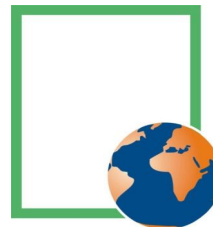




UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI

**FACULTATEA DE ȘTIINȚA
MEDIULUI**



**FENOMENUL GEOTERMIC DIN VESTUL
ROMÂNIEI. IMPACTUL ASUPRA MEDIULUI
DATORAT EXPLOATĂRII APELOR
GEOTERMALE DIN PERIMETRELE ORADEA
ȘI SĂCUIENI**

**TEZA DE DOCTORAT
(REZUMAT)**

**Coordonator științific
Prof. univ. dr. CODREA Vlad**

**Doctorand
ROBA Carmen-Andreea**

**Cluj-Napoca
2010**

CUPRINS

CUPRINS

Partea I-a CONSIDERAȚII TEORETICE

CAPITOLUL I. NOȚIUNI INTRODUCTIVE.....	1
1.1.Scurt istoric al exploatărilor geotermale.....	3
1.2.Zone cu potențial geotermic la nivel glogal.....	5
1.3.Zone cu potențial geotermic din România.....	7
CAPITOLUL II. CARACTERIZAREA GEOLOGICĂ, HIDROGEOLOGICĂ ȘI GEOTERMICĂ A ARIEI DE STUDIU.....	11
2.1. Zăcământul geotermal triasic Oradea.....	13
2.1.1. Cadrul geologic al perimetrului Oradea	15
2.1.2. Elemente structurale și de tectonică regională.....	22
2.1.3. Hidrogeologia zonei. Considerații asupra hidrodinamicii la scară regională a acviferului termal triasic Oradea.....	25
2.1.4.Caracteristici geotermale ale perimetrului Oradea.....	26
2.2. Zăcământul geotermal ponțian Săcuieni.....	29
2.2.1. Cadrul geologic al perimetrului Săcuieni.....	30
2.2.2. Elemente structurale și de tectonică regională.....	35
2.2.3. Hidrogeologia zonei. Considerații asupra hidrodinamicii la scara regională a acviferului termal ponțian Săcuieni.....	37
2.2.4.Caracteristici geotermale ale perimetrului Săcuieni.....	39

PARTEA a-II-a CERCETĂRI PERSONALE

CAPITOLUL III. CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A APELOR GEOTERMALE EXPLOATATE DIN PERIMETRELE ORADEA ȘI SĂCUIENI.....	41
3.1. Determinarea unor parametri fizico-chimici și a conținutului de ioni majoritari dizolvați în apă.....	48
3.1.1.Prelevarea și conservarea probelor de apă.....	48
3.1.2.Metodele de analiza utilizate pentru determinarea parametrilor fizico-chimici.....	50
3.1.3.Metoda de analiza utilizată pentru determinarea ionilor majoritari dizolvați.....	51

3.1.4. Rezultate și discuții.....	54
3.2. Determinarea conținutului de acizi humici.....	63
3.2.1. Considerații generale.....	63
3.2.2. Izolarea/concentrarea acizilor humici din matrici apoase prin Tehnica Extracției pe Fază Solidă (SPE)	69
3.2.3. Analiza cantitativă a acizilor humici prin spectrometrie moleculară UV-Vis.....	79
3.2.4. Analiza calitativă a acizilor humici prin lichid cromatografie (HPLC)	82
3.2.5. Aplicarea metodei de extracție și metodelor de analiză prin spectrometrie UV-Vis și cromatografie lichidă pentru determinarea acizilor humici din probe de ape naturale.....	86
3.3. Determinarea conținutului de fenol și compuși fenolici.....	94
3.3.1. Considerații generale.....	94
3.3.2. Izolarea/concentrarea compușilor fenolici din matrici apoase prin tehnica extracției pe fază solidă (SPE) și extracției lichid- lichid (LLE)	101
3.3.3. Analiza compușilor fenolici prin cromatografie lichidă (RP- HPLC)	104
3.3.4. Aplicarea tehnicilor de extracție (SPE și LLE) și metodei cromatografice (RP-HPLC) de analiză a compușilor fenolici pe probe de ape prelevate din perimetrele Oradea și Săcuieni.....	112
3.4. Determinarea conținutului de hidrocarburi petroliere extractibile în n- hexan prin spectrometrie de fluorescență.....	115
3.4.1. Considerații generale.....	115
3.4.2. Metoda de analiză.....	117
3.4.3. Rezultate și discuții.....	120
3.5. Determinare conținutului de radionuclizi (^{222}Rn și ^{226}Rn)	122
3.5.1. Considerații generale.....	122
3.5.2. Metoda de analiză.....	125
3.5.2.1. Determinarea activității ^{222}Rn în apă.....	125
3.5.2.2. Determinarea activității ^{226}Ra în apă.....	127
3.5.3. Rezultate și discuții.....	128

CAPITOLUL IV. EVALUAREA IMPACTULUI ASUPRA MEDIULUI	
 AMBIANT DATORAT EXPLOATĂRILOR	
 GEOTERMALE DIN PERIMETRELE ORADEA ȘI	
 SĂCUIENI.....	144
4. 1. Impactul datorat prezenței unor compuși anorganici în apa	
 geotermală.....	148
4. 2. Impactul datorat prezenței unor compuși organici în apa	
 geotermală.....	159
4. 3. Impactul datorat prezenței radionuclinzilor în apa geotermală.....	163
4.3.1.Contaminarea apei potabile.....	163
4.3.1.1.Calculul dozei efective datorate ingestiei radonului din	
apa potabilă.....	167
4.3.1.2.Calculul dozei efective datorate ingestiei radiului din	
apa potabilă.....	171
4.3.2.Contaminarea apei de suprafață.....	173
4.3.3.Contaminarea aerului de interior.....	175
4.3.3.1.Metoda de analiza utilizată pentru determinarea	
nivelului de radon din aerul de interior.....	177
4.3.3.2. Rezultate și discuții.....	179
CAPITOLUL V. CONCLUZII	182
BIBLIOGRAFIE	185

Cuvinte cheie: fenomen geotermic, resurse geotermale din România, deversare ape geotermale uzate, contaminanți anorganici, contaminanți organici, radionuclizi, risc, evaluare impact

INTRODUCERE

De-a lungul existenței sale, omul, aflat în relație permanentă cu factorii de mediu, s-a adaptat acestora, exercitând totodată o influență majoră asupra acestora, îndeosebi asupra climei, atât cu efecte pozitive, cât și negative. În ultimul secol, folosirea energiei rezultate în urma arderii combustibililor fosili (petrol, gaz, cărbuni), a avut efecte severe asupra mediului, mai mari decât orice activitate umană din istorie.

Pe de altă parte, dezvoltarea economică în noul secol pare să fie limitată din cauza resurselor geologice în scădere. Există o legătură directă între energia utilizată per persoană și nivelul de trai. Pentru a îmbunătăți nivelul de trai al oamenilor este necesară găsirea unor resurse nepoluante de energie la prețuri cât mai accesibile majorității.

În prezent, în sectorul energetic din marea majoritate a țărilor, are loc o reconsiderare a priorităților privind creșterea siguranței în alimentația consumatorilor și protecția mediului înconjurător. În cadrul acestui proces sursele regenerabile de energie, precum energia geotermală, oferă o soluție accesibilă și garantată pe termen mediu și lung. Ca atare, utilizarea unor surse alternative de energie, devine tot mai importantă/relevantă pentru lumea de azi. Tehnologiile energetice bazate pe resurse regenerabile generează o cantitate redusă de emisii poluante și deșeuri, contribuind semnificativ la diminuarea proceselor de poluare chimică și fizică (termică, radioactivă).

În viitor, Consiliul Mondial al Energiei, estimează o creștere cu 30-80% a utilizării resurselor neconvenționale de energie, în special a resurselor geotermale. Energia geotermală reprezintă o sursă inepuizabilă de energie, a cărei utilizare conferă o serie de avantaje precum: un impact minim asupra mediului înconjurător, necesită spațiu restrâns pentru dezvoltare, este disponibilă 24 de ore din 24, putând fi utilizată ca o alternativă viabilă pentru combustibilii fosili.

Energia geotermală poate, cel puțin la nivel local, să contribuie semnificativ la diminuarea consumului de combustibili fosili, în condiții competitive din punct de vedere economic, conducând astfel la reducerea importului de combustibili fosili, precum și reducerea emisiilor poluante rezultate în urma arderii acestora.

Lucrarea de față reprezintă un studiu complex asupra fenomenului geotermic din vestul României, precum și evaluarea impactului asupra mediului datorat exploatării apelor geotermale provenite din două perimetre situate în județul Bihor și anume Oradea și Săcuieni. Lucrarea este structurată pe cinci capitole, după cum urmează:

- **Primul capitol** prezintă considerații generale privind istoricul exploatărilor geotermale, zonele cu potențial geotermic la nivel global, precum și zonele cu potențial geotermic identificate la nivelul țării noastre.
- Cel de-**al doilea capitol** prezintă o descriere detaliată din punct de vedere geologic, hidrogeologic și geotermic, pentru cele două perimetre geotermale studiate (Oradea și Săcuieni). Astfel, sunt redate detalii privind cadrul geologic al perimetrelor; elementele structurale și de tectonică regională; aspecte privind hidrogeologia zonei; unele considerații asupra hidrodinamicii la scară regională ale celor două acvifere termale investigate, precum și câteva caracteristici geotermale ale perimetrelor.
- În **capitolul trei** sunt redate rezultatele experimentale ale analizelor fizico-chimice efectuate atât pe probele de apă geotermală, cât și pe probele de apă provenite din alte acvifere localizate în perimetrele Oradea și Săcuieni. Analizele efectuate au vizat determinarea unor parametri fizico-chimici (pH, temperatura, conductivitate electrică, potențial redox, indice de mangan), conținutul de ioni majoritari dizolvați, conținutul de substanțe organice (acizi humici, compuși fenolici și hidrocarburi petroliere), precum și activitatea unor radionuclizi (^{222}Rn și ^{226}Ra). Pentru fiecare parametru analizat sunt prezentate aspecte privind prelevarea și conservarea probelor de apă, metodele de analiza utilizate, precum și o interpretare a rezultatelor obținute.
- **Capitolul patru** este dedicat evaluării impactului asupra mediului și sănătății umane, generat de exploatarea apelor geotermale din perimetrele Oradea și Săcuieni. Evaluarea impactului a fost realizat pe baza caracteristicilor fizico-chimice ale apelor geotermale, comparând rezultatele analizelor efectuate, cu concentrațiile maxime admisibile normate în legislația în vigoare.
- În **capitolul cinci** sunt redate concluziile finale privind studiul efectuat.

CAPITOLUL I.

NOȚIUNI INTRODUCTIVE

1.1. Scurt istoric al exploatărilor geotermale

Cea mai intensă utilizare a resurselor geotermale în antichitate a fost consenmată în perioada de maximă înflorire a Imperiului Roman. Interesul manifestat față de acest domeniu a înregistrat un regres pe parcursul Evului Mediu, urmând ca la sfârșitul sec. XIX

să reînceapă exploatarea intensivă a surselor geotermale. Acest fenomen a luat amploare la începutul sec. XX, perioadă în care s-au perfecționat tehnologiile în domeniu.

1.2. Zone cu potențial geotermic la nivel global

Marea majoritate a zăcămintelor geotermale sunt localizate în apropierea zonelor de contact dintre plăcile litosferice. Europa deține un potențial geotermic ridicat, asociat prezenței unor zone cu roci calde, sau fierbinți. Harta distribuției fluxului geotermic (vezi Fig.1.) indică existența unor zone pe continent unde acest parametru depășește valoarea de 150 mW/m^2 (Islanda, Franța, Italia, Grecia și Turcia) [Hurter și Haenel 2002].

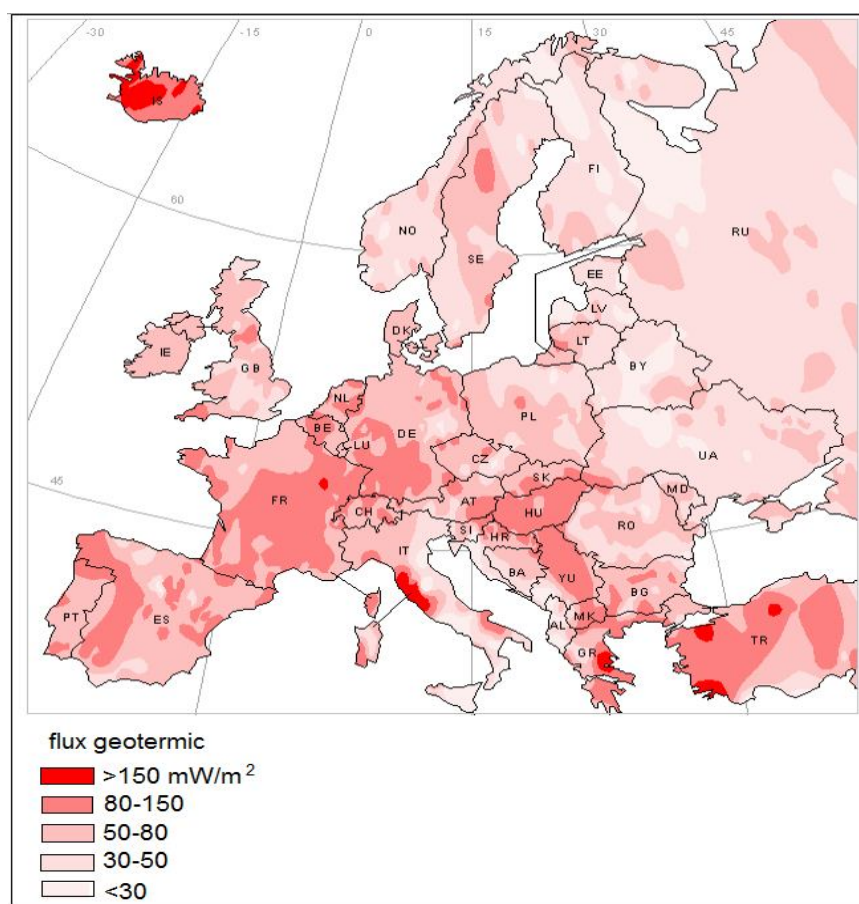


Fig.1. Distribuția fluxului geotermic în Europa [Hurter și Haenel 2002].

1.3. Zone cu potențial geotermic din România

Explorarea resurselor geotermale din țara noastră a început încă din anii '60 ai secolului trecut, când a debutat un amplu proiect de cercetare al rezervelor de hidrocarburi, prilej cu care au fost descoperite opt arii care prezentau un real potențial geotermic: șase

dintre acestea sunt situate în vestul țării, iar celelalte două în partea de sud [Airinei 1981]. În aceste zone au fost executate peste 200 de sonde finalizate la adâncimi cuprinse între 800-3500 m, care au demonstrat existența unor resurse geotermale de joasă (25-60°C), respectiv medie entalpie (60-120°C) [Airinei 1981]. Antecedentele sunt însă mult mai vechi. Prima sondă geotermală din România a fost forată în anul 1885, în stațiunea Felix, lângă Oradea. Sonda avea o adâncime de 51 m, un debit de 195 l/s și o temperatură la gura sondei de 49°C. Au urmat apoi sondele de la Căciulata (1893 - 37°C), Oradea (1897 - 29°C), Timișoara (1902 - 31°C) etc.

Zăcămintele geotermale de care dispune România sunt situate preponderent în partea vestică a țării (Fig.2) [Negoiță 1970, Bandrabur et al. 1982, Cadere 1985, Burchiu et al. 1998, Cohut și Bendea 2000].

