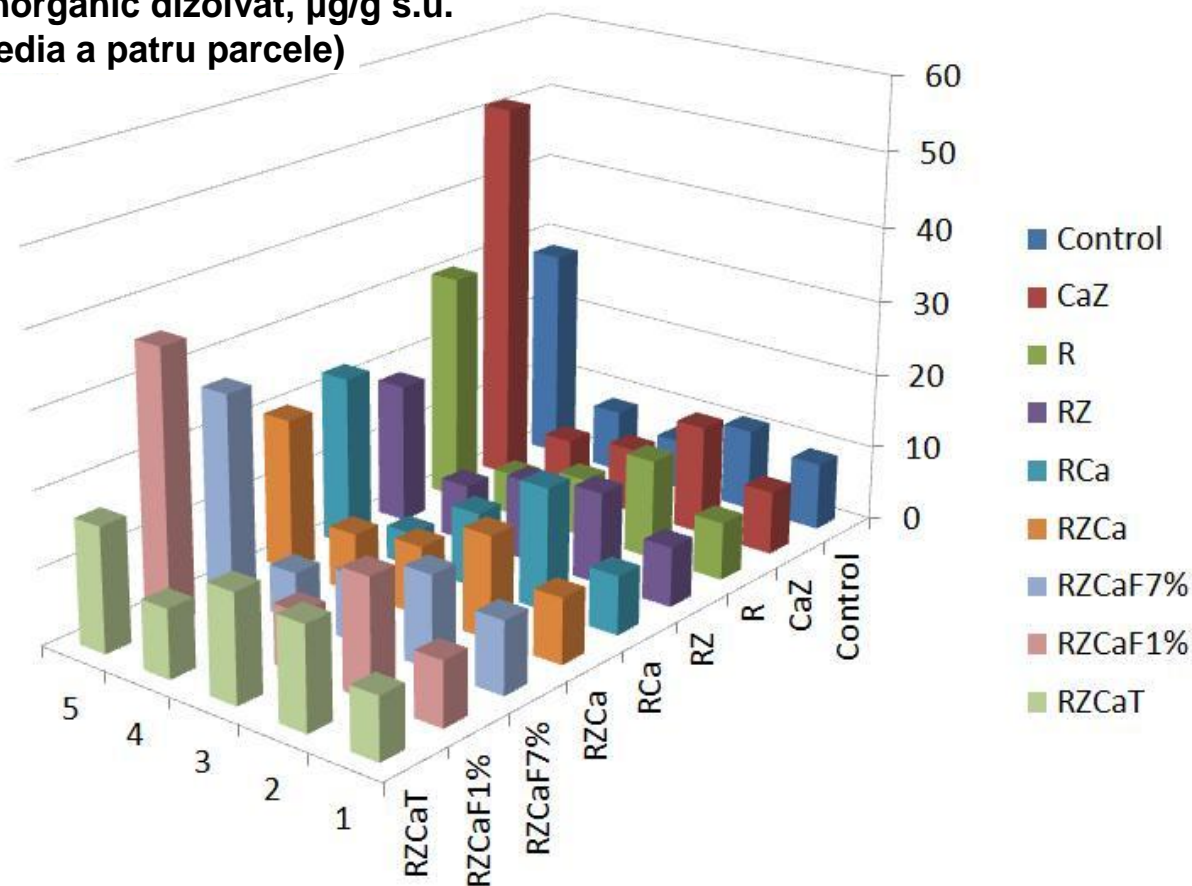
Fig. 3.2.8 Variația EC pentru faza inițială (F1) și finală (F5) de prelevare în teren. n=4.

În figurile 3.2.9 a și b se pot observa variațiile conținutului de fosfat și azot mineral, ca efect al amendamentelor și al dezvoltării plantelor. În toate experimentele și toate campaniile de prelevare aceste două variabile au fluctuat în intervalul specific substraturilor caracterizate de concentrații scăzute în conformitate cu studiile efectuate de Lăcătușu (2006) și Howard (2006) pentru fosfor disponibil și cele efectuate de Lixandru (1990, citat de Lăcătușu 2006) și Griffin (2009), pentru azotul mineral.



