



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,  
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI  
PERSOANELOR VÂRSTNICE  
AMPOSDRU



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
NAȚIONALE  
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI" DIN  
IASI



UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI”  
CLUJ-NAPOCA

Facultatea de Știința și Ingineria Mediului



# Contaminarea cu metale grele a solurilor în zona Roșia Montană și stresul indus asupra vegetației

-Rezumatul tezei de doctorat-

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. Laurențiu-Călin Baciuc

Doctorand:

Adina-Laura Lazăr

CLUJ-NAPOCA - 2013



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,  
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI  
PERSOANELOR VĂRSTNICE  
AMPOSDRU



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
NAȚIONALE  
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI" DIN  
IASI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului **“STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)”** POSDRU/107/1.5/S/79407.

Proiectul **“STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)”** POSDRU/107/1.5/S/79407, este un proiect strategic care are ca obiectiv general *„Aplicarea de strategii manageriale, de cercetare și didactice destinate îmbunătățirii formării inițiale a viitorilor cercetători prin programul de studii universitare de doctorat, conform procesului de la Bologna, prin dezvoltarea unor competențe specifice cercetării științifice, dar și a unor competențe generale: managementul cercetării, competențe lingvistice și de comunicare, abilități de documentare, redactare, publicare și comunicare științifică, utilizarea mijloacelor moderne oferite de TIC, spiritul antreprenorial de transfer al rezultatelor cercetării. Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare și inovare va contribui pe termen lung la formarea doctoranzilor la nivel european cu preocupări interdisciplinare. Sprijinul financiar oferit doctoranzilor va asigura participarea la programe doctorale în țara și la stagii de cercetare în centre de cercetare sau universități din UE. Misiunea proiectului este formarea unui tânăr cercetător adaptat economiei de piață și noilor tehnologii, având cunoștințe teoretice, practice, economice și manageriale la nivel internațional, ce va promova principiile dezvoltării durabile și de protecție a mediului înconjurător.”*

Proiect finanțat în perioada 2010 - 2013

Finanțare proiect: **16.810.100,00 RON**

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihai BUDESCU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

# CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

<b>INTRODUCERE</b> .....	Error! Bookmark not defined.
Justificarea temei.....	6
Obiective urmărite și probleme abordate în cadrul cercetării .....	7
Întrebări apărute în cursul cercetării: .....	7
Structura tezei de doctorat.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Capitolul 1 – Răspunsul fiziologic al plantelor la stres</b> .....	<b>7</b>
1.1. Pigmenți clorofilieni și carotenoizi .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
1.2. Fotosinteza și fluorescența clorofiliană.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
1.3. Plantele și metalele grele din sol .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Capitolul 2 – Noțiuni generale de teledetecție și tehnica spectrofotometriei în teren</b> Error! Bookmark not	
2.1. Principii generale.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.2. Comportamentul spectral și răspunsul spectral al unei frunze	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.3. Caracteristici spectrale importante pentru detectarea stresului la plante	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.3.1. Răspunsul spectral al vegetației sănătoase .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.3.2. Răspunsul spectral al vegetației stresate.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
2.3.3. Indici de vegetație.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Capitolul 3 – Descrierea zonei de studiu: Roșia Montană</b> .....	Error! Bookmark not defined.
3.1. Poziția geografică și istoricul exploatărilor miniere de la Roșia Montană	<b>Error! Bookmark not define</b>
3.2. Contextul geologic regional și local.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2.1. Alterații hidrotermale .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2.2. Mineralizația.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2.3. Geologia Văii Roșia.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2.4. Geologia Văii Corna <sup>2</sup> .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.3. Sol.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.4. Hidrografia .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.4.1. Cursuri de apă de suprafață .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.4.2. Ape subterane .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.4.3. Lacurile.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.5. Clima .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.6. Vegetația.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

3.7. Impactul fostelor activități miniere de la Roșia Montană asupra mediului	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.7.1. Tipuri de exploatare miniere la Roșia Montană .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.7.2. Geneza apelor acide .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.7.3. Studii privind evaluarea impactului asupra mediului la Roșia Montană	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Capitolul 4 – Metodologia de cercetare .....</b>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.1. Metode aplicate în teren .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.1.1. Observații în teren și metodologia de eșantionare (probe de sol și vegetație)	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.1.2. Măsurători de reflectanță, a conținutului de clorofilă și măsurători de fluorescență clorofiliană.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.1.2.1. Măsurători hiperspectrale în teren .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.1.2.2. Clorofil-metrul (Opti Science CCM 200) .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.1.2.3. Măsurători de fluorescență clorofiliană în teren ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.1.3. Selecția probelor de sol și vegetație .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.2. Pre-procesarea probelor de sol, sedimente, material detritic și vegetație (metode de laborator) .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.2.1. Sol, sedimente de râu și material detritic de carieră .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.2.2. Vegetație .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.3. Materiale, aparate și metode folosite.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.3.1. Reactivi și soluții / controlul calității.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.3.2. Mineralizarea probelor de sol, sedimente și material detritic de carieră	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.3.3. Mineralizarea probelor de vegetație .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.3.4. Spectrometrul de absorbție atomică (AAS).....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.3.4.1. Determinări analitice / controlul calității .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.3.5. Spectrometrul de masă ICP MS cu plasmă cuplată inductiv	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.3.5.1. Determinări analitice / controlul calității .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.3.6. Determinarea concentrațiilor de pigmenți fotosintetici	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.3.7. Determinarea pH-ului în sol, sedimente și material detritic de carieră	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.4. Metode statistice.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.4.1. Coeficientul de corelație simplă. Corelația Pearson .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.4.2. Coeficientul de corelație multiplă.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Capitolul 5 – Rezultate și discuții .....</b>	<b>14</b>
5.1. Rezultate sol, sedimente, material detritic de carieră.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5.1.1. pH și metale grele în sol, sedimente și material detritic de carieră	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

5.1.2. Coeficienți de corelație simplă între conținutul de metale grele din sol, sedimente, material detritic și pH-ul solului.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5.2. Rezultate obținute prin studiul vegetației.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5.2.1. Concentrația metalelor grele în frunze .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5.2.1.1. Concentrații de metale grele în frunzele de <i>Betula pendula</i> în relație cu distanța față de depozit.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5.2.2. Coeficienți de corelație simplă și multiplă între metalele grele din sol, pH-ul solului și metalele grele din vegetație.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5.2.3. Concentrațiile de clorofilă în frunzele de <i>Betula pendula</i> și <i>Carpinus betulus</i> .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5.2.4. Fluorescența clorofilei .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5.3. Procesarea spectrelor.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5.3.1. Compararea răspunsurilor spectrale în funcție de pH și de specie.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5.3.2. Compararea răspunsurilor spectrale în funcție de distanța față de depozit ( <i>Betula pendula</i> ).....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5.3.3. Calculul indicilor de vegetație.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
5.4. Indicele conținutului de clorofilă (ICC) versus pigmenți clorofilieni și spectre.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Capitolul 6 – Concluzii .....</b>	<b>25</b>
<b>Bibliografie .....</b>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>

**Cuvinte cheie:** metale grele, poluare, sol, bioacumulare, impactul asupra vegetației, stresul vegetației, fluorescența clorofiliană, pigmenți asimilatori, indici de vegetație, răspunsuri spectrale, lungimi de undă.

## Introducere

Roșia Montană este unul dintre cele mai reprezentative depozite de aur din Europa, cu o lungă istorie a mineritului, de circa 2000 de ani. Rezervele cunoscute în prezent sunt echivalente la peste 300 de tone de aur și 1500 tone de argint. Datorită unor probleme de ordin economic însă, toate activitățile miniere au fost oprite în anul 2006, iar ceea ce a rămas în urmă sunt problemele de mediu cu care Roșia Montană se confruntă și în zilele noastre.

Daunele aduse mediului sunt semnificative: 140 de km de galerii subterane, două cariere și haldele de steril aferente, două iazuri mari de decantare, care au dus la modificarea substanțială a peisajului zonei. Principala sursă de poluare a mediului este, însă, apă acidă

rezultată prin expunerea rocilor cu conținut de sulf la condițiile atmosferice existente. Acest proces duce la formarea acidului sulfuric care dizolvă metalele grele din rocă. Metalele grele sunt cu ușurință transportate în apele subterane și apele de suprafață din zonă, afectând în special biota acvatică și contaminând sedimentele de-a lungul cursurilor de apă. Contaminarea solului cu metale grele este în aceeași măsură posibilă, însă variază în funcție de distanța față de lucrările miniere.

### **Justificarea temei**

În prezent, există o oportunitate unică pentru efectuarea de cercetări pe mediu în zonă, deoarece componentele de mediu au ajuns la o stare de relativ echilibru având în vedere că activitățile miniere precedente au încetat în anul 2006. În prezent există două alternative:

- Reînceperea activităților miniere, la o scară mult mai mare decât operațiunile anterioare, cu efecte asociate asupra mediului, descrise în Raportul de evaluare a impactului asupra mediului;
- Renunțarea la derularea unui nou proiect minier în viitorul apropiat. În acest caz, evoluția mediului va fi influențată de sistemele naturale de refacere și de lucrările de remediere care vor fi puse în aplicare.

În oricare dintre cele două cazuri, o descriere a evoluției mediului în fostul areal minier este binevenită cu scopul de a actualiza cunoștințele deja existente.

Cercetarea constă în monitorizarea calității mediului în arealul minier Roșia Montană, cu accent pe contaminarea solului cu metale grele și pe evaluarea stresului vegetației, folosind și tehnici noi de spectrofotometrie în teren comparate cu tehnicile clasice de laborator.

Deși nu este folosit în mod obișnuit, răspunsul vegetației la stres, este considerat un indicator relevant al calității mediului în industria minieră.

Acest studiu ar putea să constituie o contribuție la descrierea stării actuale a mediului în arealul minier, care completează studiul de evaluare a calității mediului existent pentru perimetrul Roșia Montană. Solul, apele, vegetația de la Roșia Montană sunt componente de mediu care ar putea fi perturbate în viitor de noi operațiuni miniere iar pe lângă studiul calității solului și apelor, vegetația este un factor care merită o abordare mai detaliată, având capacitatea de a înregistra schimbări subtile în starea mediului și de a oferi date și interpretări noi asupra dinamicii de mediu. Credem că din acest punct de vedere, abordarea propusă de prezența teza de doctorat este inovativă și reprezintă un suport pentru dezvoltări ulterioare. Stresul indus asupra vegetației a fost studiat printr-o combinație de măsurători distructive și nedistructive.