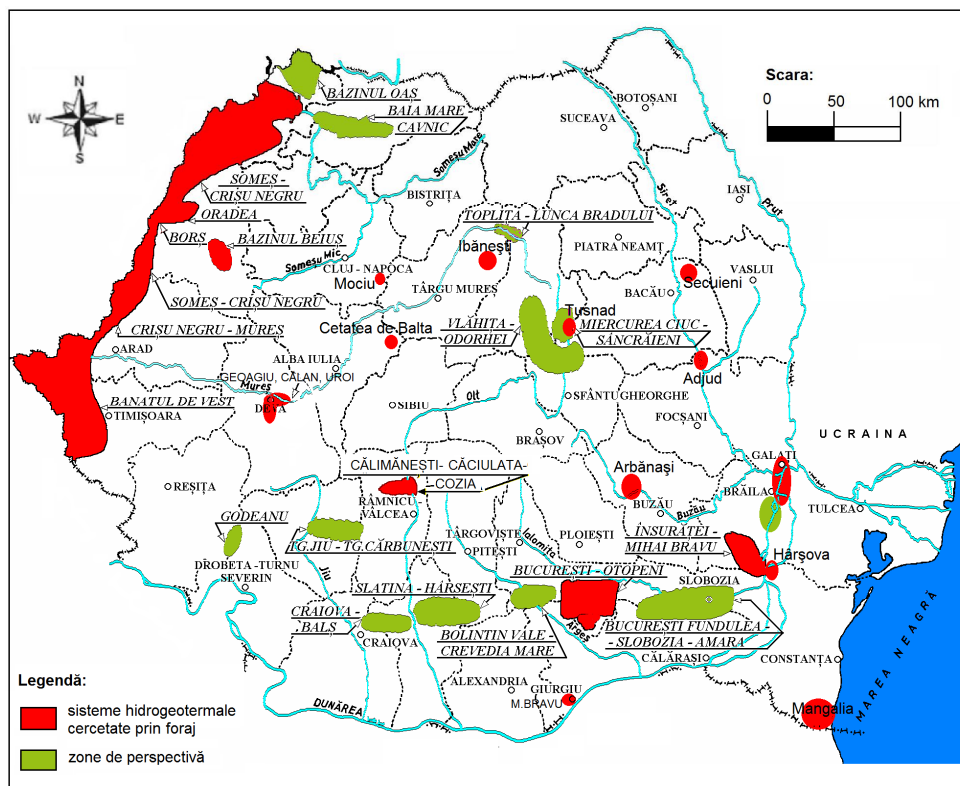


Fig.2. Resursele geotermale cercetate prin foraj și zonele de perspectivă, modificat după Negoită 1970, Bandrabur et al. 1982, Cadere 1985, Cohut și Bendea 2000.

Principalele direcții de valorificare a resursele geotermale identificate pe teritoriul țării noastre sunt redată în Fig.3 [Panu et al. 1996, Cohut și Bendea 2000, Roșca et al.2005]:

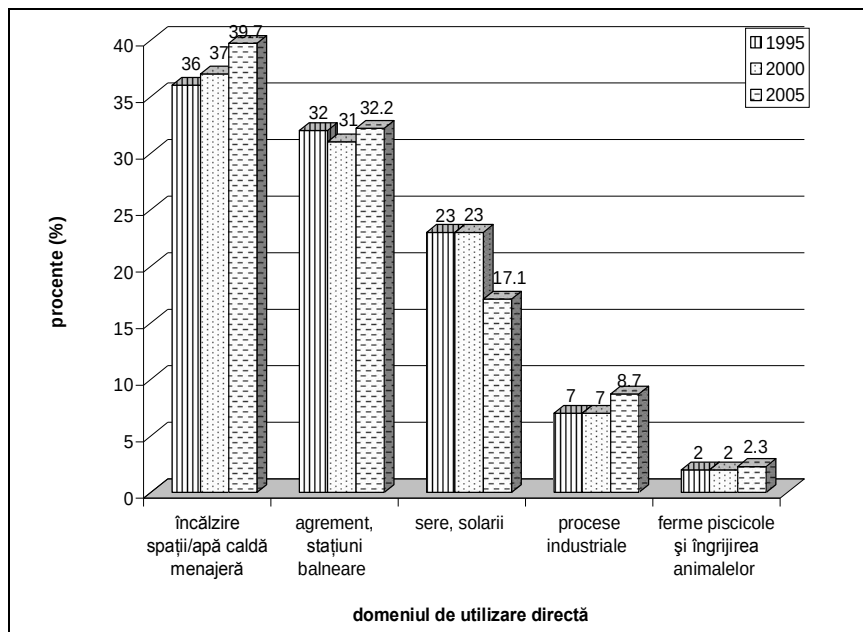


Fig.3. Evoluția gradului de utilizare directă a energiei geotermale în România, pe parcursul intervalului 1995-2005 [după Panu et al. 1996, Cohut și Bendea 2000, Roșca et al. 2005].

CAPITOLUL II.

CARACTERIZAREA GEOLOGICĂ, HIDROGEOLOGICĂ ȘI GEOTERMICĂ A ARIEI DE STUDIU

În lucrarea de față au fost investigate două acvifere geotermale situate în județul Bihor, a căror caracteristici hidrogeologice și hidrochimice diferă semnificativ. Este vorba despre zăcămintul geotermal triasic din Oradea și cel ponțian inferior din Săcuieni. Cele două acvifere termale sunt localizate în Bazinul Pannonic, regiunea cea mai bogată în resurse geotermale la nivelul țării noastre.

Formarea zăcămintelor geotermale pe teritoriul țării noastre este rezultatul prezenței unor zone cu flux termic ridicat, așa cum reiese și din Fig.4. [Negoiță 1970, Cadere 1985, Milcoveanu 1984, Veliciu 1987, 1998]. Excedentul de căldură manifestat printr-un flux termic crescut își are originea în procesele subcrustale magmatice și se manifesta datorită unor caracteristici regionale legate de structura litosferei. Prezența acestui flux termic se datorează în principal subțierii scoarței terestre din bazinul intracarpatic, care a făcut ca în zona Depresiunii Pannonice, discontinuitatea Mohorovicic să fie situată la o adâncime de 20-25 km, față de cei 30-35 km - adâncimea medie la care este situată această discontinuitate în Europa [Paal 1975, Paraschiv 1975].

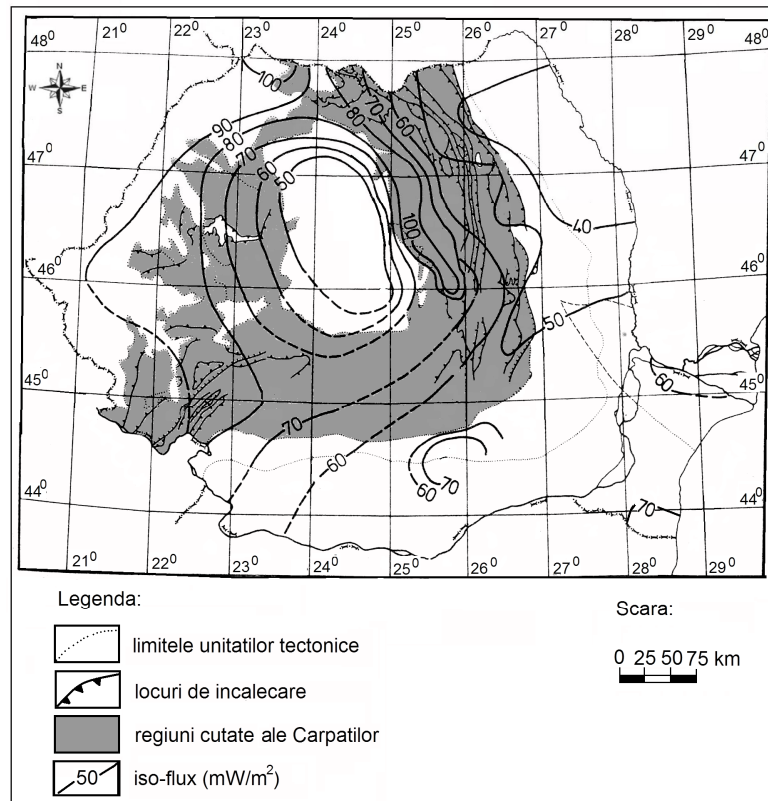


Fig.4. Distribuția fluxului geotermic în România, cu modificări după Milcoveanu 1984 și Veliciu 1987.

2.1. Zăcământul geotermal triasic Oradea

Zăcământul geotermal este situat aproape în întregime în subsolul municipiului Oradea, cuprinzând o suprafață de aproximativ 75 km² [Paal 1975, Țenu 1981].

2.1.1. Cadrul geologic al perimetrului Oradea

Datele furnizate de forajele de cercetare hidrogeologică executate în regiune, corelate cu rezultatele cercetărilor gologice întreprinse în zonele limitrofe [Vasilescu și Nechiti 1968, Istocescu^{ab}, 1970, Bleahu et al. 1971, Mihăilă 1971, Mihail 1972, Țenu 1981, Cohut 1986, Veliciu 1987, Mikloș 2000], au evidențiat faptul că la alcătuirea geologică a zonei municipiului Oradea, iau parte formațiuni aparținând Cuaternarului, Neogenului, Cretacicului, Jurasicului și Triasicului, fundamentul regiunii fiind constituit din metamorfite.

Fundamentul cristalin al zonei este format dintr-un complex de micașisturi cu granați, biotiți, turmalină și un complex de paragneise cu muscovit și biotit care revin Seriei de Someș [Vasilescu și Nechiti 1968, Mutihac 1975, Țenu 1981, Săndulescu, 1984].

Peste formațiunile cristaline sunt dispuse formațiunile sedimentare ale Unității de Bihor, ce revin Triasicului, Jurasicului și Cretacicului, la care se adaugă părți din umplutura sedimentară a Bazinului Pannonic ce revin Miocenului și Pliocenului [Vasilescu și Nechiti 1968, Țenu 1981] (vezi Fig.5.).

Depozitele *triasice*, depuse transgresiv direct peste fundamentul cristalin, prezintă importante variații litologice pe verticală, fapt care a făcut posibilă delimitarea unor subdiviziuni [Vasilescu și Nechiti 1968, Țenu 1981].

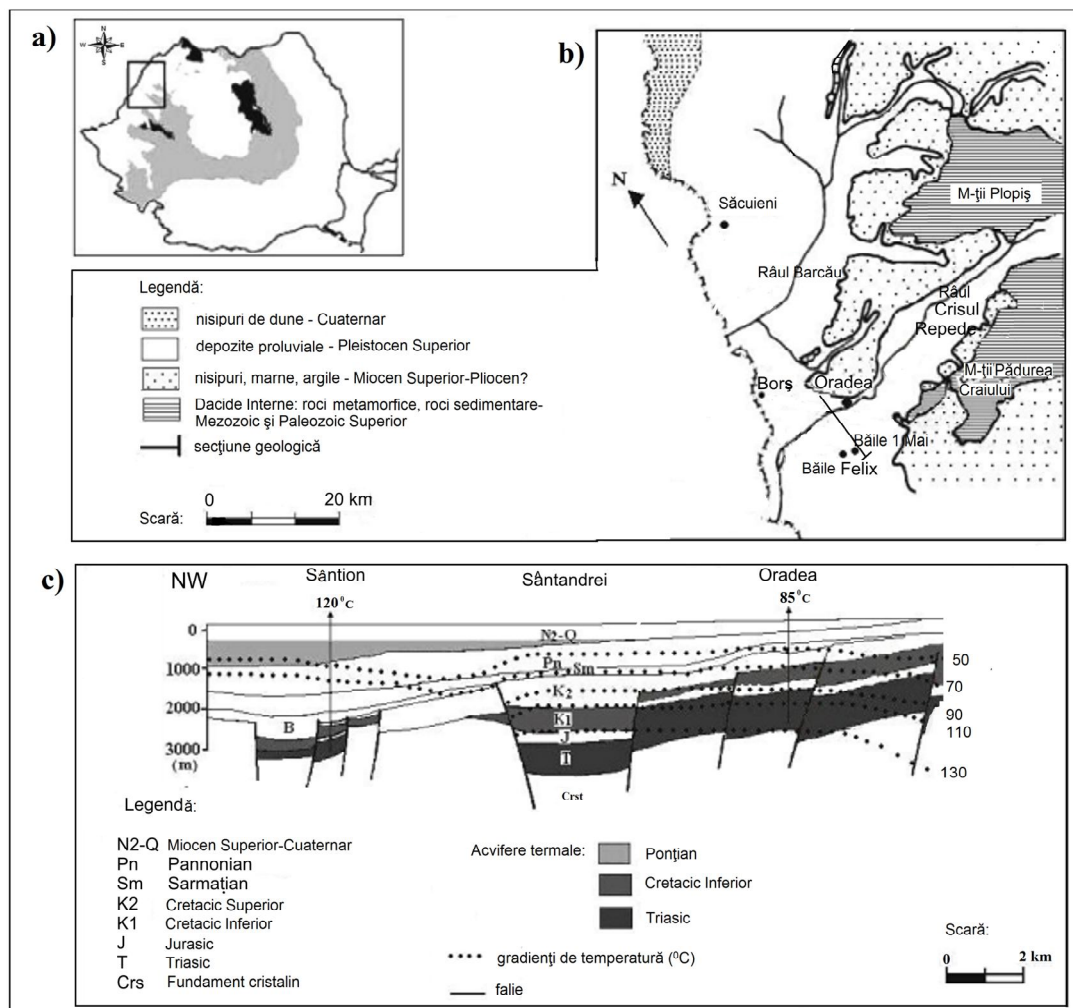


Fig.5. Geologia ariei de studiu: a) localizarea in România; b) aspecte geologice ale zonei, cu modificări după Țenu 1981; c) secțiune geologică a acviferului triasic Oradea, cu modificări după Coșuț 1986.

Triasicul Inferior cuprinde formațiunile detritice werfeniene, reprezentate prin gresii silicioase, foarte compacte, de culoare vișinie sau cenușie, alternând cu gresii și

șisturi argiloase, întâlnite în sondele 4004, 4006, 4796, 1715, 1717 [Vasilescu și Nechiti 1968].

Secvențele carbonatate ale *triasicului mediu* sunt reprezentate printr-un pachet de dolomite (cu grosimea de cca. 49 m) foarte compacte, cenușii, negricioase aparținând Anisianului. Ladinianul este reprezentat prin calcarele negre de Bucea, de tip Guttenstein, cu foarte multe diaclaze colmatate de calcit și cristale fine de pirită, diseminată în masa calcarelor [Răileanu 1957, Preda 1962, Vasilescu și Nechiti 1968]. Sedimentarea triasic inferioară și medie din zonă se încheie prin calcarele albe de tip Weterstein (Ladinian) interceptate de forajele 4006, 4004, iar în unele zone (sonda 4767) acestea au fost substituite de către dolomitele calcaroase cenușii [Țenu 1981].

Peste calcarele negre de Guttenstein și în concordanță cu acestea este dispus un puternic pachet de dolomite cenușii, cu grosimi de 394 m (forajului 4006), respectiv 120 m (forajul 4005). Carnianului i-a fost atribuită și seria de calcare grezoase compacte negricioase, șisturi argiloase grezoase, negricioase și calcare compacte, cu grosimi de 220 m (forajul 4006), 206 m (forajul 4005), precum și pachetul de calcare grezoase compacte, cenușii, cu diaclaze de calcit, cu grosimea de cca. 214 m, dispuse peste calcarele dolomitice și [Răileanu 1957, Preda 1962, Vasilescu și Nechiti 1968]. Carnianul este reprezentat în partea inferioară printr-un puternic pachet de dolomite și calcare dolomitice, iar în partea superioară, prin calcare, care prezintă uneori un caracter grezos.

Sedimentarea triasică din zonă se încheie cu formațiunile aparținând *Norianului*, reprezentate prin calcare cenușii albicioase cu pete roz, în unele carote identificându-se porțiuni mari de calcare de culoare cărămidie, prezentând uneori în spărtură un caracter zaharoid. Roca prezintă diaclaze și fisuri, parțial umplute cu minerale argiloase, de culoare roz-cărămidie și calcit.

Grosimea totală a depozitelor triasice variază de la 500 la 1300m, afundându-se pe direcția E-V [Țenu 1981].

Depozitele *jurasice*, s-au depus discordant după o lungă perioadă de exondare, având o răspândire areală asemănătoare cu cea a Triasicului. Depozitele jurasice cuprind la bază formațiunile detritice în facies de Gresten ale formațiunii de Șuncuiș și a termenilor pliensbachieni și toarcieni (șisturi argiloase roșii, gresii cuarțitice, calcare marnoase, șisturi argilo - marnoase) [Mészáros et al. 1999, Popa et al. 2003]. Urmează formațiunile *jurasic medii* - gresii fine calcaroase, calcare marnoase într-o sedimentare extrem de condensată și apoi calcare *neojurasice* de tip Stramberg [Răileanu 1957, Vasilescu Nechiti 1968, Săndulescu 1984]. Grosimea totală a formațiunilor de vârstă jurasică interceptate prin

foraje variază între 50 ÷ 350 m, aceste formațiuni având o dezvoltare mult mai redusă decât cele triasice (vezi Fig.5.). Jurasicul se încheie cu un episod de exondare, generator al unui paleorelief carstic, în care s-au acumulat lentile de bauxit.

În perimetrul Oradea, ultimul ciclu de sedimentare al erei mezozoice, îl reprezintă depozitele aparținând *Cretacicului*. *Cretacicul inferior* (Barremian-Aptian)- este reprezentat prin calcare cenușii - maronii, gălbui cu diaclaze de calcit, precum și marno-calcare cenușii negricioase [Vasilescu și Nechiti 1968, Țenu 1981]. *Cretacicul terminal* - este reprezentat prin depozite cretacice terminale („senoniene”), cu grosimi cuprinse între 300 ÷ 1000 m. Din punct de vedere litologic, aceste depozite conțin marne, gresii fine calcaroase, gresii groșiere și microconglomeratice, conglomerate și șisturi argilomarnoase [Țenu 1981, Săndulescu 1984, Cohut 1986]. În zona Oradea calcarele cretacice au o mare dezvoltare, grosimea acestora reducându-se considerabil pe direcția SE-NV, direcție pe care se constată și o afundare a acestora [Vasilescu 1968, Cohut 1986].

