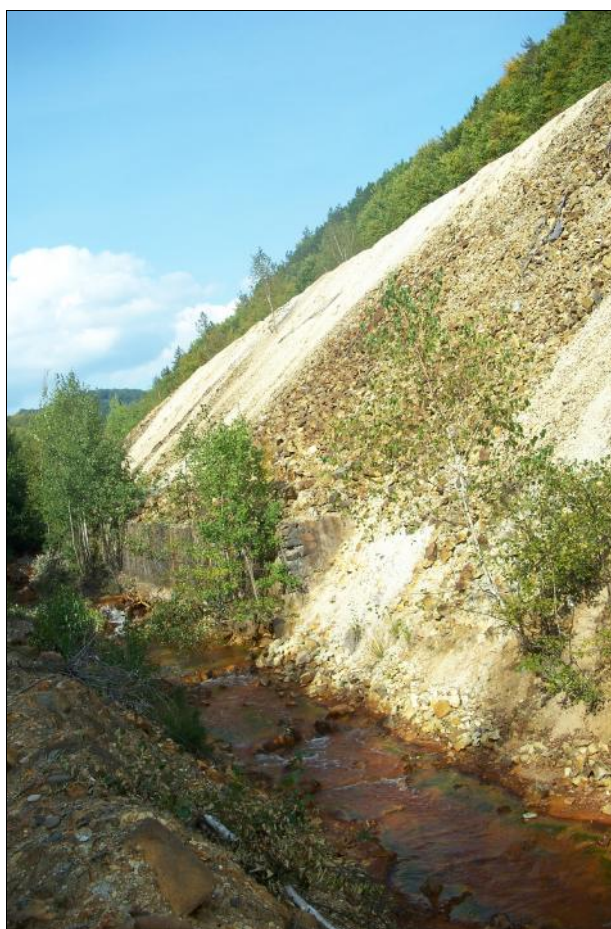


Universitatea "BABEȘ -BOLYAI" Cluj-Napoca
Facultatea de Biologie și Geologie
Catedra de Mineralogie

Impactul exploatărilor miniere aurifere și polimetalice asupra mediului înconjurător în zona Nistru-Băița (România)

– *Abstractul tezei de doctorat* –



Coordonator științific:

Prof. Univ. Dr. Corina IONESCU

Doctorand:

István Nagy-Korodi

Cluj-Napoca

2012

CUPRINS

CAPITOLUL 1. INTRODUCERE	4
CAPITOLUL 2. MAGMATISMUL NEOGEN ȘI DEPOZITELE DE MINEREU AFERENTE ÎN ZONA BAIJA MARE	6
CAPITOLUL 3. DEPOZITELE DE MINEREU DIN NISTRU ȘI BĂIȚA	7
CAPITOLUL 4. PROBE ȘI METODE DE ANALIZĂ	8
CAPITOLUL 5. GEOCHIMIA MEDIULUI AFECTAT DE MINERIT	9
CAPITOLUL 6. MINERALOGIA ȘI GEOCHIMIA ZONELOR DE MINERIT DIN REGIUNEA NISTRULUI	10
6.1. Măsurările de pH, EC și potențial redox în pârâul Nistru	10
6.2. Mineralogia sedimentului din pârâul Nistru.....	11
6.3. Geochimia apei din pârâul Nistru.....	12
CAPITOLUL 7. MINERALOGIA ȘI GEOCHIMIA ZONELOR MINIERE DIN REGIUNEA VALEA ROȘIE – VĂILE BĂIȚA	12
7.1. Măsurările de pH, EC și Eh în pâraiele Valea Roșie și Băița	13
7.2. Mineralogia precipitatelor stratificate din albia râurilor Valea Roșie și Băița deduse (microscopie optică și XRPD).....	13
7.3. Chimia precipitatelor din Valea Roșie și Băița (date de EMPA).....	16
7.4. Studiul SEM-EDX al precipitatelor din Valea Roșie.....	17
7.5. Spectroscopia de tip Mössbauer (MSP) a precipitatelor din Valea Roșie.....	18
7.6. PGAA – ul probelor globale de precipitate din Valea Roșie	19
7.7. Analize de ICP-AES pentru drenajul minier acid	20
7.8. Studiul TEM al precipitatelor de AMD.....	22
CAPITOLUL 8. MEDIUL MINIER ÎN ZONA NISTRU-VALEA ROȘIE-BĂIȚA: O ABORDARE BIOLOGICĂ	24
8.1. Test de toxicologie cu salata verde	24
8.2. Teste toxicologice cu lintiță	25
8.3. Studii de biodiversitate în pâraiele Valea Roșie și Băița	26
8.4. Microbiologia râului Valea Roșie afectat de AMD.....	28
CAPITOLUL 9. DISCUȚII	29
CAPITOLUL 10. CONCLUZII	35
BIBLIOGRAFIE	37

Cuvinte cheie: drenaj minier acid, zăcămintele de minereu polimetalic, poluarea mediului, ecotoxicologie, Nistru, Băița, Valea Roșie, Magmatism neogen, România.

CAPITOLUL 1. INTRODUCERE

Este cunoscut faptul că interacționarea sinergică și antagonică a diferitelor procese termodinamice conduc la ciclicitatea elementelor în univers. De-a lungul istoriei, omul, condus de curiozitatea sa, a dezvoltat o imagine complexă, în scopul de a înțelege procesele care au creat și păstrat acest echilibrul elementelor. El a învățat cum să folosească aceste procese și elemente în avantajul său și cum să creeze faze și substanțe chimice noi, creații care ar putea exista pentru mii de ani. Cu toate acestea, a construi ceva nou sau a transforma ceva existent este o responsabilitate mare. Trebuie respectate regulile naturii și armonia care a fost netulburată, înainte de apariția omenirii.

Omenirea în general eșuează să-și îndeplinească datoria față de natură și acest lucru rezultă în poluarea mediului. În cadrul acesta, oxidarea sulfurilor asociată drenajului minier acid (AMD) poluează mediul înconjurător în numeroase locuri din întreaga lume. Pe lângă pH-ul scăzut (1 – 4) și conductivitatea electrică ridicată, o concentrație extrem de mare de Fe^{3+} și SO_4^{2-} și alte elemente potențial toxice pentru mediu caracterizează aceste ape acide legate de mineritul de minereu (Schwertmann, 1985; Bigham et al., 1996; Regenspurg et al., 2004; Accornero et al., 2005; Blowes et al., 2005; Nagy et al., 2006; Nagy-Korodi et al., 2009, 2011).

Zona Nistru-Valea Roșie-Băița (NBA) se află în Munții Gutâi, în județul Maramureș (Nord Vestul României), bine cunoscută pentru metalele de bază (Cu, Pb, Zn) și industria de prelucrare a minereului de aur (Fig. 1.1a). Zona NBA reprezintă un ”punct fierbinte” al mediului, datorită modificării intense de sulfurat, scurgerii acide din mine și poluării semnificative cu metale grele legate de mineritul vechi și actual (vezi Cordoș et al., 2003; Macklin et al., 2003; Osán et al., 2004; Rauta et al., 1995; Sárkány-Kiss and Sîrbu, 1999). Aceste procese sunt cele mai evidente în haldelele miniere din împrejurimile satului Nistru și aluviul râurilor Nistru (NR), Valea Roșie (VR) și Băița (BR) (Fig. 1.1.b).

Cu ceva timp în urmă, varul hidratat [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] a fost utilizat pentru a neutraliza apa acidă a râurilor Valea Roșie și Băița, dar din cauza utilizării inadecvate și problemelor tehnice, această procedură a fost oprită. În prezent, fără nici un tratament anterior, apa intens colorată în galben-brun, bogată în Fe, curge din galeriile sistate „9 Mai”, „11 Iunie” și „Băița” direct în pârâul Valea Roșie, iar apoi e transportată în râul Băița și râul Someș și mai

departe ajunge în râul Tisa. Acesta din urmă a înregistrat mai multe evenimente de poluare în cursul ultimului deceniu (Macklin et al., 2003; Osán et al., 2004).

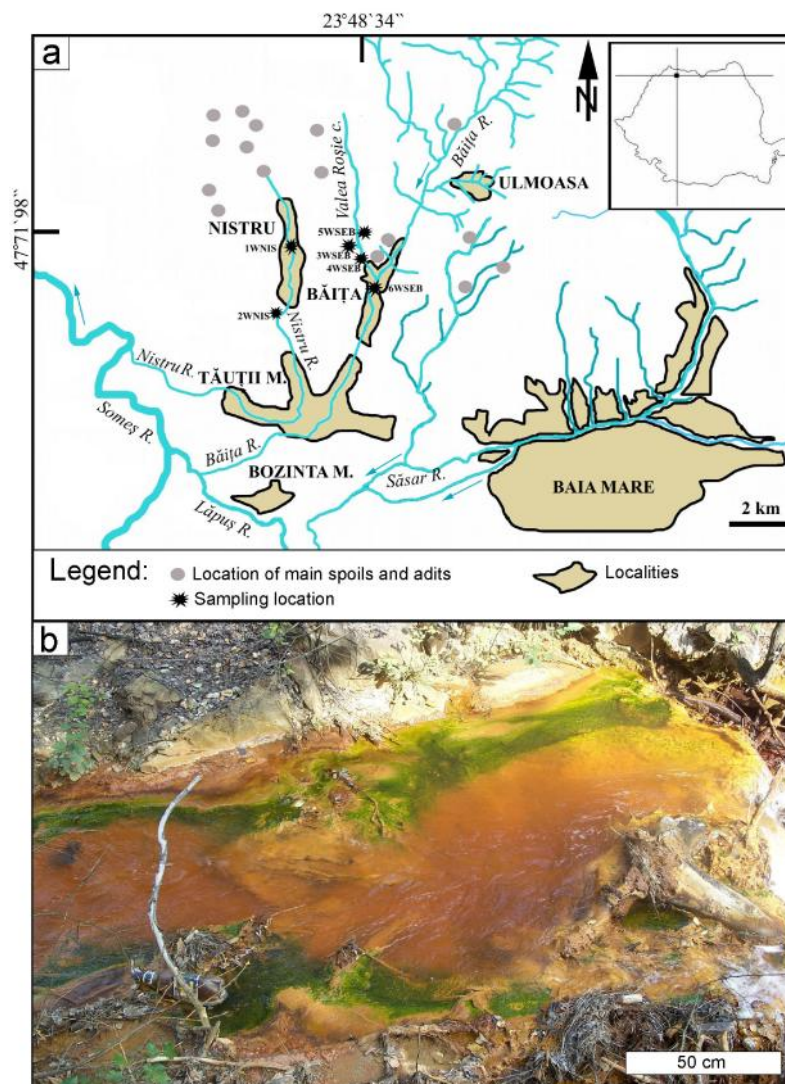


Fig. 1.1 a) Zona minieră Nistru-Băița, cu localizarea probelor (steluțe negre); b) Aspectul albiei râului Valea Roșie aval de stația de tratare a apei, cu alge verzi care acoperă sedimentul aluvial (punct de măsurare 4WSEB). Inserția din dreapta sus (b) reprezintă poziția zonei studiate pe teritoriul României.

Munții Gutâi sunt situate în partea de Nord-Vest a Carpaților Orientali, o zonă compusă dintr-un subasment pre-neogen, sedimente neogene și roci magmatice neogene (Borcoș et al., 1980, 1981, 1984; Săndulescu, 1984). Cele din urmă fac parte lanțul vulcanic Neogen-Cuaternar al Carpaților (Seghedi et al., 1998, 2004a,b) și sunt dominate de curgeri de lavă intermediară și acidă, brezii de lavă, piroclastite și corpuri subvolcanice. Zăcămintele și mineralizațiile hidrotermale de Pb-Zn-Cu-Au-Ag au fost exploatate încă din antichitate (Lang, 1979). Activitatea minieră de lungă durată din această zonă dus la formarea numeroaselor halde pe întreaga regiune, în special în jurul galeriilor (Fig. 1.1a).

CAPITOLUL 2. MAGMATISMUL NEOGEN ȘI DEPOZITELE DE MINEREU AFERENTE ÎN ZONA BAIA MARE

Pe teritoriul României, cel mai recent eveniment magmatic este cel Cenozoic. Acesta cuprinde magmatism de la calco-alkalin la alcalin, în special vulcanism. Acest eveniment magmatic a durat de la Neogen (Miocen) până la Cuaternar (Pliocen) și poate fi urmărit din SE Austriei până în Carpații Occidentali, precum și în Munții Apuseni (Seghedi et al., 1998, 2004a,b). La scară mai mare, magmatismul "a fost controlat de subducția și coliziunea Africii cu Eurasia de la Cretacic până la Neogen" (Seghedi & Downes, 2011).

Județul Baia Mare din NW României (Fig. 2.1, 2.2) reprezintă un segment complex al lanțului vulcanic din Carpații Orientali. Vulcanismul calco-alkalin și intruziunile subvulcanice au vârsta de la 13.4 la 6.9 Ma și sunt parțial contemporane cu depunerea de roci sedimentare ale Badenianului Superior și Panonian (Pécskay et al., 1995, 1997, 2006; Seghedi et al., 2004a). Un număr mare de zăcăminte de minereu sunt asociate de acest eveniment magmatic. Mai multe studii (Bailly et al., 1998; Grancea et al., 2002) au identificat cinci etape de mineralizare în zona Baia Mare: (1) o primă etapă, cu depunerea fazelor bogate în Fe; (2) o

etapă Cu-(Bi)-W; (3) o etapă Pb-Zn; (4) o etapă Sb, și (5) o etapă Au-Ag.

Materialul steril (ganga) include cuarț-illit/muscovit (sericit)-feldspat potasic (adular) pentru sistemele de Au-Ag și respectiv cuarț-calcit-rodocrozit-rononit pentru mineralizațiile de Pb-Zn.

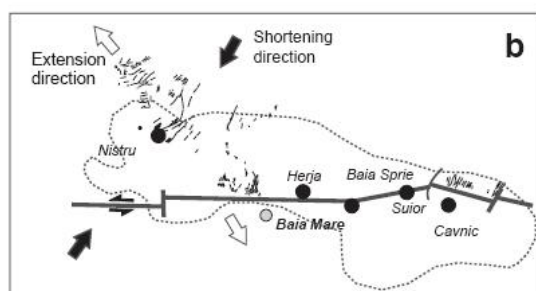
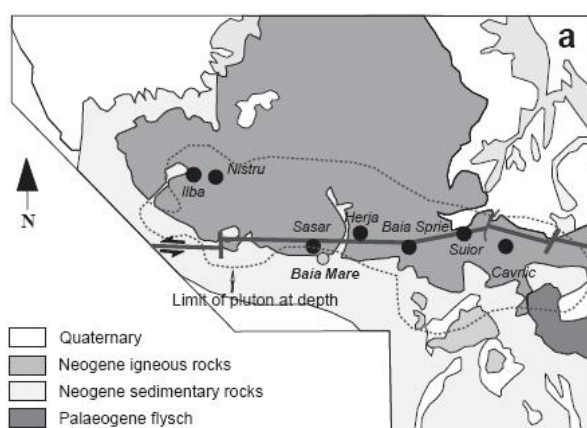


Fig. 2.1 a) Hartă structurală a sectoarelor centrale din județul Baia Mare, inclusiv distribuția de mineralizare; b) Interpretarea sistemelor venoase din județul Baia Mare (din Neubauer et al., 2005).