**Fig.3.2.9.a** Variația fosforului disponibil în exerimentul din teren ex-situ

**N anorganic dizolvat,  $\mu\text{g/g}$  s.u.  
(media a patru parcele)**



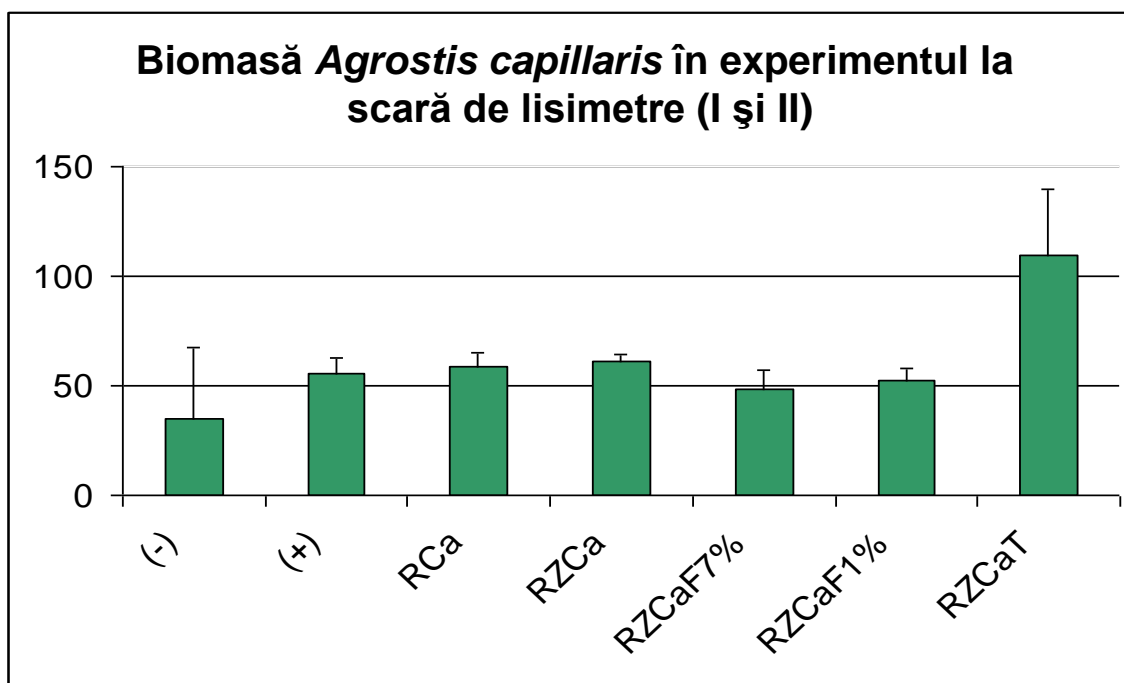
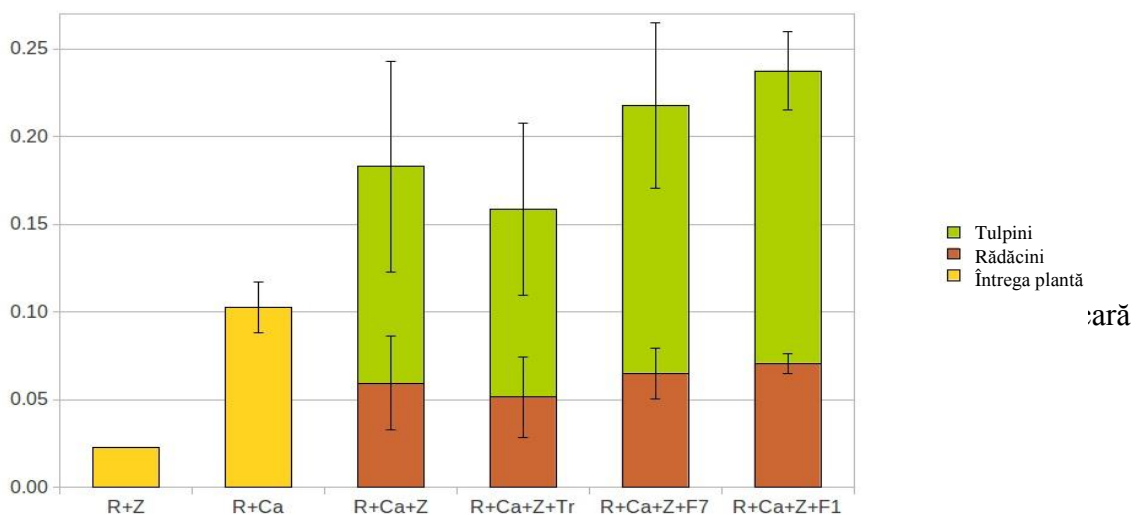
**Fig.3.2.9.b** Variația fosforului disponibil și a azotului mineral în exerimentul din teren ex-situ

Varianta experimentală care a funcționat drept control negativ (material haldat pur) precum și cea în care s-a utilizat doar sol de referință, deși au fost investigate din punct de vedere al substratului, au fost eliminate din rezultate întrucât plantele au germinat în aceste parcele, dar nu s-au putut dezvolta pentru a asigura formarea unui covor vegetal, ba chiar au murit după aproximativ două săptămâni.

Amendamentele au avut un efect vizibil asupra concentrației de metale în plante. În general prin amendarea compostului mineral au scăzut concentrațiile câtorva metale cum ar fi de exemplu Ni și Pb, prin reducerea mobilității acestora ca efect al legării metalelor în matricea organică. Utilizarea fungilor micorizali a condus la tendința de acumulare a metalelor în rădăcini, provenind astfel translocarea acestora în partea supraterană a plantelor.