### **Obiective urmărite și probleme abordate în cadrul cercetării**

- Caracterizarea stării solului și a materialelor asociate. În acest scop, s-a realizat prelevarea de probe de sol, sedimente, material detritic de carieră și de probe de vegetație pe o suprafață destul de mare încât să includă întregul areal minier dar și zone adiacente, neafectate de fostele activități miniere; analiza probelor prelevate.
- Identificarea de zone sau areale cu un pH acid, posibil contaminate cu metale grele.
- Observarea stresului indus asupra vegetației.
- Corelarea caracteristicilor solului (pH, conținut de metale grele) cu caracteristicile vegetației (concentrația de pigmenți asimilatori, fluorescența clorofiliană și conținutul de metale grele) cu scopul de a identifica o posibilă contaminare a vegetației.
- Utilizarea tehnicilor de spectrofotometrie în teren (metode non distructive) în studiul stresului vegetației. Compararea de indici de vegetație eficienți care să se adapteze cerințelor de identificare a condițiilor de stres.
- Corelarea indicilor de vegetație calculați pe baza răspunsurilor spectrale ale probelor de vegetație cu concentrația de clorofilă obținută prin metodele distructive de laborator.

### **Întrebări apărute în cursul cercetării:**

- În ce măsură este afectată vegetația în perimetrul minier Roșia Montană, având în vedere aciditatea crescută a solului și gradul de poluare cu metale grele? Este distanța față de depozit un factor care trebuie luat în considerare în ceea ce privește contaminarea cu metale grele a solului și vegetației?
- Determinarea concentrației de clorofilă în probele de vegetație poate fi considerată un bun indicator al stresului vegetației existente în arealul minier?
- În ce măsură poate fi detectat stresul vegetației folosind tehnica fluorescenței clorofilei?
- Este concentrația de clorofilă din arborii care cresc în apropierea arealului minier, afectată de existența metalelor grele din sol?
- Diferă concentrația de clorofilă în funcție de pH-ul solului?
- Există o corelație între răspunsurile spectrale și conținutul de clorofilă?
- Se pot diferenția zone afectate și neafectate de fostele activități miniere?

## **Capitolul 1 – Răspunsul fiziologic al plantelor la stres**

În acest capitol sunt prezentate într-un mod sistematic, noțiunile teoretice privind modul în care plantele reacționează la factorii de stres, cum ar fi concentrațiile ridicate de metale grele din sol sau aciditatea crescută a solului. De asemenea, capitolul cuprinde și o descriere scurtă a comportamentului în mediu a celor șase metale studiate.

Pigmenții clorofilieni sunt foarte importanți în procesul de fotosinteză iar carotenoizii însoțesc pigmenții clorofilieni în celulele asimilatoare ale plantelor și sunt esențiali mai ales pentru îndeplinirea funcției de fotoprotecție. Concentrația de clorofilă este strâns legată de factorii de stres, acest lucru fiind demonstrat de mulți cercetători de-a lungul timpului (**Merzlyak și Gitelson, 1995; Peñuelas și Filella, 1998**). În cele mai multe cazuri orice factor de stres de o anumită intensitate, poate să ducă la scăderea concentrației de clorofilă în plante.

Fotosinteza este procesul fiziologic al plantelor superioare, verzi, prin care acestea își produc singure substanțele necesare creșterii și dezvoltării lor din compușii minerali. Fotosinteza este un proces supus factorilor de stres, de orice natură. Scăderea concentrației de pigmenți clorofilieni poate să ducă la reducerea procesului de fotosinteză. Fluorescența clorofilei este o tehnică rapidă de investigare a eficienței procesului de fotosinteză și prin urmare, poate fi utilizată ca un indicator al sănătății vegetației (**Lichtenthaler et al., 1999; Li et al., 2006**).

Metalele grele sunt definite ca elemente cu proprietăți metalice și cu număr atomic > 20, care există în mod natural în scoarța terestră dar se mai găsesc și datorită surselor artificial. Unele metale sunt micronutrienți necesari în procesul de dezvoltare al plantelor (ex. Zn, Cu, Mn, Ni și Co) în timp ce alte metale nu sunt implicate în procesele fiziologice ale plantelor (ex. Cd, Pb, Hg). Cei mai comuni contaminanți metalici sunt Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn.

În timp ce cele mai multe plante sunt afectate de concentrații mari de metale grele în sol (non metalofite), unele specii pot să tolereze aceste concentrații ridicate (metalofite). O relație liniară între concentrația totală din sol și concentrațiile în țesutul unei plante este rară. Cele mai multe plante funcționează ca acumulatori la un nivel de fond scăzut în sol. Adesea, chiar dacă concentrația de metale din sol este menținută constantă, concentrația de metale din plante poate să scadă sau să crească. Acest aspect este strict legat și de nivelul de aciditate al solului, pH-ul influențând mobilitatea metalelor în sol.

## **Capitolul 2 - Noțiuni generale de teledetecție și tehnica spectrofotometriei în teren**

Capitolul prezintă pe larg câteva noțiuni teoretice privind tehnica spectrofotometriei de teren și modul în care această metodă este folosită în scopul măsurării răspunsului spectral al plantelor. De asemenea, în acest capitol mai sunt dezvoltate și caracteristicile spectrale pentru detectarea stresului la plante dar și noțiunea de indici de vegetație folosiți în estimarea unor parametri biofizici.



Senzorii multispectrali și hiperspectrali sunt instrumente care înregistrează energia electromagnetică emisă sau reflectată de diferite obiecte de studiu, în mai multe intervale de lungimi de undă numite benzi spectrale sau domenii spectrale (ultraviolet, vizibil, infraroșu apropiat și depărtat, infraroșu termic). Senzorii multi- și hiper spectrali sunt încorporați și în spectrofotometrele de teren sau de laborator. Datele obținute cu ajutorul acestor senzori multi- și hiperspectrali se numesc răspunsuri spectrale, care reprezintă informații unice despre acele obiecte sau fenomene studiate, având în vedere că fiecare obiect are un răspuns spectral propriu.

Frunzele reprezintă principala suprafață de la nivelul coroanei unui copac unde au loc procese de schimb de energie, iar proprietățile lor optice sunt esențiale în înțelegerea transportului de fotoni în interiorul unei frunze (**Despan și Jacquemoud, 2004**).

Există trei mari domenii spectrale care sunt utilizate în studiul vegetației: domeniul Vizibil (VIS: 400 – 700 nm), red edge (marginea roșie), domeniul IR apropiat (NIR: 700 – 1300 nm), domeniul IR scurt (domeniul undelor mici: 1300 – 2500 nm).

Stresul vegetației este rezultatul unor procese fiziologice complexe și este cauzat, în general, de factori biotici și abiotici. Obiectul acestui studiu îl reprezintă factorii abiotici, cum ar fi poluarea solului cu metale grele sau aciditatea solului într-o fostă exploatare minieră. De obicei, primele semne de stres apar atunci când scade procesul de fotosinteză, transpirație și metabolism. De asemenea, se produc schimbări în conținutul de pigmenți ai frunzei, în capacitatea de reținere a apei în plantă și în sinteza de metaboliți secundari. Poluarea duce la leziuni acute sau cronice, în funcție de pragul de toleranță al speciei vizate (**Panigada et al., 2010**), iar efectele pot fi vizibile (îngălbenirea frunzelor, apariția unor pete negre la suprafața frunzelor, inhibarea rădăcinii, reducerea coronamentului, reducerea în dimensiune a frunzelor etc) sau aparente (efectele au loc doar în structura internă a plantelor, fără a se manifesta la exterior).

Vegetația stresată va avea un conținut mai scăzut de clorofilă decât vegetația sănătoasă, de aceea va produce o semnătură spectrală diferită de cea a vegetației sănătoase. Răspunsurile spectrale pot fi diferențiate în benzile Roșu, Verde și IR apropiat dar și prin măsurarea liniei *red edge*, abruptul localizat între banda Roșie și IR apropiat (Figura 1).

Indicii de vegetație sunt derivați din combinarea caracteristicilor spectrale și în general se prezintă sub forma unor rapoarte adimensionale (**Delalieux et al., 2009**). După **Huete și Jackson (1988)**; **Qi et al. (1995)** indicii de vegetație sunt transformări matematice ale reflectanței spectrale pentru a îmbunătăți semnalul vegetației (răspunsul spectral). Sunt foarte utili în procesarea și analizarea datelor spectrale și pot fi cu ușurință utilizați în predicția unor parametri de interes, fără a fi nevoie de metode tradiționale de măsurare.

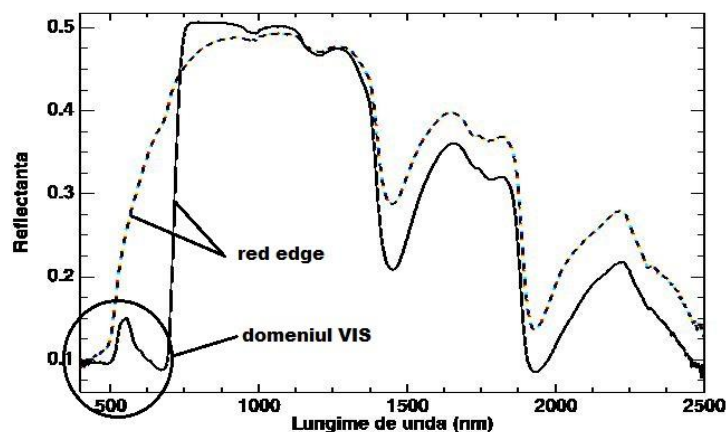


Figura 1. Vegetație sănătoasă (linie continuă) și vegetație puternic afectată (linie punctată)

### Capitolul 3 - Descrierea zonei de studiu: Roșia Montană

Acest capitol cuprinde o descriere succintă a zonei de studiu, incluzând așezarea geografică, istoricul exploatărilor miniere în arealul de studiu, geologia zonei, tipurile de sol existente, hidrografia, climatul și vegetația arealului studiat. De asemenea, capitolul mai include și o scurtă descriere despre impactul fostelor activități miniere asupra mediului, cu principiul de formare al apelor acide și o trecere în revistă a studiilor deja existente privind evaluarea impactului asupra mediului la Roșia Montană.