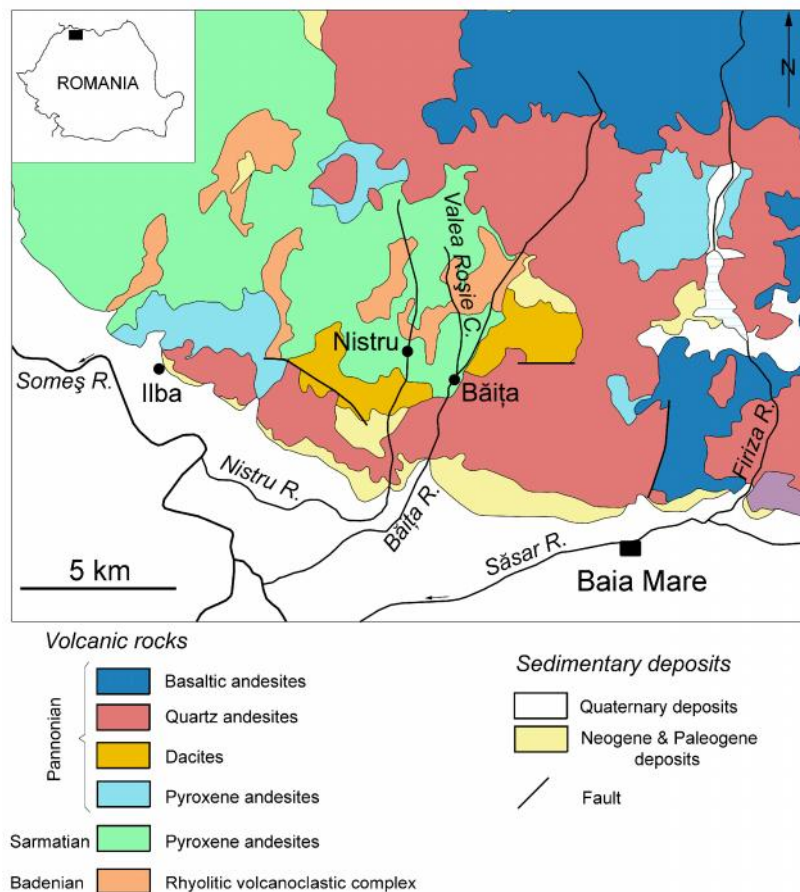


Fig. 2.2 Hartă geologică simplificată reprezentând partea de sud a Munților Gutâi bazată pe Jurje et al. (2012). Inserarea din stânga – sus reprezintă poziția hartei pe teritoriul României.

CAPITOLUL 3. DEPOZITELE DE MINEREU DIN NISTRU ȘI BĂIȚA

Intre mineralizările hidrotermale Neogene de minereu de Pb-Zn-Cu-Au-Ag din Munții Gutâi un depozit important este Nistru–Băița, localizat la convergența filoanelor de Cu-Pb-Zn asociate andezitelor piroxenice sarmațiene cu filoanele de Au-Ag asociate andezitele cuarțifere pannoniene (Borcoș et al., 1972a,b, 1974a,b; Kovacs et al., 1997a,b; Damian, 1999a,b, 2003; Kovacs, 2001; Kovacs and Fülöp, 2003). Galeriile „9 Mai” și „11 Iunie” din zona Nistru și respectiv „Cîmpurele” în zona Băița constituie încă obiectiv al unei activități miniere și în consecință eliberează cantități însemnate de apă poluată în sistemele riverane din apropiere.

CAPITOLUL 4. PROBE ȘI METODE DE ANALIZĂ

Studiul include două abordări diferite, una geologică și una biologică. Prin seturile diferite de metode a fost posibilă evidențierea impactului geologic și biologic, cauzate de drenajul minier acid în sistemul de râuri Nistru-Valea Roșie-Băița. În timpul studiului au fost recoltate un total de 2719 de probe (Tabelul 4.1). Dintre acestea, 423 de probe au fost folosite pentru analize fizico–chimice (inclusiv mineralogice) iar 2296 de probe pentru investigații biologice.

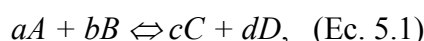
Tabelul 4.1 Metodele utilizate în studiu și în numărul de probe studiate cu fiecare metodă. Cantitatea de probă implicată depinde de standardele specifice fiecărei metode.

Crt.№	Metoda de analiză	Numărul de probe studiate
1.	Microscopie optică în lumină polarizată (OM) (secțiuni subțiri)	16
2.	Măsurarea pH-ului	50
3.	Măsurarea potențialului redox (Eh)	50
4.	Măsurarea conductivității electrice (EC)	50
5.	Difracția de raze X pe pulberi (XRPD)	120
6.	Microscopie electronică de scaning (baleiaj) (SEM)	30
7.	Microchimie (microsondă electronică) (EMPA)	30
8.	Măsurare calitativă EDX (asociată cu SEM)	60
9.	Spectroscopie Mössbauer (MSP)	3
10.	Analize de activare promptă Gamma (PGAA)	1
11.	Spectroscopie cu emisie de plasma atomică cuplat inductiv (ICP-AES)	13 (probe de apă)
12.	Microscopie electronică de transmisie (TEM)	3
13.	Test de toxicitate cu salată verde (semințe)	1300
14.	Test de toxicitate cu lintiță (plăntuță)	975
15.	Test de biodiversitate	20
16.	Electroforeză cu gel de denaturare a gradientului (DGGE) - microbiotă	1
TOTAL		2719

Experimentele biologice au inclus teste de germinare cu semințe de salată verde (*Lactuca sativa* L. var. *Great Lakes 118*), teste de creștere cu lintiță (*Lemna minor*, L.), studii de biodiversitate a malurilor curgerilor de apă Valea Roșie și Băița precum și studii microbiologice – microbiota de la Valea Roșie.

CAPITOLUL 5. GEOCHIMIA MEDIULUI AFECTAT DE MINERIT

Studiul echilibrului chimic este bazat pe legea acțiunii de masă, care prevede că rata reacțiilor chimice este proporțională cu masele active ale substanțelor participante (Hem, 1961; Fetter, 1994). Acest principiu a fost propus de Guldberg și Waage în mijlocul secolului 19th (Hem, 1985). O reacție ipotetică de bază între substanțele A și B care produce produsele C și D, într-un sistem închis, poate fi scrisă sub forma (Ec. 5.1):



unde a, b, c, d mici reprezintă coeficienți necesari pentru a echilibra ecuația. Ratele reacțiilor averse și reverse, în conformitate cu legea de masă, vor fi exprimate de ecuațiile (Hem, 1985):

$$R_1 = k_1' [A]^a [B]^b, \quad (\text{Ec. 5.2})$$

și

$$R_2 = k_2' [C]^c [D]^d, \quad (\text{Ec. 5.3})$$

unde termenii în paranteză reprezintă masele active. Valoările k_1' și k_2' sunt proporțional constante în reacțiile averse și reverse (Hem, 1985). În cazul în care $R_1=R_2$, sistemul va fi într-o stare de echilibru dinamic și nu va avea loc nici o schimbare în concentrațiile active (reprezentate de cantitățile în paranteză). Acest lucru conduce la expresia Ec. 5.4 (Hem, 1985):

$$[C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b = k_1' / k_2' = K, \quad (\text{Ec. 5.4})$$

Cantitatea K reprezintă constanta de echilibru (Ec. 5.4). Are o valoare caracteristică pentru orice set de reacții și produse, totodată, sunt disponibile mai multe valori determinate experimental în literatura de specialitate publicată (Hem, 1985). Valoarea constantei de echilibru este influențată de temperatură și presiune. Condițiile termodinamice standard (25°C și presiune de 1 atm) sunt în general specificate, dar valoarea lui K a fost determinată în cazul mai multor reacții la alte temperaturi sau într – un interval de temperatură (Hem, 1985).

Scurgerea acidă din mine și haldelele miniere contaminate suprafața apei, apele subterane, solurile și sedimentele în nenumărate locații din întreaga lume. Principalele minerale sulfurice din deșeurile miniere sunt pirita, pirotina și calcopirita și alte minerale susceptibile la oxidare, care eliberează elemente ca As, Al, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Zn și Pb. Factorii și procesele teoretice care intervin în evoluția fazelor rezultate ăprin activitatea minieră se clasifică astfel:

5.1. Procesele geochemice ale alterării haldelelor

5.1.1. Terminologia de bază

5.1.2. Halde: Locația și construirea haldelor

Fluxurile geochemice din haldeler de roci (steril)

Fluxurile geochemice din iazuri de decantare

5.1.3. Procese de alterare ale haldelor și reziduurilor

5.1.4. Alterarea sulfurilor Fe, Cu, Pb și Zn (procesele de alterare în următoarele cazuri: pirită, marcasită, pirotină, calcopirită, sfalerit, galenă, precum și minerale secundare formate prin alterarea sulfurilor: goethit, lepidocrocit, akaganéit, hidroxid de Fe amorf, ferrihidrit, jarosit, schwertmannit, alți sulfați de Fe).

CAPITOLUL 6. MINERALOGIA ȘI GEOCHIMIA ZONELOR DE MINERIT DIN REGIUNEA NISTRULUI

Ca o consecință a sute de ani de minerit, în zona Nistrului sunt numeroase haldele vechi și recente. Materialul lor poate contamina apele de suprafață, apele subterane, solurile și sedimentele aluvionare. După cum este menționat în capitolul ”Introducere”, studiul nostru a fost axat pe cea mai mare haldă, numită „Halda veche din Nistru” (NOS), precum și pe caracteristicile râului Nistru, care curge în apropiere. Acesta din urmă a inclus nu numai geochemia apei observată într-o perioadă de 3 ani dar și sedimentele din albia râului.

Materialul din care este constituit NOS are o granulometrie heterogenă, variind de la material foarte fin (lutitic), cu aspect argilos la fragmente mari de andezite piroxenice puternic alterate. Microscopia optică în lumină polarizată, arată prezența cuarțului, a feldspatului plagioclaz parțial transformat în minerale argiloase, a piroxenilor și amfibolilor total sau parțial substituiți de clorit ± minerale opace. De asemenea, sunt vizibile granule de pirită, magnetit, ilmenit.

6.1. Măsurările de pH, EC și potențial redox în pârâul Nistru

Parametrii fizico – chimice măsurate în pârâul Nistru în 2009 și 2010 arată un pH neutru (între 6.38 și 7.19), o conductivitate ușor variabilă dar scăzută (între 215 și 409 $\mu\text{S}/\text{cm}$, cu o valoare medie de 290 $\mu\text{S}/\text{cm}$), și un potențial redox ușor variabil (de la 172 la 242 mV și o valoare medie de 210 mV).

6.2. Mineralogia sedimentului din pârâul Nistru

Difracția de raze X a relevat predominanța cuarțului și prezența jarositelor (K- și hidroniu jarosit), a goethitului și ocazional a albitului (tabelul 6.1) în proba globală 1SPN și în fracțiunea grosieră (≤ 100 și $> 63 \mu\text{m}$). În fracțiile mai fine, i.e. ≤ 63 și $> 20 \mu\text{m}$, și respectiv $\leq 20 \mu\text{m}$, au fost de asemenea identificate caolinit și schwertmannit. Ordinea descrescătoare a frecvenței de minerale în proba 1SPN este: cuarț, hidroniu- și K-jarosit, goethit, albit, schwertmannit și caolinit. Probele colectate din sedimentul aluvial al pârâului Nistru sunt compuse în principal de minerale din roca gazdă a minereului, respectiv andezite, cum ar fi cuarț, muscovit și feldspați-albit. Minerale metalice cum sunt pirita, sfaleritul, galena, antimonitul sau wurtzitul nu au fost identificate de XRPD. Absența liniilor de difracție care ar putea fi atribuite mineralelor secundare, cum ar fi ferrihidrit, schwertmannit, akaganéit se datorează fie parametrilor fizico–chimici locali, care nu favorizează formarea lor, fie cantității lor scăzute/cristalității scăzute.

Prezența mineralelor primare, cum ar fi feldspatul sau și muscovitul în faza detritică reflectă o scurtă distanță de transport și imaturitatea sedimentului.

Tabel 6.1 Compoziția mineralogică a probelor de la NOS determinată de către XRPD. Abrevieri: Jar – jarosit; Schw – schwertmannit; Gt – goethit; Qtz – cuarț, Ab – albit; Kln – caolinit.

Descrierea probei	Nr. probă	Faze minerale identificate					
		Jar	Schw	Gt	Qtz	Ab	Kln
Probă globală	1SPN1107a	+			+		
	1SPN1107b	+			+	+	
Fracția ≤ 100 și $> 63 \mu\text{m}$	1SPN1107a63				+		+
	1SPN1107b63	+			+	+	
Fracția ≤ 63 și $> 20 \mu\text{m}$	1SPN1107a20		+		+		+
	1SPN1107b20				+	+	
Fracția $\leq 20 \mu\text{m}$	1SPN1107aF	+			+		
	1SPN1107bF				+	+	
Probe tratate cu oxalat de amoniu	1SPNaAO	+			+		
	1SPNbAO	+			+		

6.3. Geochimia apei din pârâul Nistru

Datele chimice și fizice obținute prin ICP-AES pentru probele de apă recoltate din pârâul Nistru, arată că valorile alcaline (Na^+ și K^+) au fost mai scăzute în 2010 (până la 4.25 mmol/l, respectiv 1.69 mmol/l) comparativ cu 2009 (12.50 mmol/l respectiv 4.27 mmol/l). Aceeași constatare este valabilă și pentru Ca^{2+} (de la 53.9 până la 24.3 mmol/l) și Mg^{2+} (de la 12.8 până la 5.29 mmol/l), precum și în cazul anionilor Cl^- și SO_4^{2-} . Totalul solidelor dizolvate a scăzut de la 314 până la 169 mg/l. Numai Mn^{2+} și unii anioni (HCO_3^- și PO_4^{3-}) arată o ușoară creștere.

Din contră, concentrația de metale grele în apele Nistrului, în special Zn, Co, Al, Cu și Cd a crescut în mod semnificativ. De exemplu, Zn a avut în 2009 171 $\mu\text{g/l}$ și a crescut până la 675 $\mu\text{g/l}$ în 2010. Co, de la < 1 $\mu\text{g/l}$ în 2009, a înregistrat 5.69 $\mu\text{g/l}$ în 2010. Cea mai spectaculoasă creștere este la Al, de la 33.1 $\mu\text{g/l}$ în 2009 până la 923 $\mu\text{g/l}$ în 2010 și respectiv Cu, de la 6.93 $\mu\text{g/l}$ până la 84.7 $\mu\text{g/l}$.

CAPITOLUL 7. MINERALOGIA ȘI GEOCHIMIA ZONELOR MINIERE DIN REGIUNEA VALEA ROȘIE – VĂILE BĂIȚA

După cum a fost menționat în capitolul Probe și metode analitice, pe lângă materialele din halde, sedimente aluviale și apa din pârâul Nistru, au fost incluse în studiu și materiale similare (de exemplu sedimente aluviale/precipitate stratificate și apă) recoltate pe malurile râurilor Băița și Valea Roșie.

Studiul complex care a implicat difracția de raze X pe pulberi, microsonda electronică, spectroscopia Mössbauer, spectroscopia de emisie cu plasma atomică cuplată inductiv, cromatografia ionică și microscopia electronică de transmisie a avut drept scop evidențierea speciației de cationi principali (Fe^{2+} și Fe^{3+}) și anioni (SO_4^{2-}) și identificarea mineralele secundare, posibil asociate activității miniere din zonă. Parametrii fizici ai apelor de suprafață au fost, de asemenea, studiați.