Neogenul este reprezentat prin depozite de vârstă miocena și ?pliocenă [Petrescu 1979]. Depozitele *miocene inferioare* (sau inferioare-medii ?) cuprind depozitele badeniene și sarmațiene, având o grosime cuprinsă între 50 ÷ 250 m și care conțin marne, marne grezoase, cenușii cu slabe intercalații de calcare grezoase sau gresii cenușii, respectiv gresii calcaroase cenușii, marne grezoase, cenușii micacee [Țenu 1981]. Depozitele *miocen superioare* cuprind secvențe *pannoniene* s.s. (Pannonian s.s. corespunde intervalului Bassarabian Superior-Kersonian-Meoțian din zona extracarpatică), care sunt constituite din marne-grezoase fin nisipoase, micacee, argile nisipoase cenușii-verzui, cu grosimi de 415 m (foraj 4006), sau 709 m (foraj 4005). Este posibil ca în perimetrul Oradea sedimentarea Neogenă să conțină și unele depozite pliocene, însă atribuirea acestei vârste formațiunilor respective este incertă [Voitești 1936, Petrescu 1979].

Cele mai noi depozite prezente în regiune aparțin *Cuaternarului*, reprezentat prin depozite de terasă și depozite proluviale alcătuite din aluviunile Râului Crișul Repede, care conțin nisipuri și pietrișuri [Vasilescu 1968, Țenu 1981, Codrea 1996].

2.1.2. Elemente structurale și de tectonică regională

Zăcămintul termal triasic Oradea este conturat, la nivelul intrării în carbonatitele triasice, de sisteme de falii periferice confirmate geofizic, prin lucrări de prospecțiune seismică și electrometrică și evidențiate atât de profilele seismice, cât și de lucrările de

foraj. Principalele falii care conturează acviferul triasic Oradea sunt următoarele: sistemul de falii Velența, falia Sântandrei, falia Nojorád [Paal 1975, Cohut 1986].

2.1.3. Hidrogeologia zonei. Considerații asupra hidrodinamicii la scară regională a acviferului termal triasic Oradea

Principalele sisteme acvifere existente în subsolul regiunii, dar care nu se regăsesc neaparat în toate cazurile pe întreaga suprafață a acesteia, sunt cantonate la nivelul depozitelor corespunzătoare Holocenului, Pleistocen-Pliocenului, Pontianului, Cretacului Inferior și Triasicului; primele două sisteme conținând ape reci, în timp ce ultimele trei conțin ape hipertermale [Țenu 1981].

Dintre ipotezele lansate cu privire la posibilele căi de alimentare ale acviferului termal triasic Oradea, amintim următoarele: (1) precipitațiile atmosferice căzute în zonele de aflorare triasice din Munții Bihor și Pădurea Craiului (zona Văii Iadului) [Vasilescu 1968, 1970, Mikloș 1997, 2000]; (2) precipitațiile căzute în unele apariții insulare ale Triasicului din Depresiunea Beiușului (Răbăgani, Valea Pomezueu, etc.) [Paal 1975], precum și (3) prezența apelor reci acumulate în formațiunile de aceeași vârstă prăbușite în Depresiunea Borod [Paal 1975]. Apele colectate la nivelul acestor formațiuni coboară prin compartimentele tectonice ale Depresiunii Pannonice, urmând o direcție principală de curgere orientată NE-V, precum și o traiectorie secundară NNV-SSE, cele două direcții probabil unindu-se în zona Oradea. Pe parcursul acestei descendențe apele suferă un proces de termalizare treptată.

2.1.4. Caracteristicile geotermale ale perimetrului Oradea

În cazul perimetrului geotermal Oradea, la adâncimea izobatică de 2.400 m, considerată adâncimea medie a formațiunilor productive, valoarea medie a gradientului termic variază între 25-42,5°C/km (vezi Fig.6.).

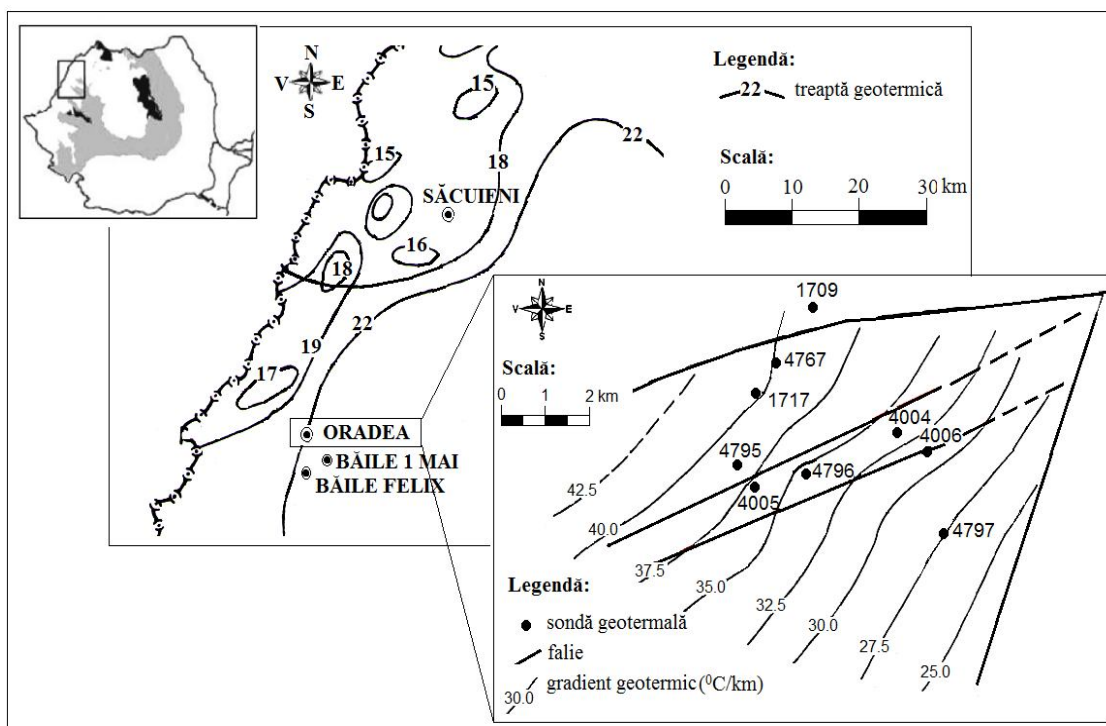


Fig.6. Caracteristici geotermale ale acviferului termal triasic –Oradea, cu modificări după Paraschiv 1973 și Butac 1985.

Acviferul geotermal Oradea se găsește sub presiune, forajele funcționând în regim artezian. Cele 12 sonde existente în perimetrul municipiului Oradea au un debit artezian ce variază între 2,5 și 30 l/s, în funcție de condițiile geologice locale, debitele maxime care pot fi atinse prin pompaj submersibil fiind de 20-50 l/s [Țenu 1981]. Apa geotermală din zonă are temperaturi cuprinse între 72-105⁰C, valorile temperaturii scăzând de la vest (105⁰C) la est (72⁰C).

2.2. Zăcământul geotermal ponțian Săcuieni

Localitatea Săcuieni este situată la o distanță de 45 km NV de Oradea. În cadrul perimetrului Săcuieni, se exploatează apele geotermale cantonate în sistemul acvifer regional ponțian inferior, care reprezintă o parte a hidrostructurii regionale extinse în întreaga Depresiune Pannonică. Acviferul termal acoperă o suprafață de 2500 km², situându-se între granița de vest a României cu Ungaria și linia Satu-Mare - Timișoara - Jimbolia [Țenu 1981].

Zăcământul termal Ponțian Săcuieni, a fost cercetat prin intermediul celor 13 sonde forate în regiune (inclusiv sonde pentru hidrocarburi). În prezent zăcământul este exploatat prin intermediul a două sonde (4691 și 1704).

2.2.1. Cadrul geologic al perimetrului Săcuieni

La alcătuirea geologică a perimetrului studiat iau parte formațiuni sedimentare cenozoice (neogene, pleistocene și holocene), care repauzează peste fundamentul constituit din elementele Dacidelor Interne ale Unității de Bihor (Fig.7) [Visarion 1979, Țenu 1981, Săndulescu 1984].

Fundamentul regiunii a fost interceptat de numeroase foraje de adâncime și este constituit în general din roci metamorfozate mezozonale și epizonale – probabil retromorfe – precum: șisturi cuarțitice, orto-gnaise, micașisturi, calcare cristaline; lor li se adaugă roci eruptive de tipul granitelor, dioritelor, diabazelor [Beca 1983, Filipescu 1979].

Peste metamorfitele din subasmentul perimetrului Săcuieni se dispun *formațiunile sedimentare miocen superioare*, aparținând *Badenianului Superior*, *Sarmațianului s.s.*, *Pannonianului s.s.* și *Ponțianului* [Giurgea 1972, Visarion 1979, Țenu 1981, Butac 1985].

Badenianul reprezintă prima secvență miocenă dispusă discordant peste fundament, net transgresivă, așa cum se prezintă de altfel în întreaga arie intercarpatică. În Badenian, doar câteva blocuri cu aspect de horst au rămas exodate [Istocescu^b 1970, Țenu 1981]. Invazia mării badeniene a fost consecința tectogenezei styrice noi, petrecută la nivelul Moravianului (Langhianului). Depozitele badeniene sunt reprezentate litologic în principal de conglomerate și marne grezoase [Filipescu 1979, Țenu 1981].

Sedimentarea a continuat cu depunerea ingresivă a *Sarmațianului s.s.*, dezvoltat pe un areal mai extins decât Badenianul [Țenu 1981], fapt care demonstrează continuarea tendinței de subsidență și totodată de lărgire a bazinului de sedimentare. În perimetrul Săcuieni, depozitele sarmațiene s.s. au fost interceptate la adâncimi de 1970-2362 m [Țenu 1981].

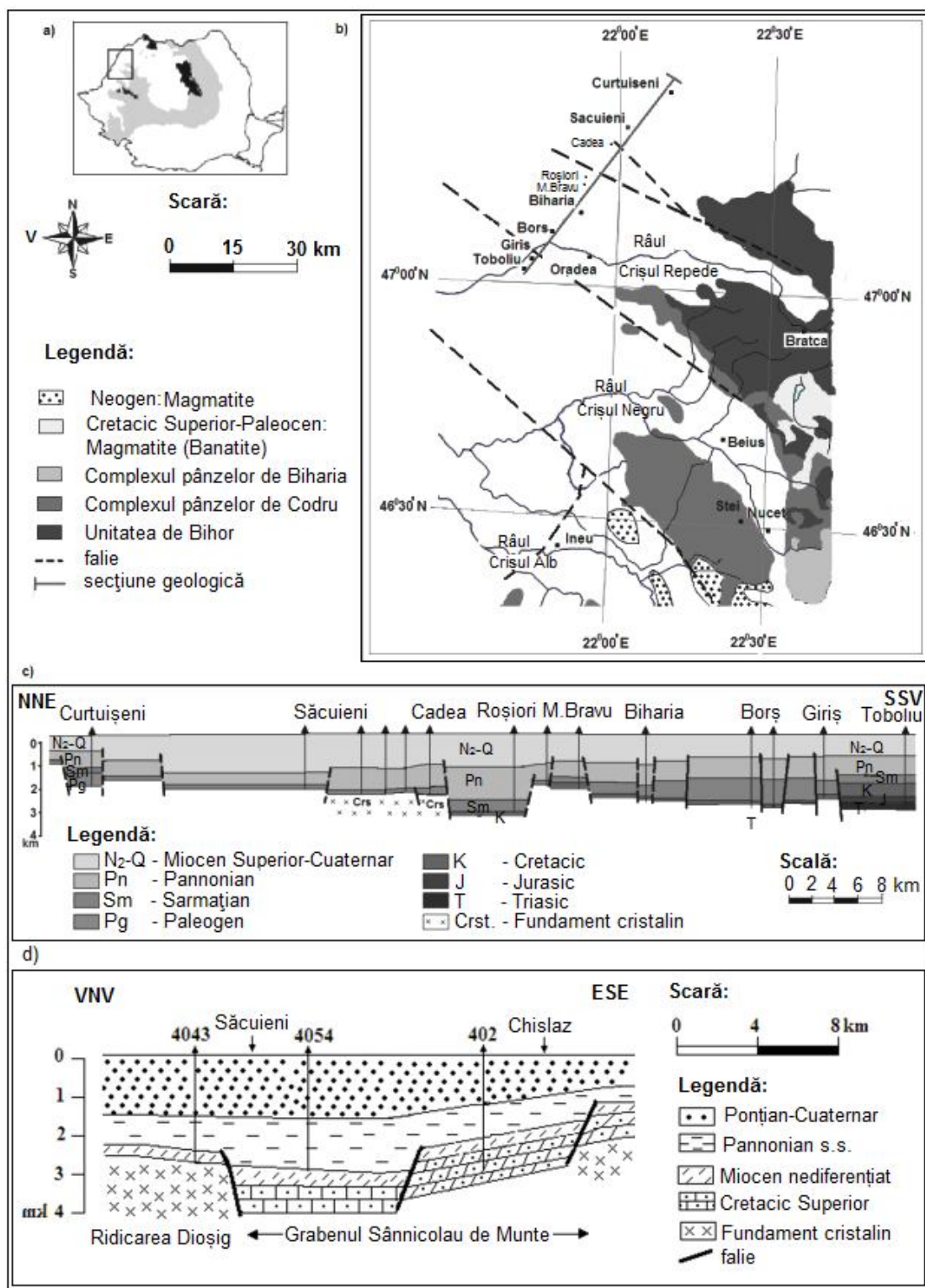


Fig.7. Geologia ariei de studiu: a) localizarea în România; b) aspecte geologice ale zonei, cu modificări după Țenu 1981 ; c) secțiune geologică a acviferului termal Săcuieni, cu modificări după Butac 1985, d) detaliu secțiune geologică Săcuieni, modificată după Țenu 1981.

Sucesiunile sarmațiene traversate au grosimi cuprinse între 30 m (forajul 4058) și 83 m (forajul 4031) [Țenu 1981], fiind constituite din conglomerate în bază, urmate de marne și marne nisipoase [Giurgea 1972, Filipescu 1979, Țenu 1981].

Procesul de sedimentare a continuat cu secvențele monotone pelitice depuse pe parcursul *Pannonianului* s.s., având o extindere areală mult mai mare decât cele ale *Badenianului* și *Sarmațianului*. Grosimea depozitelor panoniene s.s. crește pe direcția E–V (vezi Fig. 7.), atingând în perimetrul Săcuieni valori de până la: 907 m (forajul 4058) [Țenu 1981]. *Pannonianul* s.s. identificat la Săcuieni se caracterizează printr-o monotonie litologică, predominante fiind marnele și argilele, în care sunt intercalate nisipuri marnoase, nisipuri argiloase, gresii, uneori întâlnindu-se chiar și straturi de lignit [Mihăilă 1969, Giurgea 1972, Beca 1983].

Spre deosebire de *Pannonianul* s.s., caracterizat printr-o evidentă dominanță pelitică, *Ponțianul* se remarcă printr-o schimbare generală și bruscă a litologiei, rezultată printr-o sedimentare grosieră ciclică, cu cicluri ce au în bază nisipuri grosiere sau chiar pietrișuri, urmate de nisipuri tot mai fine, apoi argile și marne [Giurgea 1972, Țenu 1984]. Aceste alternanțe sunt foarte rapide și de ordinul metrilor. Grosimile depozitelor ponțiene identificate în perimetrul Săcuieni ating valori de 1455 m (forajul 4058) sau 1650 m (forajul 4057), fiind predominant nisipoase cu foarte rare și subțiri intercalații de marne și eventual, cărbuni în partea superioară a secțiunii litologice [Țenu 1981].

În zona Săcuieni procesul de sedimentare a continuat cu depunerea secvențelor *pliocene*, aparținând *Dacianului* și *Romanianului*. O ierarhizare a depozitelor pliocene depuse în sectorul nordic al Depresiunii Pannonice, oferită de Filipescu (1979), constă în delimitarea unui complex inferior predominant marnos, format din marne, nisipuri și pietrișuri; și a unui complex superior nisipos, format din nisipuri, gresii și intercalații de marne.