Zăcămintul de aur și argint de la Roșia Montană este localizat în Munții Apuseni de Sud, în partea central-estică a Munților Metaliferi (județul Alba) și face parte din "Patrulaterul Aurifer" al Transilvaniei (districtul metalogenetic Roșia-Bucium) (Figura 2). Se presupune că o importantă cantitate de aur și argint a fost extrasă de la Roșia Montană și din alte zăcăminte învecinate, în timpurile romanilor, acest teritoriu devenind un important furnizor de aur și argint al Imperiului Roman. Activitatea minieră în zona Roșia Montană a suferit câteva fluctuații după perioada romană, dar a atins cote înalte în secolul 19 și la începutul secolului 20, perioadă în care s-a dezvoltat o comunitate foarte bine încheată, bazată pe minerit.

În această regiune, fundamentul cristalin și sedimentar vechi de vârstă precambriană, respectiv paleozoică, este acoperit de roci sedimentare mezozoice de origine marină și continentală. Depozitele cretacice, predominante într-un facies de fliș, acoperă cea mai mare parte a zonei. Acest pachet de roci a fost străbătut pe anumite aliniamente de magmatite, roci vulcanice și subvulcanice terțiare, amplasate de-a lungul a trei aliniamente pe direcția nord-vest paralele. Trei episoade magmatice distincte au fost recunoscute în Neogen (Tămaș, 2007).

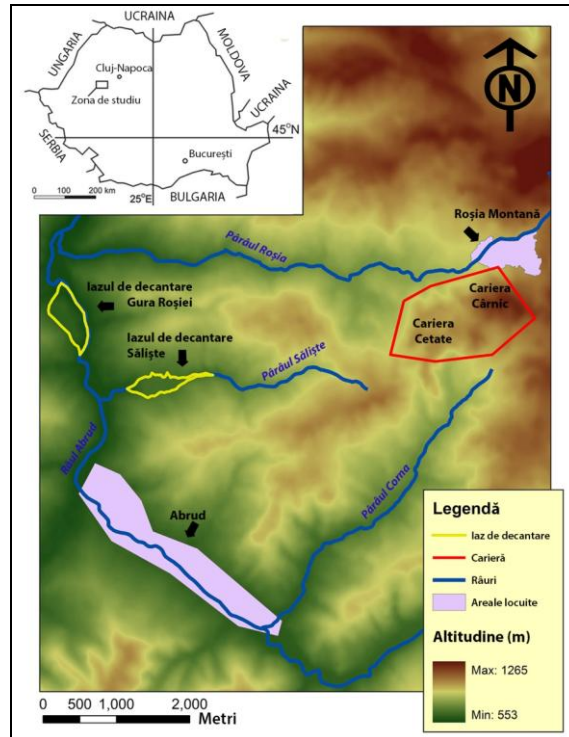


Figura 2 Localizare Roșia Montană

Prima etapă aparține Badenianului inferior (aproximativ 15-16.5 m.a.) și a produs vulcanite andezitice, riolitice și riodacite. A doua etapă este reprezentată de andezite și dacite de diferite tipuri, având cea mai mare extindere spațială și aparține Badenianului superior spre Pannonian inferior (13,5 la 9, sau chiar 7 Ma). Ultima etapă magmatică a continuat în Pannonianul superior spre Cuaternar. Principala formațiune gazdă a minereurilor de aur și argint de la Roșia Montană face parte din cea de-a doua etapă a vulcanismului terțiar și aparține aliniamentului nordic. Succesiunea de formațiuni eruptive de la Roșia Montană este recunoscută că fiind un complex de tip maar-diatreme, ce intersectează formațiuni sedimentare cretacice, predominant șisturi negre, cu intercalatii de gresii conglomerate. Acest complex este dominat de diferite tipuri de breicie și roci vulcanoclastite, generate în cadrul a numeroase acitivități vulcanice. Foarte cunoscute sunt breciile freatomagmatice, rezultate din interacțiunea dintre magmă și apa subterană. Breciile includ fragmente de roci metamorfice, sedimente cretacice, și dacite. Două importante intruziuni dacitice atribuite Neogenului, sunt dacitul de Cetate și dacitul de Cârnic. Aceste corpuri subvulcanice de dacite, împreună cu unele variații și alterații petrografice, reprezintă principalul factor generator pentru procesele de mineralizație. Dacitele, local afectate de modificari hidrotermale, sunt gazda principală a mineralizatiilor Au-Ag.

La Roșia Montană au fost identificate 8 unități de sol la nivel de tip și subtip și 19 unități în care se asociază diferite tipuri și subtipuri de soluri, solurile fiind predominant acide.

Cursurile de apă cu caracter permanent de pe teritoriul Roșiei Montane sunt Roșia, Corna și Săliște, iar dintre pârâurile cu un caracter semipermanent, există o serie de cursuri de apă care se manifestă numai în perioadele cu ploi masive sau în perioada topirii zăpezilor. Având în vedere cadrul geologic prezentat mai sus, zona Roșia Montană nu este bogată în ape subterane fiind caracterizate în principal de orizonturi freatice de mică adâncime. Lacurile de la Roșia Montană sunt lacuri artificiale, folosite în trecut la separarea aurului de restul minereului. Există cinci astfel de lacuri semnificative ca suprafață: Tăul Mare, Tarina, Brazi, Anghel, Corna, ele fiind situate la înălțimi de până la 1000 m (Tăul Mare).

Clima din arealul de studiu este de tip continental temperat, cu temperaturi medii anuale calculate în funcție de anotimp iar vegetația predominantă este cea silvică, cu numeroase specii de foioase.

Activitățile miniere din trecut, de la Roșia Montană se împart în patru zone miniere diferite: Cetate, Cârnic, Orlea și Jig-Văidoaia. Toate cele patru zone au fost exploatate în subteran și doar două (Cetate și Cârnic) au fost exploatate și în carieră. Deșeurile miniere rezultate sunt: sterilul (ganga) obținut în urma procesului de prelucrare a zăcămintului de minereu, fără valoare industrială; sterilul care a rezultat în urma procesului tehnologic de preparare a minereului (depozitat în iazurile Săliște și Gura Roșiei) și apele acide care reprezintă principalul factor de impact. Drenajul acid reprezintă una dintre cele mai importante probleme de mediu în industria minieră (**Akcil și Koldas, 2006**), apele acide formându-se atunci când mineralele cu conținut de sulfuri sunt expuse condițiilor de oxidare (precipitații, oxigen etc). Există mai multe tipuri de sulfuri în formă minerală dar în general, formarea apelor acide are loc în rocile cu sulfuri de fier de tipul piritului. Apele de mină sunt caracterizate prin aciditate foarte pronunțată și o concentrație foarte ridicată de metale grele (Cu, Fe, Cd, Zn, Pb etc), toate acestea depind însă de tipul și de cantitatea de sulfuri oxidate. Prezența metalelor grele în apele acide se datorează procesului de oxidare a sulfurilor și de dizolvare a mineralelor.

Ținând cont de principalele surse de poluare ale mediului în arealul minier Roșia Montană, mai multe componente de mediu sunt afectate într-un mod direct sau indirect: apele de suprafață (Pârâul Roșia, Pârâul Corna, Râul Abrud – care colectează apele celor două pârâiuri) apele subterane, solul și peisajul în general. Până în prezent au fost întreprinse mai multe cercetări despre calitatea mediului în zona Roșia Montană însă doar câteva încercări de reabilitare au fost realizate. Printre cercetătorii care au efectuat măsurători în arealul minier și în împrejurimi se numără și **Florea et al. (2005)**, **Lăcătușu et al. (2007)**, **Bird et al. (2005)** sau colectivul **I.NC.D.P.A.P.M. București, 2006**.

## Capitolul 4 – Metodologia de cercetare

Activitatea de probare a fost realizată în timpul mai multor campanii de teren, în cursul anilor 2011, 2012 și 2013. Pentru acest studiu, au fost colectate în jur de 600 de probe de sol, sedimente și material detritic și 144 de probe de vegetație (*Betula pendula* și *Carpinus betulus*). Aria de colectare a cuprins întreg arealul minier și zonele adiacente. Din aproximativ 600 de probe de sol, sedimente și detritus, s-a făcut o selecție de 262 de probe reprezentative care au fost analizate în laborator. Parametri urmăriți au fost pH-ul solului în soluție apoasă și conținutul de metale grele (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn). Pentru 20 de probe prelevate din carieră s-au efectuat doar măsurători de pH. Toate cele 144 de probe de frunze au fost mai întâi măsurate pentru reflectanță și conținut de clorofilă, direct în teren, prin contact direct cu suprafața frunzelor. Măsurătorile de fluorescență clorofiliană au fost realizate înainte de transportarea spre laborator a probelor, imediat după venirea din teren, pe aceleași seturi de probe pe care au fost realizate și măsurători de reflectanță și clorofilă. Din cele 144 de probe de vegetație, 84 de mesteceni și 28 de carpeni au coincis cu 76 de probe de sol, fiind colectate probe de frunze de pe arbori învecinați cu locația probei de sol. Pentru analizele chimice, parametri urmăriți în cazul vegetației, au fost concentrația de pigmenți asimilatori și conținutul de metale grele. Înafara celor 144 de probe de vegetație colectate, mult mai multe măsurători de reflectanță au fost realizate în teren.

Măsurătorile hiperspectrale (de reflectanță) au fost realizate cu ajutorul unui spectrofotometru portabil PSR-3500 (*Spectral Evolution, USA*), cu un domeniu spectral complet (UV-VIS-NIR), cuprins între 350 – 2500 nm. Procesul a constat în scanarea frunzelor și obținerea unor răspunsuri spectrale pentru fiecare frunză. Clorofila totală a fost determinată pentru început, prin metoda non distructivă, utilizând un clorofilmetru Opti Science CCM 200, care calculează indicii conținutului de clorofilă (ICC). Pentru măsurătorile de fluorescență clorofiliană a fost utilizat un fluorometru portabil OPTI SCIENCES – OS1-FL, iar parametri analizați au fost Fv/Fm (raportul variației fluorescenței până la fluorescența maximă), F<sub>0</sub> (fluorescență bazală (inițială)), Fm (fluorescența maximă), Fv (fluorescența variabilă). Determinarea concentrațiilor pigmenților asimilatori (clf a, clf b și carotenoizi) s-a făcut cu ajutorul spectrofotometrului Metertek SP-850, iar conținutul de metale grele din frunze a fost măsurat cu ajutorul spectrometrului de masă cu plasmă cuplată inductiv (SCIEX Perkin Elmer Elan DRC II (Canada)).