7.1. Măsurările de pH, EC și Eh în pâraiele Valea Roșie și Băița

Chimia apelor din pâraul Valea Roșie arată influența drenajului minier acid originar în lucrările miniere subterane. din apropiere. Valoarea aproximativ neutră (pH de 6 la izvoare – proba 3WSEB10) scade pînă la un pH de 3.14, cu o creștere simultană a conductivității electrice de 36 de ori (de la 77 pînă la 2790 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (tabelul 7.1). În aval de confluența pâraului Valea Roșie cu pâraul Băița, pH-ul crește doar ușor pînă la 3.6, cu toate acestea, tendința de creștere a conductivității electrice se menține.

Tabelul 7.1. Valoarea pH, conductivitatea electrică (EC, în $\mu\text{S}/\text{cm}$), potențialul redox (Eh, în mV) și temperatura (t, în $^{\circ}\text{C}$) măsurate în apele pâraurilor Valea Roșie-Băița în 2009 (probele 3WSEB09; 4WSEB09; 5WSEB09 & 6WSEB09) și 2010 (probele 3WSEB10; 4WSEB10; 5WSEB10, 6WSEB10 & 7WSEB10).

Crt. no.		3WSEB09 (2009)	3WSEB10 (2010)	4WSEB09 (2009)	4WSEB10 (2010)	5WSEB09 (2009)	5WSEB10 (2010)	6WSEB09 (2009)	6WSEB10 (2010)	7WSEB10 (2010)
1.	pH	3.32	6.90	3.39	2.78	3.21	3.13	3.31	3.14	3.60
2.	EC	2160	76.8	2290	1536	1020	3120	1540	2790	1110
3.	Eh	411	216	416	477	516	369	470	370	325
4.	t	16.5	19.0	16.8	18.9	18.1	16.6	17.6	17.8	21.6

7.2. Mineralogia precipitatelor stratificate din albia râurilor Valea Roșie și Băița deduse (microscopie optică și XRPD)

În albia râului Valea Roșie, mulți galeți și pietriș sunt acoperiți de un sediment (precipitat) de culoare galbuie (Fig. 1.1). Sedimentul are grosimi variabile și o textură stratificată, fiind compus din strătulețe fine, compacte, de culoare galbenă-brună, alternând cu strătulețe fine mai puțin compacte, friabile, de culoare galbenă deschisă (Fig. 7.1). Uneori strătulețele mai puțin compacte conțin resturi vegetale. Atunci când este uscat (deasupra apei), sedimentul este intens fisurat.

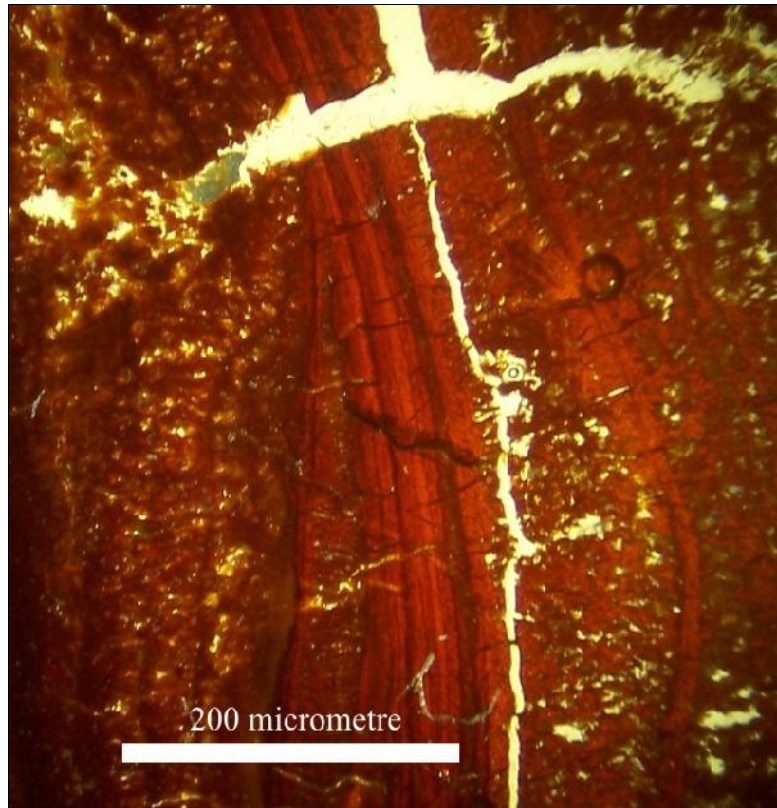


Fig. 7.1. Microfoto a precipitatului fin stratificat din Valea Roșie, în lumină polarizată (1P; proba 5SEDSEB07).

Mineralogia precipitatelor din Valea Roșie, prelevate în 2007 (inclusiv fracțiunile granulometrice descrise în capitolul Probe și metode analitice) și analizate prin difracție de raze X, este prezentată în tabelul 7.2 (vezi Nagy-Korodi et al., 2012). În toate probele sunt prezente fazele minerale cuarț, akaganéit și goethit, cele din urmă fiind evident concentrate în fracțiunile mai fine. Ferrihidritul apare doar în mod aleatoriu, în timp ce jarositul a fost identificat doar în probele globale de sediment.

Tabelul 7.2 Compoziția minerală a precipitatului, determinată de XRPD. Abrevieri: Jar – jarosit; Schw – schwertmannit; Fh – ferrihidrit; Gt – goethit; Ak – akaganéit; Gp – gips; Qtz – cuarț; Hal – halloysit.

Descrierea probei	Nr. probă.	Faze minerale identificate							
		Jar	Schw	Fh	Gt	Ak	Gp	Qtz	Hal
Probă globală	5SEB1107				+		+		
	8SEB1107		+						+
Strat friabil	6SEBaLY	+					+	+	
	6SEBbLY		+		+	+			
	7SEBLY		+				+	+	
Strat compact	6SEBaDA	+	+						
	6SEBbDA		+	+					+
	7SEBDA		+		+	+			
Fracția ≤100 și >63 μm	5SEB110763		+					+	+
	6SEB1107a63				+	+			
	6SEB1107b63		+		+	+			+
	7SEB110763				+				+
	8SEB110763		+						+
Fracția ≤63 și >20 μm	5SEB110720		+					+	+
	6SEB1107a20				+				+
	6SEB1107b20			+	+	+			
	7SEB110720	+			+				+
	8SEB110720				+		+		+
Fracția ≤20 μm	5SEB1107F	+		+		+	+		+
	6SEB1107aF				+				+
	6SEB1107bF				+				+
	7SEB1107F				+				+
	8SEB1107F				+				+
Probe tratate cu oxalat de amoniu	5SEBAO			+		+	+		
	6SEBAO		+		+	+			
	6SEBAO		+		+				+
	7SEBAO				+				+
	8SEBAO				+				+

Mineralogia precipitatelor din Valea Roșie prelevate în perioada 2009-2010

Proba **3SEDSEB09** a fost prelevată din fluxul principal de AMD, aproape de stațiunea de tratare/purificare a apei. Mineralogic, au fost identificate și faze slab cristalizate, mineralele identificate cu certitudine fiind akaganéit și goethit. Proba **3SEDSEB10**, prelevată din sedimentele nepoluate ale albiei râului Valea Roșie (izvoare) arată o cantitate scăzută de cuarț și muscovit. Proba **4SEDSEB10** a fost prelevată din primul flux de AMD, din sedimentul albiei Valea Tirsa; alături de cuarț detritic, este prezent și schwertmannit slab

cristalizat. Acesta din urmă reprezintă cel mai comun precipitat direct cu conținut de Fe provenit din efluențe acide la un pH 2–4 (Bigham & Nordstrom, 2000). De menționat că acest mineral este dificil de identificat, pentru că are o cristalinitate slabă și adesea este asociat cu oxii-hidroxizi de fier și jarosit (Blowes et al., 2005). În 2010, pe lângă fazele menționate mai sus, s-au găsit alte două minerale adiționale: epsomit și alunogen, în centrul satului Băița.

7.3. Chimia precipitatelor din Valea Roșie și Băița (date de EMPA)

Chimia precipitatelor din Valea Roșie (probele 6SEB1107a; 6SEB1107b și 7SEB1107) obținute prin analize de microsondă electronică (Universitatea Salzburg) este prezentată în Tabelul 7.3.

Tabelul 7.3 Date de EMPA (în.% greutate) obținute pentru probele de precipitat stratificat 6SEB1107a, 6SEB1107b și 7SEB1107. Abrevieri: MP – micropunct analizat.

MP	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	As ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	ZnO	Cu ₂ O	P ₂ O ₅	Total
Proba 6SEB1107a														
1	0.20	0.20	0.00	0.04	0.18	0.07	69.82	0.00	0.23	14.24	0.42	0.00	1.13	86.52
2	0.26	0.24	0.01	0.04	0.25	0.06	70.34	0.00	0.11	13.99	0.59	0.00	1.14	87.04
3	0.18	0.25	0.03	0.01	0.22	0.00	70.54	0.00	0.10	14.17	0.46	0.00	1.15	87.10
4	0.19	0.29	0.03	0.00	0.23	0.08	69.06	0.04	0.15	13.45	0.59	0.00	1.19	85.29
5	0.21	0.33	0.04	0.02	0.18	0.01	71.25	0.02	0.17	13.22	0.53	0.00	1.34	87.33
6	0.30	0.58	0.02	0.02	0.17	0.12	71.50	0.03	0.31	12.46	0.41	0.10	1.65	87.68
7	0.28	0.53	0.01	0.00	0.15	0.02	67.73	0.02	0.29	11.68	0.39	0.26	1.55	82.91
8	0.42	0.63	0.03	0.08	0.16	0.04	67.82	0.00	0.37	13.21	0.55	0.00	1.82	85.10
9	0.34	0.58	0.02	0.01	0.17	0.01	71.51	0.01	0.30	12.37	0.28	0.00	1.40	87.00
10	0.34	0.63	0.04	0.00	0.20	0.08	73.58	0.01	0.44	12.52	0.52	0.00	1.56	89.93
Proba 6SEB1107b														
1	0.33	0.30	0.06	0.01	0.29	0.03	68.65	0.04	0.18	13.33	0.74	0.00	1.21	85.16
2	0.20	0.23	0.04	0.06	0.29	0.08	68.53	0.01	0.21	13.34	0.77	0.00	1.42	85.19
3	0.21	0.23	0.04	0.00	0.26	0.02	70.96	0.00	0.09	13.54	0.63	0.03	1.70	87.70
4	0.19	0.26	0.05	0.00	0.24	0.06	70.34	0.04	0.16	13.31	0.58	0.06	1.50	86.79
5	1.55	0.66	0.09	0.06	0.25	0.11	69.55	0.03	0.16	13.45	0.51	0.00	1.42	87.84
6	1.18	0.53	0.12	0.03	0.17	0.04	75.40	0.01	0.11	11.16	0.53	0.04	1.89	91.23
7	0.19	0.31	0.00	0.04	0.22	0.02	73.37	0.00	0.18	12.42	0.73	0.05	1.56	89.10
8	0.28	0.33	0.07	0.00	0.27	0.03	70.60	0.05	0.13	13.44	0.73	0.00	1.37	87.30
9	0.23	0.40	0.03	0.00	0.28	0.01	70.01	0.00	0.05	12.29	0.64	0.00	1.27	85.20
10	0.58	0.37	0.07	0.06	0.24	0.04	71.74	0.00	0.14	12.07	0.62	0.00	1.46	87.39
Proba 7SEB1107														
1	0.45	0.62	0.06	0.02	0.29	0.04	72.66	0.00	0.23	14.24	0.42	0.00	1.13	86.52
2	1.24	0.62	0.09	0.02	0.28	0.04	68.43	0.00	0.11	13.99	0.59	0.00	1.14	87.04
3	0.88	0.66	0.08	0.00	0.26	0.07	71.78	0.00	0.10	14.17	0.46	0.00	1.15	87.10
4	0.62	0.45	0.02	0.00	0.21	0.03	71.09	0.00	0.15	13.45	0.59	0.00	1.19	85.29
5	0.45	0.40	0.09	0.07	0.20	0.05	72.01	0.04	0.17	13.22	0.53	0.00	1.34	87.33
6	0.38	0.33	0.01	0.07	0.19	0.02	70.54	0.01	0.31	12.46	0.41	0.10	1.65	87.68
7	0.46	0.63	0.05	0.00	0.13	0.03	75.47	0.00	0.29	11.68	0.39	0.26	1.55	82.91

Imaginile de electroni retroîmprăștiați arată un material foarte fin granular, relativ omogen. Au fost identificate numai câteva granule de cuarț (<10 μm). Din datele de EMPA, poate fi dedusă următoarea relație cantitativă: Fe >> S > Si > Al > P > Zn > As > Ca > Cu > Na > Mg > K > Mn. Așadar, dominant este Fe în timp ce Na, Mg, K și Mn sunt prezente în cantități foarte mici, uneori sub limita de detecție. S apare cel mai probabil sub formă de sulfat și nu de sulfură. Prezența metalelor cum sunt Fe, Zn, As și Cu în precipitate reflectă mineralogia zăcământului și îndeosebi a mineralizației, formată în mare parte din pirită, sfalerit, arsenopirită și calcopirită (Borcoș et al., 1974b).

7.4. Studiul SEM-EDX al precipitatelor din Valea Roșie

Imaginile de electroni secundari (SE) ale precipitatelor galben-brune prelevate din albiile râului Valea Roșie și ale principalului AMD arată o textură poroasă (Fig. 7.2).

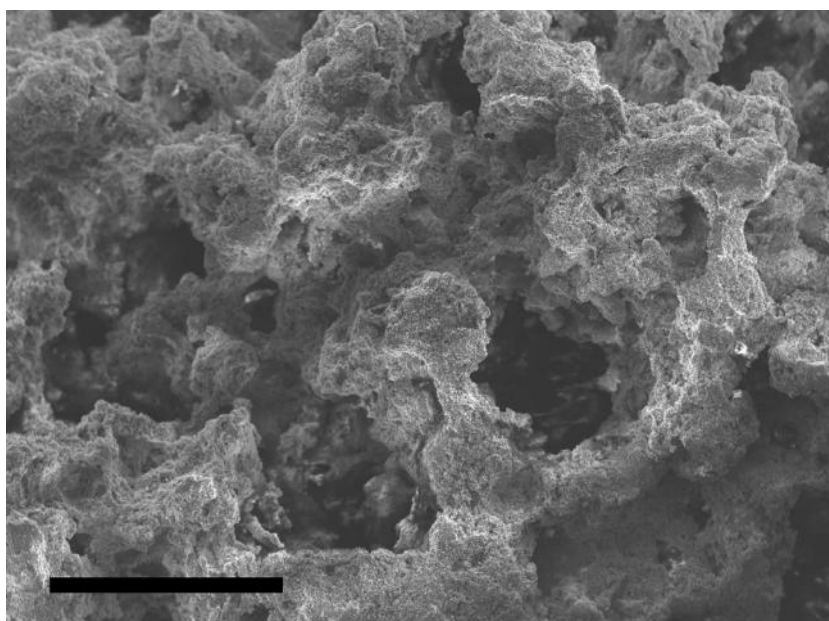


Fig. 7.2 Imagine SE a precipitatului poros 9SEB09 colectat din albia principalului AMD. Bara de scară = 1 mm.

Imaginea SE a precipitatului 6SEB10 colectat din albia râului Valea Roșie arată straturi alternante, compacte și poroase. Prezența cristalelor de gips este explicată prin reacția dintre varul hidratat (cu conținut de Ca^{2+}) utilizat la stația de tratare și apa drenajului minier acid (cu conținut de SO_4^{2-}). În structura stratificată și poroasă a precipitatelor se formează faze sferice, care pot fi atribuite schwertmannitului (Loan et al., 2004; Asta et al., 2010). În precipitate au fost identificate și formațiuni bacteriale filamentoase.