În perimetrul studiat nu s-a putut trasa o delimitare clară a limitelor *Ponțian/Dacian*, și *Dacian/Romanian*, datorită absenței carotelor și analizelor micropaleontologice. Pe baza datelor litologice, se poate realiza o delimitare aproximativă între *Dacian* și *Romanian*, această limită fiind asociată cu schimbarea litologiei predominant marnoase specifică *Dacianului*, cu cea argiloasă a *Romanianului*, depus în condiții continental fluvial lacustre [Țenu 1981].

Depozitele *cuaternare* au o mare extindere, acoperind întreaga suprafață a perimetrului studiat, vezi Fig.7 Grosimea acestor depozite scade pe direcția NE-SV,

acestea devenind din ce în ce mai fine, iar pietrișurile și bolovănișurile fiind tot mai rare [Giurgea 1972]. Limita Pliocen/Cuaternar este dificil de delimitat, deoarece primele sedimente cuaternare (pleistocene) dispuse peste sedimentele pliocene sunt foarte asemănătoare litologic [Țenu 1981].

Pe baza datelor obținute în special din forajele executate în vecinătatea perimetrului Săcuieni, s-a putut efectua o delimitare a termenilor aparținând Cuaternarului, evidențiindu-se astfel formațiuni *pleistocene și holocene*.

Secvențele pleistocen inferioare și medii sunt reprezentate printr-un complex argilos de culoare vânt-cenușie sau gălbui-roșcată, cu frecvente concrețiuni feruginoase și calcaroase [Mihăilă 1969, Giurgea 1972]. *Pleistocenul superior* este reprezentat prin depozite lăessoide (prafuri nisipoase argiloase, de culoare gălbuie sau slab roșcate, macroporice, sfărâmicioase, cu concrețiuni calcaroase), argile roșcate (argile nisipoase cu numeroase concrețiuni fero-manganoase) și depozite de terase (nisipuri cu rare pietrișuri) [Mihăilă 1969, Giurgea 1972]. Grosimea depozitelor lăessoide și a argilelor roșcate variază între 3-4 m, iar depozitele de terasă ating grosimi de 2-5 m. Ultimele diviziuni cuaternare din zonă aparțin *Holocenului*, acestea constând în depozite aluvionare ale luncilor, nisipuri de dune și depozite de mlaștină [Giurgea 1972]. În zonă grosimea depozitelor holocene variază între 5-10 m, fiind mult mai redusă comparativ cu cele pleistocene. Odată cu pătrunderea în Câmpia Tisei, se constată o îngroșare accentuată a acestor depozite, consecință a mișcărilor neotectonice care au acționat în Holocen.

2.2.2. Elemente structurale și de tectonică regională

Rețeaua de falii care a generat această compartimentare poate fi grupată în două sisteme majore: unul orientat NNE-SSV, principalul sistem disjunctiv regional, generat probabil de faza subhercinică și un al doilea sistem, mai tânăr, cu o orientare VNV-ESE, având unele tendințe de girare spre V-E și care decroșează primul sistem [Giurgea 1972, Ianovici 1976]. Aceste sisteme de fracturi și falii au condus la formarea și conservarea unei stive de sedimentare cu grosimi și particularități litofaciale variabile.

2.2.3. Hidrogeologia zonei. Considerații asupra hidrodinamicii la scara regională a acviferului termal Ponțian Săcuieni

Depozitele superioare ale cuverturii sedimentare depuse în zona studiată, au în alcătuirea lor litologică sedimente care permit acumularea unor însemnate cantități de ape subterane. Cercetările hidrogeologice de suprafață, precum și forajele executate în zonă, au

evidențiat existența mai multor acvifere, freatice localizate în depozitele holocene și pleistocene și acvifere de adâncime localizate la nivelul depozitelor pleistocen inferioare, ponțian inferioare, pannoniene s.s. și sarmațiene [Giurgea 1972].

Sistemul acvifer termal Ponțian Inferior identificat la Săcuieni este localizat la adâncimi cuprinse între 1250-1700 m. Din punct de vedere litologic complexul acvifer Ponțian Inferior este alcătuit dintr-o multitudine de strate nisipoase cu granulometrie variată, între care se intercalează marne și argile, în strate subțiri. Grosimea individuală a stratelor permeabile este neglijabilă în raport cu extinderea lor, formând un colector de tip multietajat, compus din strate, lentile sau corpuri nisipoase înmănunchiate, rezultate ale conjugărilor sau efilărilor locale. La formarea acestui complex participă un număr de intercalații permeabile cuprins între 1-110 strate (în zonele cu structuri ridicate ale fundamentului), respectiv 40-50 de strate (în zonele de subsidență activă în timpul Ponțianului). Grosimile cumulate ale acestor strate însumează 1,5- 150 m, frecvente fiind cele cu valori cuprinse între 2 și 25 m [Țenu 1981]. Primele 4-8 nivele ale orizonturilor colectoare din complexul bazal au o răspândire generală, pe când intervalele de deasupra, depuse în condiții regresive, ocupă suprafețe restrânse situate în special în zonele centrale.

Numărul stratelor acvifere interceptate de sonde în perimetrul Săcuieni variază între 30 și 40. Grosimea totală a complexului, incluzând și intercalațiile impermeabile, ajunge la 500-800 m [Țenu 1981]. Baza complexului acvifer corespunde cu limita Pannonian s.s./Ponțian, iar acoperișul este atribuit complexului mediu al Pliocenului, unde predomină marne cu intercalații rare și subțiri de strate nisipoase sau argiloase [Țenu 1981].

În toate sondele executate în perimetrul Săcuieni, acviferul termal ponțian se manifestă eruptiv, dovedind astfel existența unei mari energii de zăcământ. Debitul mediu al sondelor este de 17-20 l/s în sezonul rece și de 3-4 l/s vara, iar temperatura la gura sondei înregistrează valori de 80-84⁰C [Țenu 1981]. Exploatățile geotermale din perimetru pot atinge un echivalent energetic de cca. 2600 tep (tone echivalent petrol), din care în prezent se utilizează 1300 tep (50%).

În ceea ce privește imaginea hidrodynamică a zăcământului ponțian inferior, studiile hidrogeologice au evidențiat posibilități scăzute de realimentare [Țenu 1981, 1983, Plaviță 1992]. Ținând cond de dispunerea acviferului termal în apropierea zonelor de aflorare a Ponțianului, s-a presupus existența unor căi de realimentare naturală în zona Marghita-Derna. De asemenea studiile hidrogeologice [Țenu 1981, 1983, Plaviță 1992] au indicat posibilitatea existenței a două axe de drenare majore, dispuse de la SSE spre NNW

pe direcția Oradea-Carei, respectiv în partea de NV în regiunea Satu-Mare, pe direcția NNV-SSV. Prezența celor două axe de drenare este rezultatul unor modificări structural-tectonice care se resimt prin efecte similare până la nivelul cuaternarului. Aportul acestor volume de ape în ceea ce privește realimentarea zăcământului termal este foarte scăzut, acviferul termal având practic un circuit închis.

2.2.4. Caracteristicile geotermale ale perimetrului Săcuieni

În perimetrul Săcuieni, apele geotermale au temperaturi la gura sondei cuprinse între 70 și 92°C; în sondă valoarea temperaturii fiind mai mare cu 10-15°C. Originea temperaturii ridicate a apelor termale din sistemul ponțian inferior, este asociată cu anomalia geotermică pronunțată a Bazinului Pannonic, ce atinge valori maxime de-a lungul Văii Tisei unde densitatea fluxului termic are o valoare medie de $2,7 \mu\text{cal}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$, comparativ cu $1,5 \mu\text{cal}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$, valoarea medie la nivel global [Paraschiv 1975, Airinei 1981, 1987]. În zona Săcuieni gradientii geotermici au valoarea medie de $52^\circ\text{C}/\text{km}$, iar izotermele la baza Ponțianului indică temperaturi cuprinse între $90\text{--}105^\circ\text{C}$ (vezi Fig.8.). Astfel în zonă se înregistrează o creștere a temperaturii în medie cu 1°C la 18 m (treapta geotermică) (vezi Fig.8.), comparativ cu valoarea medie de $1^\circ\text{C}/33 \text{ m}$ înregistrată în Europa [Airinei 1987].

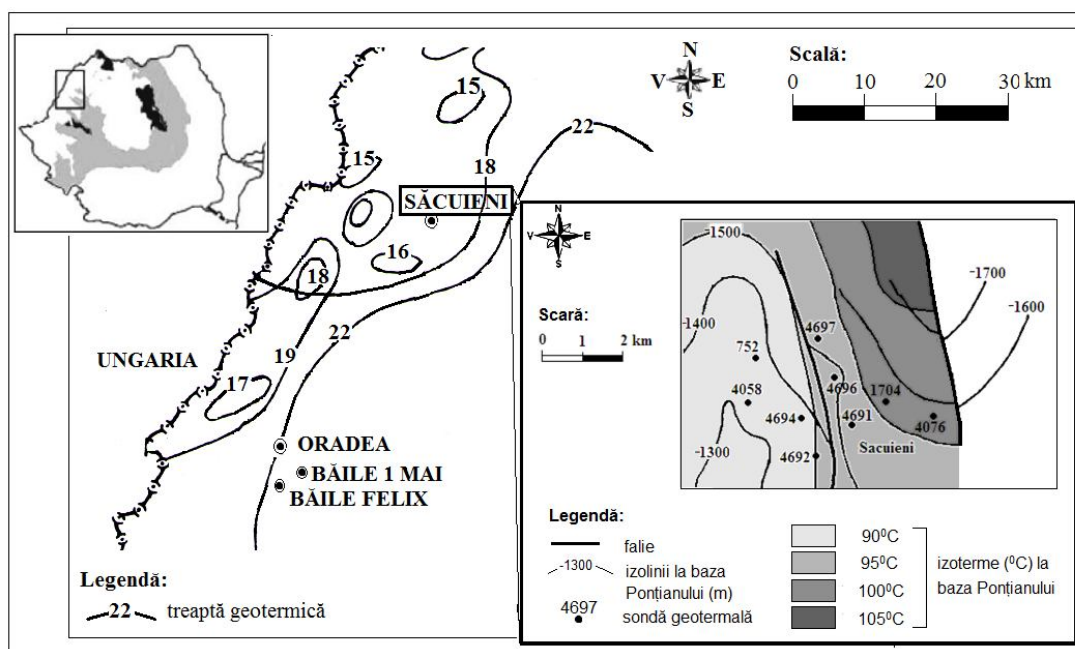


Fig.8. Caracteristicile geotermale ale acviferului termal ponțian inferior Săcuieni, cu modificări după Paraschiv 1973 și Plaviță 1992.

CAPITOLUL III.

CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A APELOR GEOTERMALE EXPLOATATE DIN PERIMETRELE ORADEA ȘI SĂCUIENI

În lucrarea de față s-a realizat o caracterizare fizico-chimică a apelor geotermale extrase din acviferul triasic Oradea și cel ponțian inferior din Săcuieni. Pentru aceasta au fost analizați unii parametri fizico-chimici ai apei (pH, temperatura, conductivitate electrică, potențial redox, indice de mangan), conținutul de ioni majoritari dizolvați, conținutul de substanțe organice (acizi humici, compuși fenolici și hidrocarburi petroliere), precum și activitatea unor radionuclizi (^{222}Rn și ^{226}Ra).

În intervalul 2007-2010 s-au efectuat mai multe probări hidrochimice din rețeaua de foraje selectate în prealabil. Pentru a evalua posibilele efecte induse de modificările meteorologice, sau regimul de exploatare al instalațiilor geotermale asupra chimismului acestor ape, campaniile de prelevare s-au desfășurat pe parcursul anotimpului rece (lunile decembrie-februarie), când instalațiile geotermale funcționau la capacitate ridicată, precum și în anotimpul cald (lunile iulie-august).

Rezultatele obținute au reliefat diferențele semnificative în ceea ce privește caracteristicile hidrochimice ale celor două acvifere termale. Așa cum reiese și din Tabelele 3.2. și 3.3. probele de apă prelevate din cele două acvifere termale au un caracter ușor acid spre alcalin, pH-ul încadrându-se în intervalul 6.3-8.15. Acest nivel de pH se datorează contactului cu rocile bazice precum dolomitele și calcarele.

Conductivitatea electrică a apelor geotermale este relativ scăzută în acviferul din Oradea (1107-2100 $\mu\text{S/cm}$) spre deosebire de Săcuieni (6201-7540 $\mu\text{S/cm}$), valoarea acestui parametru fiind direct corelată cu concentrația ionilor dizolvați.

Duritatea apelor din acviferul Oradea este cuprinsă între 28.95-52.04 gr.ger, comparativ cu Săcuieni, unde acest parametru se încadrează între 1.45-2.50 gr.ger. Nivelul durității reflectă caracteristicile geologice ale celor două acvifere. Valoarea ridicată a durității apelor din Oradea este o consecință a prezenței calcarelor și dolomitelor [He et al. 1999, Scrădeanu și Alexandru, 2007] triasice la nivelul acviferului, roci care au un conținut ridicat de săruri de calciu și magneziu, comparativ cu acviferul Săcuieni unde predomină nisipurile.

Apele provenite din cele două acvifere sunt moderat reducătoare, având un potențial redox care atinge valoarea de -50.5 mV (acviferul Triasic), respectiv -74.35 mV

(acviferul Ponțian). Aceste valori scăzute ale potențialului redox pot indica existența unui mediu anaerob și a unor condiții reducătoare la nivelul celor două acvifere.

Conținutul anionilor dizolvați în apele geotermale este dominat de prezența ionilor sulfat (339.91-730.8 mg/l) și bicarbonat (165.03-275.36 mg/l) pentru acviferul din Oradea, respectiv de ionii bicarbonat (2195.37-2403.65mg/l) și clor (542.87-625.21 mg/l) pentru acviferul din Săcuieni (Fig.9). Cationii majoritari dizolvați în acviferul termal Oradea sunt cei de calciu (134.28-274.95 mg/l) și magneziu (32.71-71.22 mg/l), respectiv sodiu (1239.24-1396.21 mg/l) și potasiu (39.92-58.15 mg/l) pentru Săcuieni.

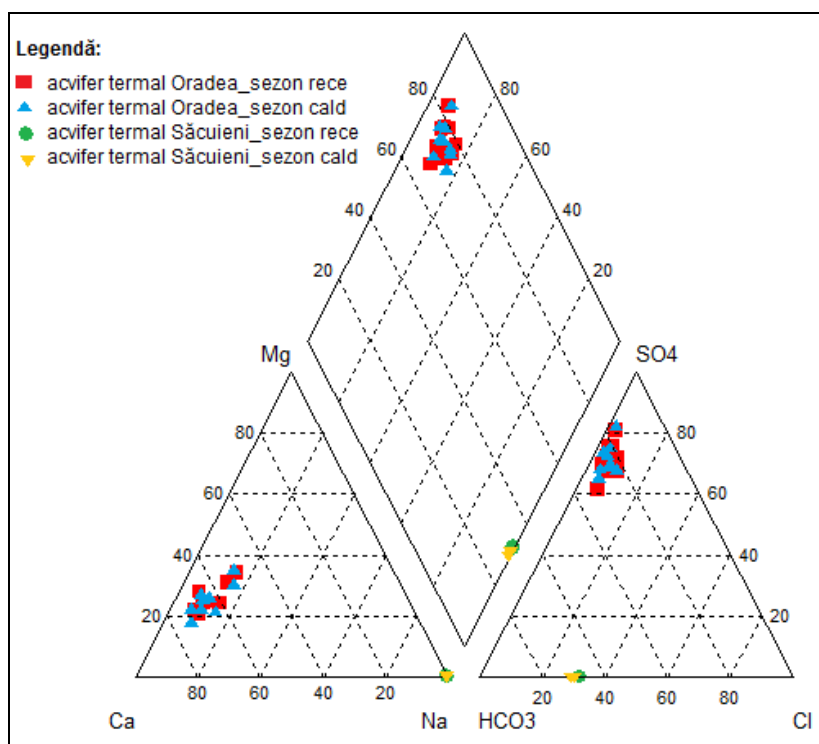


Fig. 9. Diagrame Piper evidențiind distribuția ionilor dizolvați în cele două acvifere termale.

Așa cum reiese și din diagramele Piper redată în Fig.3.15., apele cantonate în acviferul Triasic Oradea pot fi clasificate ca fiind în general ape sulfato-bicarbonato-calco-magneziene, iar cele care provin din colectorul ponțian Săcuieni se încadrează în tipul apelor bicarbonato-cloro-sodice.