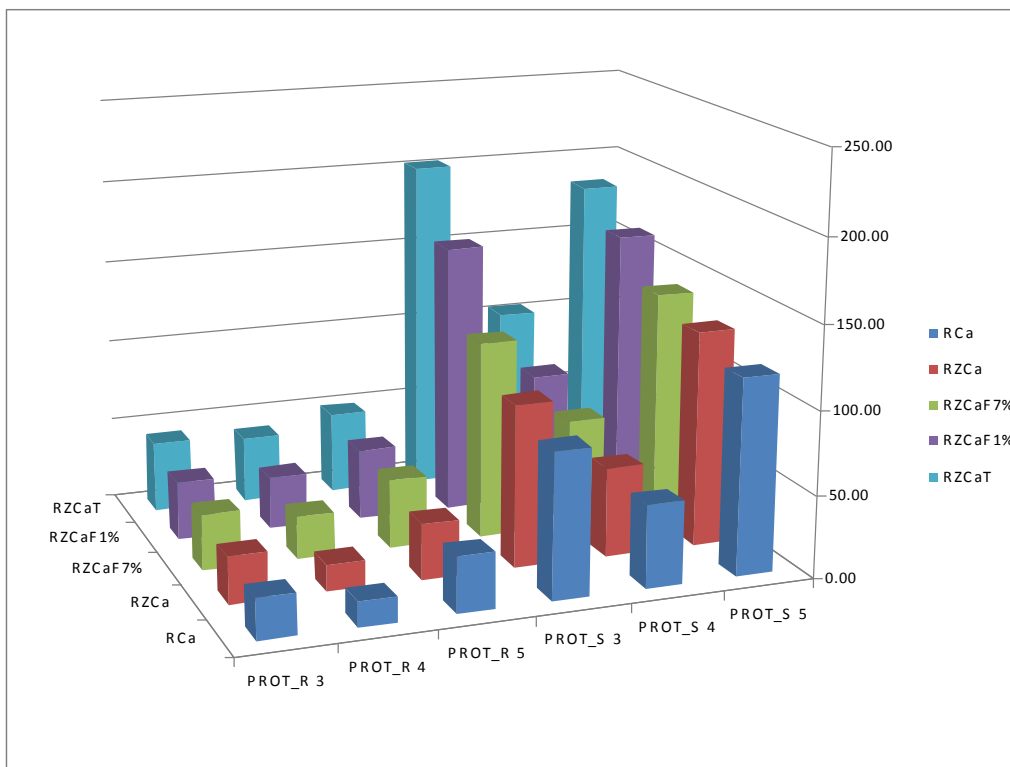
**Efect pozitiv al amendamentelor evidențiat prin creșterea de biomasă**

**Fig. de l**



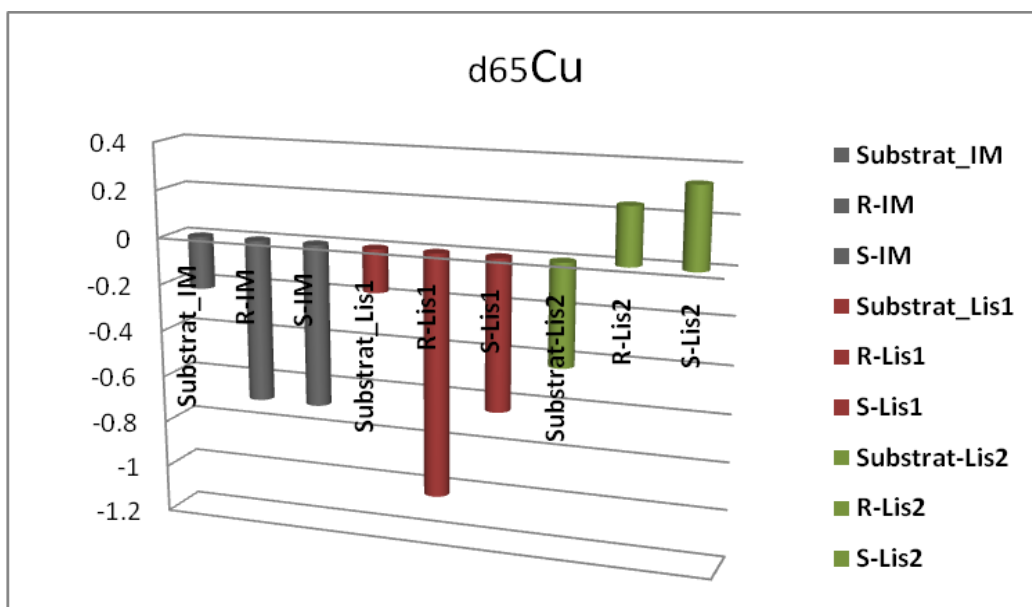
**Fig. 3.2.II.** Biomasa [g] (media a cinci replicate) de *Agrostis capillaris* din experimentul 1 și 2 la scară meso-cosmos.





Efect pozitiv al amendamentelor evidențiat prin creșterea conținutului proteine de asemenea în special în cazul variantei cu trifoi (Fig. 3.2.12).