Conținutul de metale grele din sol, sedimente și material detritic a fost determinat cu Spectrometrul de Absorbție Atomică (AAS) ZEEnit 700, iar pH-ul cu ajutorul unui multiparametru portabil WTW Mulți 350i (Germania).

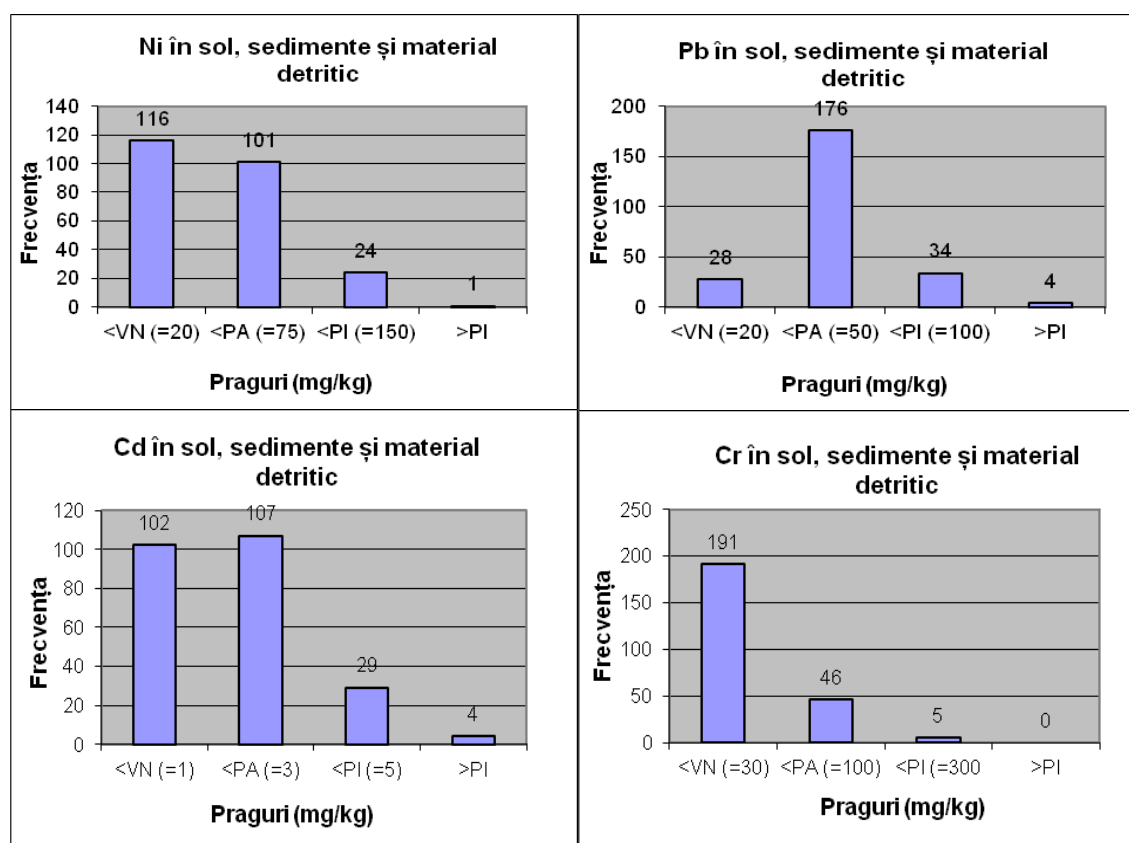
În vederea interpretării rezultatelor, toată baza de date existentă a fost supusă analizei din punct de vedere statistic. Analizele au constat în teste de normalitate (*Shapiro Wilk*) pe întreg setul de date, teste nonparametrice *Kruskal-Wallis* ( $n \geq 3$ ) și *Mann-Withney* ( $n = 2$ ), pentru descrierea variabilelor lipsite de o distribuție gaussiană; analize de dependență,

cunoscute sub numele de analize de corelație, în acest caz fiind testați coeficienții de corelație simplă (*Pearson*) și coeficienții de corelație multiplă. Rezultatele au fost descrise folosindu-se media aritmetică, mediana, minimumul și maximumul valorilor, urmate de abaterea medie pătratică și cuartile inferioare și superioare.

## Capitolul 5 – Rezultate și discuții

### Rezultate sol, sedimente, material detritic de carieră

Valorile obținute pentru conținutul de metale grele din sol, sedimente și material detritic au fost comparate cu valorile standard de referință impuse de legislația românească (**Ord. 756/1997**). Ordinul în cauză stabilește concentrații standard ale metalelor grele în sol sensibil și anume praguri pentru valori normale, praguri de alertă și praguri de intervenție. În funcție de pragurile din Ordin, valorile obținute pentru fiecare metal analizat, au fost împărțite în patru clase: valori înregistrate sub pragul stabilit de concentrații normale, valori înregistrate între concentrațiile normale admise și pragul de alertă, valori înregistrate între pragul de alertă și pragul de intervenție și valori înregistrate peste pragul de intervenție (Figura 3).



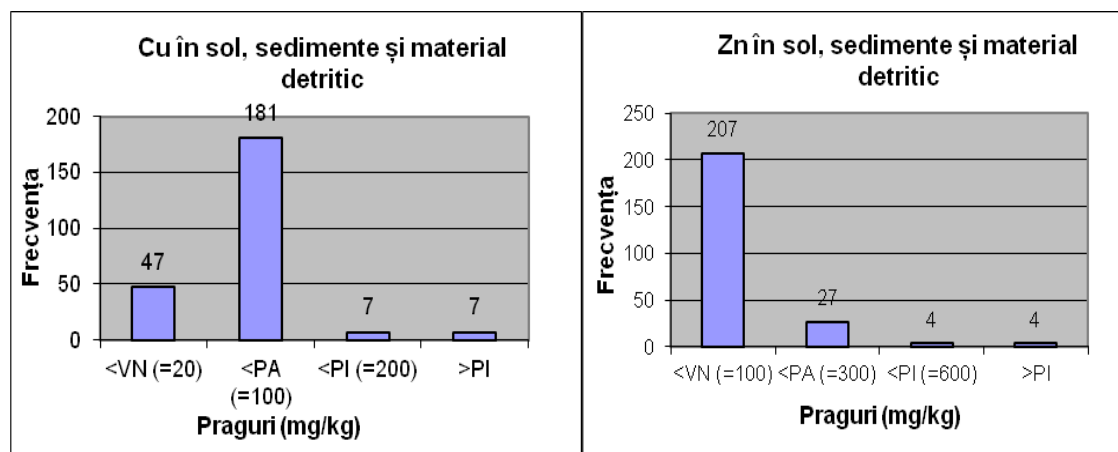


Figura 3. Clasificarea probelor de sol, sedimente și material detritic în funcție de valorile standard de referință impuse de Ord. 756/1997. VN – valori normale; PA – prag de alertă; PI = prag de intervenție

În urma analizelor statistice și comparării cu valorile de referință, se constată faptul că toate metalele au prezentat o abatere destul de mare de la profilul repartiției normale, majoritatea valorilor obținute încadrându-se în categoria de concentrații normale de metale în sol, cu unele excepții. Nichel, Cr și Zn prezintă o majoritate a concentrațiilor repartizate sub valorile normale impuse de **Ord. 756/1997** în timp ce Cd, Pb și Cu înregistrează valori mai ridicate cu o majoritate a concentrațiilor repartizate între valorile normale impuse și pragurile de alertă. Cele mai multe probe clasificate peste pragul de alertă în sol sensibil au fost înregistrate în cazul plumbului, cadmiului și nichelului. Din rezultatele obținute, se pare că Ni și Cr nu prezintă o legătură directă cu mineralizația, ci mai degrabă cu sedimentele cretace care apar la vest și la sud de depozit. În apropiere de carieră, concentrațiile de Ni și Cr sunt destul de scăzute, lucru care poate fi observat și în iazul de decantare Săliște, unde materialul prelucrat tehnologic provine din carieră. Concentrațiile de Ni și Cr cresc odată cu depărtarea de depozit (**Lazăr et al., 2013**).

Conform **Ordinului 278/2011** din legislația României, cele mai multe probe de sol, sedimente și material detritic de carieră s-au încadrat în categoria de soluri acide, cum era de așteptat, în conformitate cu literatura existentă. Rezultatele au fost comparate cu valori de referință stabilite în **Ordinul 278/2011**, care au împărțit valorile obținute în cinci clase de pH: puternic acid (pH < 5.00); moderat acid (pH = 5.01 – 5.80), slab acid (pH = 5.81 – 6.80); neutru (pH = 6.81 – 7.20) și slab alcalin (pH = 7.21 – 7.67). Clasificarea valorilor de pH și distribuția lor în spațiu sunt prezentate în Figura 4. Foarte puține probe au înregistrat valori ale pH-ului cu caracter neutru (n = 4) sau cu caracter slab alcalin (n = 5). Cele mai scăzute valori de pH care corespund solurilor puternic acide, pot fi observate în carierele Cetate și Cârnic, în iazul de decantare Săliște dar și de-a lungul Văii Roșia, care este puternic poluată de apele de mină ce se scurg din minele aflate în amonte. Soluri puternic acide pot fi întâlnite

și în masivul Orlea și masivul Jig-Văidoaia, mici zone mineralizate care au fost exploatare în trecut.

