



Universitatea „Babeș - Bolyai”
Facultatea de Știința și Ingineria Mediului
Școala Doctorală: Știința Mediului



TEZA DE DOCTORAT

**CONTRIBUȚII LA EVALUAREA IMPACTULUI
ACTIVITĂȚILOR MINIERE ASUPRA
MEDIULUI DIN ZONA BAIA MARE PRIN
CALCULUL INDICILOR DE CALITATE
SPECIFICI
- Rezumat -**

Conducător științific:

Prof. Univ. Dr. Ing. ALEXANDRU OZUNU

Doctorand:

Ing. IOANA CRISTINA PIȘTEA

Cluj Napoca,

2015

Cuprins

CAPITOLUL 1. Introducere. Concept și obiective	1
1.1. Introducere.....	1
1.2. Concept și obiective.....	2
CAPITOLUL 2. Stadiul cunoașterii în domeniu la nivel național și internațional	4
2.1. La nivel național	4
2.2. La nivel internațional.....	5
2.3. Importanța socio-economică a activităților miniere de extracție a metalelor neferoase.....	5
2.4. Riscurile asociate activităților miniere. Impactul activităților miniere de extracție a metalelor neferoase asupra mediului.	6
2.4.1 Deșeuri miniere	9
2.4.2 Drenajul minier acid.....	11
2.4.3 Impactul asupra aerului	13
2.4.4 Impactul asupra solului	15
2.4.5 Impactul asupra apelor	16
2.5. Cadrul legislativ existent cu privire la activitățile miniere.....	17
CAPITOLUL 3. Exploatările miniere din zona Baia Mare	20
3.1. Selectarea zonei investigate.....	20
3.1.1. Cadrul geografic al arealului studiat	21
3.1.2. Relieful arealului studiat	21
3.1.3. Geologia arealului studiat.....	22
3.1.4. Solurile specifice arealului studiat	23
3.1.5. Rețeaua hidrografică a arealului studiat	25
3.1.6. Clima arealului studiat	27
3.1.7. Flora arealului studiat.....	28
3.2. Scurt istoric privind exploatările miniere din arealul Baia Mare	29

3.3.	Sursele de poluare posibile ale arealului studiat.....	30
3.3.1.	SC Cuprom SA.....	31
3.3.2.	SC Romaltyn Mining SRL	32
3.3.3.	S.C. Romplumb S.A. – Firiza.....	33
3.3.4.	Haldele de steril, iazurile de decantare și apele acide rezultate dela gurile de mină.....	34
3.2.	Problemele de mediu asociate mineritului în arealul studiat.....	36
3.2.1.	Calitatea aerului în arealul studiat.....	36
3.2.2.	Calitatea solului în arealul studiat	38
3.2.3.	Calitatea apei în arealul studiat	41
CAPITOLUL 4. Starea calității apei în arealul studiat .. 4Error! Bookmark not defined.		
4.1.	Alegerea punctelor de prelevare	42
4.2.	Determinarea <i>in situ</i> a parametrilor fizico-chimici ai probelor de apă.....	47
4.3.	Prelevarea, prelucrarea și conservarea probelor de apă.....	48
4.3.1.	Prelucrarea și conservarea probelor de apă în vederea determinării conținutului de ioni majoritari dizolvați	49
4.3.2.	Prelucrarea și conservarea probelor de apă în vederea determinării conținutului total de metale grele	50
4.4.	Aparatura utilizată pentru determinarea parametrilor chimici.....	51
4.4.1.	Analiza ionilor majoritari dizolvați prin ion cromatografie	51
4.4.1.1.	Materiale și metodă	51
4.4.1.1.1.	Reactivii și echipamentele necesare determinării conținutului de ioni majoritari dizolvați.....	51
4.4.1.1.2.	Analizarea probelor.....	51
4.4.2.	Analiza conținutului total de metale grele prin spectrometrie de absorbție atomică.....	53
4.4.2.1.	Materiale și metodă	53
4.4.2.1.1.	Reactivii și echipamentele necesare determinării concentrației metalelor grele.....	53
4.4.2.1.2.	Analizarea probelor.....	54