Rezultatele izotopilor (Fig.3.2.13) arată că atât în lisimetre cât și în teren tendința general a probelor indică o îmbogățire a izotopilor de Cu de la sol la materialul vegetal



Se pot observa diferențe în trecerea de la izotopii solului la rădăcină. În probele din teren prezența materiei organice este mai mică comparativ cu cea din lisimetre. Aceste rezultate pot fi interpretate ca, indiferent sub ce mod se folosește substratul haldat procesele de translocare nu vor afecta în mod semnificativ distribuția izotopilor de Cu.

#### **IV. Concluzii generale**

Au fost efectuate analize ale comunităților de plante în zonele miniere, identificându-se specii de plante native cu potențial în fitoremediere, derulându-se ulterior experimente multi scară cu acestea.

În urma derulării experimentelor la trei scări spațiale s-au obținut informații despre efectele interacției dintre amendamentele utilizate și/sau microorganismele și plante asupra mobilității metalelor existente în materialul haldat investigat. Creșterea relativ rapidă a plantelor ar putea avea efecte pozitive în reducerea transportului metalelor datorat eroziunilor eoliene, dacă acoperirea cu plante (covor vegetal protector) este suficient de adâncă. Pe de altă parte, materialul haldat este necesar să fie suficient de compact pentru a preveni pierderea de apă necesară dezvoltării plantelor. Selectarea corectă a speciei de plante este totuși crucială pentru succesul tehnologiei de remediere. Asadar, se poate concluziona că plantele pot fi eficiente în fitoremedierea iazurilor de decantare în condițiile acoperirii acestora cu diferite amendamente sau/și inoculate cu microorganismele.

În experimentele multi scară s-au urmărit aspectele: 1) soluții pentru remedierea iazului de decantare Zlatna nr. 3 cunoscut ca iaz cu o contaminare foarte heterogenă, utilizând un amestec de specii cu preferințe pentru diferite pH-uri 2) mecanisme care să explice efectele inoculării cu microorganismele în substraturile contaminate și 3) posibilitatea de utilizare pentru aceleași condiții heterogene, a unei specii native de plantă tolerantă la un spectru larg al pH-ului și la contaminare variată. Toate aspectele sunt în egală măsură importante pentru elaborarea de strategii de remediere pentru zone miniere. Rezultatele obținute sunt ulterior extrapolate la scară de bazin hidrografic și utilizate ca input în modelarea matematică pentru întregul bazin, de către responsabilii de proiecte derulate pe zona Zlatna atât în zonele de pantă (unde sunt localizate siturile cu contaminare primară) cât și în luncile inundabile (unde sunt localizate siturile cu contaminare secundară). Aceste activități legate de modelarea matematică nu au făcut parte din programul doctoral individual, scopul utilizării lor a fost acela de a evalua efectele poluanților la distanță mare de sursa de poluare, în cazul aplicării unor măsuri de management local. Extrapolarea rezultatelor de la micro scară la mezo scară până la macro scară necesită însă o precauție deosebit de mare. Aplicabilitatea și eficacitatea tehnicilor de fitoremediere ar putea fi specifică pentru fiecare tip de ecosistem, în general, un pachet de tehnici complementare vor fi necesare pentru a realiza fitoremedierea pe termen lung.

Sumarizând, instrumentele produse pentru remedierea iazurilor de decantare sunt următoarele:

1. Metodologia pentru identificarea unor specii native de plante cu potențial în remedierea zonelor contaminate, respectiv proiectarea unei prelevări multi-scară urmată de analiză statistică;
2. Metodologia experimentală multi scară pentru stabilirea soluției de remediere utilizând specii native de plante;
3. Un set de soluții de remediere (amendamente și/sau inoculare);
4. Metodologia pentru elaborarea unei relații între tipul de covor vegetal și coeficientul de rugozitate ca input pentru modelarea eroziunii și estimarea influenței microfitoremedierii asupra exportul de metale prin eroziune (în colaborare cu partenerii responsabili de modelarea matematica, în afara programului doctoral individual).

## **V. Bibliografie**

1. Adriano D.C. (2001) Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Second Edition. Springer-Verlag.
2. Alef K (1991) Methodology handbook of soil microbiology: activity - biomass – differentiation (in German). Ecomed-Verlag-Ges
3. Alloway B.J. (1995) Heavy Metals in Soils, Blackie, Glasgow.
4. Barbu C.H. și Sand C. (2004) Teoria și practica modernă a remedierii solurilor poluate cu metale grele. Ed. Alma Mater, Sibiu.
5. Bes C, Mench M (2008) Remediation of copper-contaminated topsoils from a wood treatment facility using in situ stabilisation. Environ Pollut 156:1128-1138.
6. Blowes D.W., Reardon E.J., Cherry J.A., Jambor J.L. (1991) The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings, Geochim.Cosmochim. Acta, 55:965-978
7. Blowes D.W., Ptacek C.J., Jurjovec J. (2003) Mill tailings: hydrogeology and geochemistry. In: Jambor J.L., Blowes D.W., Ritchie A.I.M.(ed) Environmental aspects of mine waste. Mineralogical Association of Canada, Short course series 31:95 – 116
8. Bradl, H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. J.Colloid Interface Sci. 277, 1–18.
9. Brooks R.R., Lee, J., Reeves, R.D., Jaffre, T. (1977). Detection of Nickeliferous Rocks by Analysis of Herbarium Specimens of Indicator Plants. J.Geochem. Explor. 7, 49-57
10. Bruce E.P. (2001) Phytoremediation of Contaminated Soil and Ground Water at