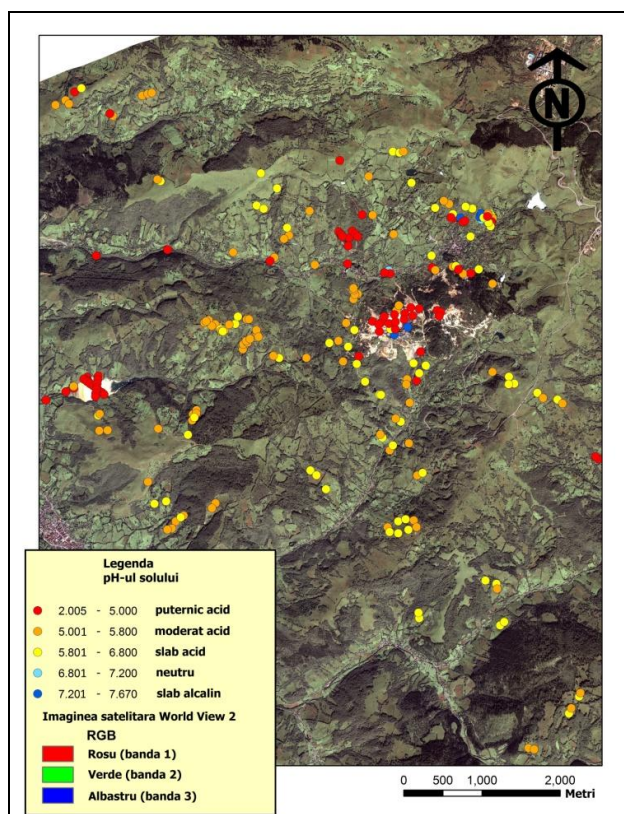


Figura 4 Distribuția spațială a punctelor de prelevare și a acidității solurilor în arealul de studiu

Coeficienții de corelație simplă între pH și conținuturile de metale grele cât și interacțiunile metal-metal, au fost determinați pe tot setul de 242 de probe pentru a evidenția intensitatea relației de dependență dintre variabilele studiate sau inexistența relației de dependență între variabilele studiate. Gradul de semnificație al valorilor coeficienților de corelație simplă a fost comparat cu valoarea calculată de 0.1800. Din rezultatele obținute, cele mai bune corelații apar în cazul zincului, a cărui concentrație se corelează cel mai bine cu concentrația altor metale cu afinitate geochimică calcofilă (3 corelații semnificative cu Pb ( $r = 0.458$ ), Cd ( $r = 0.376$ ) și Cu ( $r = 0.518$ )), în timp ce concentrațiile de Ni, Cd și Cr în sol și sedimente prezintă doar o corelație cu concentrațiile altor metale (Lazăr et al., 2013). Aceste metale coexistă în apropierea și în interiorul depozitului minier. De asemenea, o legătură strânsă apare și în cazul cuprului și plumbului ( $r = 0.370$ ), elemente cu afinitate geochimică calcofilă, care în general prezintă o asociere bună.



## Rezultate vegetație

Numeroase studii în domeniu au investigat impactul metalelor grele asupra taxonului *Betula pendula*, însă mai puține studii au fost realizate pe *Carpinus betulus*. Din studiile mai multor autori, printre care **Ehlin (1982)**, **Wislocka et al. (2006)**, **Dmuchowski et al. (2011)** au fost selectate o serie de valori ale concentrațiilor de metale acumulate în trunchi, în scoartă sau în frunze. Aceste valori au fost înregistrate în zonele afectate de poluarea cu metale grele (areale industriale, miniere, etc) dar și în zone de control (dacă este cazul). Concentrațiile de metale din frunzele de *Betula pendula* și *Carpinus betulus* măsurate în acest studiu sunt comparate și cu valorile normale, excesive și toxice din plante, raportate de către **Kabata Pendias și Pendias (1992)** și **Pais și Jones (1997)**.

Rezultatele obținute au arătat că în cazul cele două specii studiate (*Betula pendula* și *Carpinus betulus*), majoritatea concentrațiilor obținute s-au încadrat în limitele normale raportate în plante. Excepția apare în cazul zincului și, în mică măsură, în cazul nichelului. În aproximativ 30 de probe de frunze, concentrațiile de Zn în *Betula pendula* depășesc cu mult valorile normale în plante raportate de **Kabata Pendias și Pendias (1992)**, acest fenomen întâlnindu-se și în cazul carpenului însă numai într-un singur caz. Aceste valori se încadrează în categoria concentrațiilor excesive în țesutul unei plante. În general, concentrațiile de Zn din frunzele de *Betula pendula* depășesc concentrațiile de Zn din probele de sol corespondente. În tabelul 1 sunt prezentate concentrațiile medii de metale în frunzele de *Betula sp.* și *Carpinus sp.*. Deși *Carpinus betulus* face parte din aceeași familie, *Betulaceae*, nu prezintă aceeași predispoziție de acumulare pentru Zn ca mesteacănul, ci mai degrabă concentrația de Zn în frunzele de carpen este de regulă mai mică decât cea din sol.

Fenomenul de hiperacumulare a Zn la nivelul frunzelor a fost studiat și demonstrat în cazul mai multor specii de *Betula*. *Betula papyrifera*, *B. pendula*, și *B. pubescens* sunt specii asemănătoare, cunoscute ca fiind tolerante și cu o capacitate mare de acumulare a metalelor precum Zn și Pb (**Gussarsson, 1996; Prasad, 1999; Margui et al, 2007; Gallagher, 2008**).

Tabel 1. Concentrații medii de metale în frunzele de *Betula pendula*, *Carpinus betulus* în funcție de concentrațiile medii de metale în sol. Între paranteze sunt prezentate abaterile medii pătratice

Specii	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)
<i>B. pendula</i>	3.97 (2.70)	0.34 (0.21)	0.34 (0.20)	1.24 (0.60)	5.49 (1.60)	110.31 (84.72)
Sol	14.45 (17.05)	39.44 (75.37)	1.62 (1.15)	9.36 (9.18)	57.01 (91.70)	70.43 (93.37)
<i>C. betulus</i>	5.14 (5.15)	0.42 (0.22)	0.08 (0.08)	1.26 (0.60)	6.43 (2.39)	25.81 (26.66)
Sol	27.69 (31.49)	50.67 (112.14)	1.99 (1.29)	14.57 (14.06)	77.40 (126.15)	103.67 (138.30)

Pentru a verifica în ce măsură concentrațiile de metale grele din probele de vegetație depind de ansamblul celor două caracteristici ale solului - și anume: pH și metale grele - se calculează coeficienții de corelație multiplă, pentru care inițial au fost calculați coeficienții de

corelație simplă. Următorii coeficienți de corelație simplă au fost luați în considerare:  $r_{f_s} = r_{s-f}$  - coeficient de corelație simplă între conținutul metalului greu în frunze și conținutul metalului greu în sol;  $r_{f_{pH}} = r_{pH-f}$  - coeficient de corelație simplă între conținutul metalului greu în frunze și pH-ul solului și  $r_{s_{pH}} = r_{pH-s}$  - coeficient de corelație simplă între conținutul metalului greu în sol și pH-ul solului. Testarea semnificației coeficienților de corelație simplă s-a realizat cu ajutorul valorii criteriale  $r'_{av}$  (calculată în funcție de volumul eșantionului). Nivelul de semnificație ( $\alpha$ ) ales are valoarea de 0.05, iar numărul de grade de libertate ( $\nu$ ) este calculat astfel:  $\nu = 47-2 = 45$ , sau  $\nu = 26-2 = 24$ . În cazul mesteacănului  $r'_{av}$  a fost stabilit la valoarea de 0.2818, iar în cazul carpenului, valoarea lui  $r'_{av}$  este 0.3746.

Testarea semnificației valorii coeficientului de corelație multiplă în cazul metalelor, s-a realizat cu ajutorul criteriului Fischer ( $F_c$ ). Mărimea obținută este comparată cu valoarea tabelară a criteriului Fischer ( $F_t$ ). În cazul mesteacănului,  $F_T = 3.214$  iar în cazul carpenului,  $F_T = 3.42$ . În Tabelul 2 sunt prezentate toate valorile coeficienților de corelație simplă și multiplă, însoțite de valorile criteriale  $r'_{av}$  sau  $F_T$ . Calculele s-au realizat pe cele două specii, separat și pentru fiecare metal în parte.

Tabel 2 Coeficienții de corelație simplă și multiplă comparați cu valorile tabelare ale lui Fischer ( $n = 47 - Betula pendula$ ;  $n = 26 - Carpinus betulus$ ). Valorile îngroșate sunt situate deasupra valorilor criteriale  $r'_{av}$  sau  $F_T$  ceea ce semnifică o bună corelație liniară, semnificativă (Lazăr et al., 2013)

No.	Specii	Metale grele	$r_{f \cdot s}$	$r_{f \cdot pH}$	$r_{s \cdot pH}$	$r'_{av}$	$r_{f \cdot s, pH}$	$F_c$	$F_T$	Concluzii
1	<i>B. pendula</i>	Ni	<b>0.642</b>	-0.084	0.119	0.2818	<b>0.662</b>	<b>17.163</b>	3.214	<b>corelație</b>
2	<i>B. pendula</i>	Pb	<b>0.372</b>	0.044	-0.113		<b>0.382</b>	<b>3.759</b>		<b>corelație</b>
3	<i>B. pendula</i>	Cd	0.260	0.233	0.065		0.338	2.838		Necorelații
4	<i>B. pendula</i>	Cr	-0.204	-0.120	0.082		0.229	1.218		Necorelații
5	<i>B. pendula</i>	Cu	0.024	-0.097	0.016		0.100	0.222		Necorelații
6	<i>B. pendula</i>	Zn	<b>0.462</b>	-0.274	-0.070		<b>0.522</b>	<b>8.24</b>		<b>corelație</b>
7	<i>C. betulus</i>	Ni	<b>0.598</b>	-0.070	0.088	0.3746	<b>0.611</b>	<b>6.851</b>	3.42	<b>corelație</b>
8	<i>C. betulus</i>	Pb	<b>0.705</b>	-0.296	-0.252		<b>0.716</b>	<b>12.097</b>		<b>corelație</b>
9	<i>C. betulus</i>	Cd	0.042	0.006	0.098		0.043	0.021		Necorelații
10	<i>C. betulus</i>	Cr	0.061	-0.193	-0.069		0.199	0.474		Necorelații
11	<i>C. betulus</i>	Cu	<b>0.530</b>	-0.239	0.152		<b>0.621</b>	<b>7.219</b>		<b>corelație</b>
12	<i>C. betulus</i>	Zn	0.291	-0.002	-0.194		0.296	1.104		Necorelații

Analizând valorile coeficienților de corelație multiplă, se poate concluziona faptul că în cazul mesteacănului, nichelul, plumbul și zincul sunt metalele grele ale căror concentrații în frunze depind cel mai mult de caracteristicile solului iar în cazul carpenului, Ni, Pb și Cu sunt metalele grele ale căror concentrații depind de metalele grele din sol și de aciditatea solului.