7.5. Spectroscopia de tip Mössbauer (MSP) a precipitatelor din Valea Roșie

Trei probe au fost măsurate cu MSP: 3SEDSEB09 – de la fluxul principal de AMD (prelevat în Septembrie 2009), 5SEDSEB10A – strat friabil galben deschis din fluxul secundar de AMD (prelevată în August 2010) și 5SEDSEB10B – stratul compact galben brun închis din fluxul secundar de AMD (prelevată în August 2010). Pachetul spectrului, obținut la temperatura ambientală, prezintă două linii în cazul fiecărei probe. Cea mai simplă descompunere a spectrului permite obținerea unui dublet. Nu apare nici un subspectru distribuit magnetic. Parametrii Mössbauer sunt prezentați în Tabelul 7.4. Transformarea de izomer, $\delta = 0.37$ mm/s în cazul tuturor dubletelor, dezvăluie doar starea de Fe(III). Nu apare nici o valență de Fe(II) în probele studiate.

Tabelul 7.4 Parametrii Mössbauer la 293°K și 80°K. Erorile relative sunt ± 0.01 mm/s, ± 0.02 mm/s, ± 0.03 mm/s și 0.5 T în cazul transformărilor de izomer, divizării cuadrupolare, respectiv câmpului magnetic cu o lățime de o linie și intern.

Nr. spectru	KEU3128B	KEA93C	KEU3124V	KEA94C	KEU3116V	KEA95C
Temp. [°K]	80°K	293°K	80°K	293°K	80°K	293°K
Nr. mostră	5SEDSEB10B	5SEDSEB10B	3SEDSEB09	3SEDSEB09	5SEDSEB10A	5SEDSEB10A
Mixed M+Q (1)			14.5 %		9.6 %	
Isomer shift [mm/s]			0.41		0.43	
Magn. field [T]			47.85		47.66	
Q. splitting [mm/s]			0.01		-0.27	
Line width [mm/s]			0.66		0.59	
Doublet (1)	100.0 %	100.0 %	30.3 %	100.0 %	40.2 %	100.0 %
Isomer shift [mm/s]	0.47	0.37	0.47	0.37	0.46	0.37
Q. splitting [mm/s]	0.74	0.71	0.80	0.72	0.77	0.70
Line width [mm/s]	0.50	0.57	0.66	0.58	0.59	0.55
Magn. relaxation (1)			55.2 %		50.2 %	
Isomer shift [mm/s]			0.50		0.50	
Magn. field [T]			48.41		48.08	
Jump up rate			8.49		8.38	
Line width [mm/s]			0.70		0.75	

Pe baza spectrelor obținute la 293°K nu pot fi distinse micromedii diferite de fier. Cu toate acestea, spectrul Mössbauer a înregistrat diferențe semnificative la 80°K față de cele obținute la 293°K (Tab. 7.4). Pentru probele 3SEDSEB09 și 5SEDSEB10A, spectrele de la

80°K pot fi descompuse într-un dublet, un sextet distribuit magnetic bine rezolvat și un component de "relaxare". În al doilea caz, distribuirea magnetică este parțial colapsată. Pe baza parametrilor Mössbauer, care aparțin componentelor (Tab. 7.4) se poate presupune că este prezent dubletul Fe(III) (Stevens, 1975–2006; Kuzmann et al., 2010).

Câmpul mediu hiperfin este aproximativ de 48 T pentru ambele sextete. O valoare absolută ușor mai scăzută a distribuiri cuadrupolare este caracteristică probei 3SEDSEB09, și mai puțin probei 5SEDSEB10A. Componenta de relaxare este dominantă în ambele spectre, și anume în jur de 55% pentru proba 3SEDSEB09, respectiv 50% pentru proba 5SEDSEB10A.

Parametrii dubletului pentru probele studiate la temperatură ambientală pot fi atribuite akaganéitului, lepidocrocitului sau ferrihidritului. În plus, apariția granulelor foarte mici de goethit este de asemenea posibilă (Murad & Johnston 1987; Stevens et al., 1983).

Compararea spectrelor Mössbauer obținute la 293°K și respectiv 80°K arată că mineralele purtătoare de fier care alcătuiesc probele sunt superparamagnetice în proporție de cel puțin 70% în proba 3SEDSEB09 și 60% în proba 5SEDSEB10A (tabelul 7.4). Componentele magnetic divizate și bine rezolvate pot fi atribuite akaganéitului și goethitului, dar este posibilă și prezența ambelor minerale. Mai mult, sextetul poate fi atribuit akaganéitului din proba 3SEDSEB09 și goethitului din proba 5SEDSEB10B (Murad & Cahsion, 2004), ceea ce este în concordanță cu rezultatele XRPD.

Probele în care XRPD a arătat prezența ferrihidritului, au o amprentă Mössbauer la 80°K care poate fi dubletul reprezentând componentele magnetice dominante. În cazul probei 5SEDSEB10B spectrul de la 80°K arată numai dublete paramagnetice fără componente magnetice, similar cu spectrul corespunzător de la 293°K. Difrakția de raze X a acestei probe a indicat prezența ferrihidritului ca și component dominant. Prin urmare, dubletul din spectrul Mössbauer al probei 5SEDSEB10BA poate fi atribuit în principal ferrihidritului. Cu toate acestea, componentele superparamagnetice ale granulelor extrem de fine de akaganéit sau goethit, nu pot fi excluse.

7.6. PGAA – ul probelor globale de precipitate din Valea Roșie

Prin intermediul PGAA – ului, componente elementare principale (Si, Al, Fe, K, S și H) și unele elemente minore sau microelemente (Zn și Cl) au fost analizate în precipitatele probei 5SEDSEB10, colectate din albia râului Valea Roșie. Datele PGAA sunt prezentate în tabelul

7.5. Pe lângă fazele detritice (feldspat, cuarț, minerale argiloase) compoziția geochemică generală reflectă prezența fazelor bogate în Fe.

Tabelul 7.5 Date PGAA pentru precipitatele stratificate (proba 5SEDSEB10). Elementele majore și erorile relative sunt date în %, elementele urmă în ppm. FeO_{TOT} ca Fe_2O_3 .

Oxide	Compoziție %	Eroare relativă (%)	Limita de detecție (%)
Al_2O_3	1.0	4.3	1.0
Fe_2O_3	47.0	1.1	0.51
MgO	0.30	27.0	0.3
K_2O	0.51	8.0	0.1
H_2O	1.62	1.0	0.09
S	5.7	2.2	0.84
Total (wt.%)	56.73	-	-
Zn	0.6	18.0	1.79
Cl	0.01	44.0	0.03

7.7. Analize de ICP-AES pentru drenajul minier acid

Compoziția geochemică a apelor de suprafață aval de fluxul principal de AMD poate dezvălui care și cât de multe elemente potențial ecotoxice ajung în cursurile de apă și cât de departe sunt ele transportate. Datele de analiză arată că solidele total dizolvate au crescut semnificativ în 2010 comparativ cu 2009 atât în Valea Roșie (probe: 3WSEB10, 4WSEB09, 5WSEB09, 6WSEB10), cât și în pârâul Băița (probe: 6WSEB09, 7WSEB10), respectiv în fluxurile de drenaj minier acid (probe: 3WSEB09, 4WSEB10, 5WSEB10) (Tabelul 7.6). Principalul flux de scurgere acidă din mine a schimbat geochimia pârâului Valea Roșie. Valorile de cationi și anioni măsurate arată o corelație pozitivă între conductivitatea electrică a apei și parametrii pH – ului.

Tabelul 7.6 Chimia apei și valorile parametrilor fizici în pârâurile Valea Roșie și Băița în Septembrie 2009 și August 2010 (în mg/l). Abrevieri: EC – Conductivitate electrică (în $\mu\text{S}/\text{cm}$); Eh – Potențial redox (în mV); t – temperatura (în $^{\circ}\text{C}$); Tot.Dis.Sol. – Solide total dizolvate (în mg/l); Tot. Hard. – Durețea totală a apei (în mgCaO și MgO/l); Carb.Hard. – Durețea carbonatelor (în mgCaO/l); Phen.Alk. – Alcalinitate fenolftealină (în mmole/l).

Concentrația ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	3WSEB09	3WSEB10	4WSEB09	4WSEB10	5WSEB09	5WSEB10	6WSEB09	6WSEB10	7WSEB10
Na ⁺	10.90	1.59	10.3	2.54	2.69	9.19	12.5	8.01	6.57
K ⁺	8.93	3.6	9.26	6.45	4.03	8.88	7.26	7.34	4.21
Ca ²⁺	199	5.9	228	57.9	39.5	200	145	196	78.5
Mg ²⁺	99.8	2.29	88.6	24	16	121	48.3	103	32.6
Fe ²⁺	92.7	0.3	98.8	59.4	14.2	307	73.9	220	45.9
NH ₄ ⁺	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mn ²⁺	36.20	0.091	31.9	5.05	3.33	42.4	16.6	36.4	10.9
Cl ⁻	3.22	<1.0	<1.0	<1.0	9.02	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
NO ₃ ⁻	<0.1	0.47	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
NO ₂ ⁻	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
HCO ₃ ⁻	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
CO ₃ ²⁻	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PO ₄ ³⁻	0.08	0.02	0.13	0.17	0.01	0.1	0.31	0.06	0.16
SO ₄ ²⁻	1780	21.2	1750	853	539	2150	716	1910	513
OH ⁻	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
H ₂ SiO ₃	71.20	24.9	65.80	82	61.50	75.5	48.80	70.10	38.80
Tot.Dis.Sol.	2310	67.9	2290	1100	696	2920	1080	2560	739
Tot.Hard.	510	13.6	525	137	92.4	561	315	513	186
Carb.Hard.	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Phen.Alk.	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0	<0

Concentrația metalelor grele depășește de zeci până la de sute de ori nivelul stadiului de „nepoluare” al izvoarelor, inclusiv valorile maxime admise de legislație (STAS 4706/88 Legea 458/2002; Legea 311/2004; Tabelul 7.7).

Tabelul 7.7 Concentrația de metale grele dizolvate din pârâurile Nistru, Valea Roșie și Băița în Septembrie 2009 și August 2010 (în $\mu\text{g}/\text{l}$). Abrevieri: n.a. – nu este disponibil; MAC** – Concentrație maximă admisă (STAS 4706/88)

Concentrația ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	Cr	Zn	Co	Ni	Ba	Al	Cu	Sr	Mo	B	Pb	Cd	Li	As
MAC (în $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)**	50	30	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	50	n.a.	n.a.	n.a.	50	3	n.a.	10
3WSEB09	6.12	96900	258	148	3.2	84700	523	280	<1	53.3	41.7	200	98.6	<3
3WSEB10	<1	8.38	<1	<2	60.1	166	1.93	25.3	<1	7.81	<3	<0.25	<5	<3
4WSEB09	5.32	84630	232	134	5.45	77560	474	276	<1	49.1	43.5	178	91.8	<3
4WSEB10	9.82	21090	151	91.9	31.7	74200	798	63.8	<1	13.3	271	276	39.5	<3
5WSEB09	4.59	15930	94.8	60	33.4	42880	323	53.8	<1	17.4	108	157	24.4	3.53
5WSEB10	11.8	13690	375	262	5.61	128500	1494	256	<1	46.8	59.5	451	126	9.98
6WSEB09	3.04	39380	119	69.3	15.7	33180	231	237	<1	112	37.8	88.1	67.4	85.3
6WSEB10	10.4	108090	324	227	11.9	107560	1297	232	<1	40.7	57.3	391	110	9.18
7WSEB10	2.27	36630	95.7	67.6	17.7	30154	375	145	<1	50.3	37.1	112	40.3	19.9

7.8. Studiul TEM al precipitatelor de AMD

Proba 5SEDSEB10A. Precipitatul poros de culoare galbenă deschisă prelevat în August 2010 din albia principalului AMD (proba 5SEDSEB10A) a fost studiat la TEM (Tabelul 7.8). Modelul difracției de electroni pentru zona selectată se referă la ferrihidrit cu 2 linii (2L fy), cu inele largi de difracție. Valorile d măsurate la 2.5–3 și 1.5–1.7 Å din punctul de măsurare F317 al 2L fy sunt în concordanță cu datele publicate despre ferrihidrit de Janney et al. (2000a,b). Acest rezultat este susținut de spectroscopia Mössbauer, precum și de difracția de raze X. Pe lângă 2L fy, modelul profil radial intens al probei 5SEDSEB10A în punctul de măsurare F327 (Tabelul 7.8), reflectă prezența formei 6L-ferrihidrit (6L fy).

Proba 3SEDSEB09 reprezintă probă globală, respectiv un material poros, gălbui prelevat în 2009 din fluxul de drenaj minier acid la intrarea în Valea Roșie. Spectroscopia Mössbauer arată prezența akaganéitului, dar punctele de difracție la 6.2 Å sugerează prezența lepidocrocitului (Tabelul 7.8). Acesta este slab cristalin, dimensiunea cristalelor fiind de câteva zeci de nanometri.

Proba 5SEDSEB10B reprezintă straturi compacte de culoare galbenă-brună din fluxul cel mai mare de AMD, prelevate la vărsarea în Valea Roșie în 2010. Spectroscopia Mössbauer a arătat prezența goethitului ca fază principală în aceeași probă. Punctele de difracție la 4.2 și 2.5 Å confirmă prezența goethitului (Tabelul 7.8).

Tabelul 7.8 Ponderea TEM EDS (% greutate) și procentajul atomic (% atomice) a punctelor de măsurare (MP).

Probă	5SEDSEB10A						3SEDSEB09						5SEDSEB10B					
	MP	F317		F321		F323		F325		F327		F331		F332		F337		F340
Element	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%
O	58.68	30.34	61.55	32.81	61.63	39.50	61.48	32.57	67.04	37.71	67.75	48.52	64.05	36.27	64.20	36.73	58.68	30.34
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.12	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00
Si	1.06	0.96	0.26	0.24	0.69	0.78	1.34	1.25	0.40	0.40	0.82	1.03	1.84	1.83	2.56	2.57	1.06	0.96
Al	0.82	0.71	0.60	0.54	0.50	0.54	1.22	1.09	0.33	0.31	0.07	0.08	0.24	0.23	0.28	0.27	0.82	0.71
P	0.22	0.22	0.00	0.00	12.23	15.18	0.25	0.26	0.35	0.38	0.00	0.00	0.14	0.15	0.05	0.05	0.22	0.22
Zn	0.00	0.00	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As	0.00	0.00	0.03	0.07	0.01	0.03	0.00	0.00	0.13	0.33	0.00	0.00	0.13	0.34	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.18	1.21	0.00	0.00	0.05	0.41	0.11	0.77	0.09	0.65	0.01	0.09	0.02	0.12	0.01	0.08	0.18	1.21
Cd	0.06	0.23	0.03	0.13	0.00	0.00	0.02	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.24	0.00	0.00	0.06	0.23
S	4.54	4.70	4.30	4.59	0.56	0.72	2.09	2.22	2.23	2.52	17.26	24.78	6.26	7.11	6.22	7.13	4.54	4.70
Fe	33.61	60.67	32.89	61.19	6.04	13.52	33.18	61.35	29.26	57.45	0.33	0.83	27.01	53.38	26.48	52.88	33.61	60.67
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	18.10	29.07	0.08	0.11	0.13	0.19	13.68	24.54	0.09	0.13	0.14	0.21	0.00	0.00
Cl	0.83	0.95	0.31	0.37	0.18	0.25	0.15	0.17	0.05	0.06	0.05	0.08	0.16	0.20	0.05	0.06	0.83	0.95
<i>Total</i>	100.00	99.99	100.00	100.00	99.99	100.00	99.98	100.00	100.01	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.99
<i>Faze identificate</i>	2L ferrihidrit		2L ferrihidrit		apatit		faze policristale de Fe		6L ferrihidrit		gips		lepidocrocit		goethit		goethit	

CAPITOLUL 8. MEDIUL MINIER ÎN ZONA NISTRU-VALEA ROȘIE-BĂIȚA: O ABORDARE BIOLOGICĂ

Formele de viață și procesele chimice asociate cu acestea sunt strâns legate de apă și de substanțele dizolvate în apă. Plantele acvaticе, precum și plantele terestre au nevoie de elemente nutritive, în special azot și fosfor, colectate prin rădăcini din soluri/sedimente sau direct asimilate din apă. Biota fotosintetizantă oferă hrană și oxigen pentru alte forme de viață din apa în care cresc. O apă care conține elemente nocive, de exemplu metale grele, ar putea avea un efect negativ asupra unui habitat întreg.