Hazardous Waste Sites, Ground Water Issue, EPA

11. Cárcamo V, Bustamante E, Trangolao E, de la Fuente L M, Mench M, Neaman A, Ginocchio R (2012) Simultaneous immobilization of metals and arsenic in acidic polluted soils near a copper smelter in central Chile. *Environ Sci Pollut Res* 19:1131-1143, DOI: 10.1007/s11356-011-0673-3.
12. Chen Q., Hu C., Tan Q., Sun X. (2011) Effect of different phosphate sources on availability of cadmium in soil. *Huanjing Kexue Xuebao/Acta Scientiae Circumstantiae* 31 (10): 2254-2259.
13. Chney R.L., Brown S.L., Li Y-M, Angels J.S., Stuczynski T.I., Daniels W.L., Henry C.L., Siebelec G., Malik M., Ryan J.A., Compton H. (2000) „Progress in Risk Assessment for Soil Metals, and In-situ Remediation and Phytoextraction of Metals from Hazardous Contaminated Soils U.S-EPA „Phytoremediation: State of Science”, May 1-2, 2000, Boston, MA
14. Clepan D. (1999) *Poluarea Mediului*. Ed. Altip, Alba-Iulia, 38 – 39
15. Collins R.J., Miller R.H. (1979) Utilization of mining and mineral processing wastes in the United States. *Miner. Environ* 1(1): 8 – 19
16. Crawford R.J., Harding I.H., Mainwaring D.E. (1993) Adsorption and coprecipitation of single heavy metal ions on to the hydrated oxides of iron and chromium, *Langmuir*, 9: (11) 3050-3056
17. Davies M.P., Martin T.E. (2000) Upstream constructed tailings dams – a review of the basics. In: *Tailings and mine waste 00*. Balkema, Rotterdam. 3 – 15
18. Directiva 1999/31/CE privind depozitarea deșeurilor
19. Dold B., Frontbote L (2001) Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy and mineral processing. *J. Geochem. Explor* 74: 3 – 55
20. Dold B., Frontbote L (2002) A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu – Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chem. Geol.* 189:135 – 163
21. EPA (1996) Managing environmental problems at inactive and abandoned metal mine site. EPA/625/R-95/007
22. Farkas I.M., Weiszburg T.G., Pekker P., Kuzmann E. (2009) A half-century of

- environmental mineral formation on a pyrite-bearing waste dump in the Mátra Mountains, Hungary, *Can Mineral*, 47: 509-524
23. Gee C., Ramsey m.H., Thornton I.(1997) Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilization of lead, *J Geochem Explor*, 58(2-3): 249-257
24. Griffin, G., Jokela, W., Ross, D., Pettinelli, D., Morris, T., and Wilf, A. (2009). Recommended Soil Nitrate Tests. In: Northeastern Regional Publication (Ed.). Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern 478 United States. (pp. 27-38). Cooperative Bulletin no. 493.
25. Ghițulescu T.P. et Socolescu M. (1941) Etude geologique et miniere des Monts Metalliferes. M.O. Imprimeria Națională București
26. Hammarstrom J.M., Seal II RR, Meier AL, Kornfeld JM (2005) Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments, *Chem Geol*, 215: 407-431
27. Herbert R.B., (1996) Metal retention by iron oxide precipitation from acidic ground water in Dalarna, Sweden. *Appl Geochem*, 11: 229 - 235
28. Hoffmann G (1991) Methodenbuch, Band 1. In: Die Untersuchung von Böden (ed). VDLUFA-Verlag, Darmstadt.
29. Howard, A.E. (2006). Agronomic thresholds for soil phosphorus in Alberta: A review. In: Alberta Soil Phosphorus Limits Project. Volume 5: Background information and reviews. Alberta Agriculture, Food and Rural Development, Lethbridge, Alberta, Canada. (pp. 42). Irrigation Branch Alberta Agriculture, Food and Rural Development Lethbridge, Alberta, Canada.
30. Iacob C.(2012) Investigații geoelectrice, seismic și geomagnetice pe iazuri de decantare din România. (teză de doctorat)
31. Jeong G.Y., Lee B.Y. (2003) Secondary mineralogy and microtextures of weathered sulfide and manganoan carbonates in mine waste-rock dumps, with implications for heavy-metal fixation, *Am Mineral*, 88 (11-12): 1933-1942
32. Jianu D., Iordache V., Soare B., Petrescu L., Neagoe A., Iacob C., Orza R. (2012). Chapter 3 The role of mineralogy and geochemistry in hazard potential assessment of mining areas, *Bio-geo-interactions in metal contaminated soils*, Springer-Verlag Berlin

Heidelberg.