4.5. Evaluarea calității apei subterane în arealul studiat și identificarea factorilor de risc.....	57
4.5.1. Parametri fizico-chimici.....	58
4.5.1.1. Variația sezonieră a parametrilor fizico-chimici	58
4.5.2. Conținutul ionilor majoritari dizolvați	62
4.5.2.1. Variația sezonieră a conținutului de ioni majoritari dizolvați	63
4.5.3. Conținutul de metale grele	69
4.5.3.1. Variația sezonieră a conținutului de metale grele.....	70
4.6. Evaluarea calității apelor de suprafață și de mină în arealul studiat și identificarea factorilor de risc.....	75
4.6.1. Parametri fizico-chimici.....	75
4.6.1.1. Variația sezonieră a parametrilor fizico-chimici	77
4.6.2. Conținutul de ioni majoritari dizolvați.....	81
4.6.2.1. Variația sezonieră a conținutului de ioni majoritari dizolvați.....	82
4.6.3. Conținutul de metale grele	87
4.6.3.1. Variația sezonieră a conținutului de metale grele.....	88
CAPITOLUL 5. Starea calității solurilor și sedimentelor în arealul studiat.....	95
5.1. Prelevarea probelor de sol și sedimente	95
5.2. Prelucrarea și conservarea probelor de sol și sediment	98
5.2.1. Prelucrarea și conservarea probelor de sol și sedimente în vederea determinării parametrilor fizico-chimice și a conținutului total de metale grele.....	99
5.3. Evaluarea calității solurilor și sedimentelor în arealul studiat și identificarea factorilor de risc.....	101
5.3.1. Parametri fizico-chimici.....	101
5.3.1.1. Variația sezonieră a parametrilor fizico-chimici	103
5.3.2. Conținutul de metale grele	106
5.3.2.1. Variația sezonieră a conținutului de metale grele.....	108

CAPITOLUL 6. Evaluarea calității mediului prin calculul indicilor de calitate specifici	116
6.1. Evaluarea calității apei prin calculul indicilor de calitate specifici	116
6.1.1. Indicele de calitate al apei (Water Quality Index, WQI).....	116
6.1.2. Indicele de contaminare cu metale grele (Metal Index, MI)	121
6.1.3. Indicele de poluare cu metale grele (Heavy Metal Pollution Index, HPI)	124
6.1.4. Indicele de poluare (Pollution Index, PI)	126
6.1.5. Raportul de absorbție a sodiului (Sodium Absorbtion Ratio, SAR)	135
6.1.6. Conținutul de sodiu (Sodium Percentage,%Na).....	137
6.1.7. Procentul de sodiu solubil (Soluble Sodium Percentage, SSP).....	139
6.1.8. Potențialul de salinitate (Potential Salinity, PS).....	140
6.1.9. "Magnesium hazard" (MH).....	142
6.1.10. Rația de magneziu (Magnesium Ratio, MR).....	143
6.1.11. Indicele Kelley (Kelly Ratio, KR).....	144
6.2. Evaluarea calității solurilor și sedimentelor prin calculul indicii de calitate specifici.....	147
6.2.1. Indicele de geoacumulare ($I_{geo-sol}$, $I_{geo-sed}$)	147
6.2.2. Indicele de poluare (Pollution Load Index, PLI).....	159
6.2.3. Indicele de poluare a sedimentelor (Sediment Pollution Index, SPI).....	162
CAPITOLUL 7. Concluzii finale. Contribuții personale. Perspective de viitor	167
BIBLIOGRAFIE	183

Cuvinte cheie: Baia Mare, zonă minieră, evaluarea calității mediului, apă, sol, sediment, indici de calitate specifici.