Probe din apa râurilor din zona Nistru-Valea Roșie-Băița au fost prelevate pentru scopuri biologice în Septembrie 2009 și August 2010. Au fost efectuate două tipuri de teste ecotoxicologice: cu salată verde (*Lactuca sativa* L. var. *Great Lakes 118*), respectiv cu lintiță (*Lemna minor* L.). Studiul nostru a arătat (Capitolul 7) un mediu nepoluat în râul Nistru. Prin contrast, zona Valea Roșie și Băița au ape extrem de poluate (Capitolul 8), cu pH-ul de 3.21 - 3.39 în 2009 și 3.14 până la 3.60 în 2010 și EC de la 1,020 până la 2,290 $\mu\text{S}/\text{cm}$ în 2009 și 1110 până la 2790 $\mu\text{S}/\text{cm}$ în 2010.

8.1. Test de toxicologie cu salata verde

Observațiile noastre asupra comportamentului semințelor arată că la început energia de germinare a fost mai mare în cazul apelor nepoluate (94% din probele de apă prelevate din Nistru) și semnificativ mai mic, de până la 75%, în apa poluată din Băița, în special în cea recoltată din centrul satului (Fig. 8.1). Capacitatea de germinare a crescut cu timpul la semințele udate cu apă din Valea Roșie-Băița și a ajuns la același nivel ca în apele râului Nistru. acest fapt sugerează că poluarea cu metale grele poate încetini dar nu poate inhiba total procesul de germinare. Cu toate acestea, toxicitatea a afectat rădăcinile în mod evident, deteriorând în special vârful de creștere. Țesutul meristem apical și-a schimbat culoarea din alb-verde deschis în brun sau brun închis, și în multe cazuri au prezentat necroză severă. În prezența apelor poluate, rădăcimile plantulelor au fost mai scurte de 0.2–0.4 cm. Plantulele de salată verde, întreținute cu apă prelevată din râul Nistru, au rămas proaspete și verzi, au dezvoltat rădăcini sănătoase, cu o lungime de până la 6–8 cm.

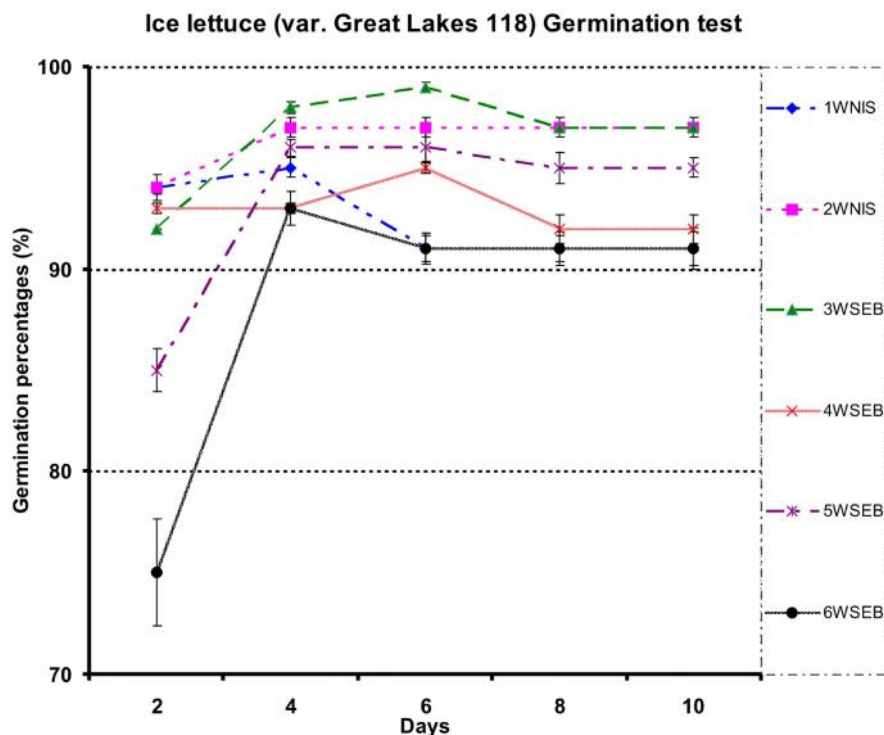


Fig. 8.1 Efectul probelor de apă din râul Nistru (proba 1WNIS09 și 2WNIS09), fluxul principal de AMD (proba 3WSEB09), Valea Roșie (probele 4WSEB09 și 5WSEB09) și Băița (proba 6WSEB09) asupra germinării semințelor de salată verde.

Cu timpul, capacitatea de germinare a crescut în mostrele din Valea Roșie-Băița și a ajuns la același nivel ca în apele râului Nistru, indicând faptul că poluarea cu metale grele ar putea întârzia, dar nu poate inhiba procesul de germinare (Fig. 8.1).

8.2. Teste toxicologice cu lintiță

Testul ecotoxicologic efectuat cu lintiță (*Lemna minor* L.) este adesea folosit ca un bioindicator a calității apei (Naumann et al., 2007) pentru că relevă efectele apelor ecotoxice asupra organismelor. Prin folosirea probelor de apă prelevate în Septembrie 2009 aproape toate plantele au murit după două zile de experiment (proba 3WSEB din fluxul principal de AMD și proba 4WSEB din Pârâul Valea Roșie, aval de AMD) – Fig. 8.2. Cu toate acestea, plantele de lintiță au rezistat până la 8 zile în proba de apă 5WSEB (recoltată în Valea Roșie aval de principalul AMD) și proba 6WSEB (recoltată în pârâul Băița, aval de confluența cu Valea Roșie, în centrul satului Băița). Mai mult, condițiile favorabile create de probele de apă 1WNIS (izvorul Nistru nepoluat) și 2WNIS (200m aval de satul Nistru) au permis creșterea producției de biomasă de lintiță. În cazul mostrei de apă din aval de Nistru (2WNIS), acesta a ajuns la aproape 180% din numărul de control inițial.

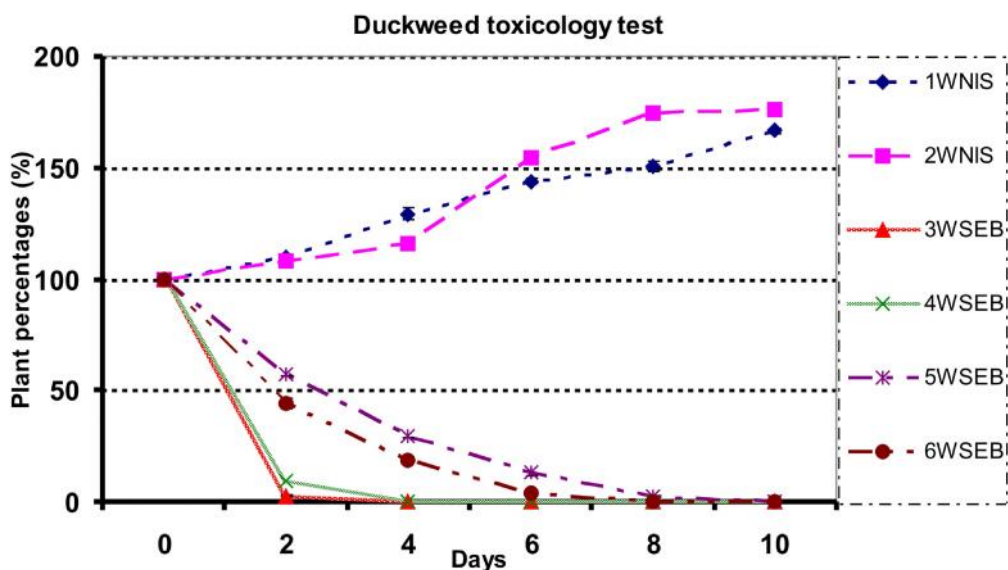


Fig. 8.2 Efectul probelor de apă din râul Nistru (probele 1WNIS și 2WNIS), fluxul principal de AMD (proba 3WSEB), Valea Roșie (probele 4WSEB și 5WSEB) și Băița (proba 6WSEB) asupra culturilor de lintiță, observate într-o perioadă de 10 zile.

8.3. Studii de biodiversitate în pâraiele Valea Roșie și Băița

Microorganismele contribuie la o gamă largă de cicluri biogeochimice, printre care sunt fotosinteza oxigenică, oxidarea amoniacului, oxidarea/reducerea sulfurii, metanogeneza, fermentarea și respirația (Blowes et al., 2005). Acest fapt permite microorganismelor să supraviețuiască în medii care conțin nutrienți puțini sau în cantitate finită, sau chiar la un pH scăzut, cum este cazul de AMD.

Albia râurilor Valea Roșie și Băița afișează de-a lungul mai multor kilometri biofilme verzi, adică acoperiri continue sau covoare constând din *Euglena mutabilis* Schmitz (Fig. 8.3). Din cauza curenților puternicii de apă, aceste biofilme apar numai aproape de mal. Apariția *E. mutabilis* în Valea Roșie-Băița reprezintă probabil cea mai mare ocurență de acest fel raportate până acum în Carpații Orientali. *E. mutabilis* este o microalgă (protist) care indică prezența apei acide, preferând un pH de 3-3.5, conductivitate electrică înaltă și potențial redox ridicat (Fig. 8.3) (Brake et al., 2001; Forray, 2002a,b; Nagy et al., 2006).



Fig. 8.3 Formă tipică fusiformă de *Euglena mutabilis* în apele râului Băița (punct de măsurare 6WSEB09, în 2009).

Condițiile fizice și chimice extreme care încurajează creșterea *E. mutabilis* (formând un fel de nișă acidă) nu sunt favorabile pentru majoritatea organismelor acvatice (Allan, 1995; Fang et al, 2007). Cu toate acestea, multe alte specii microbiotice care trăiesc în această nișă acidă sunt menționate în literatura de specialitate (Fig. 8.4).

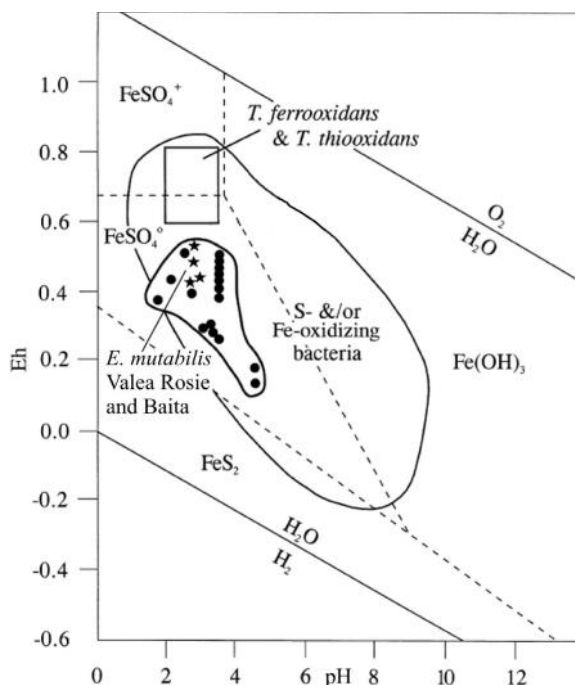


Fig. 8.4 Diagrama de variație Eh-pH pentru sistemul Fe-S-O₂-H₂O la 25°C (din Brake et al., 2001, cu modificări). $\Sigma\text{Fe}=10^{-1}$ m, și $\Sigma\text{S}=10^{-1}$ m. Câmpurile de stabilitate pentru fazele de Fe sunt prezentate ca linii punctate. Condițiile Eh și pH pentru bacteriile oxidante de S- și/sau Fe- se suprapun cu câmpurile de stabilitate Fe. Caracteristicile măsurătorilor pentru *E. mutabilis* în Valea Roșie-Băița în 2009 sunt marcate cu steluțe iar pentru alte locații menționate de Brake et al. (2001) cu buline negre.

8.4. Microbiologia râului Valea Roșie afectat de AMD

Așa cum am menționat în Capitolul 4 (Probe și metode analitice), tehnica aplicată a fost electroforeza cu gel de denaturare a gradientului (DGGE). Această metodă (Bernard et al., 2001; Kawai et al., 2002) pentru are sensibilitate de aproape 100% în rezolvarea fragmentelor de ADN care diferă chiar și cu un singur nucleotid (Dolinsky et al., 2002). Proba 5WSEB10MA1 a fost prelevată în 2010 (Fig. 8.5) din fluxul principal de scurgere acidă din mină (înainte de vărsarea în pârâul Valea Roșie), de la aproximativ 5 cm adâncime, din partea dreaptă a malului. Comunități de bryophyte au fost vizibile macroscopic în acel loc, dar numai la mal, nu și în apa pârâului.



Fig. 8.5 Locația probei 5WSEB10MA1 (în fluxul principal de AMD la Valea Roșie). Comunitățile de bryophyte formează un covor verde (în imagine, mai sus de ependorul din plastic). Masa galben-verzuie de *Euglena mutabilis* (în centrul imaginii) acoperă o sferulă de oxid – hidroxid – sulfat de fier cu o dimensiune de 1 cm.

Modelele de electroforeza cu gel de denaturare a gradientului pentru proba 5WSEB10MA1 confirmă prezența genurilor *Acidocella facilis* și bryophyta (cel mai probabil: *Dicranella* și *Bartramia*).

CAPITOLUL 9. DISCUȚII

Metodele diferite dau o imagine de ansamblu în cea ce privește speciația mineralelor secundare, respectiv modalitățile posibile de transport pentru elemente. Principalii parametri fizico-chimici, de exemplu pH, CE, Eh și t, oferă o mai bună înțelegere a proceselor în curs de desfășurare, în special influența AMD – ului asupra caracteristicilor naturale ale apei.

Așa cum s-a arătat în capitolele cu rezultate (Cap. 6-8), sedimentele fluviale (precipitate galben-brune) constau din oxi-hidroxi de Fe care au o ridicată capacitate de absorbție, în special pentru metalele grele transportate de AMD. Acest lucru este dovedit de conținutul de metale grele în precipitat, cum ar fi: Zn, Ca și Cu. Precipitatul acționează ca o matrice de transport specific, cu "efect capcană". Chimismul reflectă mineralele primare, respectiv pirită, sfalerit, arsenopirită și calcopirită, precum și elementul urmă specifice care însoțesc aceste minerale. Creșterea cantității de Ca și SO_4^{2-} arată doar faptul că stația de epurare încă funcționează, în apa pâ râului fiind adăugat neregulat var hidratat.