Un lucru interesant de observat și de luat în considerare este faptul că plumbul din sol (element toxic pentru metabolismul plantelor), se află într-o strânsă legătură cu concentrațiile de Pb găsite în frunzele de mesteacăn și în frunzele de carpen. O corelație semnificativă în cazul mesteacănului, între concentrațiile de Pb din sol și concentrațiile de Pb din frunze este raportată și de **Gallagher (2008)** demonstrând abilitatea mesteacănului de a transporta Pb la nivelul frunzelor.

În prezentul studiu s-a dorit încercarea de a vedea în ce măsură un pH foarte acid al solului poate să influențeze concentrația de clorofilă din probele de vegetație în cazul ambelor specii, separat. De asemenea, s-a dorit a se vedea în ce măsură concentrația de clorofilă poate fi influențată de creșterea distanței față de depozit și creșterea conținutului de metale grele în sol. S-a constatat că, în cazul mesteacănului, clorofila *a*, clorofila *b* și carotenoizii prezintă o ușoară scădere a concentrației, în condiții de aciditate crescută iar valorile medii ale concentrației de clorofilă totală înregistrate în funcție de pH-ul solului, sunt foarte apropiate una de alta (Figura 5). Diferența de concentrație între cele trei clase de pH este ne semnificativă din punct de vedere statistic. Excepția o face însă carpenul deoarece concentrația totală de clorofilă este mai mare în cazul arborilor care cresc în soluri moderat acide în comparație cu cei care cresc în solurile slab acide. Totuși, clorofila *a* (pigmentul fotosintetic primar) este mai abundent în frunzele colectate din arborii de *Carpinus betulus* care cresc în soluri slab acide. În cazul de față, se constată că raportul optim între clorofila *a* și clorofila *b* (Clf *a* / Clf *b*), se manifestă în intervalul de pH 5-5.80, pentru ambele specii.

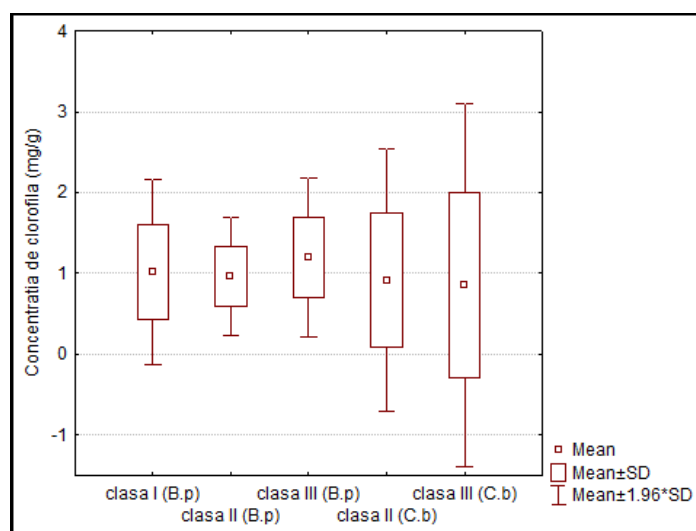


Figura 5. Concentrațiile medii de clorofilă în *Betula pendula* și *Carpinus betulus* în funcție de clasele de pH ale solului (I – puternic acid; II – moderat acid; III – slab acid)

În ceea ce privește distanța față de depozit, o creștere a concentrației de clorofilă este evidentă în zona mai îndepărtată față de depozitul minier, însă concentrația de carotenoizi rămâne constantă în ambele locații. În apropierea zăcămintului, clorofila *a*, clorofila *b* și clorofila totală scade, chiar dacă conținutul de metale grele în sol nu are valori care să depășească limitele normale.

Există o serie de mulți alți factori perturbatori care pot fi luați în considerare atunci când se vorbește de stresul vegetației. Obiectul acestui studiu, însă, îl reprezintă potențialul impact al fostelor activități miniere asupra vegetației și solului, iar din acest studiu reiese faptul că factorii perturbatori specifici activităților miniere, ca aciditatea crescută a solului, conținutul ridicat de metale grele în sol, în zona de studiu, nu reprezintă un impact negativ major.

În continuare, concentrațiile de clorofilă și parametri de fluorescență clorofiliană au fost analizați în funcție de pH-ul solului și în funcție de specie.

Pentru cele două specii, întâlnite în clase de pH diferit, nu au fost detectate schimbări semnificative în parametri fluorescenței clorofiliene măsurate pe frunzele intacte și complet dezvoltate. Raportul  $F_v/F_m$  și fluorescența bazală ( $F_0$ ) au înregistrat valori normale, pentru toate clasele de pH, în cazul ambelor specii, cu excepția fluorescenței bazale, în cazul carpenului, care a înregistrat valori mai ridicate, semnificative (indicând o deficiență de transmitere a energiei), însă pentru intervalul de pH 5.80-6.80. Unele valori mai scăzute ale raportului  $F_v/F_m$  au fost observate în cazul mesteacănului și carpenului, însă în zonele cu un pH moderat acid și slab acid. Aceste valori, însă, sunt extrem de puține (zece mestececi și cinci carpeni cu valori ale randamentului cuantic potențial sub 0.70).

## Procesarea spectrelor

Răspunsurile spectrale ale ambelor specii sunt reprezentate în Figura 6.

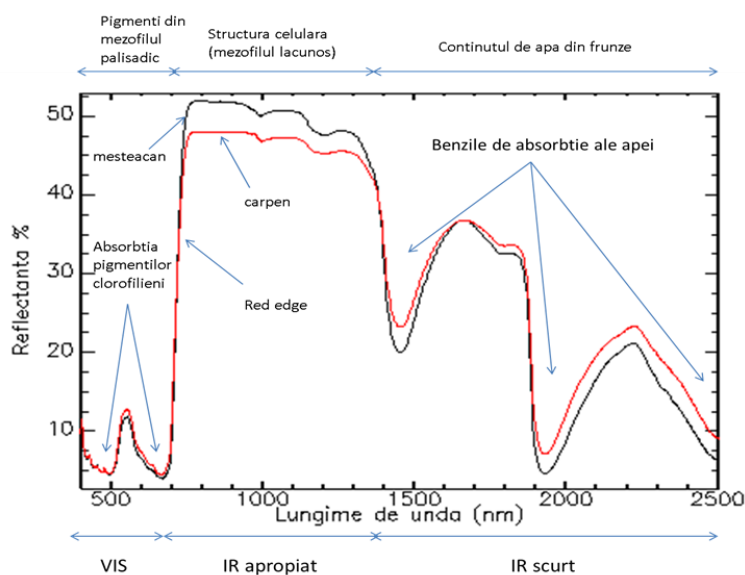


Figura 6 Răspunsurile spectrale pentru *Betula pendula* și *Carpinus betulus*

Spectrele celor două specii sunt vizual similare ca formă și după pozițiile benzilor de absorbție. Motivul asemănării este structura apropiată a celor două specii care fac parte din aceeași familie. Cea mai mare reflectanță spectrală este în domeniul IR apropiat (700 – 1300 nm) unde predomină difracția luminii datorită structurii celulare a frunzei, iar cea mai mică reflectanță spectrală este în domeniul vizibil (400 – 700 nm), unde predomină absorbția energiei electromagnetice datorită prezenței pigmentilor clorofilieni din mezofilul palisadic.

Aplicând testul t nonparametric (Mann Whitney test) pentru compararea spectrelor celor două specii, s-a constatat că, deși vizual există unele deosebiri între cele două spectre, diferențele nu sunt semnificative din punct de vedere statistic, însă valoarea lui p este foarte apropiată de 0.05 ( $p = 0.0655$ ).

Pentru clasificarea spectrelor în funcție de pH, au fost formate librării spectrale iar valorile reflectanței au fost salvate în format ASCII pentru calculul indicilor de vegetație. S-a făcut o medie între spectrele frunzelor fiecărui arbore în parte iar mediile obținute au fost grupate în funcție de pH-ul solului și în funcție de specie, astfel că pentru fiecare clasă de pH s-a alcătuit o librărie spectrală cu spectrele tuturor arborilor care intră în acea clasă. Procesarea spectrelor s-a realizat în soft-ul ENVI iar calculul indicilor s-a realizat în Excel 2007.

Diferența de răspuns spectral în funcție de clasele de pH ale solului, s-a calculat împărțind spectrele arborilor în 6 domenii spectrale: albastru (400 – 495 nm), verde (500 – 600 nm), roșu + red edge (620 – 750 nm), IR apropiat (760 – 1300 nm), IR scurt - 1 (1300 - 1800 nm) și IR scurt – 2 (1800 – 2500 nm). Această împărțire în domenii separate s-a dovedit a fi mai utilă în observarea unor diferențe subtile ale răspunsurilor spectrale între clase de pH dar și între cele două specii.

Rezultatele testelor nonparametrice, pentru cele două specii, aplicate pe valorile spectrelor din cele 6 domenii diferite, au arătat în general, modificări nesemnificative ale răspunsurilor spectrale în funcție de clasele de pH ale solului. Diferențe semnificative apar doar în cazul mesteacănului, în domeniul IR apropiat, unde se observă o ușoară creștere a reflectanței odată cu scăderea acidității solului.

Pentru compararea răspunsurilor spectrale în funcție de distanța față de depozit, s-a calculat o medie a spectrelor pentru arborii din apropierea depozitului și o medie pentru arborii selectați la o distanță de aproximativ 2 kilometri de depozitul minier. Spectrele obținute sunt reprezentate grafic în Figura 7. Testele nonparametrice au determinat faptul că între cele două spectre există mici diferențe în special în domeniul Vizibil și IR apropiat ( $p = 0.0302$ ).