NOTĂ: Rezumatul are aceleași notații pentru cuprins, capitole, subcapitole, tabele, figuri ca și teza

Această lucrare este rezultatul cercetării doctorale ce a fost posibilă prin sprijinul financiar oferit prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, cofinanțat prin Fondul Social European, în cadrul proiectului POSDRU/159/1.5/S/133391, cu titlul “**Programe doctorale și post-doctorale de excelență pentru formarea de resurse umane înalt calificate pentru cercetare în domeniile Științele Vieții, Mediului și Pământului**”

CAPITOLUL 1

Introducere. Concept și obiective

1.1. Introducere

Progresul civilizației umane a depins în mare parte de exploatarea resurselor minerale. Descoperirea cuprului și a fierului precum și dezvoltarea tehnologiilor de topire au dus la dezvoltarea sectorului agricol, exploatarea intensă a cărbunelui, petrolului și a metalelor neferoase au condus la înflorirea industriei. Resursele minerale sunt foarte importante pentru progresul uman de aceea industria minieră este una dintre cele mai vechi și importante activități din întreaga lume, reprezentând un pilon important în ceea ce privește economia lumii, deținând un loc primordial în aprovizionarea cu aceste resurse (Tiess 2007, Karadag 2012; Zhang și alții 2012).

Consumul de materiale formate din compuși minerali (piatră sau metale) a înregistrat o creștere semnificativă odată cu dezvoltarea civilizației umane (Costin și Vlad 2008, Zhang și alții 2012). Societatea umană și mediul înconjurător sunt nevoite să plătească, pentru a beneficia de resursele naturale ale subsolului, prin impactul asupra componentelor mediului, industria minieră fiind în același timp una dintre cele mai importante surse de poluare a mediului cu metale grele (Filip 2008, Zhuang și alții 2009, Ji și alții 2013, Espinosa-Reyes și alții 2014).

Într-un studiu realizat în anul 2013 (Das și alții 2013) se susține faptul că poluarea mediului datorată ionilor metalelor toxice este una dintre cele mai importante probleme în ceea ce privește zonele miniere din întreaga lume. Metalele grele sunt contaminanți stabili și persistenți ai mediului deoarece ei nu se degradează și nu se pot distruge. Ei produc efecte adverse asupra sănătății umane și a altor viețuitoare din mediul terestru sau acvatic, perturbând lanțul trofic. Sunt diferite studii care evidențiază efectul negativ pe care apele acide de mină îl au asupra sănătății umane (Ongen și alții 2008; Ting și alții 2009; Pilarezyk 2013; Zhuang și alții 2009; Ji și alții 2013; Butiuc-Keul 2012; Bejan și alții 2007) și de aceea îndepărtarea metalelor grele din zonele miniere contaminate a devenit o problemă stringentă.

Recuperarea metalelor din zonele contaminate este utilă și din punct de vedere economic, optându-se adeseori pentru recuperarea metalele grele care sunt mai scumpe. Valorificarea acestor metale poate duce la scăderea costurilor operațiilor de epurare (Bejan și alții 2007).

1.2. Concept si obiective

Prezenta lucrare tratează o temă de mare interes atât la nivel național cât și internațional.

Conceptul general al tezei de doctorat este acela de a contribui la o mai bună cunoaștere a problemelor de mediu asociate industriei miniere din NV-ul României, respectiv zona Băii Mari. Chiar dacă după 2007 industria minieră și-a redus activitatea, apele acide de mină generate de fostele exploatări miniere, împreună cu deșeurile miniere rezultate în urma activităților (halde de steril, iazuri de decantare) influențează în mod negativ calitatea factorilor de mediu (apă, sediment și sol) din zonă.

Obiectiv cadru:

Contribuții la evaluarea impactului activităților miniere asupra mediului din zona Baia Mare prin calculul indicilor de calitate specifici.