Conținutul ridicat de Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- și SO_4^{2-} pentru acviferul triasic este o consecință a prezenței calcarelor (CaCO_3), dolomitelor ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) și anhidritului (CaSO_4) la nivelul acestui acvifer [Gilău 1997, Stănășel et al. 2003, Baci 2004, Muraoka 2010]. Conținutul ridicat de bicarbonat din acviferul ponțian poate fi corelat cu dinamica

redușă a acestor ape, aspect care poate conduce la creșterea nivelului de bicarbonat și reducerea sulfatului [Țenu, 1981, Qin 2005]. Concentrația ridicată de sodiu din acviferul Săcuieni poate fi corelată cu prezența în zonă a stratorilor argiloși [Plaviță și Cohut 1992]. Nivelul ridicat de sodiu și clor din apele termale pontiene poate fi o consecință a perioadei îndelungate de contact dintre apă și rocile colectorului, precum și a naturii acestor roci care s-au format în condiții lagunare sau litorale, în zone cu posibilități de acumulare a rocilor clorurice, sulfatice sau carbonatice, ușor dizolvabile de un lichid cu o constantă dielectrică atât de mare, cum este cea a apei, în condițiile unor temperaturi ridicate [Țenu 1981, Kuhn 2001, Bencini 2004]. Prezența clorului se datorează originii sale externe, din mineralele sedimentare precum sarea gemă, silvina, carnalitul, clorotinitul, etc., dar și prezenței în cantități mici a apelor singenetice salmastre [Țenu 1981].

Conținutul scăzut de Ca^{2+} și Mg^{2+} pentru acviferul Săcuieni poate fi rezultatul schimbului de substanțe bazice, favorizat de prezența argilelor sodice din regiune, care preiau Ca^{2+} și Mg^{2+} din apă, eliberând Na^+ [Țenu 1981, Gilău 2001].

Comparând concentrațiile ionilor majoritari dizolvați în cele două acvifere termale, se poate contura o distribuție areală a acestora (Fig.10.). Astfel, pentru acviferul termal din Oradea concentrațiile ionilor de Ca^{2+} și SO_4^{2-} au o tendință crescătoare pe direcția NV-SE, comparativ cu ionii HCO_3^- care prezintă o tendință descrescătoare pe aceeași direcție. Acest aspect poate confirma ipoteza existenței unei drenări dinspre V spre E a apelor subterane la nivelul acviferului triasic [Țenu 1981].

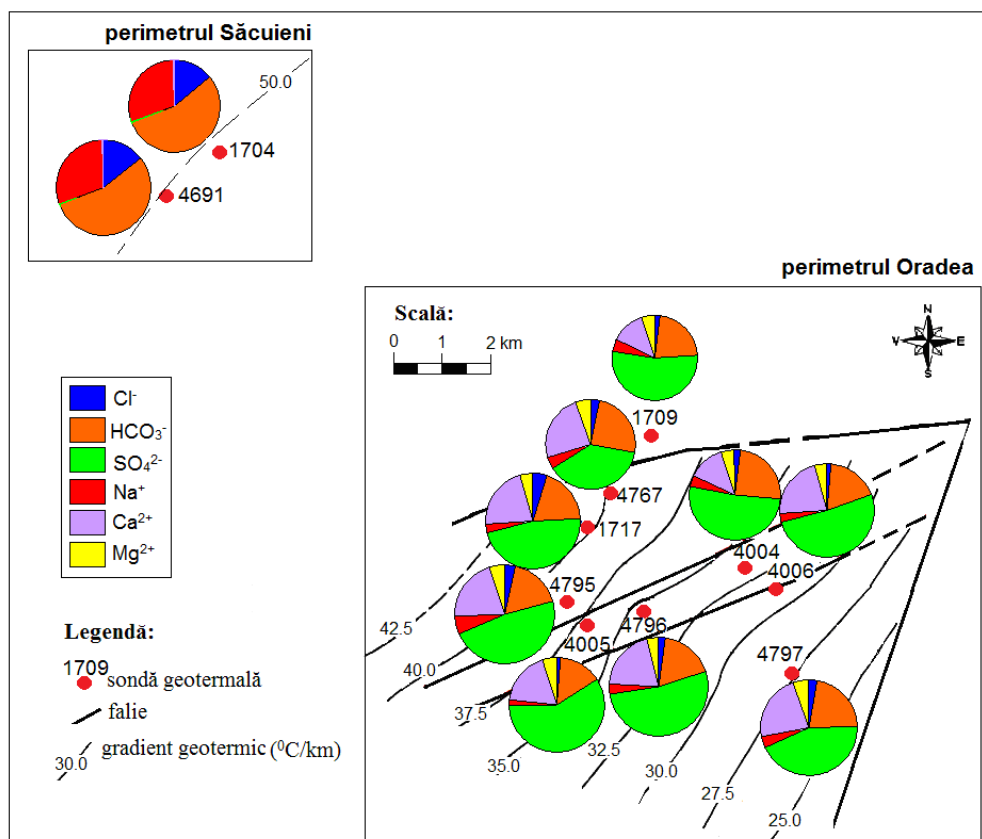


Fig. 10. Distribuția areală a concentrațiilor ionilor majoritari dizolvați identificați în acviferele termale investigate.

Datele chimice au demonstrat existența unei mari asemănări în ceea ce privește compoziția chimică a apelor provenite din același acvifer, fapt ce indică o origine comună și o realimentare unitară a acviferului [Țenu 1981]. Analizele efectuate pe probele de apă recoltate în diferite campanii de prelevare, nu au evidențiat diferențe sezoniere semnificative, demonstrând faptul că schimbările meteorologice au un impact minor asupra acvifereor termale situate la mari adâncimi. Pentru unele sonde pot fi identificate unele fluctuații sezoniere minore. Astfel în cazul unor sonde a fost observată o ușoară creștere a concentrației ionilor Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} pe parcursul sezonului cald, în timp ce concentrațiile ionilor Ca^{2+} , Cl^- au înregistrat o ușoară scădere pentru aceeași perioadă.

3.2. Determinarea conținutului de acizi humici

În prezent la nivel național nu există reglementări concrete privind limita maxim admisă și/sau metodele/tehnicele de determinare a substanțelor humice/acizilor humici în

probele de apa, sau probe cu matrice complexă. Prezenta lucrare dorește să aducă o contribuție în acest sens, urmărind elaborarea și aplicarea unei metode simple de separare și analiză, sensibilă și precisă, pentru determinarea acizilor humici din probe de apă. Metoda de analiză constă în separarea AH prin tehnica extracției pe fază solidă (SPE), urmată de cuantificarea AH prin spectrofotometrie UV-Vis. S-a efectuat și o analiză calitativă a AH prin cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC), urmărindu-se separarea componentei hidrofile și hidrofobe a acizilor humici. Metoda a fost ulterior aplicată pentru caracterizarea acizilor humici din probe de ape prelevate din diferite acvifere situate în Oradea și Săcuieni.

În cazul apelor geotermale prelevate din acviferul Oradea, conținutul de AH se încadrează între 0.55 mg/l și 1.38 mg/l, având valori considerabil mai mici decât cele prelevate din acviferul Săcuieni, unde concentrația de AH este cuprinsă între 2.13 și 2.61 mg/l. Aceeași tendință se păstrează și în cazul apelor potabile. Conținutul de AH în apele potabile din Oradea este de 0.58-0.73 mg/l, comparativ cu cele din Săcuieni unde nivelul de AH este aproape dublu (0.91-1.49 mg/l). Concentrațiile cele mai mari se regăsesc în apele de suprafață prelevate din perimetrul Săcuieni, unde conținutul de acizi humici s-a încadrat între 2,39 și 4.02 mg/l (Fig.11).

Conținutul ridicat de acizi humici identificat în probele prelevate din acviferele Săcuieni, reprezintă una din consecințele caracteristicilor geologice și hidrogeologice ale acestui perimetru. Prezența stratelor de cărbune și a zăcămintelor petroliere în perimetrul Săcuieni [Țenu 1981] reprezintă o sursă bogată de materie organică naturală ceea ce conduce la concentrații ridicate de acizi humici pentru acviferele din zonă.

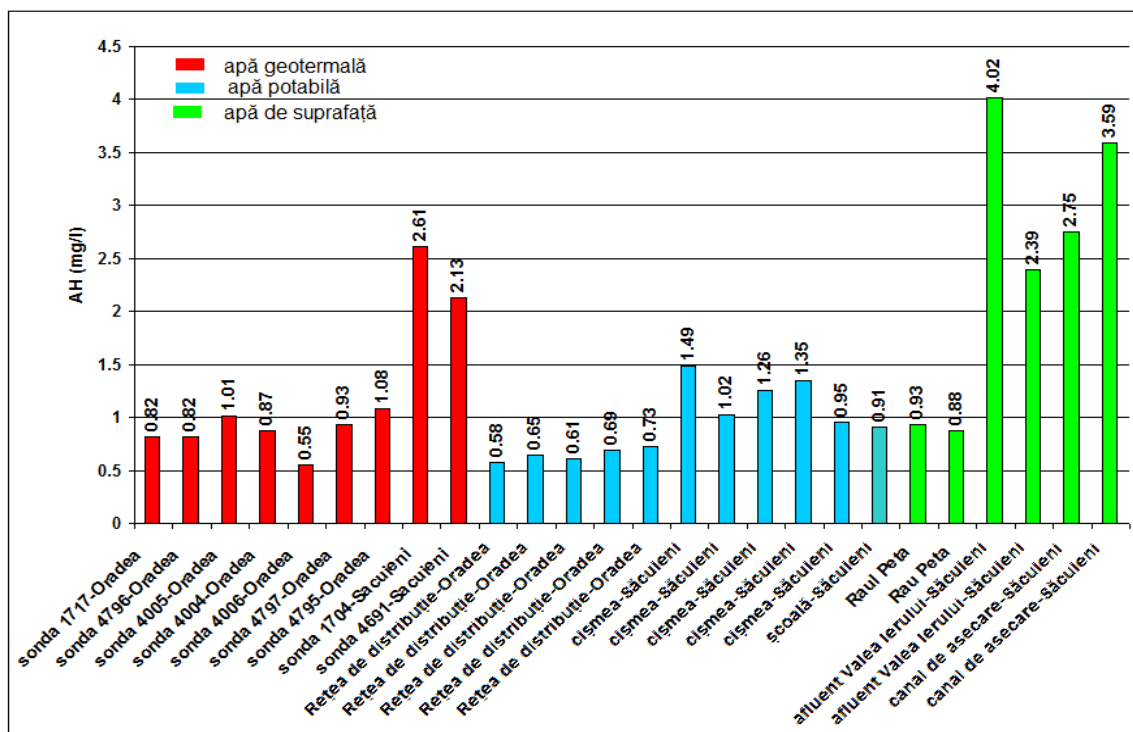


Fig.11. Nivelul acizilor humici in diferite acvifere din Oradea și Săcuieni.

În toate probele de apă analizate au fost identificate componența hidrofilă/hidrofobă, cea hidrofobă fiind în general dominantă. Pentru probele de apă potabile și cele prelevate din emisarii de suprafață, în cadrul componentei hidrofobe au fost identificate două fracțiuni (HOB_1 și HOB_2). În cadrul apelor geotermale prelevate din perimetrul Săcuieni, ponderea fracțiunii hidrofobe (HIL) a fost semnificativ mai mare comparativ cu apele potabile, sau apele de suprafață prelevate din perimetriele Oradea și Săcuieni.

3.3.Determinarea fenolului și a unor compuși fenolici

În lucrarea de față s-a urmărit perfecționarea unei metode de izolare/concentrare (prin extracție pe fază solidă și extracție lichid-lichid) și analiză cromatografică (RP-HPLC) a fenolului și a unui set de 13 compuși fenolici din probe de apă. Mare parte din compușii fenolici analizați sunt incluși pe lista celor 11 compuși fenolici considerați poluanți prioritari pentru mediu, listă întocmită de US-EPA [US-EPA 2002].

În prezentul studiu s-a urmărit perfecționarea unei metode lichid cromatografice care să permită separarea în condiții optime a fenolului și a altor 13 compuși fenolici izolați/concentrați din matricile apoase prin SPE, LLE.

Datele obținute au demonstrat prezența compușilor fenolici în probele de apă prelevate din acviferul Săcuieni. Compușii fenolici au fost identificați în probele de apă geotermală din perimetrul Săcuieni și în emisarii de suprafață care colectează apele geotermale uzate. Prezența fenolilor poate fi corelată cu conținutul ridicat de hidrocarburi petroliere din acviferul Săcuieni, fenolii fiind compuși care se regăsesc în reziduurile petroliere.

3.4. Determinarea conținutului de hidrocarburi petroliere extractibile în n-hexan prin spectrometrie de fluorescență

În urma analizelor efectuate s-a observat că probele de apă prelevate din perimetrul Oradea au avut un conținut de hidrocarburi petroliere mai scăzut decât probele de apă prelevate din perimetrul Săcuieni. Conținutul cel mai scăzut de hidrocarburi petroliere s-a înregistrat în cazul apelor potabile, acesta fiind sub limita de detecție a aparatului (<1 mg/l) pentru perimetrul Oradea, respectiv 1,6-3,4 mg/l în Săcuieni. Apele termale din acviferul Oradea au avut un conținut de hidrocarburi petroliere sub limita de detecție, cu excepția sondei 4797, unde a fost determinată o concentrație de hidrocarburi petroliere de 1.5 mg/l, spre deosebire de acviferul termal Săcuieni, unde nivelul hidrocarburilor petroliere a fost de 30-40 de ori mai ridicat (32,27-41,18 mg/l). Nivelul cel mai ridicat de hidrocarburi petroliere (35.79-74.62 mg/l) a fost detectat în apele de suprafață din Săcuieni, spre deosebire de apele Râului Peța (Oradea) care au avut o încărcătură cu hidrocarburi petroliere de 4,4-4,9 mg/l.

Concentrația ridicată de hidrocarburi petroliere a acviferelor din perimetrul Săcuieni este o particularitate care se regăsește și în cazul altor localități situate în această regiune a țării și care poate fi corelată cu prezența în zonă a zăcămintelor de petrol [Filipescu 1979].

3.5. Determinarea conținutului de radionuclizi (^{222}Rn și ^{226}Rn)

În lucrarea de față au fost analizați doi dintre radionuclizii formați prin dezintegrarea alfa a ^{230}Th , în seria de dezintegrare a ^{238}U și anume radiul (^{226}Ra), respectiv radonul (^{222}Rn) (vezi Fig.12.).

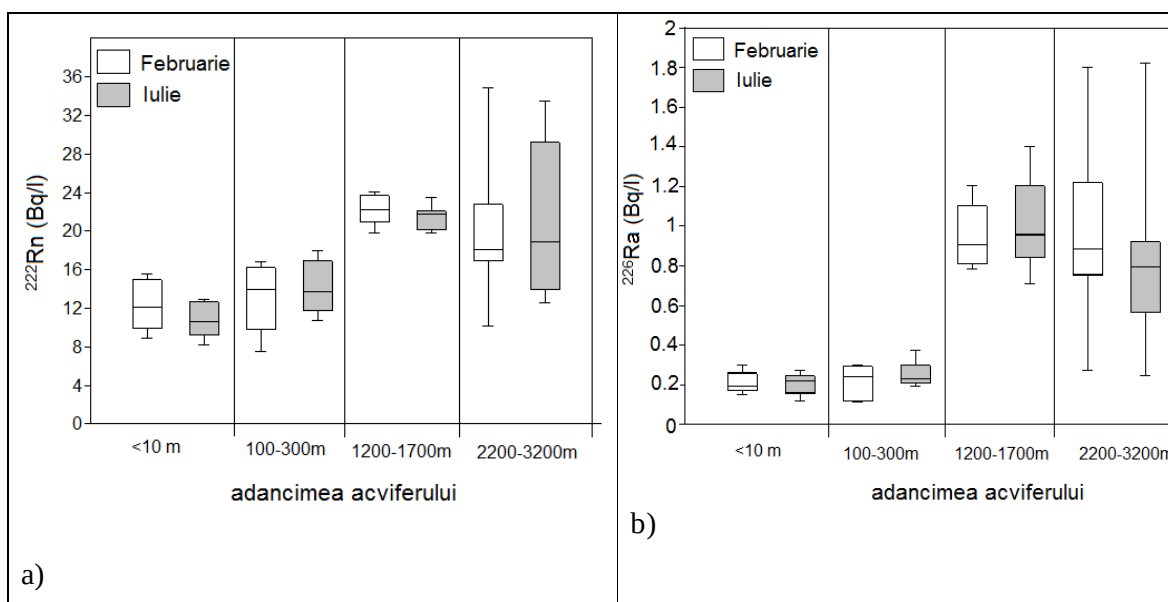


Fig.12. Activitățile ^{222}Rn (a) și ^{226}Ra (b) pentru diferite acvifere, pe parcursul sezonului rece și cald.

Nivelul radionuclizilor din apele termale analizate, este o consecință a conținutului de elemente radioactive al rocilor cu care apele geotermale vin în contact, al particularităților tectonice și geotermice ale zonei, precum și a caracteristicilor hidrochimice și hidrodinamice ale acviferelor.