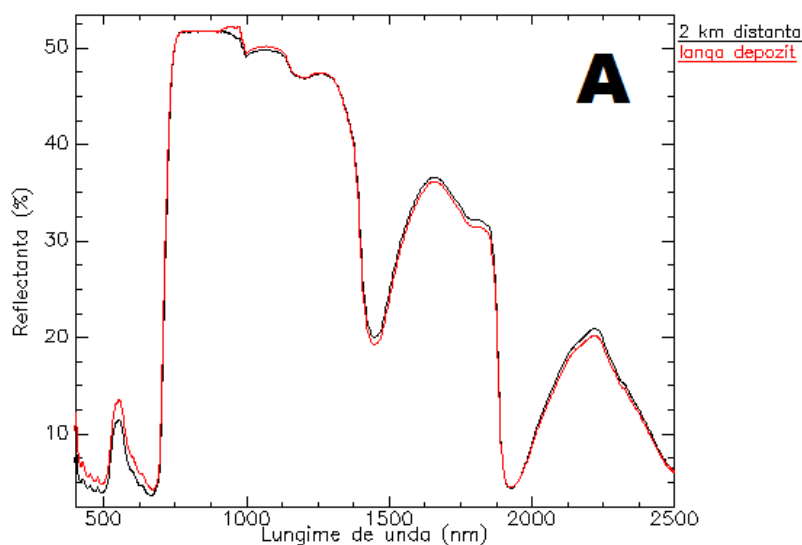


Figura 7 Reprezentarea grafică a mediilor spectrelor arborilor pentru cele două locații de studiu

Cu scopul de a verifica care lungimi de undă sunt mai sensibile sau nu prezintă deloc sensibilitate la conținutul de pigmenți clorofilieni, au fost calculați coeficienții de corelație între valorile reflectanței pentru fiecare lungime de undă și pigmenții asimilatori. Lungimile de undă cu sensibilitate maximă la conținutul de pigmenți sunt indicate de valori negative, puternice, deoarece reflectanța scade odată cu creșterea concentrației de pigmenți asimilatori la aceste lungimi de undă. În studiul de față, cei mai puternici coeficienți de corelație obținuți variază între -0.400 și -0.470, în cazul mesteacănului și între -0.250 și -0.283, în cazul carpenului. Valorile obținute pentru carpen sunt mai slabe, nereușindu-se să se stabilească o legătură mai bună cu măsurătorile efectuate în teren.

Un număr de indici de vegetație foarte larg utilizați în bibliografia de specialitate sunt calculați și în acest studiu, în vederea testării sensibilității lor la concentrațiile de pigmenți asimilatori determinați pe speciile studiate. Cea mai mare parte a indicilor utilizează lungimi de undă din domeniul IR apropiat, raportate la lungimi de undă din benzile verde și roșu, care afișează cea mai mare sensibilitate la prezența pigmenților asimilatori.

Legăturile dintre pigmenții asimilatori și indicii de vegetație sunt investigate cu ajutorul analizelor de corelație și regresie. Pentru calculul indicilor de vegetație, fiecare răspuns spectral obținut (curbă de reflectanță) a fost convertit într-un șir de valori de reflectanță. Aceste valori obținute au fost transferate într-un tabel excel unde s-au calculat indicii de vegetație pe baza formulelor matematice corespunzătoare fiecărui indice în parte. Coeficienții de corelație dintre concentrația pigmenților clorofilieni (*Clf a*, *Clf b*, *Clf a+b* și *carotenoizi*) și indicii de vegetație sunt prezentați în Tabelul 3 pentru *Betula pendula* și Tabelul 4 pentru *Carpinus betulus*.

Tabel 3 Coeficienți de corelație între indici de vegetație și pigmenți asimilatori determinați pe probele de *Betula pendula* (N = 84)

Indici de vegetație	Clf a (mg g <sup>-1</sup> )	Clf b (mg g <sup>-1</sup> )	Carotenoizi (mg g <sup>-1</sup> )	Clf a + Clf b (mg g <sup>-1</sup> )
R430/R680	0.232	0.160	0.239	0.229
R440/R690	0.150	0.102	0.148	0.147
R740/R720	0.353	0.387	0.364	0.406
R750/R550	0.382	0.380	0.403	0.424
R750/R710	0.373	0.392	0.386	0.422
R800/R550	0.381	0.375	0.402	0.421
R800/R635	0.466	0.418	0.483	0.498
R800/R680	0.447	0.228	0.440	0.408
R760/R695	-0.452	-0.400	-0.463	-0.482
R750/R705	0.389	0.397	0.403	0.435
NPCI	-0.226	-0.165	-0.230	-0.227
(R800-R635)/(R800+R635)	0.453	0.439	0.475	0.497
(R800-R680)/(R800+R680)	0.455	0.251	0.449	0.423
REIP	0.302	0.327	0.315	0.345
NDLI	0.172	0.029	0.114	0.133
(R750-R705)/(R750+R705)	0.377	0.397	0.392	0.427
R800,7/R513,7	0.502	0.345	0.495	0.494
(R800,7-R513,7)/(R800,7+R513,7)	0.498	0.365	0.497	0.499

Tabel 4 Coeficienți de corelație între indici de vegetație și pigmenți asimilatori determinați pe probele de *Carpinus betulus* (N = 28)

Indici de vegetație	Clf a (mg g <sup>-1</sup> )	Clf b (mg g <sup>-1</sup> )	Carotenoizi (mg g <sup>-1</sup> )	Clf a + Clf b (mg g <sup>-1</sup> )
R430/R680	-0.167	-0.024	-0.162	-0.135
R440/R690	-0.039	0.069	-0.013	-0.008
R740/R720	0.264	0.320	0.327	0.299
R750/R550	0.216	0.280	0.271	0.250
R750/R710	0.240	0.314	0.299	0.278
R800/R550	0.200	0.264	0.254	0.232
R800/R635	0.172	0.272	0.221	0.213
R800/R680	-0.134	-0.013	-0.125	-0.106
R760/R695	0.106	0.209	0.149	0.144
R750/R705	0.226	0.307	0.283	0.266
NPCI	0.179	0.031	0.175	0.146
(R800-R635)/(R800+R635)	0.206	0.284	0.252	0.243
(R800-R680)/(R800+R680)	-0.163	-0.056	-0.161	-0.141
REIP	0.226	0.289	0.292	0.260
NDLI	-0.432	-0.295	-0.427	-0.419
(R750-R705)/(R750+R705)	0.240	0.313	0.300	0.278

În general, corelațiile dintre indicii de vegetație și pigmenții clorofilieni sunt slabe în cazul *Betula pendula* și foarte slabe, în cazul *Carpinus betulus*.

Relația matematică dintre ICC și pigmenții clorofilieni extrași, variază în funcție de specie, de condițiile de creștere etc.

În cazul de față, măsurătorile cu clorofilmetrul au fost efectuate pe ambele specii însă nu pe întregul set de probe deoarece aparatul nu a fost disponibil pe toată perioada terenului. Prin urmare, în cazul mesteacănului, din setul de 84 de probe au fost măsurate cu clorofilmetrul, 66 de probe iar în cazul carpenului, din 28 probe, au fost măsurate 24. Valorile obținute pentru mesteacăn se încadrează în intervalul 5.20 – 28.20 iar valorile obținute pentru carpen, în intervalul 8.30 – 25.73.

În urma calculului relației dintre pigmentii clorofilieni și indicii clorofilian în cazul ambelor specii, rezultatele obținute indică faptul că există o corelație slabă între pigmentii determinați în laborator și indicii clorofilian. Presupunem că motivul pentru acest fapt este deteriorarea conținutului de pigmenti în timpul manipularii probelor în condiții de temperatură foarte ridicate (peste 30° C) și a transportului până la laborator.

S-a încercat o corelare a valorilor indicelui clorofilian cu spectrele obținute în teren. Se presupune că din moment ce măsurătorile cu cele două aparate au fost realizate consecutiv în teren, corelațiile între cele două variabile sunt mai puternice. Cei mai puternici coeficienți de corelație obținuți pentru mesteacăn variază între -0.60 și -0.65 iar cei mai puternici coeficienți de corelație obținuți pentru carpen variază între -0.75 și -0.82. În comparație cu valorile coeficienților de corelație între reflectanță pentru fiecare lungime de undă și pigmentii clorofilieni determinați în laborator, corelațiile obținute în acest caz sunt vizibil mai puternice.

În general, corelațiile dintre indicii de vegetație și ICC sunt vizibil îmbunătățite în cazul ambelor specii, coeficienții de corelare având valori foarte mari pentru cei mai mulți dintre indicii de vegetație.



## Capitolul 6 – Concluzii

Concluziile generale formulate în urma studiului sunt:

- rezultatele obținute indică o aciditate crescută a solurilor de la Roșia Montană, conform claselor de aciditate existente în Ord. 756/1997. Această aciditate crescută este specifică solurilor montane. Un pH foarte scăzut a fost înregistrat în interiorul carierelor, în sedimentele existente de-a lungul cursurilor de apă care colectează apele acide de mină, dar și în interiorul iazurilor de decantare.
- majoritatea rezultatelor se încadrează în intervalul de valori normale, în ceea ce privește concentrațiile de metale grele din sol, valorile obținute fiind comparate cu valorile de referință prezentate în legislația românească. Valori normale, sub pragul de alertă, au fost înregistrate în întreg arealul de studiu, chiar și în apropierea depozitului minier.
- Cele mai mari concentrații de metale coincid, în general, cu locațiile unde predomină un pH foarte acid: în interiorul depozitului, concentrațiile de plumb depășesc nivelul de intervenție, concentrațiile de zinc sunt ridicate, cu câteva valori peste pragul de alertă; de-a lungul pâ râului Roșia și Corna, probele de sedimente înregistrează valori peste pragul de intervenție în cazul cadmiului, plumbului și cuprului; pe iazul de decantare, probele de steril înregistrează valori ridicate de plumb, majoritatea peste pragul de alertă. Aceste concentrații ridicate în zonele expuse activităților miniere precedente sunt în corelație cu substratul geologic existent.
- concentrațiile de Ni și Cr sunt mai ridicate în zonele mai îndepărtate față de depozitul minier, între cele două metale existând o dependență puternică. Ele sunt predominante în zonele de fliș (sedimentar cretacic).
- zincul, element calcofil, este metalul a cărui concentrație se corelează cel mai bine cu concentrația altor metale cu afinitate geochimică calcofilă (3 corelații semnificative cu Pb, Cd și Cu).
- în general, se poate confirma faptul că poluarea solului este restricționată în proximitatea zonei miniere, foarte puține locații înregistrând valori peste pragul de alertă.
- în general, concentrațiile de metale grele în frunze, nu depășesc valorile normale. Excepții apar în cazul Ni și Zn, la ambele specii însă, concentrațiile excesive de Ni au legătură cu alte formațiuni geologice decât cele asociate zăcământului.
- *Betula pendula* poate fi considerată o specie cu potențial de hiperacumulare a zincului chiar și în cazul unui nivel de fond redus al concentrațiilor de Zn în sol.