În vederea atingerii obiectivului cadru s-au prestabilit o serie de alte obiective:

O1. Expunerea unor aspecte teoretice cu privire la activitățile miniere de extragere a metalelor neferoase precum și a impactului acestora asupra factorilor de mediu

O2. Determinarea concentrației ionilor dizolvați (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+) din probele de apă de suprafață, apă de mină și apă subterană, prelevate pe parcursul a șase campanii de prelevare:

- ✓ Noiembrie 2013
- ✓ Decembrie 2013
- ✓ Martie 2014
- ✓ Iunie 2014
- ✓ Septembrie 2014
- ✓ Decembrie 2014

O3. Determinarea concentrației a opt metale grele și un metaloid (Fe, Pb, Ni, Zn, Cu, Cd, Mn și Cr, As) din probele de apă de suprafață, apă uzată, apă subterană, sedimente și sol prelevate.

O4. Evaluarea variației sezoniere a parametrilor fizico-chimici, concentrației ionilor dizolvați și a concentrației metalelor grele determinate în probele prelevate.

O5. Calculul indicilor de calitate specifici. Evaluarea impactului asupra factorilor de mediu in arealul studiat.

Teza este structurată în 7 capitole după cum urmează:

În capitolul 1 este reprezentată introducerea tezei, evidențiind importanța exploatărilor resurselor minerale pentru progresul uman și impactul asupra componentelor mediului, industria minieră fiind în același timp una dintre cele mai importante surse de poluare a mediului cu metale grele. Tot în acest capitol sunt prezentate și conceptul și obiectivele majore ale tezei.

Capitolul 2 prezintă situația la nivel național și internațional a activităților miniere, importanța socio-economică a acestora precum și riscurile asociate activităților miniere cum ar fi impactul asupra aerului, asupra solului și asupra apelor.

În Capitolul 3 s-a realizat o descriere detaliată a arealului de studiu: un scurt istoric privind exploatările miniere , o descriere a surselor de poluare posibile precum și problemele de mediu asociate mineritului.

În Capitolul 4 este reprezentată rețeaua de monitorizare, metodologia de prelevare, prelucrarea și conservare a probelor de apă, aparatura utilizată în vederea determinării parametrilor fizico-chimici, a ionilor majoritari dizolvați precum și a conținutului total de metale. De asemenea sunt prezentate rezultatele obținute privind valorile parametrilor fizico-chimici, concentrațiile ionilor majoritari dizolvați, concentrațiile metalelor grele investigate precum și variațiile sezoniere ale acestora.

Capitolul 5 prezintă metodologia de prelevare, prelucrare și conservare a probelor de sol și sediment. Sunt, de asemenea, prezentate rezultatele obținute privind valorile parametrilor fizico-chimici, concentrațiile metalelor grele investigate precum și variațiile sezoniere ale acestora.

În Capitolul 6 s-a realizat o evaluare a calității mediului prin calculul indicilor de calitate specifici calculându-se 11 indici pentru a evalua calitatea apei subterane (AP), apei de suprafață (AS) și apei uzată de mină (AU). De asemenea s-au calculat și 3 indici pentru a determina gradul de contaminare a solurilor și sedimentelor monitorizate.

În Capitolul 7 sunt prezentate concluziile tezei, contribuțiile personale (articole, prezentări la conferințe, școli de vară) precum și perspectivele.

În ceea ce privește diseminarea rezultatelor autoarea a publicat 4 articole ISI, 10 articole BDI. De asemenea a participat la o serie de conferințe naționale și internaționale cu

prezentări sub formă de poster sau prezentare orală, plus două școli de vară în Slovacia, axate pe problemele de mediu datorate activităților miniere.

CAPITOLUL 2

Stadiul cunoașterii în domeniu la nivel național și internațional

2.1. Situația la nivel național

România deține o istorie a mineritului de mai mult de 2000 de ani, fiind una dintre cele mai vechi activități, datorită faptului că teritoriul țării noastre conține cantități importante de resurse minerale.

În total în țara noastră există 14 regiuni miniere, iar în trecut (înainte de revoluția din 1989) mai mult de 150 de localități erau legate de această activitate. Restructurarea industriei extractive a început o dată cu anul 1997 iar odată cu Aderarea României la Uniunea Europeană la 1 ianuarie 2007 s-a determinat încetarea sau declinul abrupt al activităților miniere de prelucrarea a minereurilor de cupru, plumb, zinc precum și a minereurilor de fier (Perez 2013).