Schimarea/alterarea sulfurilor primare și formarea mineralelor secundare este prezentată în fig. 9.1 (Jambor & Dutrizac, 1998). Formele dizolvate de $\text{Fe}(\text{OH})_x^{3-x}$ prin hidroliză, nucleație și cristalizare se transformă în goethit, akaganéit și ferrihidrit - acesta din urmă, prin transformare termică și deshidratarea duce la hematit stabil. Urmând căi diferite, precum precipitarea și oxidarea rapidă a fazelor $\text{Fe}(\text{OH})_x^{3-x}$ și $\text{Fe}(\text{OH})_y^{3-y}$, se formează așa-numitele „rugini verzi”, respectiv feroxyhyt [δ -FeOOH], lepidocrocit și magnetit [Fe_3O_4]. Acesta din urmă își modifică structura cristalină la temperaturi ridicate și prin oxidare trece în hematit stabil.

Formele metastabile de oxi-hidroxid secundar (de exemplu ferrihidrit, akaganéit) au în general suprafață specifică mare (în cazul ferrihidritului $>340 \text{ m}^2/\text{g}$) și reactivitate mare, ceea ce le permite să adsorbă cantități ridicate de diferite elemente. Printre acestea, metalele grele, unii anioni și specii organice au un rol important în caracteristicile apei de suprafață, ale apei subterane, a solului sau a sistemelor miniere de decantare (Jambor & Dutrizac, 1998). Eliberarea și adsorbția ulterioară a metalelor depinde de pH-ul soluției, de parametri termici și bio-geochimici. Aceste procese interacționează în mod sinergic și antagonic pentru a facilita transformarea diversilor oxi-hidroxi metastabili de fier, în condiții de mediu permanent schimbătoare.

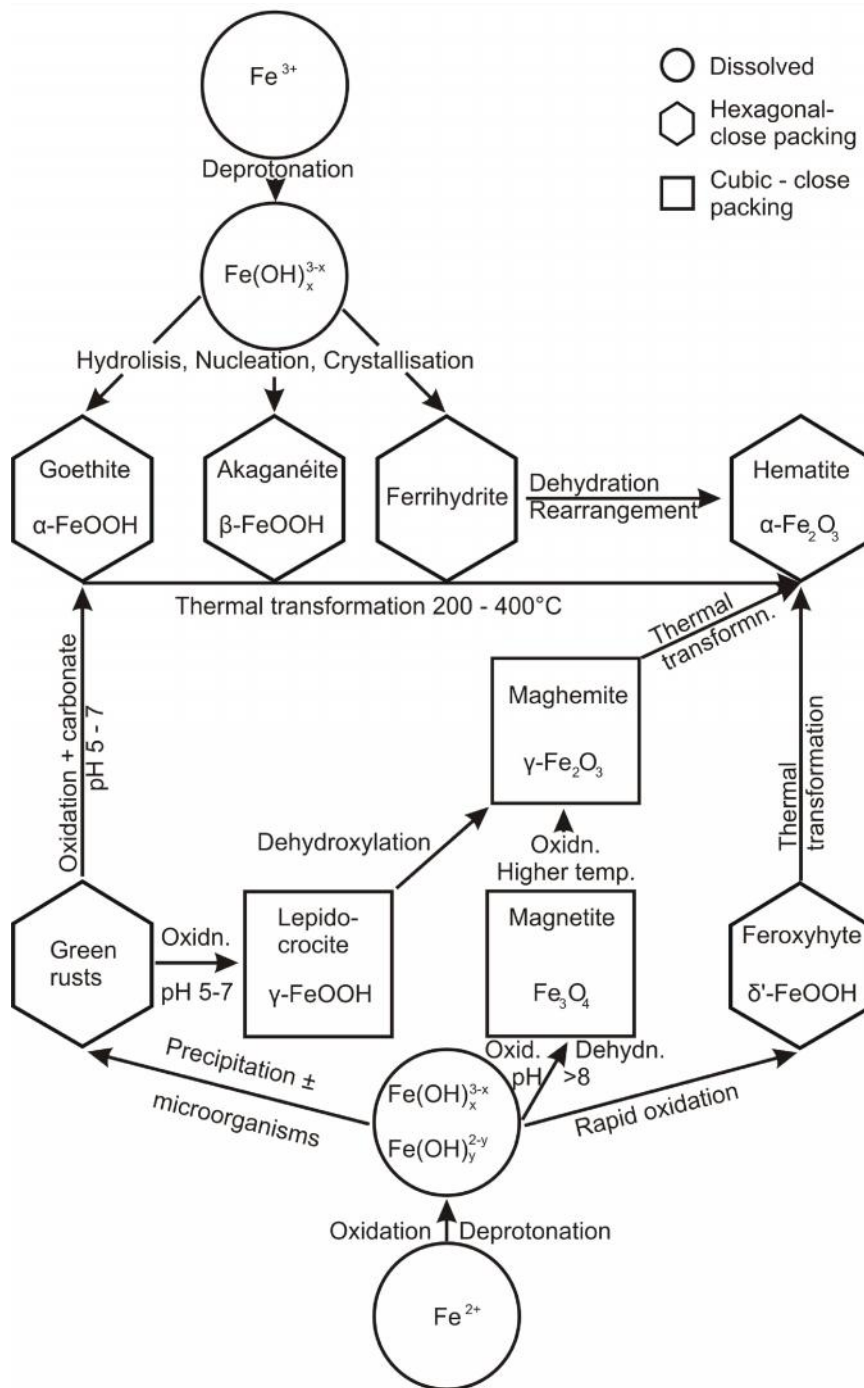


Fig. 9.1 Reprezentarea schematică a căilor de formare și de transformare a oxizilor de fier comuni (din Jambor & Dutrizac, 1998, cu modificări).

Cum scurgerile miniere de acid își au originea în minereuri bogate în metale de bază conțin o gamă largă de ioni. Dizolvarea și alterarea silicaților rocilor gazdă și ale sterilului din filon rezultă în concentrația mare de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , K^+ și Al^+ , în timp ce oxidarea mineralelor de minereu (cum ar fi pirita, sfaleritul galena, tetraedritul, arsenopirita și calcopirita) produce cationi ca Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , sau oxyanioni ca SO_4^{2-} , $H_2AsO_4^-$, precum și protoni (H^+). Descompunerea moscovitului, feldspaților și a amfibolilor și piroxenilor duce

la formarea de minerale argiloase, respectiv clorit. Ionii generați prin oxidarea sulfurilor interacționează cu mineralele preexistente și facilitează procese de dizolvare și formare a fazelor secundare cum ar fi jarosit, goethit, schwertmannit și akaganéit.

Formarea jarositului (la pH <3, Dold & Fontboté, 2001) este una dintre caracteristicile haldei de la Nistru. Prezența acestui mineral este legată nu numai de sulfuri dar și de eliberarea de K⁺ prin alterarea feldspatului potasic și a muscovitului (Fig. 9.2). Într-un interval de pH de 2–4 și concentrație ridicată de Fe³⁺ și SO₄²⁻, se poate forma schwertmannitul, cele mai frecvent oxihidroxi-sulfat de Fe din AMD (Bigam & Nordstrom, 2000). Acesta este prezent în halda Nistru, dar mai ales în sedimentele aluviale din Valea Roșie și Băița, inclusiv AMD. Transformarea schwertmannitului în goethit crește aciditatea soluțiilor, inhibând astfel reducerea sulfatului (Regenspurg et al., 2004). Prin urmare, schwertmannitul ar trebui să fie considerat ca un intermediar cheie în procesul de tranziție de la condiții reducătoare la condiții oxidante (Blodau, 2006). Schwertmannitul se poate forma și pe cale bacterială, de exemplu prin *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Egal et al., 2009.). Transformarea schwertmannitului poate duce, de asemenea, la formarea de ferrihidrit (Majzlan et al., 2004). Datorită suprafeței sale, ferrihidritul are o capacitate mare de adsorbție de cationi și anioni prezenți în sistemele naturale (Antelo et al., 2010) cum este și cazul de la Valea Roșie-Băița.

În zona noastră, cel mai abundent și termodinamic stabil mineral de Fe este goethitul (Fig. 10.2), cu rol important ca adsorbant de ioni, inclusiv de metale grele. Formarea de faze secundare conduce de procese termodinamice. pH-ul, Eh, conductivitatea electrică, oxigenul dizolvat, concentrația elementului dizolvat sunt printre cei mai importanți factori care acționează în acest sens.

În scurgerile acide, împreună cu procesele fizico-chimice, factorii biologici pot crește complexitatea sistemului. Diverse forme de viață cum ar fi bacteriile și algele dezvoltă mecanisme care permit asimilarea metalelor și excreția într-un ritm care menține concentrațiile țesuturilor în limite controlabile. Astfel, aceste organisme nu simt efectele toxice ale acestor metale (Kapustka et al., 2004). În cazul concentrațiilor scăzute - când organismele suferă de deficit de nutriție - adsorbția se intensifică și în consecință crește retenția metalelor pentru a servi nevoilor nutriționale. Cu toate acestea, în cazul concentrațiilor mai mari decât așteptările nutriționale, organismele mențin o limită pentru absorbția elementului (Kapustka et al., 2004). Când aceste mecanisme nu pot face față creșterii concentrației de metale, va rezulta o situație toxică (Salazar-Camacho & Villalobos, 2010).

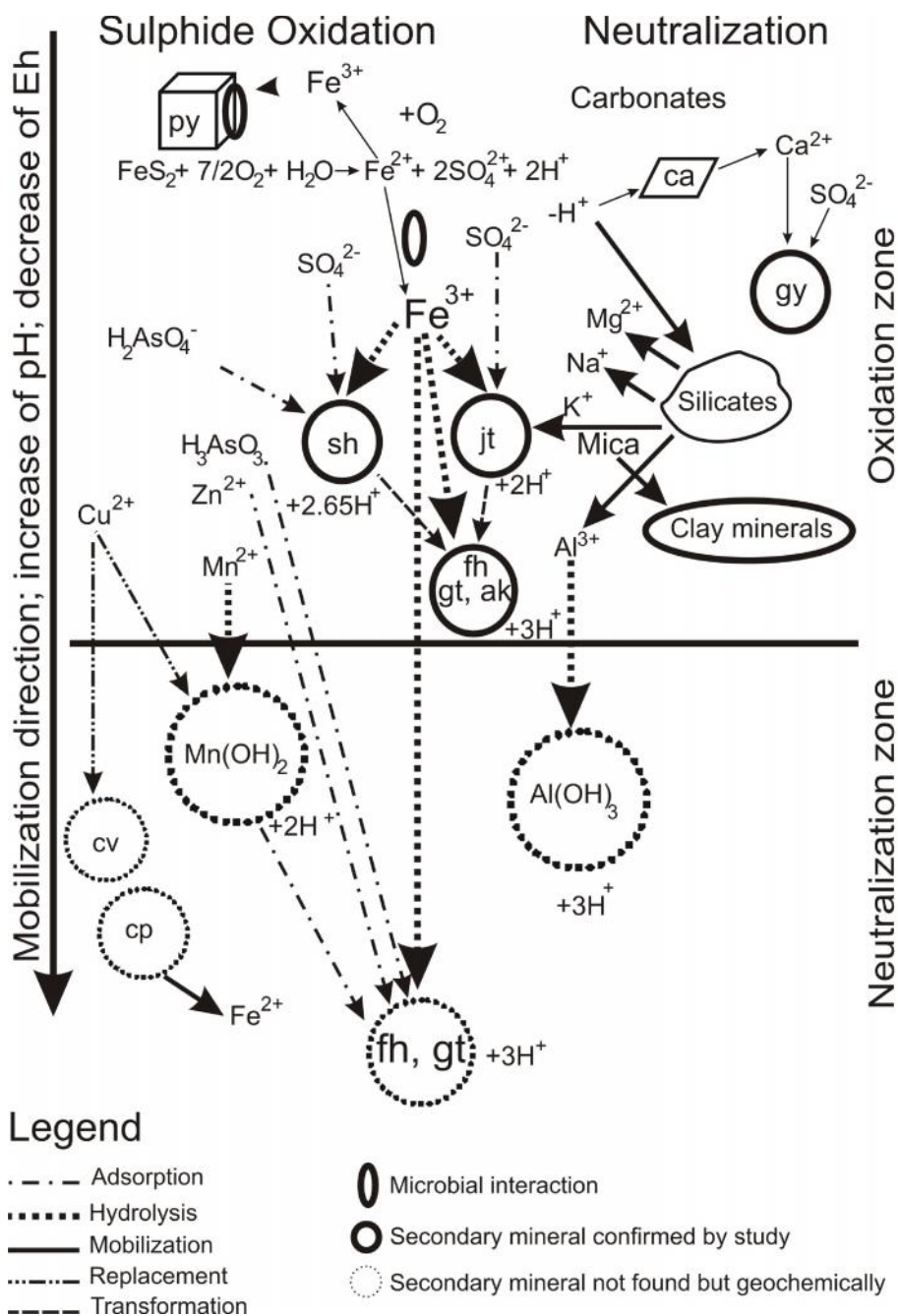


Fig. 9.2 Rezumatul elementului ciclic și formarea de minerale în decantarea sulfidică din Nistru, respectiv mina cu scurgeri acide care a afectat pârâurile Valea Roșie-Băița (diagrama adoptată, cu modificări, după Dold & Fontboté, 2001 și Dold, 2005).

Poluarea acidă în zona Valea Roșie și Băița este marcată de prezența microalgei *Euglena mutabilis* Schmitz, care populează pârâul cu straturi verzi. Pe lângă *E. mutabilis*, bacteriile sunt printre puținele forme de viață care pot tolera aceste medii extreme. Condițiile de Eh și pH care favorizează *E. mutabilis* este același ca pentru pentru bacterii oxidante de S și/sau Fe (Brake et al., 2001). Cu toate acestea, *E. mutabilis* preferă condiții mai puțin oxidante, decât cele care favorizează bacteriile *Ferroxidans Thiobacillus* și *Thiooxidans Thiobacillus*, care trăiesc de

asemenea în sistemele AMD. Prezența *E. mutabilis* are potențialul de a influența foarte mult chimismul apei, în special concentrațiile de Fe (Brake et al., 2001, 2002; Fang et al., 2007).

Bacteriile acidofile joacă un rol important în specificarea rolurilor în cazul reacțiilor privind Fe în mediu acid. Coupland & Johnson (2008), studiind stromatolite de la un drenaj acid (Green Valley, SUA) au constatat că nișa ecologică specifică cu *Euglena mutabilis* este compusă din cinci grupuri de microorganisme: a) micro-eucariote foto-trofice (alge, protozoare, cianobacterii), b) bacterii gram-pozitive și alte anaerobe, c) bacterii care reduc sulfații, d) bacterii aerobe gram-negative producătoare de acid și e) ciuperci. În sedimentele (precipitate) colectate de la fluxul principal AMD la Valea Roșie au fost identificate *Acidocella facilis* și *Bryophyte*.