CAPITOLUL IV.

EVALUAREA IMPACTULUI ASUPRA MEDIULUI AMBIANT DATORAT EXPLOATĂRIILOR GEOTERMALE DIN PERIMETRELE ORADEA ȘI SĂCUIENI

În lucrarea de față a fost evaluat posibilul impact asupra mediului și sănătății umane datorat exploatărilor geotermale din perimetrele Oradea și Săcuieni. Suprafața perimetrului geotermal Oradea se suprapune bazinului hidrografic al râului Crișul Repede, care în zona orașului Oradea prezintă mai mulți afluenți, activați în special în perioada în care se înregistrează precipitații abundente. Singurul afluent care prezintă un curs de apă permanent, este Râul Peța, care preia apele izvoarelor termale din stațiunea 1 Mai, de unde această vale se și alimentează, urmând să conducă aceste ape înspre Crișul Repede. Suprafața perimetrului geotermal Săcuieni se suprapune bazinului hidrografic al Râului Ier, unii din afluenții acestuia preluând apele geotermale uzate exploatate în acest perimetru. Deversarea apelor uzate în emisarii de suprafață favorizează migrația poluanților prin intermediul acestor cursuri de apă.

Impactul asupra mediului generat de exploatarea zăcămintelor geotermale din zonă Oradea și Săcuieni a fost estimat pe baza rezultatelor analizelor efectuate pe probe de apă prelevate atât la deversarea în emisarii de suprafață, cât și în amonte (100 m) și aval (100 m) de locul de deversare. Valorile obținute au fost comparate cu concentrațiile maxime admise prevăzute în legislația în vigoare. A fost evaluată și calitatea apelor din emisarii de suprafață care preiau apele geotermale uzate, stabilindu-se clasele de calitate în care se încadrează aceste cursuri de apă.

4.1. Impactul datorat prezenței unor compuși anorganici în apa geotermală

Locațiile selectate pentru evaluarea impactului deversării apelor geotermale uzate în emisarii de suprafață sunt redată în Fig.13. În aceste locații au fost efectuate prelevări de probe atât la deversarea în emisarii de suprafață, cât și în amonte (100 m) și aval (100 m) de locul de deversare.

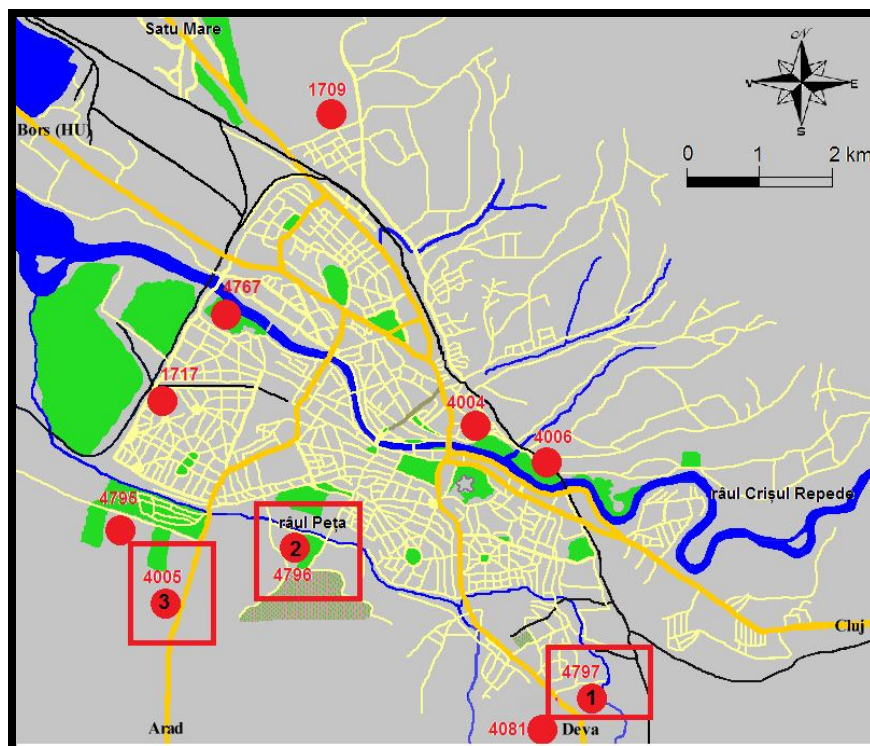


Fig.13. Amplasarea sondelor geotermale în municipiul Oradea și identificarea celor trei puncte de deversare a apelor geotermale uzate, investigate în prezentul studiu.

La deversare, toate probele de ape geotermale uzate analizate au avut pH-ul cuprins între 6.5 și 8.5 respectându-se astfel limitele impuse de normaivul NTPA 001/2005. În cazul sondei 4796 s-a constatat o depășire a temperaturii maxime admise la deversarea în emisarii de suprafață. În ceea ce privește limitele maxime admise pentru anumiți ioni dizolvați, datele au evidențiat unele depășiri ale acestor valori limită (vezi Fig.14.). Au fost

înregistrare depășiri ale CMA (concentrației maxim admise) pentru ionii de clor (sonda 1704-Săcuieni), ionii sulfăți (sond 4005-Oradea) și ionii amoniu (sondele 4691 și 1704 din Săcuieni). Concentrațiile pentru ceilalți ioni analizați se încadrează în limitele admise.

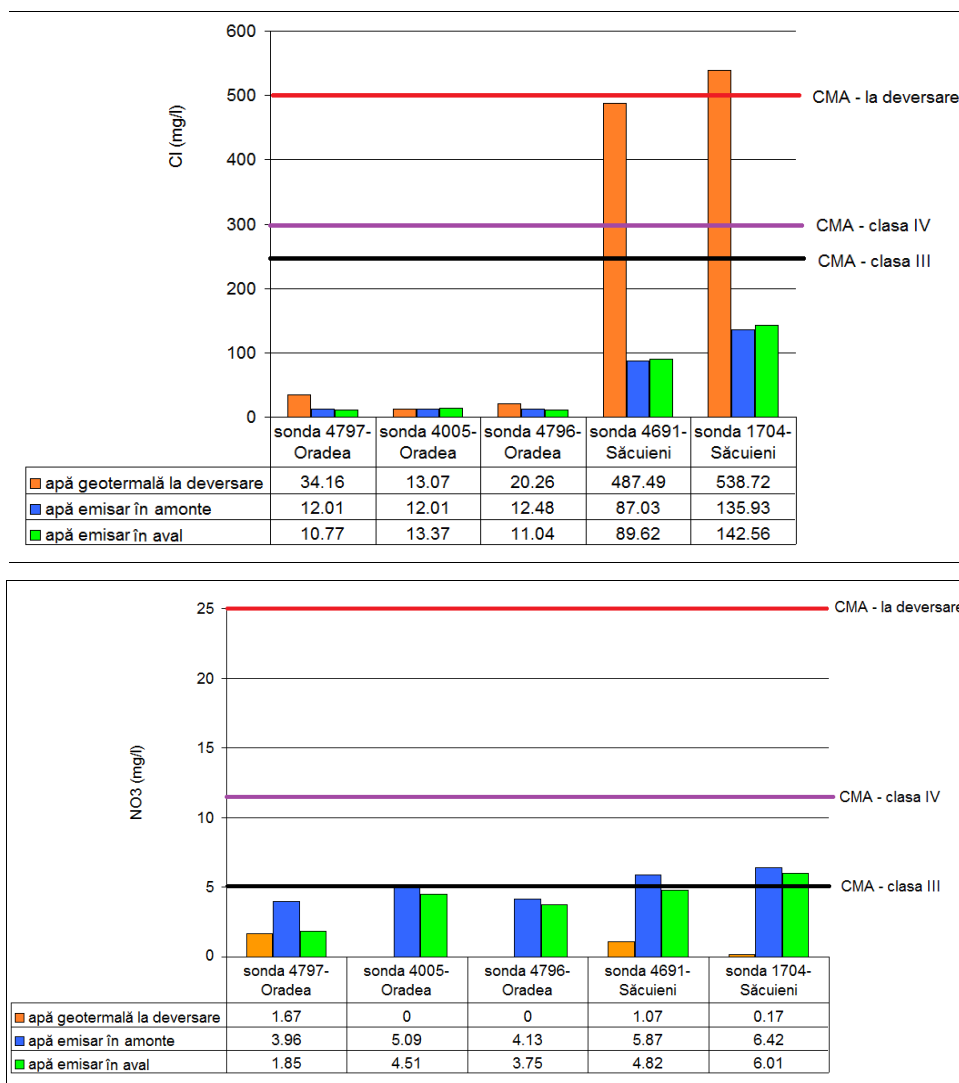


Fig.14. Contaminarea emisarilor de suprafață datorită deversării apelor geotermale uzate.

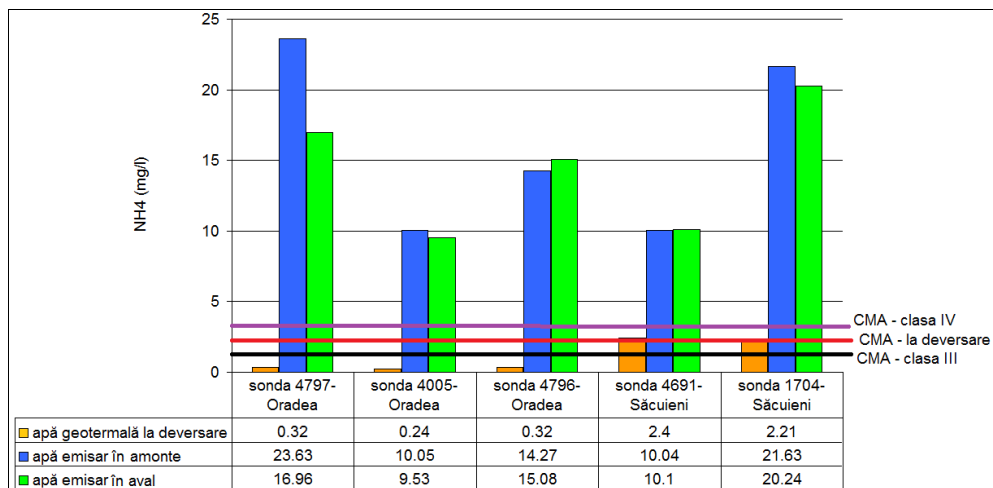
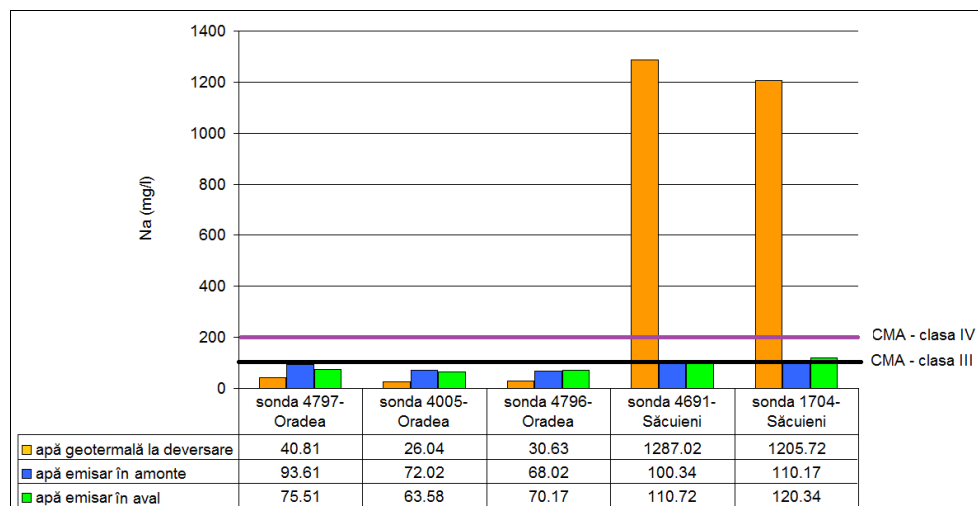
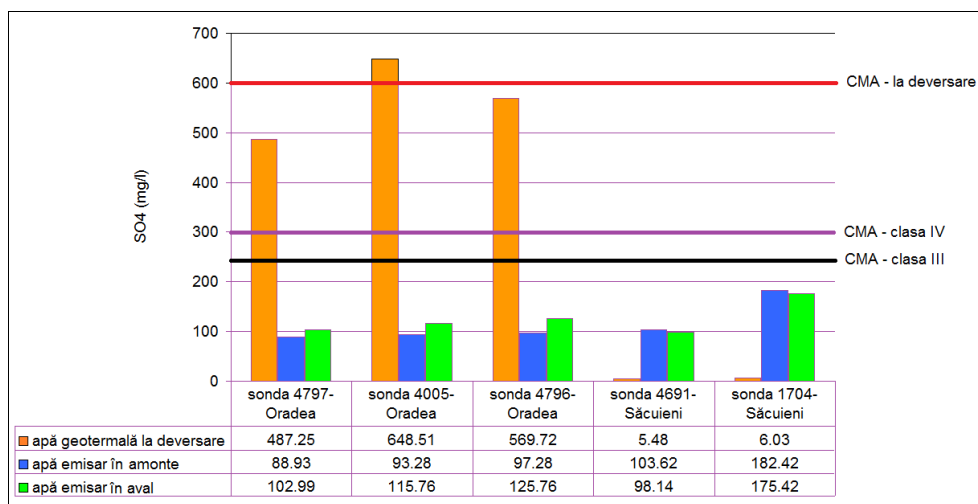


Fig.14. Contaminarea emisarilor de suprafață datorită deversării apelor geotermale uzate (continuare).

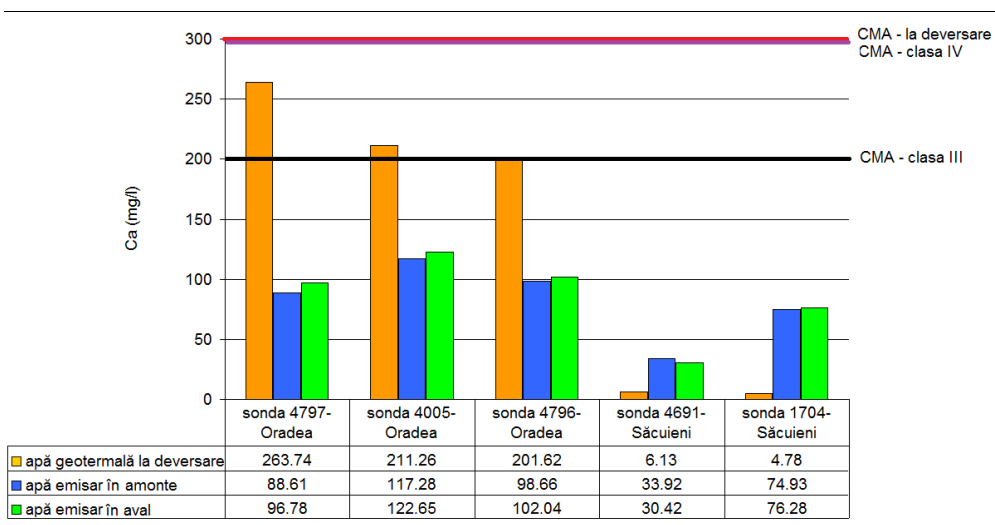
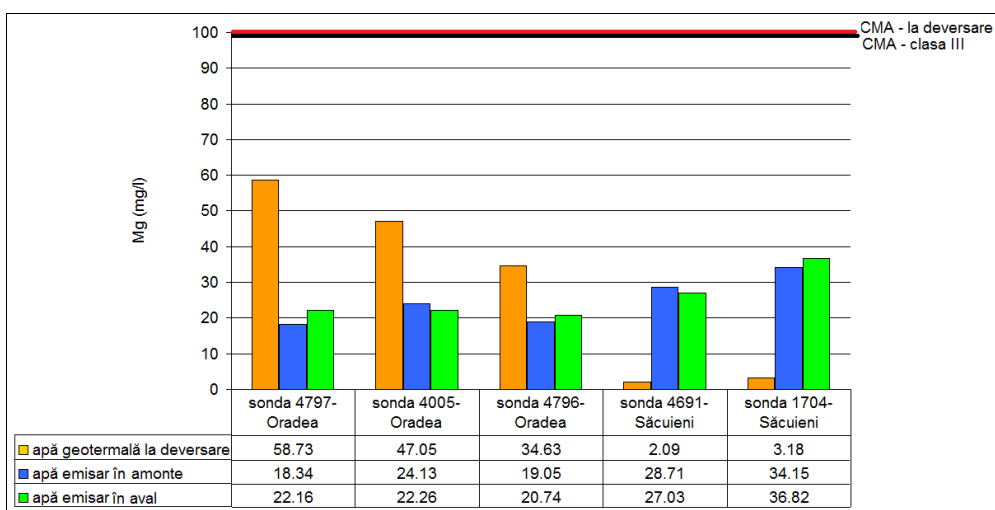
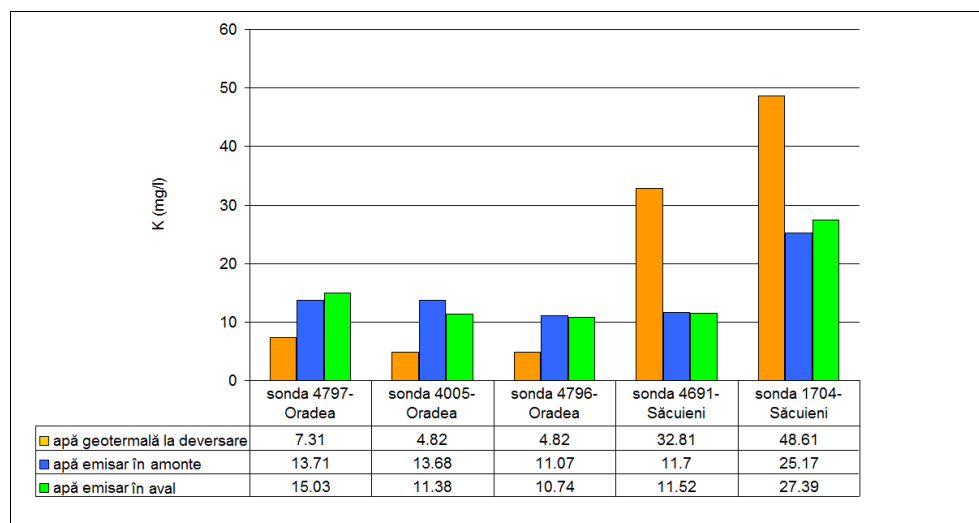


Fig.14. Contaminarea emisarilor de suprafață datorită deversării apelor geotermale uzate
(continuare).