Astăzi România se confruntă cu consecințele mineritului intensiv din ultimele decenii când producția era mai importantă decât protejarea mediului. Poluarea mediului în România este o problemă alarmant de mare și de o mare importanță națională. Metalele grele sunt unul dintre cele mai importante grupuri de poluanți care afectează factorii de mediu în apropierea zonelor miniere.

O serie de studii efectuate anterior au evidențiat problema poluării mediului cu metale grele precum și riscurile asociate acestora (Donisa și alții 2000, Macklin și alții 2003, Mara și alții 2007, Albert și alții 2008, Ștefănescu și alții 2008, Bird și alții 2009).

2.2. Situația la nivel internațional

Europa deține importante resurse minerale, ca atare industria minieră prezintă o tradiție îndelungată (www.euromines.org), numărându-se printre cele mai importante regiuni miniere din lume (Aswathanarayana 2003). Problema poluării mediului datorată activităților miniere este de mare interes, cu largi conotații la nivel internațional, regăsindu-se într-o serie

de studii în literatura de specialitate (Davies 1987, Edinger și alții 2007, Dold 2008, Luis 2009, Zhang și alții 2012, Zheng și alții 2013, Li și alții 2014, Yang și alții 2015).

CAPITOLUL 3

Exploatarea miniere din zona Baia Mare

3.1. Selectarea zonei investigate

Depresiunea Baia Mare, din partea de nord-vest a României, este una dintre cele mai importante zone pentru desfășurarea activității de exploatare minieră, datorită bogățiilor solului și subsolului, în zonă existând resurse de minereuri feroase și neferoase (Bud și alții 2007; www.anpm.ro).

În perioada anului 1990 mai multe zone miniere erau în exploatare în jurul orașului Baia Mare, două uzine de preparare a mineralelor, două uzine metalurgice de Cu, Pb, Zn, Au, Ag funcționau în zona Băii Mari toate acestea ducând la o creștere semnificativă a economiei (Oros și alții 2011).

În ultimii ani economia în județul Maramureș a suferit o scădere dramatică, toate exploatarea miniere fiind închise (ultima în anul 2007), ca o consecință directă a reducerii drastice subvenției după anii 90 (Vasilescu și alții 2012, Nour și alții 2015, Piștea și alții 2015^a).

Impactul activităților miniere asupra mediului din județul Maramureș sunt cunoscute și au fost intens studiate de mulți cercetători (Coman și alții 2006, Bud și alții 2007, Frentiu și alții 2007, Levei și alții 2007, Damian și alții 2008, Bird și alții 2009, Albert și Jordan 2011, Vasilescu și alții 2012, Damian și alții 2013, Roba și alții, 2015^a). Baia Mare este un oraș foarte poluat și în momentul de față se derulează multe studii și se depun eforturi în vederea stabilirii exacte a stării mediului, remedierii zonelor istoric poluate precum și minimizării impactului metalelor grele asupra sănătății populației (Oros și alții 2011).

Degradarea mediului în Depresiunea Baia Mare este datorată, în special, activităților antropice.

Principalele surse de poluare cu metale grele sunt reprezentate de minerit, procesarea minereurilor, metalurgia neferoasă și transport.

Cele mai mari surse de poluare istorică a factorilor de mediu din județul Maramureș sunt reprezentate de:

- SC Cuprom SA
- SC Romaltyn Mining SRL
- C.N.M.P.N. Remin
- SC Romplumb SA
- Haldele de steril, iazurile de decantare și apele acide rezultate de la gurile de mină

CAPITOLUL 4

Starea calității apei în arealul studiat

4.1. Alegerea punctelor de prelevare

Punctele de prelevare au fost alese în funcție de zonele care reprezintă un potențial risc în ceea ce privește impactul asupra mediului, încercându-se acoperirea unui perimetru cât mai vast din zona de studiu.