33. Kabata-Pendias A. (2011) Trace Elements in Soils and Plants. Fourth Edition. Taylor and Francis Group, LLC.
34. Khan A.G, Kuek, C., Chaudhry, T.M., Khoo, C.S., Hayes, W.J. (2000) Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation, *Chemosphere* 41, 197-207
35. Lasat M.M., Pence N.S., Garvin D.F., Ebbs S.D., Kochian L.V.(2000) Molecular physiology of zinc transport in the Zn hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *J.Exp Bot*, 51: 71 – 79
36. Lasat, M.M. (2002) The use of plants for the removal of toxic metals from contaminated soils: 2002011154, U. S. environmental agency
37. Lăcătușu R. and Lăcătușu A.-R. (2008), Vegetable and fruits quality within heavy metals polluted areas in Romania. *Carph.J. of Earth and Environmental Sciences*, 3(2): 115 – 129
38. Liu J., Chen Y., Wang J., Qi J., Wang C., Lippold H., Lippmann-Pipke J. (2010) Factor analysis and sequential extraction unveil geochemical processes relevant for trace metal distributions in fluvial sediments of a pyrite mining area, China. *Carbonates Evaporites*, 25: 51 – 63
39. Lixandru, Gh. (1990). *Ingrasaminte chimice si organice naturale*, in: *Agrochimie, Didactica si Pedagogica* (Ed.), Bucuresti, pp. 212-240. (Romanian language).
40. Lopareva-Pohu A, Verdin A, Garçon G, Lounes-Hadj Sahraoui A, Pourrut B, Debiane D, Waterlot C, Laruelle F, Bidar G, Douay F, Shirali P (2011) Influence of fly ash aided phytostabilization of Pb, Cd and Zn highly contaminated soils on *Lolium perenne* and *Trifolium repens* metal transfer and physiological stress. *Environ Pollut* 159:1721-1729
41. Lottermoser B.G. and Ashley P.M. (2006) Mobility and retention of trace elements in hardpan-cemented cassiterite tailings, north Queensland, Australia. *Env.Geol*, 50: 835 – 846
42. Lottermoser B G (2007) *Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*, 2<sup>nd</sup> Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg;
43. Lottermoser B.G.(2013) Phosphate amendment of metalliferous tailings, Cannington Ag-Pb-Zn mine, Australia: implications for the capping. *Environ Earth Sci*. 68: 33 – 44

44. Ludușan N. (2002) Zăcămintele și poluarea pe valea Ampoiului. Ed. Aeternitas, Alba Iulia
45. Mărunțeanu C., Stănciuc M. (2001) Ingineria geologică a depozitelor de deșeurii. Editura Universității București
46. Manz M., Castro L.J. (1997) The environmental hazard caused by smelter slags from the Sta. Maria de la Paz mining district in Mexico. *Environ. Pollut.* 98: 7 – 13
47. Mench M, Vangroensveld J, Lepp NM, Edwards R (1998) Physicochemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments. In: Vangroensveld J, Cunningham SD (eds) *Metal-contaminated soils*. Springer, Berlin 151–182
48. McBride MB. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*, pp 336-337, Oxford University Press, NY
49. McGregor R.G. și Blowes D.W. (2002) The physical, chemical and mineralogical properties of three cemented layers within sulfide-bearing mine tailings. *J. Geochem. Explor.*, 76:195-207
50. Mar Tejada M., Gonzalez J.L., García-Martínez A.M., Parrado J., 2008. Application of a green manure and green manure composted with beet vinasse on soil restoration: Effects on soil properties. *Exploring Horizons in Biotechnology: A Global Venture* 99, 4949-4957.
51. Mench M, Vangroensveld J, Lepp NM, Edwards R (1998) Physicochemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments. In: Vangroensveld J, Cunningham SD (eds) *Metal-contaminated soils*. Springer, Berlin 151–182
52. Moirou A, Xenidi A, Paspaliaris A (2001) Stabilization of Pb, Zn, and Cd-contaminated soils by means of natural zeolite. *Soil Sediment Contam* 10:251–267
53. Moirou A, Xenidi A, Paspaliaris A (2001) Stabilization of Pb, Zn, and Cd-contaminated soils by means of natural zeolite. *Soil Sediment Contam* 10:251–267
54. Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs V.F. (2001) Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater – An evaluation. *Engineering Geologist*. 60: 193 – 207
55. Munksgaard N.C., Lottermoser B.G. (2011) Fertilizer amendments of mining-impacted soils from Broken Hill, Australia: fixation or release of contaminants? *Water Air Soil Pollution*. 215: 373 – 397
56. Navarro A., Cardellach E. (2009) Mobilization of Ag, heavy metals and Au from the