Plantele sunt producătorii primari care susțin toate celelalte forme de viață, astfel rolul lor în stabilizarea și mobilizarea ciclică a nutrienților în mediul acvatic și terestru este foarte important (Schultz & Joutti, 2007). Testele de dezvoltare a plantelor pentru a studia efectele chimice și de a evalua contaminările de apă și sol (Eisler, 1993; Khan et al., 2000; Memon et al., 2001; Cai & Ma, 2003; Kapustka et al., 2004; Göhre & Paszkowski, 2006; Garrido et al., 2010; Shah et al., 2010) sunt necesare în orice cercetare în domeniul mediului. Printre metalele grele sunt elemente esențiale care ajută dezvoltarea normală a plantelor, cum ar fi Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn (Kapustka et al., 2004; Shah et al., 2010). Datorită reactivității mari, aceste metale pot afecta negativ creșterea, dezvoltarea și procesele de generare a energiei (Shah et al., 2010). Modalitatea de acumulare a metalelor de către organisme complică interpretarea și aplicarea datelor de bioacumulare pentru organismele acvatice și terestre. Aceste mecanisme reglementează adsorbția și excreția de metale pentru menținerea concentrațiilor din țesut în limitele dorite, precum și pentru a preveni toxicitatea (Kapustka et al., 2004). Pe de altă parte, excesul de elemente, indiferent dacă esențiale sau toxice, trebuie să fie metabolic inactivat (Cai & Ma, 2003). Metalele grele induc diverse efecte asupra germinării și dezvoltării plantelor. Germinarea semințelor și dezvoltarea plântuței tinere sunt foarte sensibile la condițiile dure de mediu (Kapustka et al., 2004), cum este AMD sau râurile afectate de AMD (de exemplu, Valea Roșie - Băița). Mahmood et al. (2007) a constatat că Cu, Zn și Mg inhibă germinarea semințelor și creșterea rapidă a orezului și a semințelor de grâu. Creșterea lentă din primele zile, urmată de recuperarea ulterioară, după cum am observat și în testele noastre, pot fi legate de țesuturile profunde și mecanismele de barieră specifice. Un astfel de mecanism a fost descris de Verbruggen et al. (2009);

Elementele metalice afectează negativ înălțimea și creșterea plantelor. Reducerea în înălțime a plantelor ar putea fi, în principiu, datorată creșterii reduse a rădăcinii și

reglementarea scăzută a nutrienților/transportului de apă pentru părțile aeriene ale plantei (Shah et al., 2010). Peralta et al. (2000), prin studierea efectelor metalelor grele asupra creșterii plântuțelor de lucernă (*Medicago sativa*, L.), a constatat că 5 ppm de Cd a redus dimensiunea plantei cu aproximativ 16% în comparație cu lungimea plantei din grupul de control. Pe de altă parte, o doză de 5 ppm de Cr, Cu, Ni, Zn a dus la creșterea lungimii plantei cu 14%, 60%, 36% și respectiv 7%. Cu toate acestea, câte 10 ppm de Cd sau Cr reduc în mod semnificativ creșterea plantei, iar o concentrație de 40 ppm are un efect mortal asupra plantelor (Peralta et al., 2000). Testele noastre au confirmat efectul negativ al apelor AMD asupra ratei de creștere a salatei.

Garrido et al. (2010) a studiat efectul apei cu un conținut de metale grele similar cu cel măsurat la Valea Roșie-Băița și a constatat că frunze (de cartof) se acumulează până la 80 ppm Cd și mai multe mii de ppm de Zn. Memon et al. (2001), Fargašova & Szárazová (2007), John et al. (2009) și Benzarti et al. (2010) au arătat de asemenea că cele mai multe dintre metalele grele sunt blocate în rădăcini și în mai mică măsură, în tulpini.

În cazul în care metabolismul plantele nu poate face față dozelor extreme de metale grele (sau chiar de macro-nutrienți), unul dintre următoarele procese poate avea loc (Hall, 2002; Kapustka et al., 2004; Göhre & Paszkowski, 2006): a) metalele grele modifică structura proteinelor sau înlocuiesc un element vital și b) este generat oxigen reactiv, care dăunează țesuturilor plantei. Consecințe similare au fost vizibile în testele noastre biologice, respectiv efecte negative asupra meristemelor în rădăcină, creștere retardată. Mostrele de apă din Valea Roșie și Băița, care conțin concentrații mari de metal, au avut evident un efect letal asupra celor mai multe plantule de lintiță și salată verde.

Cu toate acestea, din testele ecotoxicologice reiese că semințele de salată verde au rezistat mai mult, în toate mostrele de apă, poluate sau nu. Din contra, doar câteva dintre plantulele de lintiță au supraviețuit, și acestea numai în apele mai puțin poluate ale râului Băița. Este posibil ca suprafața de lintiță, mai mare în mod semnificativ, expusă la soluții purtătoare de metale (apă), poate crește potențialul de toxicitate. Pe lângă gama largă de variație în conținutul de metale grele în apele poluate, ar trebui să se ia în considerare toleranța genetică specifică al speciilor testate, etapa de creștere, vârsta și tipul de țesut (Treshow, 1978). Etapa cea mai sensibilă a creșterii diferă oarecum pentru fiecare metal greu, dar, în general, țesuturile tinere, recent maturizate sunt cele mai sensibile (Treshow, 1978).

CAPITOLUL 10. CONCLUZII

Cercetările din zona Nistru-Valea Roșie-Băița, în NW României, au furnizat o imagine complexă ale consecințelor legate de exploatarea minereurilor, fie ele vechi (încetate) sau actuale (în curs de desfășurare). Haldelele, sedimentele aluviale (precipitate) și apa din râuri oferă o dovadă clară a poluării. Se formează faze noi pe seama mineralelor metalice, în special sulfuri originare din zăcământul hidrotermal asociat vulcanitelor neogene. Mineralele primare, supuse transformării sunt pirita, sfaleritul, calcopirita, arsenopirita și în mai mică măsură galena. Printre aceste minerale, cel mai important factor poluant este pirita. Este supusă unor procese complexe de alterare, care are loc pe tot parcursul exploatării, de la starea din zăcământ, adânc în interiorul pământului până la vârful haldelelor. Astfel, sunt formate faze noi bogate în Fe, cum ar fi goethit, ferrihidrit, jarosit (hidroniu- și K), akaganéit, lepidocrocit și schwertmannit. Adesea, aceste minerale sunt slab cristalizate și pot fi responsabile pentru adsorbția metalelor.

Materialul din halda Nistru este constituit din minerale primare și produse ale alterării lor. Cuarțul este principalul mineral dar cele mai multe probe conțin cantități mari de jarosit, unele caolinit, și de asemenea akaganéit, goethit și gips. Cum acumularea umidității din vale este combinată cu un potențial mare de energie a reliefului, stabilitatea iazului de decantare este discutabilă, chiar dacă zona este parțial reabilitată. Chimia apei care curge în apropiere arată că remediile parțiale ale haldei Nistru nu afectează apa de la suprafață sau apa subterană.

Comparând sedimentele din Nistru și Valea Roșie-Băița, studiul nostru arată un material compus în principal din cuarț, muscovit și feldspat în cazul primei zone. A doua zonă, i.e. Valea Roșie-Băița, prezintă sedimente mult mai fine mai mult sau mai puțin compacte (precipitate) cu structură stratificată și amprență biologică. Structurile laminate stromatolite ar putea fi cauzate de protistul acidofil *Euglena mutabilis*. Straturile care compun sedimentele precipitate gălbui arată mineralogii diferite, materialul compact de culoare galben-brună fiind constituit din schwertmannit, akaganéit și ferrihidrit, în timp ce sstrătulețele friabile, de culoare galben deschisă, sunt compuse din jarosit, goethit, ferrihidrit, akaganéit și gips. Raportul dintre intensitatea proceselor producătoare de acid (de exemplu descompunerea de pirită și formarea de minerale secundare bogate în Fe), precum și procesele de neutralizare (de exemplu, tratamentul cu var hidratat, ceea ce duce la formarea de gips), influențează caracteristicile reale ale sedimentelor aluviale din Valea Rosie-Băița.

Chimismul apelor din râurile Valea Roșie -Băița prezintă de asemenea efectul negativ al mineritului, o parte din elementele potențial ecotoxice cum ar fi Zn, Cd și As, depășind concentrația maximă admisă de standardele și legile din România. Adsorbția și eliberarea metalelor depinde, în mare parte, de pH-ul soluțiilor. Aceste procese interacționează în mod sinergic și antagonic pentru a facilita transformarea diferiților oxi-hidroxizi de Fe, care sunt metastabili în condiții de mediu continuu fluctuante. Curgerile de AMD în Valea Roșie scad pH-ul de la alcalin (~7) la acid (~3) și crește conductivitatea electrică de la cca. 100 până la 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Efectul negativ al drenajului minier acid asupra semințelor de salată (*Lactuca sativa* L. var. Great Lakes 118), a fost pus în evidență prin teste ecotoxicologice. Acestea au arătat că probele de apă din râurile Valea Roșie-Băița, afectate de AMD, au efecte negative asupra rădăcinilor plantulelor. În același timp, plantuțele de salată verde tratate cu apele de izvor nepoluante din Nistru și Valea Roșie nu au arătat nici un efect negativ. Testul ecotoxicologic efectuat cu lintiță (*Lemna minor* L.), ca bioindicator a calității apei a relevat efectele negative ale drenajului minier acid asupra organismelor acvatiche. Consecințele de toxicitate indusă la Valea Roșie – Băița au fost vizibile prin afectarea rădăcinilor, creștere retardată, cloroza frunzelor și moartea plantelor. Similar cu semințele de salată, lintița cultivată în probele de apă de izvor (nepoluante) din Nistru și Valea Roșie, a rămas verde și proaspătă și nu a arătat nici un răspuns negativ.

Rezultatele noastre arată că în ciuda dimensiunii mari și compoziției minerale, respectiv chimismului materialului care formează Halda Veche de la Nistru zona Nistru, în special râul Nistru, nu sunt influențate de aceasta. .

Din contră, apele râului Valea Roșie (în aval de intrarea drenajului minier acid) și apele râului Băița (care primește apă din râul Valea Roșie) arată caracteristici de contaminare, respectiv conținut de metale grele peste limitele acceptate pe plan național. Calitatea acestor ape influențează negativ germinarea și creșterea plantelor terestre și acvatiche.

BIBLIOGRAFIE

- Accornero, M., Marini, L., Ottonello, G., Vetuschi Zuccolini, M., 2005. The fate of major constituents and chromium and other trace elements when acid waters from the derelict Libiola mine (Italy) are mixed with stream waters. *Applied Geochemistry*, 20, 1368–1390.
- Allan, J.D., 1995. Stream ecology: Structure and function of running water. Chapman and Hall, New York, pp. 388.
- Antelo, J., Fiol, S., Perez, C., Marino, S., Arce, F., Gondar, D., Lopez, R., 2010. Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model. *J. Colloid and Interface Science*, 347, 112–119.
- Asta, M.P., Ayora, C., Román-Ross, G., Cama, J., Acero, P., Gault, A.G., Charnock, J.M., Bardelli, F., 2010. Natural attenuation of arsenic in the Tinto Santa Rosa acid stream (Iberian Pyritic Belt, SW Spain): The role of iron precipitates. *Chemical Geology*, 271, 1–12.
- Bailly, L., Milesi, J.-P., Leroy, J., Marcoux, E., 1998. Les minéralisations épithermales à Au-Cu-Zn-Sb du district de Baia Mare (Nord Roumanie): nouvelles données mineralogiques et microthermométriques. Géomatériaux. Métallogénie. C. R. Acad. Sci. Paris, *Sciences de la terre et des planètes/ Earth & Planetary Sciences*, 327, 385–390.
- Benzarti, S., Hamdi, H., Mohri, S., Ono, Y., 2010. Response of antioxidative enzymes and apoplastic bypass transport in *Thlaspi caerulescens* and *Raphanus sativus* to cadmium stress. *International J. Phytoremediation*, 12, 733–744.
- Bernard, L., Courties, C., Duperray, C., Schafer, H., Muyzer, G., Lebaron, P., 2001. A new approach to determine the genetic diversity of viable and active bacteria in aquatic ecosystems. *Cytometry*, 43, 314–321.
- Bigham, J.M., Nordstrom, D.K., 2000. Iron and aluminium hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: Sulfate Minerals—Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance, Rev. Min. Geochem. (eds. C. N. Alpers, J. L. Jambor and D. K. Nordstrom). Mineralogical Society of America, Washington DC, vol. 40, pp. 351–403.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., Wolf, M., 1996. Schwertmannite and the chemical modelling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60:2, 185–195.
- Blodau, Ch., 2006. A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds. *Science of the Total Environment*, 369, 307–332.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., Weisner, C.G., 2005. The geochemistry of acid mine drainage. In: Lollar, B.S., editor. Environmental Geochemistry. Vol. 9, Holland, H.D., Turekian, K.K. (Exec. Eds.), Treatise on Geochemistry. Oxford: Elsevier–Pergamon; pp. 149–204.
- Borcoş, M., Gheorghiuță, I., Lang, B., Stan, N., Volanschi, E., Mindroiu, V., 1972a, Studies on the Metallogenetic Activity associated with the Sarmatian Pyroxene Andesites from the South-Western Part of the Gutâi Mountains (Ilba-Nistru-Băița). Mineralogie-Petrografie, Institutul Geologic București, Studii tehnice si economice, Seria I, nr. 6, pp. 37–65 (in Romanian).
- Borcoş, M., Lang, B., Peltz, S., Stan, N., 1972b, The Neogene volcanic activity on the West part of Gutâi Mountains (Negresti-Seini-Băița). Mineralogie-Petrografie, Institutul Geologic București, Studii tehnice si economice, Seria I, nr. 6, 7–37 (in Romanian).

- Borcoş, M., Gheorghişă, I., Lang, B., 1974a, Neogene hydrothermal ore deposits in the volcanic Gutâi Mountains I. Ilba-Băiţa metallogenetic district. *Revue Roumaine de Geologie Geophysique et Geographie, Geologie*, XVIII, 19–39.
- Borcoş, M., Gheorghişă, I., Lang, B., 1974b, Neogene hydrothermal ore deposits in the volcanic Gutâi Mountains II. Băiţa-Valea Roşie district. *Revue Roumaine de Geologie Geophysique et Geographie, Geologie*, XVIII, 39–56.
- Borcoş, M., Peltz, S., Stan, N., Marinescu, Fl., Săndulescu, M., Ţicleanu, N., Bandrabur, T., Stanciu, C., 1980. Geological map of Romania, 1:50000, Seini Sheet, Geol. Inst. Romania, Bucharest.
- Borcoş, M., Peltz, S., Stan, N., Russo-Săndulescu, D., Marinescu, Fl., Ţicleanu, N., Săndulescu, M., 1981. Geological map of Romania, 1:50000, Firiza Sheet, Inst. Geol. Geophys., Bucharest.
- Borcoş, M., Jude, R., Stan, N., Peltz, S., Marinescu, Fl., Stanciu, C., Ţicleanu, M., Olteanu, R., 1984. Geological Map of Romania, 1:50.000, Tarna Mare File, Geological and Geophysical Institute, Bucharest, Romania.
- Brake, S.S., Danelly, H.K., Connors, K.A., Hasiotis, S.T., 2001. Influence of water chemistry on the distribution of an acidophilic protozoan in an acid mine drainage system at the abandoned Green Valley coal mine, Indiana, USA. *Applied Geochemistry*, 16, 1641–1652.
- Brake, S.S., Hasiotis, S.T., Dannelly, H.K., & Connors, K.A. 2002, Eukaryotic stromatolite builders in acid mine drainage: Implications for Precambrian iron formations and oxygenation of the atmosphere?: *Geology*, 30, 599–602.
- Cai, Y., Man, L.Q., 2003. Metal tolerance, accumulation, and detoxification in plants with emphasis on arsenic in terrestrial plants. Chapter 8. In: "Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Metals". Eds. Cai, Y., Braids, O.C. American Chemical Society, Washington, D.C., U.S.A., pp. 95–114, 436 p.
- Cordoş, E., Rautiu, R., Roman, C., Ponta, M., Frentiu, T., Sarkany, A., Fodorpataki, L., Macalik, K., McCormick, C., Weiss, D., 2003. Characterization of the rivers system in the mining and industrial area of Baia Mare, Romania. *European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 3:3., 1303–1868, 324–335.
- Coupland, K., Johnson, D.B., 2008. Evidence that the potential for dissimilatory ferric iron reduction is widespread among acidophilic heterotrophic bacteria. Federation of European Microbiological Societies, *Microbiology Letters*, 279, 30–35.
- Damian, F., 1999a. Hydrothermal clay minerals in vein of the Nistru–Băiţa mine field Baia Mare mining district, Studia Universitatis Babeş-Bolyai, *Geologia*, XLIV, 1:129–135.
- Damian, F., 1999b. Bismuth minerals-native gold association in the copper mineralisation from Nistru- Baia Mare zone. Studia Universitatis, Babeş Bolyai, *Geologia*, XLIV, 1, 151–158.
- Damian, F., 2003. The mineralogical characteristics and the zoning of the hydrothermal types alteration from Nistru ore deposit, Baia Mare metallogenetic district. Studia Universitatis, Babeş-Bolyai, *Geologia*, XLVIII, 1, p. 101–112
- Dold, B., 2005. Basic Concepts of Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Waste. Del 22 de Agosto al 2 de Septiembre de 2005, Lima, Perú. XXIV Curso Latinoamericano de Metalogenia. UNESCO-SEG. 1–36.
- Dold, B., Fontboté, L. 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. Special Issue. „Geochemical studies of Mining and the Environment", *Journal of Geochemical Exploration*, 74:1–3, 3–55.