Rețeaua de prelevare a fost constituită din 39 de probe de apă prelevate pe parcursul a 6 campanii (*Figura 14*), prelevându-se 240 de probe de apă (*Figura 15*).

Probele au fost colectate din apropierea zonelor miniere, de pe haldele de steril precum și din apropierea acestora, de pe iazurile de decantare sau din vecinătatea lor, plus un punct martor (*Figura 16*).

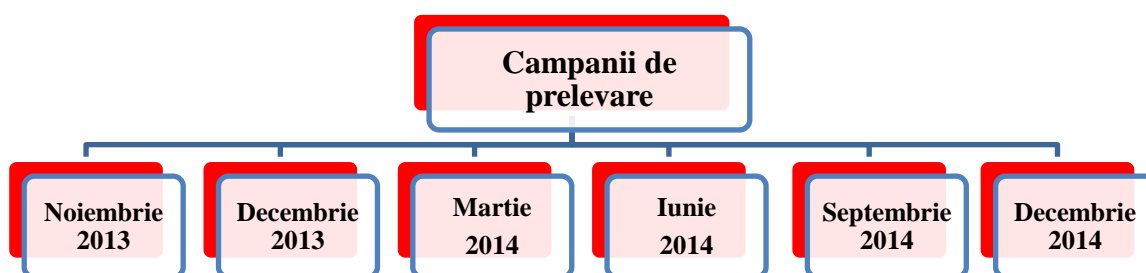


Figura 14. Campaniile de prelevare ale probelor

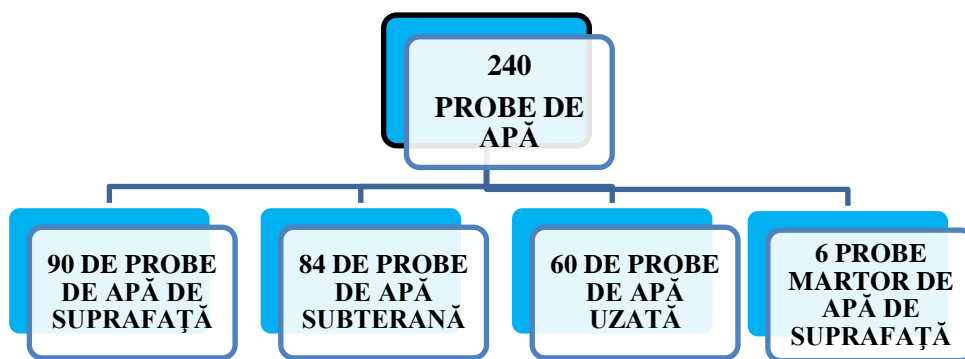


Figura 15. Descrierea probelor de apă prelevate

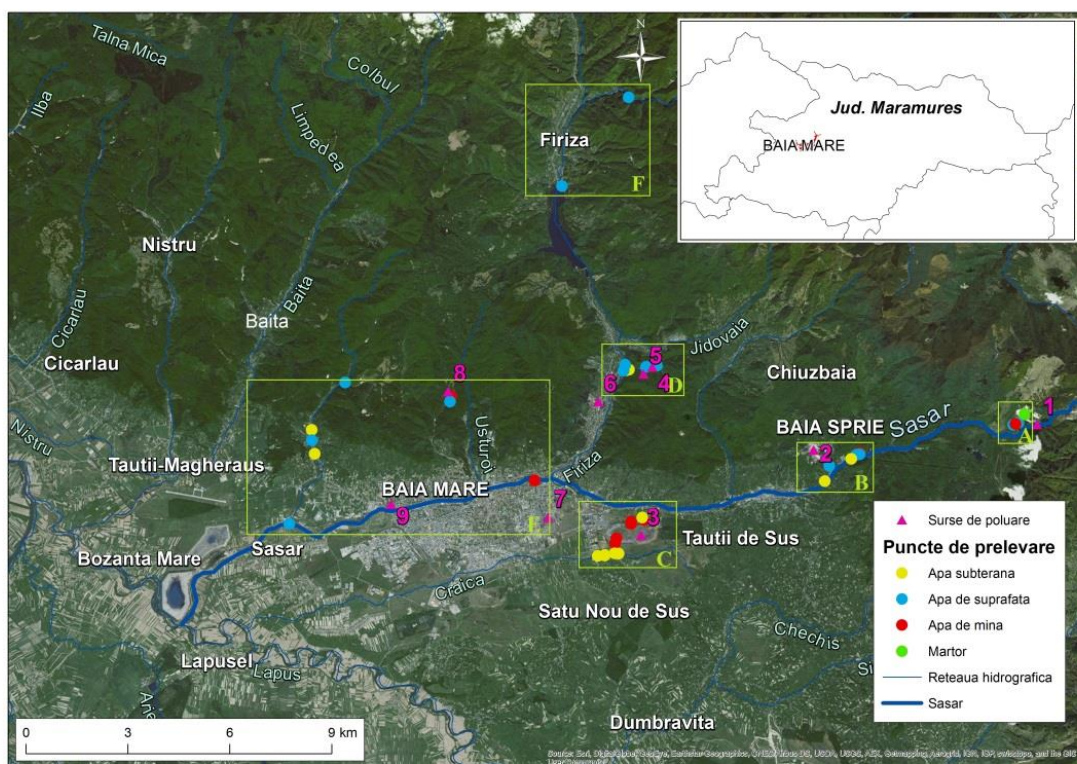


Figura 16. Zona monitorizată și punctele de prelevare ale probelor de apă subterană (AP), apă de suprafață (AS) și apă de mină (AU)

4.2. Determinarea *in situ* a parametrilor fizico-chimici ai probelor de apă

Datorită faptului că valoarea parametrilor fizico-chimici depind de condițiile climatice aceste determinări s-au efectuat *in situ* (Figura 18).

Folosind un multiparametru portabil WTW INOLAB 320i s-au determinat parametrii fizico-chimici precum:

- Temperatura (t)
- pH
- Potențialul de oxido – reducere (ORP)
- Conductivitatea electrică (EC)
- Total solide dizolvate (TDS)
- Salinitatea (Sal)
- Oxigenul dizolvat (OD)

Turbiditatea a fost măsurată cu ajutorul turbidimetrului WTW pFotoFLEX.