Analizând caracteristicile hidrochimice ale probelor prelevate din emisarii de suprafață, în aval de locul de deversare a apelor geotermale uzate și ținând cont de valorile CMA pentru fiecare clasă de calitate, se poate observa că pentru unii parametri (sodiu și amoniu) emisarii de suprafață care colectează apele termale uzate se încadrează în clasele IV și V, având o stare ecologică slabă, respectiv foarte proastă (vezi Tabelul 1).

Tabel 1. Calitatea emisarilor de suprafață care colectează apele termale uzate.

Locația	Emisar de suprafață	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)
Oradea	râul Peța	I	II	III	V	II	II
Oradea	râul Peța	I	II	III	V	III	II
Oradea	râul Peța	I	II	III	V	II	II
Săcuieni	afluent Valea Ierului	III	II	IV	V	I	II
Săcuieni	canal de asecare	III	III	IV	V	II	II
CMA-clasa I		25	60	25	0.4	50	12
CMA-clasa II		50	120	50	0.8	100	50
CMA-clasa III		250	250	100	1.2	200	100
CMA-clasa IV		300	300	200	3.2	300	200
CMA-clasa V		>300	>300	>200	>3.2	>300	>200

Poluarea acestor cursuri de apă se datorează unor cauze cumulate: atât activităților din amonte de perimetrul de exploatare a zăcămintului termal cât și deversărilor de ape geotermale uzate, poluanții fiind transportați de curenții de apă, la distanțe diferite, în funcție de variația sezonieră a debitului râului. Totuși trebuie ținut cont de faptul că în cazul unor parametri (sulfati, sodiu, clor și amoniu) nu sunt respectate normele maxim admise la deversarea în emisarii de suprafață, ceea ce poate duce la o contaminare a acestor cursuri de apă. Ca atare se impune o monitorizare atentă a acestor parametri și adoptarea unor măsuri de diminuare a concentrațiilor.

4.2. Impactul datorat prezenței anumitor compuși organici în apa geotermală

➤ *Acizi humici*

Din punct de vedere al conținutului de acizi humici, deversarea apelor geotermale uzate exploatate în perimetrul Oradea, nu prezintă risc pentru mediu, aceste ape având un conținut foarte scăzut de acizi humici (0.55-1.38 mg/l). Situația este diferită în cazul acviferului termal Săcuieni, deversarea apelor geotermale uzate exploatate în acest perimetru putând conduce la apariția unor efecte negative asupra ecosistemelor acvatice,

datorită conținutului ridicat de acizi humici (2.13-2.61 mg/l). Ca atare în probele de apă prelevate din unul din afluenții Văii Ierului, care preia apele geotermale uzate provenite de la sonda 4691 (Săcuieni), conținutul de acizi humici a fost de 4.02 mg/l, comparativ cu Râul Peța, în care sunt deversate apele geotermale uzate provenite din zăcămintul Oradea, care a avut un nivel de acizi humici de 0.93 mg/l.

➤ *Compuși fenolici*

Identificarea fenolului și a unor derivați clorosubstituiți (triclorfenolul și pentaclorfenol) în probele de apă geotermală din Săcuieni reprezintă un factor de risc pentru mediul înconjurător, deoarece acești compuși chimici reprezintă o clasă importantă de contaminanți ai mediului, prezența lor în concentrații mici, de ordinul $\mu\text{g/l}$, având efecte severe asupra sănătății umane și mediului înconjurător. Acești poluanți fac parte din cei 11 compuși fenolici incluși pe lista poluanților prioritari în Clear Water Act [US-EPA 2002], respectiv Decizia Comisiei UE 2455/2001/EC.

➤ *Hidrocarburi petroliere*

Având în vedere nivelul scăzut al hidrocarburilor petroliere din acviferul termal Oradea, deversarea acestor ape în mediu nu ridică probleme din acest punct de vedere. Situația este diferită în cazul acviferului termal Săcuieni, unde datorită conținutului ridicat de hidrocarburi petroliere al apelor, deversarea acestor ape în emisarii de suprafață poate duce la contaminarea cursurilor de apă receptoare [Mcintosh et al. 2010]. Analizele efectuate au evidențiat faptul că la deversarea apelor geotermale uzate termic provenite de la sondele din perimetrul Săcuieni nu sunt respectate limitele maxim admise de 20 mg/l (la deversarea în emisarii de suprafață - NTPA 001/2005), respectiv 30 mg/l (la deversarea în rețelele de canalizare - NTPA 002/2005) (vezi Fig.15.).

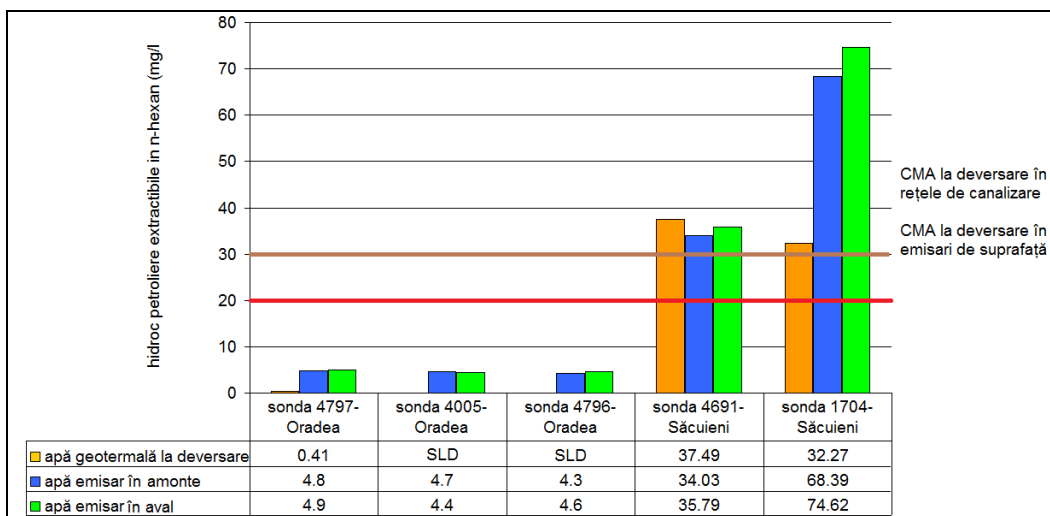


Fig.15.Contaminarea emisariilor de suprafață datorită deversării apelor geotermale uzate.

4. 3. Impactul datorat prezenței radionuclinzilor în apa geotermală

4.3.1. Contaminarea apei calde menajere

Având în vedere faptul că aceste ape geotermale sunt folosite ca aget termic pentru încălzirea locuințelor și a preparării apei calde menajere, a fost investigată posibilitatea contaminării apei calde menjere cu radionuclizi pe parcursul încălzirii acesteia cu ajutorul apei geotermale în schimbătoarelor de căldură.

În acest sens au fost analizate probe de apă geotermală și menajeră la intrarea și ieșirea din schimbătoarele de căldură. Datele obținute au evidențiat faptul că nivelul de radon și radium din apa caldă menajeră încălzită prin intermediul apei geotermale nu suferă modificări semnificative pe parcursul traversării schimbătoarelor de căldură.

Pentru a evalua impactul asupra sănătății umane datorită consumului apei potabile din Săcuieni și Oradea, a fost calculată doza efectivă datorată ingestiei radonului și radiului. Rezultatele obținute au demonstrat faptul că doza efectivă datorată ingestiei radiului și radonului se încadrează în normele impuse de legislația internațională.

4.3.2. Contaminarea apei de suprafață

Analizele efectuate pe probele de apă prelevate atât în amonte cât și în aval de locul de deversare al apelor uzate în emisarii de suprafață nu au indicat modificări semnificative ale concentrației celor doi radionuclizi (vezi Fig. 4.16, 4.17). Ca atare din punct de vedere al conținutului de radionuclizi, deversarea apelor geotermale uzate în emisarii de suprafață nu prezintă risc pentru mediu.

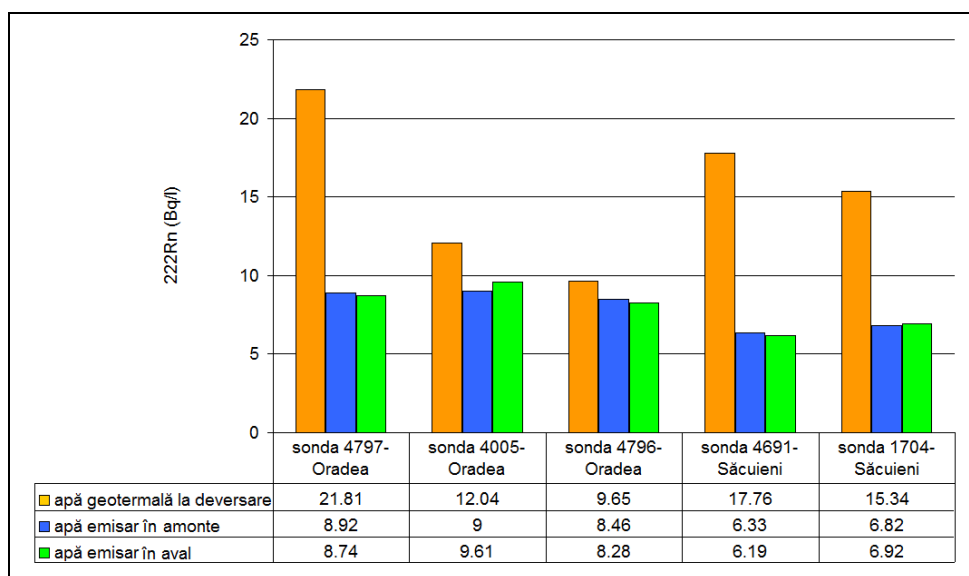


Fig.4.16. Impactul deversării apelor geotermale uzate asupra nivelului de radon din emisarii de suprafață

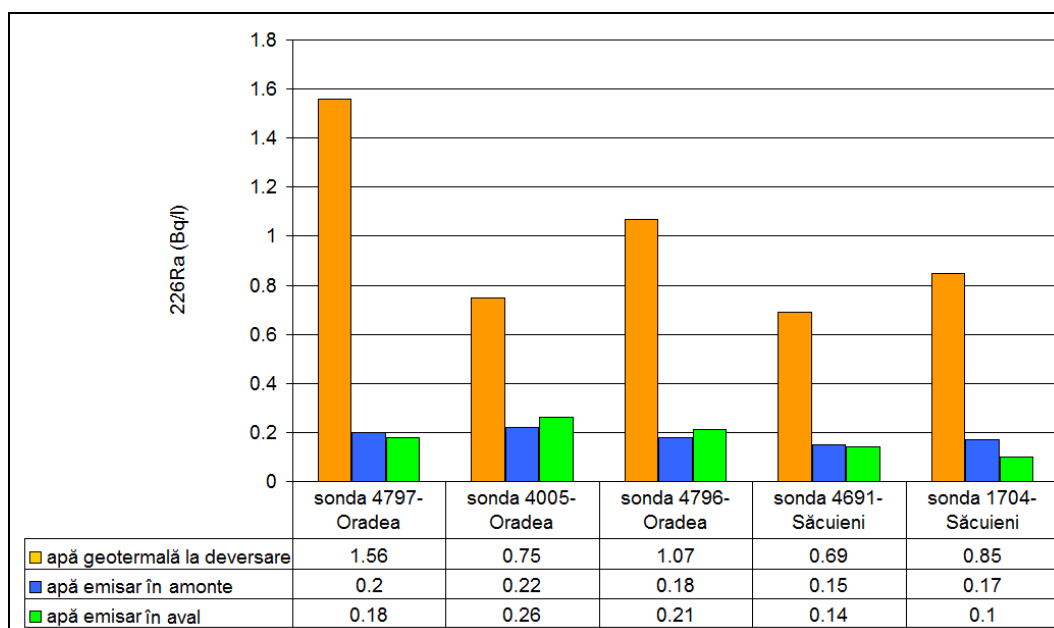


Fig.4.17.Impactul deversării apelor geotermale uzate asupra nivelului de radu din emisarii de suprafață

4.3.3. Contaminarea aerului de interior

Rezultatele au indicat existența unor nivele scăzute de radon în interiorul locuințelor din zona studiată. În locuințele din Oradea au fost înregistrate nivele mai ridicate ($5.84-80,77 \text{ Bq/m}^3$), comparativ cu cele înregistrate în Săcuieni ($17.43-30.14 \text{ Bq/m}^3$). Valorile medii ale concentrației radonului din interiorul locuințelor din Oradea (30.78 Bq/m^3) precum și cele din Săcuieni (23.22 Bq/m^3) sunt mult sub limita maxim recomandată de WHO și anume 100 Bq/m^3 (WHO, 2009), sau cea recomandată de ICRP - 200 Bq/m^3 [ICRP 65]. Într-un singur caz a fost înregistrată o valoare care depășește 100 Bq/m^3 , aceasta fiind incinta sondei Nufărul, unde valoarea radonului a fost de $111,95 \text{ Bq/m}^3$. Această valoare este sub limita maxim admisă pentru expunerea la radon la locul de muncă, care este de 163 Bq/m^3 .

CAPITOLUL V

CONCLUZII

- ❖ Formarea zăcămintele geotermale în arealul Bazinului Pannonic este rezultatul prezenței unor zone cu flux termic ridicat. Excedentul de căldură își are originea în procesele subcrustale magmatice și se manifestă datorită unor caracteristici regionale legate de structura litosferei.