- *Carpinus betulus*, deși face parte din aceeași familie *Betulaceae*, nu prezintă aceeași predispoziție de acumulare a zincului la nivelul frunzelor, concentrația de Zn în frunzele de carpen este de regulă mai mică decât cea din sol.
- între concentrațiile de metale din sol și concentrațiile de metale din frunze (în cazul ambelor specii), nu au fost observate corelații puternice, acest fenomen datorându-se în mare parte și nivelelor relativ scăzute de metale din sol, în locațiile inițial stabilite pentru măsurători. Ni, Pb, Zn în cazul mesteacănului și Ni, Pb, Cu în cazul carpenului sunt metale ale căror concentrații în frunze depind cel mai mult de concentrația metalelor grele din sol și de aciditatea solului.
- în cazul mesteacănului se observă o ușoară creștere a concentrației pigmentilor asimilatori odată cu scăderea acidității solului, însă diferența între cele trei clase de pH este nesemnificativă din punct de vedere statistic;
- carpenul arată o ușoară creștere a concentrației de clorofilă în solurile moderat acide (nesemnificativă din punct de vedere statistic) însă clorofila *a* (pigmentul fotosintetic primar) este mai mare în frunzele colectate din arborii care cresc în soluri slab acide.
- o creștere semnificativă a concentrației de clorofilă este evidențiată pentru *Betula pendula* în relație cu distanța față de zăcământ. În apropierea zăcământului, concentrația pigmentilor asimilatori, scade, chiar dacă conținutul de metale grele în sol nu are valori care să depășească limitele normale.
- raportul optim între clorofila *a* și clorofila *b* se manifestă în intervalul de pH 5-5.80, în cazul ambelor specii.
- în general toți coeficienții de corelație între conținutul de metale grele în sol și concentrația de clorofilă, sunt negativi și aproape de 0, deoarece cât timp în sol concentrațiile de metale grele se încadrează în limite normale, acestea nu reprezintă un factor de stres pentru arealele eșantionate.
- măsurători ale fluorescenței clorofiliene în scopul identificării unor posibile disfuncționalități ale aparatului fotosintetic al frunzelor analizate, sugerează faptul că principalii indicatori ( $F_v/F_m$ ,  $F_0$  și  $F_m$ ) nu sunt afectați semnificativ de valorile acidității solului, în zona studiată.
- utilizând metoda spectrofotometriei în teren, au fost identificate acele domenii spectrale sau lungimi de undă care au prezentat o sensibilitate maximă la conținutul de pigmenți clorofilieni determinați în frunzele de mesteacăn și carpen. Cei mai puternici coeficienți de corelație obținuți au variat între -0.400 și -0.470 în cazul mesteacănului și între -0.250 și -0.283 în cazul carpenului ceea ce a demonstrat o corelație slabă între pigmenții clorofilieni determinați în laborator și spectrele achiziționate în teren.
- dintre indicii testați pentru corelarea dintre valorile spectrelor și concentrația pigmentilor clorofilieni,  $R_{800} / R_{635}$ ,  $(R_{800} - 635) / (R_{800} + R_{635})$ ,  $R_{695}/R_{760}$  și

indicii  $R_{800,7}/R_{513,7}$ ,  $(R_{800,7}-R_{513,7})/(R_{800,7}+R_{513,7})$  au corelat cel mai bine cu concentrația de pigmenți clorofilieni determinați în laborator.

- pe baza determinării spectrometrice s-a evidențiat o scădere a concentrației de clorofilă în interiorul depozitului minier, unde materialul detritic de carieră înregistrează valori foarte scăzute de pH (2.5).
- ICC a înregistrat corelații puternice cu spectrele achiziționate în teren. Cei mai puternici coeficienți de corelație obținuți pentru mesteacăn variază între -0.60 și -0.65 iar pentru carpen, între -0.75 și -0.82. În comparație cu valorile coeficienților de corelație obținute între reflectanța pentru fiecare lungime de undă și pigmenții clorofilieni determinați în laborator, corelațiile obținute în acest caz sunt vizibil mai puternice, rezultatul fiind unul anticipat datorită faptului că măsurătorile cu cele două aparate au fost realizate succesiv.
- majoritatea indicilor de vegetație testați au înregistrat corelații puternice cu valorile ICC.

## **Bibliografie selectivă**

Akcil, A., Koldas, S., 2006. Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies, Journal of Cleaner Production 14, pp. 1139-1145

Bird, G., Brewer, P., Macklin, M., Șerban, M., Bălțeanu, D., Driga, B., 2005. Heavy metal contamination in the Arieș river catchment, western Romania: Implications for development of the Roșia Montană gold deposit *Journal of Geochemical Exploration*, 86(1), pp. 26-48

Delalieux, S., Somers B., Verstraeten, W. W., van Aardt, J. A. N., Keulemans, W., Coppin, P., 2009. Hyperspectral indices to diagnose leaf biotic stress of apple plants, considering leaf phenology, *International Journal of Remote Sensing* Vol 30, nr.8, pp. 1887-1912

Despan, D., Jacquemoud, S., 2004. Optical properties of soil and leaf: Necessity and problems of modeling. In: Schönermark, M. von, Geiger, B., Röser, H. P. (Eds.): *Reflection properties of vegetation and soil*. Berlin. Wissenschaft und Technik Verlag, pp. 39-70

Dmushowski, W., Gozdowski, D., Baczewska, A.H., Bragoszewska, P., 2011. The comparison bioindication methods in the assessment of environmental pollution with heavy metals, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* Nr. 50, 2011 r.

Ehlin, P.O., 1982. Seasonal variations in metal contents of birch, *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, 104:1, pp. 63-67, <http://dx.doi.org/10.1080/11035898209454538>

Florea, R., Stoica, A., Baiulescu, G., Capota, P., 2005. Water pollution in gold mining industry: a case study in Roșia Montană district, Romania. *Environmental Geology*, 48, pp. 1132-1136

Gallagher, F.J., 2008. *The role of soil metal contamination in the vegetative assemblage development of an urban brownfield*. New Brunswick, New Jersey

Gussarsson, M., Asp, H., Adalsteinsson, S., Jensen, P., 1996. Enhancement of cadmium effect on growth and nutrient composition of birch (*Betula pendula*) by buthionine sulphoximine (BSO), *Journal of Experimental Botany*, vol. 47, No. 295, pp. 211-215

Huete, A.R., Jackson, R.D., 1988. Soil and atmosphere influences on the spectra of partial canopies. *Remote Sensing of Environment*, 25(1), pp. 89-105

I.N.C.D.P.A.P.M. București, 2006. *Capitolul 4.4. Solul din Raportul la studiul de evaluare a impactului asupra mediului* depus de RMGC

Kabata Pendias, A., Pendias, H., 1992. *Trace elements in soils and plants*, CRC Press: Boca Raton, Florida. 315 p

Lazăr, A.L., Baci, C., Roba, C., Dicu, T., Pop, C., Rogozan, C., Dobrotă, C., 2013. Impact of the past mining activity in Roșia Montană (Romania) on soil and vegetation (**în curs de revizuire**)

Lăcătușu, R., Cătu, G., Lungu, M., Rizea, N., Lazăr, R., 2007. Possible impact of mining and processing the Roșia Montană gold-bearing ore upon soil, PRESENT ENVIRONMENT AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT, NR. 1, 2007, pp. 107-114

Li, R., Guo, P., Baum, M., Grande, S., Ceccarelli, S., 2006. Evaluation of chlorophyll content and fluorescence parameters as indicators of drought tolerance in barley. *Agricul. Sci. China*, 5, pp. 751-757

Lichtenthaler, H., Wenzel, O., Buschmann, C., Gitelson, A., 1999. Plant Stress Detection by Reflectance and Fluorescence. *Annals New York Academy of Sciences*, pp. 271–285

Margui, E., Queralt, I., Carvalho, M. L., Hidalgo, M., 2007. Assessment of metal availability to vegetation (*Betula pendula*) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features. *Environmental Pollution* 145, pp. 179-84

Merzlyak, M.N., Gitelson, A.A., 1995. Why and what for the leaves are yellow in autumn? On the interpretation of optical spectra of senescing leaves (*Acer platanoides* L.). *J. Plant Physiol.* 145, pp. 315-320

Pais, I., Jones, J.B.Jr., 1997. The handbook of trace elements. St. Lucie Press, Boca Raton, Florida

Panigada, C., Colombo, R., Meroni, M., Rossini, M., Cogliati, S., Busetto, I., Fava, F., Picchi, V., Migliavacca, M., Marchesi, A., 2010. Remote sensing of vegetation status using hyperspectral data, Proc. 'Hyperspectral 2010 Workshop', Frascati, Italy, 17–19 March 2010 (ESA SP-683, May 2010)

Penuelas, J., Filella, I., 1998. Visible and near-infrared reflectance techniques for diagnosing plant physiological status. *Trends Plant Sci.* 3, pp. 151-156

Prasad, M. N. V., 1999. Metallothioneins and metal binding complexes in plants. In: Prasad M.N.V., Hagemeyer J., (Eds), *Heavy Metal Stress in Plants: From Molecules to Ecosystems*. Springer, Berlin, pp. 51-72

Qi, J., Moran, M.S., Cabot, F., Dedieu, G., 1995. Normalization of sun/view angle effects using spectral albedo-based vegetation indices. *Remote Sensing of Environment*, 52(3), pp. 207-217

Tămaș, C.G., Bailly, L., Ghergari, L., O'Connor, G., Minut, A., 2006. New occurrence of tellurides and argyrodite at Roșia Montană, Apuseni Mountains, Romania and their metallogenetic significance. *Canadian Mineralogist* 44 (2), pp. 689-705

Wislocka, M., Klink, A., Krawczyk, J., Morison, L., 2006. Bioaccumulation of Heavy Metals by Selected Plant Species from Uranium Mining Dumps in the Sudety Mts., Poland, Polish J. of Environ. Stud. Vol. 15, No. 5 (2006), pp. 811-818