- waste deposit of the Las Herrerias mine (Almeria, SE Spain). *Environ Geol.*, 56:1389 – 1404
57. Neagoe A, Ebenă G, Carlsson E (2005) The effects of soil amendments on plant performance in an area affected by acid mine drainage. *Chem Erde-Geochem* 65(S1): 115-130.
58. Neagoe A, Merten D, Iordache V, Buechel G (2009) The effect of bioremediation methods involving different degrees of soil disturbance on the export of metals by leaching and by plant uptake. *Chem Erde-Geochem* 69: 57-73.
59. Neagoe A., Iordache V., Farcașanu I. (2011) Remedierea zonelor poluate (The remediation of polluted areas), Editura Universității București, (in Romanian).
60. Neagoe A., Stancu P., Nicoară A., Onete M., Bodescu F., Gheorghe R., Iordache V. (2013) Effects of arbuscular mycorrhizal fungi on *Agrostis capillaries* grown on amended mine tailing substrate at pot, lysimeter, and field plot scales. *Environ Sci Pollut Res*, DOI 10.1007/s11356-013-1908-2
61. Neuschütz C., (2009) Phytostabilisation of mine tailings covered with fly ash and sewage sludge, PhD thesis, printed in Sweden by Universitetservice, US-AB, Stockholm, Departament of Botany, Stockholm University, ISBN 978-91-7155-807-7, pp 1-53
62. Nicoară A., Neagoe A., Stancu P., de Giudici Giovanni, Langella F., Sprocati A.R., Iordache V., Kothe E. (2013) Coupled pot and lysimeter experiments assessing plant performance in microbially assisted phytoremediation.
63. Ona L.F., Alberto A.P., Prudente J.A., Sigua G.C. (2006) Levels of lead in urban soils from selected cities in the rice-based region of the Philippines. *Env Sci Pollut Res*, 13(3) 177 – 183
64. Parsons M.B., Bird D.K., Einaudi M.T
65. Pansou M, Gautheyrou F (2006) *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Springer, Berlin.
66. Paz-Alberto A.M., Sigua G.C., Bauí B.G., Prudente J.A. (2007) Phytoextraction of Lead-contaminated Soil Using Vetivergrass (*Vetiveria zizanioides* L.), Cogongrass (*Imperata cylindrica* L.) and Carabaograss (*Paspalum conjugatum* L.). *Env Sci Pollut Res* 14 (7):498–504
67. Patrick G.J., Farmer J.G. (2006) A stable lead isotopic investigation of the use of



- sycamore tree rings as a historical biomonitor of environmental lead contamination. *Science of the Total Environment*, 362: 278–291
68. Petrescu L.,(2009) coord. Raport de cercetare etapa 2 la proiectul 31043/2007 PECOTOX Universitatea București.
69. Pirkle J.L., Kaufmann R.B., Brody D.J., Hickman T., Gunter E.W., Paschal D.C. (1998) Exposure of the U.S. population to lead, 1991 – 1994. *Env Health Perspect* 106, 745 – 750
70. Pope J.M, Farago M.E., Thornton I., and Cordos E., (2005) Metal enrichment in Zlatna, a Romanian copper smelter town. *Water, Air, and Soil Pollution*, 162:1 – 18
71. Popescu Gh., Dumitrescu L., Buia G. (2001) Relația dintre zăcămintele metalifere și poluarea în Munții Apuseni. Proceedings paper. The 4<sup>th</sup> World Mining Environment Congress. Romania.
72. Pulford I.D., Watson C. (2003) Phytoremediation of heavy metal contaminated land by trees – A review. *Environment International* 29:529 – 540
73. Răducă V., (2010) Rolul parametrilor sedimentologici și geochimici în evaluarea iazurilor de decanatre, impact asupra mediului. Teză de doctorat
74. Robbins D.A., Bundy S.D., Stanga G.R. (1983) Availability of toxic metals from non-ferrous metallurgical slags using various procedures. In: Sohn, H.Y., George D.B., Zunkel A.D. (Eds.) *Advances in Sulfide Smelting*, vol.2. The Metallurgical Society of AIME, 923 – 934
75. Romero F.M., Armienta M.A., Villasenor G., Gonzalez J.L. (2006) Mineralogical constraints on the mobility of arsenic in tailings from Zimapan, Hidalgo, Mexico. *Int. J. Environ Pollut* 26: 23 – 40
76. Romero F.M., Armienta M.A., Gonzalez J.L. (2007) Solidphase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailing impoundment Taxco, Mexico. *Appl Geochem* 22: 109 – 127
77. Roussel C., Neel C., Bril H. (2000) Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailing. *Sci Total Environ*, 263: 209 – 219
78. Salt D.E., Blaylock M., Kumar P.B.A.N., Dushenkov V., Ensley B.D., Chet I., Raskin I. (1995) Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Biotechnology* 13: 468-475