- ❖ În lucrarea de față au fost investigate două acvifere geotermale situate în extremitatea estică a Bazinul Pannonic și anume: zăcămintul geotermal triasic din Oradea și cel ponțian inferior din Săcuieni.
- ❖ Rezultatele analizelor efectuate au reliefat diferențe semnificative în ceea ce privește caracteristicile hidrochimice ale celor două acvifere termale. Nivelele unor parametri diferă cu până la zeci de ordine de mărime pentru probele provenite din acvifere diferite.
- ❖ Apele termale exploatate din cele două perimetre au un caracter ușor acid (Oradea: pH = 6,3-7,61) respectiv slab alcalin (Săcuieni: pH = 7,55-8,15).
- ❖ Conductivitatea electrică a apelor geotermale este relativ scăzută în acviferul Oradea (1107-2100 $\mu\text{S/cm}$) spre deosebire de Săcuieni (6605-6760 $\mu\text{S/cm}$), valoarea acestui parametru fiind direct corelată cu concentrația ionilor dizolvați.
- ❖ Duritatea apelor din acviferul Oradea este cuprinsă între 28.95-52.04 gr.ger, comparativ cu Săcuieni, unde acest parametru se încadrează între 1.45-2.50 gr.ger. Valoarea ridicată a durității apelor din Oradea este o consecință a prezenței calcarelor și dolomitelor triasice la nivelul acviferului, roci care au un conținut ridicat de săruri de calciu și magneziu, comparativ cu acviferul Săcuieni unde predomină nisipurile.
- ❖ Conținutul de anioni dizolvați în apele geotermale este dominat de prezența ionilor sulfat (339.91-730.8 mg/l) și bicarbonat (165.03-275.36 mg/l) pentru acviferul din Oradea, respectiv de ionii bicarbonat (2195.37-2403.65mg/l) și clor (542.87-625.21 mg/l) pentru acviferul din Săcuieni. Cationii majoritari dizolvați în acviferul termal Oradea sunt cei de calciu (134.28-274.95 mg/l) și magneziu (32.71-71.22 mg/l), respectiv sodiu (1239.24-1396.21 mg/l) și potasiu (39.92-58.15 mg/l) pentru Săcuieni.
- ❖ Ținând cont de ponderea (%) ionilor majoritari prezenți în cele două acvifere termale, pot fi conturate două faciesuri hidrogeochimice, corelate cu particularitățile hidrogeologice ale acviferelor și anume: ape sulfato-bicarbonato-calco-magneziene (acviferul triasic Oradea), respectiv ape bicarbonato-cloro-sodice (acviferul ponțian Săcuieni).
- ❖ În cazul apelor geotermale prelevate din acviferul Oradea, conținutul de acizi humici se încadrează între 0.55 mg/l și 1.38 mg/l, având valori considerabil mai mici decât cele prelevate din acviferul Săcuieni (2.13 și 2.61 mg/l). Conținutul

ridicat de acizi humici identificat în acviferele din Săcuieni, poate fi o consecință a prezenței stratelor de cărbuni din zonă.

- ❖ Datele obținute au demonstrat prezența fenolului și a unor compuși nitro- și clorofenolici în probele de apă prelevate din acviferul Săcuieni.
- ❖ Probele de apă geotermală din perimetrul Oradea au avut un conținut scăzut de hidrocarburi petroliere (până la 1.5 mg/l) comparativ cu acviferul termal Săcuieni, unde nivelul acestor compuși a atins 41.18mg/l.
- ❖ Nivelul de radionuclizi din apele geotermale din Oradea (12.95-34.82 Bq/l pentru ^{222}Rn și 0.25-1.82 Bq/l pentru ^{226}Ra) a fost mai ridicat comparativ cu nivlul înregistrat în Săcuieni (21.05-22.88 Bq/l pentru ^{222}Rn și 0.83-1.19 Bq/l pentru ^{226}Ra).
- ❖ La deversarea apelor geotermale uzate în emisarii de suprafață, au fost înregistrate depășiri ale CMA (concentrației maxim admise) pentru ionii de clor (sonda 1704-Săcuieni), ionii sulfat (sond 4005-Oradea), ionii amoniu și hidrocarburi petroliere (sondele 4691 și 1704 din Săcuieni).
- ❖ Analizând caracteristicile hidrochimice ale probelor prelevate din emisarii de suprafață, în aval de locul de deversare a apelor geotermale uzate și ținând cont de valorile CMA pentru fiecare clasa de calitate, se poate observa că pentru unii parametri (sodiu și amoniu) emisarii de suprafață care colectează apele termale uzate se încadrează în clasele de calitate IV și V, având o stare ecologică slabă, respectiv foarte proastă.
- ❖ Poluarea acestor cursuri de apă se datorează unor cauze cumulate: atât activităților din amonte de perimetrul de exploatare a zăcămintului termal cât și deversărilor de ape geotermale uzate.
- ❖ Conținutul de radon și radium din apa menajeră încălzită prin intermediul apei geotermale nu suferă modificări semnificative pe parcursul traversării schimbătoarelor de căldură, demonstrându-se astfel că apa menajeră nu suferă o contaminare cu radionuclizi pe parcursul încălzirii.
- ❖ Deversarea apelor geotermale uzate cu un conținut de radionuclizi în emisarii de suprafață nu conduce la modificări semnificative în ceea ce privește activitatea celor doi radionuclizi în cursurile de apă receptoare.
- ❖ Rezultatele au indicat existența unor nivele scăzute de radon în interiorul locuințelor încălzite prin intermediul apei geotermale. Valorile medii ale concentrației radonului din interiorul locuințelor din Oradea (30.78 Bq/m³) precum

și cele din Săcuieni (23.22 Bq/m^3) sunt mult sub limita maximă recomandată de WHO (100 Bq/m^3), sau cea recomandată de ICRP (200 Bq/m^3).

- ❖ Deși energia geotermală face parte din categoria energiilor puțin poluante, gestiunea și exploatarea resurselor geotermale trebuie făcută cu maximă atenție pentru a evita efectele negative asupra mediului înconjurător și sănătății umane, care ar putea rezulta în urma contaminării chimice (cu diferite substanțe chimice), sau fizice (radioactivă, termică).
- ❖ Rezultatele obținute în urma prezentului studiu indică prezența unor potențiali factori de risc pentru mediu și sănătatea umană, ca urmare a exploatării apelor geotermale din cele două perimetre. Este vorba despre prezența în cantități ridicate a ionilor de clor (Săcuieni), sulfat (Oradea), amoniu, a hidrocarburilor petroliere (Săcuieni), a compușilor fenolici (Săcuieni), a radiului (Oradea), precum și temperaturii ridicate a apelor geotermale la deversare (Oradea).

Bibliografie selectivă:

- Airinei St., 1981, Potentialul geotermic al subsolului României, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, p.142.
- Airinei Ș., 1987, Geotermia cu aplicații la teritoriul României, Ed. Științifică și Enciclopedică București, 410 p
- Bandrabur T., Ghenea C., Ghenea A., Craciun P., 1983, Mineral and thermal water map of Romania, Scale 1:1 000 000, Anuarul Institutului de Geologie și Geofizică, vol LXIII, p. 179-186
- Beca C., Prodan D., 1983, Geologia zăcămintelor de hidrocarburi, p.185-189, Editura Didactică și Pedagogică, București
- Bencini A., Duchi V., Casatello A., Kolios N., Fytikas M., Sbaragli L., 2004, Geochemical study of fluids on Lesbos island, Greece, Geothermics 33 (5), p 637-654
- Bleahu M., Istocescu D., Diaconu M., 1971, Formațiunile preneogene din partea vestică a Munților Apuseni și poziția lor structurală, D.S.Inst.Geol., vol.LVII, p.5-21
- Burchiu N., Duțianu D., Papa E., Radu C., 1998, Analiza potențialului energetic și tehnologiilor de utilizare existente în diferite sisteme și perimetre geotermale conturate în ultimele trei decenii pe teritoriul României, Romanian Journal of Geophysics Special issue: Resurse geotermale, p.25-53

- Baciu C., 2004, Hidrogeologie, elemente teoretice și aplicații practice, Editura Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 151 p
- Butac A., Opran C., 1985, Geothermal resources in Romania and their utilization, *Geothermics*, 14, 2/3, 371-377.
- Codrea V., Tantau I., Farcas S., Wanek F., Chira C., 1996, Etudes preliminaires concernant le Quaternaire de Jimbolia (Banat, Roumanie), *Studia Univ Babes Bolyai, Geol.*, 41/2, p. 103-115, Cluj – Napoca
- Cohuț I. , 1986, Sistemul hidrogeotermal Oradea-Felix, *Anuar Crisia*, nr.16, p.616-628
- Cohut I., Bendea C., 2000, Romania update report for 1995-1999, *Proceedings World Geothermal Congress 2000, Kyushu-Tohoku, Japan, May 28 – June 10*
- Filipescu M.N., Huma I., 1979., *Geochimia gazelor naturale*, p.138-140, Editura Academiei RSR, Bucuresti
- Gilău L., 1997, Caracterizarea chimică a apelor geotermale din Câmpia de Vest a României -Teză de Doctorat, UBB, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca
- Giurgea P., 1972, Contributii la cunoasterea hidrogeologiei depozitelor Pannoniene si Cuaternare din Bazinul Ierului, *St.tehn.ec.*, E 10, p113-133
- He K., Stober I., Bucher K. , 1999, Chemical evolution of thermal waters from limestone aquifers of the Southern Upper Rhine Valley, *Applied Geochemistry*, 14 (2), p. 223-235
- Hurter S., Haenel R. (eds) 2002, Atlas of geothermal resources in Europe. European Commission, Publication EUR 17811, 92 p., 89 hărți.
- Ianovici V., Borcoș M., Bleahu M., Patrulius D., Lupu M., Dimitrescu R., Savu H., 1976, *Geologia Munților Apuseni*, Edit.Academiei , București, 631 p.
- ICRP 65, 1994, International Comission on Radiological Protection. Protection against Radon-222 at home and at work, Pergamon Press, Oxford.
- Istocescu^a D., Mihai A., Diaconu M., Istocescu F., 1970, Studiul geologic al regiunii cuprinse între Crisul Repede si Crisul Negru, *Dari de seama ale sedintelor-Tectonica si geologia regionala*, vol LV
- Istocescu^b D., Istocescu G., 1970, *Geologia partii de nord a Depresiunii Pannonice (sectorul Oradea-Satu-Mare)*, *Dari de seama ale sedintelor*, LV/5, Bucuresti, p. 74-89

- Kuhn M., 2001, Concepts, Classification, and Chemistry of Geothermal Systems, Reactive Flow Modeling of Hydrothermal Systems, vol. 103/2001, p. 11-44 Springer Berlin / Heidelberg
- Mészáros N., Barbu O., Codrea V., 1999. The Nannoplankton from the Șuncuiuș Formation (Lower Liassic; Pădurea Craiului Mountains, Western Romania). Studia Univ. Babeș-Bolyai, Geologia, XLIV, 2, 89-101, Cluj-Napoca.
- Mcintosh S., King T., Wu D. , Hodson P.V., 2010, Toxicity of dispersed weathered crude oil to early life stages of atlantic herring (*Clupea Harengus*), Environmental toxicology and chemistry, Vol.29(5), 1160 - 1167
- Mihăilă N., Feru M., Ianc R., 1969, Cercetari hidrogeologice în zona Oradea-Dioșig-Săldăbagiu de Barcău., Dari de seama ale sedintelor, LIV,3,Bucuresti, p.425-455
- Miklos A. Antics, 1997, Computer simulation of the Oradea geothermal reservoir, Proceedings. Twenty-Second Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, January 27-29, pp. 491-495
- Miklos A., 2000, Computer simulation of geothermal reservoirs in the Pannonian Basin, eastern Europe, Proceedings World Geothermal Congress 2000, Kyushu-Tohoku, Japan, May 28 – June 10
- Milcoveanu D., 1984, Geotermia si petrolul, pp 14-79 și pp.128-133, Editura Facla, Timisoara
- Muraoka H., Gunnlaugsson E., Song Y., Lund J., Bromley C., Rybach L., 2010, International Database of Hydrothermal Chemistry: a Case of Task-A of Annex VIII of IEA-GIA, Proceedings World Geothermal Congress 2010, Bali, Indonesia, 25-29 April 2010
- Mutihac V., Ionesi L., 1975, Geologia Romaniei , Editura Tehnica, Bucuresti
- Negoită V., 1970, Étude sur la distribution des températures en Roumanie, Rev. Roum. geo 1. geophys.géol., serie de geophys, 14, p. 25-30
- Panu D, Mitrofan H., Serbu V., 1996, Sustainable development of geothermal fields in the Pannonian Basin - a case study, Proceedings. Twenty-First Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University. Stanford. California, January 2-24. SGP-TR- 15 1, p. 507-514
- Paraschiv D., Cristian M., 1973, Asupra particularitatii regimului geotermic in nord-estul Depresiunii Panonice, Petrol si gaze, 24, nr.11, Bucuresti, p.655-660

- Paraschiv D., Ghenea C., Vasilescu G., Opran C., Pricajan A., Golita N., 1975, The research stage of thermal waters in Romania and possibilities to evidence new aquiferes, St.tehn.ec., E, 12, Bucuresti, p.111-137
- Petrescu, I., Nicorici, E., 1979. Biostratigrafia depozitelor pliocene din forajele de la Roşiori-Oradea şi Voivozi. Nymphaea, Muzeul Țării Crişurilor, VII, Oradea.
- Plaviţă R., Cohut I., 1992, Industrial prospects for the Sacuieni geothermal area in Bihor County- Rumania, Geothermics, vol. 21 (5-6), pp. 847-853
- Popa M.E., Barbu O., Codrea V., 2003, Aspects of romanian early jurassic palaeobotany and palynology. Part V. Thaumatopteris brauniana from Țuncuiuş, Acta Palaeontologica Romaniae, vol. V., nr. 4, p. 361-367
- Preda I., 1962, Studiul geologic al regiunii Roşia-Meziad (M-ții Pădurea Craiului), Ed. Acad.Romana, Bucureşti
- Qin D., Turner J. V., Pang Z., 2005, Hydrogeochemistry and groundwater circulation in the Xi'an geothermal field, China, Geothermics 34 (4), p 471-494
- Răileanu G., 1957, Cercetări geologice în regiunea Roşia (M-ții Pădurea Craiului), Anal.Univ. "C.I.Parhon", Seria Țt.Naturii, nr 9
- Rosca, M., Antics, M., Sferle, M., 2005, Geothermal Energy in. Romania. Country Update 2000-2004, Proceedings, WGC. 2005, Antalya, Turkey
- Paraschiv D., Ghenea C., Vasilescu G., Opran C., Pricajan A., Golita N., 1975, The research stage of thermal waters in Romania and possibilities to evidence new aquiferes, St.tehn.ec., E, 12, Bucuresti, p.111-137
- Paal G., 1975, Contribuții la hidrogeologia zăcămintului de ape termale din zona Oradea-Felix, Revista Nympheria-Muzeul Țării Crişurilor, p.1-22, Oradea
- Roba C**, 2006, Geotermia-o sursă energetică de perspectivă pentru România, *Eco Terra*, nr.10, p.9
- Roba C**, Olah Șt, 2007, Încălzirea serelor din Livada (județul Bihor) cu apă geotermală, Environment &Progress-10/2007, Ed. EFES, Cluj-Napoca, p. 391-395
- Roba C**, Olah Șt, 2008, The perspective of the geothermal sources in Europe – Case of Study: Romania, *Studia Universitatis, Babes-Bolyai, Ambientum, II*, Ed. EFES
- Roba C**, Petrescu I, 2008, Geothermal energy, a safety alternative for the environment, lucrare prezentată în cadrul “ The 1st international scientific conference of undergraduate, Master and Postgraduate Students-Odessa, Ucraina”, 17 -18 Aprilie 2008

- Roba C**, Nemeş C, The romanian legislation vs. the human impact on the environment, *Environment &Progress-13*, Ed. EFES, Cluj-Napoca, in curs de publicare
- Roba C**, Codrea V, Nemes C, Implementarea legislatiei EU la nivel national in ceea ce priveste exploatarile geotermale din Romania, *Environment &Progress* nr.16, în curs de publicare
- Roba CA**, Codrea V, Moldovan M, Baciuc C, Cosma C, 2010, Radon and radium content of some cold and thermal aquifers from Bihor County (northwestern Romania), *Geofluids*, in press
- Săndulescu M., 1984, *Geotectonica României*, p. 34-48, 131-153, 285-286, Editura Tehnică, Bucureşti
- Scrădeanu D, Alexandru Gh, 2007, Hidrogeologie generală, Editura Universităţii din Bucureşti; 320p.
- Stănăşel^b O., Gilău L., 2003, Interpretation of geochemical data from wells in the western geothermal field of Romania, International Geothermal Conference, Reykjavík, Sept. 2003,
- Țenu A., 1981, Zăcămintele de ape hipertermale din nord-vestul României, Editura Academiei RSR, Bucureşti, 206 p.
- US-EPA 2000, Canadian Environmental Protection Act, Priority list assessment report: Phenol, February 2000 (www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/phenol/phenol.html, consultat în octombrie 2008).
- Vasilescu Gh., Nechiti G., 1968, Contributii la cunoasterea geologiei si hidrogeologiei zonei orasului Oradea, *Buletinul Societatii de Stiinte Geologice din Romania*, vol.X, p. 291-307, Bucuresti
- Vasilescu G., Nechiti G., 1970, Cercetări hidrogeologice în zona staţiunilor balneare “Felix” si „1 Mai” judeţul Bihor, *Studii tehnice si economice*, E,8,Bucuresti, p.115-133
- Veliciu S., 1987, Geothermics of the Carpatian area, *Anuarul Instit. Geolo al Romniei*, vol. 67, bucuresti, p 81-116
- Visarion M., Polonic E., ALI Mehmed E., 1979, Contributii geofizice la cunoasterea structurii de NE a Depresiunii Pannonice si a unitatilor limitrofe. *St.teh.ec.*, Seria D, 12, Buc, p.45-57
- WHO 2009, WHO Handbook on Indoor Radon: A Public Health, www.who.int, consultat in septembrie 2010