- Dolinsky, L., de Moura-Neto, C.B., Rodrigo, S., Falcão-Conceição, D.N., 2002. DGGE analysis as a tool to identify point mutations, de novo mutations and carriers of the dystrophin gene. *Neuromuscular Disorders*, 12, 845–848.
- Egal, M., Casiot, C., Morin, G., Parmentier, M., Bruneel, O., Lebrun, S., Elbaz-Poulichet, 2009. Kinetic control on the formation of tooeleite, schwetmannite and jarosite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* strains in an As(III)-rich acid mine water. *Chemical Geology*, 265, 432–441.
- Eisler, R., 1993. Zinc hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. Biological report 10, Contaminant Hazard Reviews, Report 26. U.S. Department of the Interior Fish and Wildlife Service, Maryland, 126 p.
- Fang, J., Hasiotis, S.T., Das Gupta, Sh., Brake, S.S., Bazylnski, D.A., 2007. Microbial biomass and community structure of a stromatolite from an acid mine drainage system as determined by lipid analysis. *Chemical Geology*, 243, 191–204.
- Fargašova, A., Szárzová, K., 2007. Phytotoxicity of waste waters with Cr and Ni. *Nova Biotechnologica*, VII-I, 51–56.
- Fetter, C.W., 1994. Water Chemistry. In: C.W. Fetter (Editor), Applied Hydrogeology. Prentice-Hall, New Jersey, pp. 389–432.
- Forray, F.L., 2002a. Geochemistry of the Environment in the Areas of Mining Works from Aries Valley (Apuseni Mountains. Romania). Ph. D. Thesis, Babeş-Bolyai University. Cluj-Napoca, p. 303.
- Forray, F.L., 2002b. Environmental pollution in the Arieş River Catchment Basin. Case Study: Roşia Montană Mining Exploitation. *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Geologia*, 1:189–198.
- Garrido, A.E., Strosnider, W.H., Nairn, R.W., 2010. Accumulation of eco-toxic metals in potato plants under greenhouse conditions irrigated with synthetic acid mine drainage impacted water and health risk evaluation. National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation, Pittsburgh, P.A. Bridging Reclamation, Science and Community, June 5–11. Ed. Barnhisel, R.I. Published by ASMR, pp. 337–364.
- Göhre, V., Paszkowski, U., 2006. Contribution of the arbuscular mycorrhizal symbiosis to heavy metal phytoremediation. *Planta*, 223, 1115–1122.
- Grancea, L., Bailly, L., Leroy, J.L., Banks, D., Marcoux, E., Milési, J.P., Cuney, M., André, A.S., Istvan, D., Fabre, C., 2002. Fluid evolution in the Baia Mare epithermal gold/polymetallic district, Inner Carpathians, Romania. *Mineralium Deposita*, 37, 630–647.
- Hall, J.L., 2002. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. *J. Experimental Botany*, 53:366, 1–11.
- Hem, J., 1961. Calculation and use of ion activity. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 1535-C, p. 17.
- Hem, J., 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. USGS. 3rd edition, p. 264.
- Jambor, J.L., Dutrizac, J.E., 1998. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical Reviews*, 98, 2549–2585.
- Janney, D.E., Cowley, J.M., Buseck, P.R., 2000a. TEM study of synthetic 2- and 6-line ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 48, 111–119.
- Janney, D.E., Cowley, J.M., Buseck, P.R., 2000b. Structure of synthetic 2-line ferrihydrite by electron nanodiffraction. *American Mineralogist*, 85, 1180–1187.

- John, R., Ahmad, P., Gadgil, K., Sharma, S., 2009. Heavy metal toxicity: Effect on plant growth, biochemical parameters and metal accumulation by *Brassica juncea* L., *International J. Plant Production*, 3:3, 65–76.
- Jurje, M., Hoeck, V., Ionescu, C., Kovacs, M., 2012. New geochemical data on Neogene quartz andesites from the Oaş-Gutâi Mts. (Eastern Carpathians, Romania). *Geotectonic implications (in press)*.
- Kapustka, L.A., Clements, W.H., Ziccardi, L., Paquin, P.R., Sprenger, M., Wall, D., 2004. Issue paper on the ecological effects of metals. Submitted to: USEPA. 71 p.
- Kawai, M., Matsutera, E., Kanda, H., Yamaguchi, N., Tani, K., Nasu, M., 2002. 16S Ribosomal DNA-based analysis of bacterial diversity in purified water used in pharmaceutical manufacturing processes by PCR and denaturing gradient gel electrophoresis. *Applied Environmental Microbiology*, 68, 699–700.
- 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*, 21, 197–207.
- Kovacs, M., 2001. Subduction related Magmatism and associated metallogeny in Baia Mare region (Romania). *Romanian Journal of Mineral Deposits*, Supplement. 79:2, 3–9.
- Kovacs, M., A., Fülöp, 2003. Neogene volcanism in Gutâi Mts. (Eastern Carpathians): A review. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Geologia*, XLVIII, 1:3–16.
- Kovacs, M., Edelstein, O., Gabor, M., Bonhomme, M., Pécskay, Z., 1997a. Neogene magmatism and metallogeny in the Oaş-Gutâi-Țibles Mts. A new approach based on radiometric datings. *Romanian Journal of Mineral Deposits*, Bucharest, Romania, 78, 35–45.
- Kovacs, M., Pécskay, Z., Crihan, M., Edelstein, O., Gabor, M., Bernad, A., 1997b. K-Ar Study of Neogene Volcanic Rocks from the Oaş Mountains (East Carpathians, Romania). *Reviste Roumanie de Géologie*, 41, 19–28, Bucharest, Romania.
- Kuzmann, E., Homonnay, Z., Nagy S., Nomura, K. 2010. Mössbauer Spectroscopy. In: Vértés, A. Nagy S & Klencsár Z (eds.), *Handbook of Nuclear Chemistry*, Springer Science + Business Media B.V., pp 3–65.
- Lang, B., 1979. The base metals–gold hydrothermal ore deposits of Baia Mare, Romania. *Economic Geology*, 74, 1336–1351.
- Loan, M., Cowley, J.M., Hart, R., Parkinson, G.M., 2004. Evidence on the synthetic schwertmannite. *American Mineralogist*, 98, 1735–1742.
- Macklin, M.G., Brewer, P.A., Balteanu, D., Coulthard, T.J., Driga, B., Howard, A.J., Zaharia, S., 2003. The long term fate and environmental significance of contaminant metals released by the January and March 2000 mining tailings dam failures in Maramures County, Upper Tisa Basin, Romania. *Applied Geochemistry*, 18, 241–257.
- Mahmood, T., Islam, K.R., Muhammad, S., 2007. Toxic effects of heavy metals on early growth and tolerance of cereal crops. *Pakistan J. of Botany*, 39:2, 451–462.
- Majzlan, J., Navrotsky, A., Schwertmann, U., 2004. Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ($\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$), schwertmannite ($\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$), and $\epsilon\text{Fe}_2\text{O}_3$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68:5, 1049–1059.
- Memon, A.R., Aktoprakligil, D., Özdemir, A., Vertii, A., 2001. Heavy metal accumulation and detoxification mechanisms in plants. *Turkish J. Botany*, 25, 111–121.
- Murad, E., Cahsion, J., 2004. Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Industrial Utilization. Kluwer Academic Publisher, Boston, pp. 152–156.

- Murad, E., Johnston, J.H., 1987. Iron oxide and oxyhydroxides. In: G.J. Long, Ed., Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry, vol. 2, p. 507-582. Plenum Press, New York.
- Nagy, I., Weiszbürg, G.T., Fodorpataki, L., Bartha, A., 2006. Environmental impact of acid mine drainage in the Turț Creek. Satu Mare County. Romania. *Acta Mineralogica-Petrographica*, Abs. Ser. 5., 80.
- Nagy-Korodi, I., Ionescu, C., Forray, L.F., Hoeck, V., Tippelt, G., 2009. Environmental impact and polymetallic mining in the Nistru-Băița, North Romania. The 16th Meeting of the Association of European Geological Societies, July 9–13, 2009. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Geologia*, p. 168.
- Nagy-Korodi, I., Weiszbürg, G.T., Fodorpataki, L., Bartha, A., 2011. Environmental impact of mining activity on the Turț Creek, Eastern Carpathians, Romania. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 6:2, 195–207.
- Nagy-Korodi, I., Ionescu, C., Forray, F.L., Bartha, A., Tippelt, G., 2012. Environmental impact of base metals and gold ore mining in the Nistru-Băița area (NW Romania). *J. Environmental Engineering and Management*.
- Naumann, B., Eberius, M., Appenroth, K.-J., 2007. Growth rate based dose-response relationships and EC-values of ten heavy metals using the duckweed growth inhibition test (ISO 20079) with *Lemna minor* L. Clone St., *J. Plant Physiology*, 164, 1856–1664.
- Neubauer, F., Lips, A., Kouzmanov, K., Lexa, J., Ivășcanu, P., 2005. 1: Subduction, slab detachment and mineralization: The Neogene in the Apuseni Mountains and Carpathians. *Ore Geology Reviews*, 27, 13–44.
- Osán, J., Török, Sz., Alföldy, B., Falkenberg, G., 2004. Characterization of anthropogenic sediment particles after a transboundary water pollution of river Tisza using synchrotron radiation. *Spectrochimica Acta Part B*, 59, 701–708.
- Pécskay, Z., Lexa, J., Szakács, A., Balogh, K., Seghedi, I., Konečný, V., Kovács, M., Márton, E., Kaličiak, M., Székely-Fux, V., Póka, T., Gyarmati, P., Edelstein, O., Rosu, E., Žec, B., 1995. Space and time distribution of Neogene-Quaternary volcanism in the Carpatho-Pannonian Region. *Acta Vulcanologica*, 7: 15–28.
- Pécskay, Z., Edelstein, O., Seghedi, I., Szakács, A., Kovacs, M., Crihan, M., Bernad, A. 1997. K-Ar datings of Neogene-Quaternary calc-alkaline volcanic rocks in Romania. *Acta Vulcanologica*, 7:2, 53–61.
- Pécskay, Z., Lexa, J., Szakács, A., Seghedi, I., Balogh, K., Konecny, V., Zelenka, T., Kovacs, M., Póka, T., Fülöp, A., Márton, E., Panaiotu, C., Cvetkovic, V., 2006. Geochronology of Neogene magmatism in the Carpathian arc and intra-Carpathian area: a review. *Geol. Carp.*, 57 (6): 511–530.
- Peralta, J.R., Gardea-Torresdey, J.L., Tiemann, K.J., Gómez, E., Arteaga, S., Rascon, E., Parsons, J.G., 2000. Study of the effects of heavy metals on seed germination and plant growth on alfalfa plant (*Medicago sativa*) grown in solid media. Proceedings of the 2000 conference on Hazardous Waste Research, pp. 135–140.
- Rauta, C., Lacatusu, R., Carstea, S., 1995. Heavy Metal Pollution in Romania. In: Heavy Metals (Salomons. W., Förstner. U. and Mader. P., Eds.). Springer Verlag – Berlin – Heidelberg, p. 359–371.
- Regenspurg, S., Brand, A., Peiffer, S., 2004. Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68:6, 1185–1197.
- Salazar-Camacho, C., Villalobos, M., 2010. Goethite surface reactivity: III. Unifying arsenate adsorption behaviour through a variable crystal face – Site density model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 2257–2280.
- Săndulescu, M., 1984. The Geotectonics of Romania. Editura Tehnică, Bucharest, (*in Romanian*), 366 pp.

- Sárkány-Kiss, E., Sîrbu, A., 1999. Aspects Concerning the Structure and the Biometry of Some Freshwater Mollusk Communities from the Tur River (Romania). *Acta Oecologica*, 6:1–2., 63–75.
- Schultz, E., Joutti, A., 2007. Arsenic ecotoxicity in soils. Geological Survey of Finland, Miscellaneous Publications, 10 tabl., 13 fig., 53 p.
- Schwertmann, U., 1985. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. *Advances in Soil Science*, 1, 172–200.
- Seghedi, I., Balintoni, I., Szakács, A., 1998. Interplay of tectonics and Neogene post-collisional magmatism in the intracarpathian region. *Lithos*, 45, 483–499
- Seghedi, I., Downes, H., Szakács, A., Mason, R.D.P., Thirlwall, M.F., Roşu, E., Pécskay, Z., Márton, E., Panaiotu, C., 2004a. Neogene–Quaternary magmatism and geodynamics in the Carpathian–Pannonian region: a synthesis. *Lithos*, 72, 117–146.
- Seghedi, I., Downes, H., Vaselli, O., Szakács, A., Balogh, K., Pécskay, Z., 2004b, Post-collisional Tertiary–Quaternary mafic alkalic magmatism in the Carpathian–Pannonian region: a review. *Tectonophysics*, 393, 43–62.
- Seghedi, I., Downes, H., 2011. Geochemistry and tectonic development of Cenozoic magmatism in the Carpathian–Pannonian region. *Gondwana Research*, 20, 655–672.
- Shah, F.U.R., Ahmad, N., Masood, K.R., Peralta-Videa, J.R., Ahmad, F.U.D., 2010. Heavy metal toxicity in plants. Chapter 4. In: Plant adaptation and phytoremediation. Eds.: Ashraf, M., Öztürk, M., Ahmad, M.S.A., Springer Science+Business Media B. V., pp. 71–97, 481 p.
- Stevens, J.G. (Ed.), 1975–2006. Mössbauer Effect Data Index. Mössbauer Effect Data Center, Asheville, Stevens and Stevens.
- Stevens, J.G., Pollak, H., Yhe, L., Stevens, V.E., White, R., Gibson, J.L., 1983. Mineral Data. Mössbauer Effect Data Center, Asheville, pp. 103–104.
- Treshow, M., 1978. Terrestrial plants and plant communities. Chapter 10. In: Principles of ecotoxicology. SCOPE Report 12. Ed. G.C., Butler. John, Wiley & Sons, New York, pp. 223–237, 52 fig., 31 tab., 350 p.
- Verbruggen, N., Hermans, C., Schat, H., 2009. Mechanisms to cope with arsenic or cadmium excess in plants. *Current Opinion on Plant Biology*, 12, 364–362.

References for the laws and standards regarding the environment protection

- Law 458/2002, Official Monitor of Romania, Bucharest 2002 (*in Romanian*).
- Law 311/2004, Official Monitor of Romania, Bucharest 2004 (*in Romanian*).
- STAS 4706/88, Surface waters. Categories and technical conditions of quality. Romanian Standards Association, Bucharest (*in Romanian*).