79. Scales M. (1986) Smelter modernization. *Can.Mining J.*, 107: 44 – 50
80. Schuwirth N., Voegelin A., Kretzschmar R., Hofmann T. (2007) Vertical distribution and speciation of trace metals in weathering flotation residues of Zinc/Lead sulfide mine. *J Environ Qual*, 36: 61 – 69
81. Sigua G.C. (2005) Current and future outlook of spoil and sludge materials in agriculture and environment. *J. Soils Sediments*, 5(1):50 – 52
82. Sigua G.C., Adjei M.B., Rechcigl J.E. (2005) Cumulative and residual effects of repeated sewage sludge applications: Forage productivity and soil quality implications in South Florida, USA *Env Sci Pollut Res*, 12(2):80 – 88
83. Sigua G.C., Holtkamp M.L., Coleman S.W. (2004a) Assessing the efficacy of dredged materials from Lake Panasoffkee, Florida: Implication to environment and agriculture. Part 1 – Soil and Environmental Quality Aspect. *Env Sci Pollut Res*, 11(5) 321 – 326
84. Sigua G.C., Holtkamp M.L., Coleman S.W. (2004b) Assessing the efficacy of dredged materials from Lake Panasoffkee, Florida: Implication to environment and agriculture. Part 2 – Pasture Establishment and Forage Quality. *Env Sci Pollut Res*, 11(6) 394 – 399
85. Simon M., Martin F., Ortiz I., Garcia I., Fernandez J., Fernandez E., Dorronsoro C., Aguilar J. (2001) Soil pollution by oxidation of tailings from toxic spill of pyrite mine. *Sci.Total Environ*, 279: 63 – 74
86. Smith J., Collins, H. (2007) Management of Organisms and their Processes in Soils, pp. 471-514, Chapter 17 from *Soil Microbial Ecology, and Biochemistry* edited by Eldor, A. P., Third edition, Academic Press Elsevier
87. Stancu P., Nicoră A., Neagoe A., Grawunder W., Iordache V. (2011) The effect of amendaments on geochemical characterisation of tailing substrate in a field experiment. *Proceeding of the 11th international symposium on Metal elements in environment, medicine and biology*, Cluj-Napoca, România
88. Stenberg A., Andren H., Malinovsky D., Engström E., Rodushkin I., Baxter D.C. (2004) Isotopic variations of Zn in biological materials. *Analytical chemistry* 76:3971-3978.
89. Stenberg A., Malinovsky D., Rodushkin I., Andren H., Pontér C., Öhlander B., Baxter D.C.(2003) Separation of Fe from whole blood matrix for precise isotopic ratio measurements by MC-ICP-MS: A comparison of different approaches. *Journal*

of analytical atomic spectrometry 18:23-28

90. Suci I., Cosma C., Todică M., Bolboacă S.D., and Jantschi L., (2008), Analysis of soil heavy metal pollution and pattern in central Transylvania. *Int.J.Mol.Sci.*, 9:434 – 453
91. Sracek O., Mihaljevic M., Kribek B., Majer V., Veselovsky F. (2010) Geochemistry and mineralogy of Cu and Co in mine tailings at the Copperbelt, Zambia. *J. of African Earth Sciences* 57:14-30
92. Stollenwerk K.G. (1994) Geochemical interactions between constituents in acidic groundwater and alluvium in aquifer near Globe, Arizona. *Applied Geochemistry*, 9:353 – 369
93. SUMATEC 2008, Project No. SN-01/20, Sustainable management of trace element contaminated soils –Development of a decision tool system and its evaluation for practical application, Final Research Report
94. Thari M., Benyaich F., Bounakhla M., Bilal E., Gruffat J.J., Moutte J., Garcia D. (2005) Multivariate analysis of heavy metal contents in soils, sediments and water in the region of Meknes (central Morocco). *Env.Monitoring and Assessment* 102:405-417
95. UMBRELLA (2012) Rapport final. Project FP7, nr.226870.
96. Vangronsveld J., Van Assche F., Clijsters H. (1995) Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: In situ metal immobilization and revegetation. *Environmental Pollution*, 87(1): 51 – 59
97. Vangronsveld J. (1998) Case studies in the field – arsenic contaminated kitchen gardens, in *Metal – Contaminated Soil: In Situ Inactivation and Phytoremediation*, Vangronsveld, J., Cunningham, S.D., eds., Springer – Verlag, Berlin, 227
98. Vangronsveld J. and Cunningham S.D. (1998) Metal-Contaminated Soils: In situ Inactivation and Phytoremediation, Springerlink-Verlag, Berlin, 265.
99. Vangronsveld (2009) Vangronsveld J, Herzig R, Weynes N, Boulet J, Adriaensen K, Ruttens A, Thewys T, Vassilev A, Meers E, Nehnevajova van der Lelie D, Mench M (2009) Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field. *Environ Sci and Pollut Res* 16:765-794
100. Vick S.G.(1983) Planning, design and analysis of tailings dams. Wiley, New York
101. Wilson L.J. (1994) Literature review on slag leaching. Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Mineral Sciences Laboratories Division Report 94 – 3(CR), Ottawa.