Figura 18. Determinarea in situ a parametrilor fizico-chimici (Izvorul format la baza haldei de steril Valea Lungă; punctul 31 de prelevare) (14.09.2014)

4.3. Prelevarea, prelucrarea și conservarea probelor de apă

Prelevarea, prelucrarea și conservarea probelor s-a realizat ținând cont de standardele naționale și internaționale.

4.3.1. Prelucrarea și conservarea probelor de apă în vederea determinării conținutului de ioni majoritari dizolvați

Prelucrarea și conservarea probelor de apă în vederea determinării conținutului de ioni majoritari dizolvați s-a realizat conform standardelor naționale și internaționale [ISO 5667-2, ISO 5667-3, US-EPA 1993, US-EPA 1997, ASTM 1999, Jackson 2000, US-EPA 2007].

4.3.2. Prelucrarea și conservarea probelor de apă în vederea determinării conținutului total de metale grele

Probele de apă au fost prelucrate și conservate în conformitate cu standardele în vigoare [ISO 5667-2, ISO 5667-3].

4.4. Aparatura utilizată pentru determinarea parametrilor chimici

Conținutul de ioni majoritari dizolvați s-a determinat folosind ion cromatograful IC 1500 DIONEX 2015 iar pentru determinarea concentrației metalelor grele (Pb, Fe, Zn, Ni, Mn, Cd, Cu, Cr) s-a folosit un spectometru de absorbție atomică ZEENIT 700.

4.5. Evaluarea calității apei subterane în arealul studiat și identificarea factorilor de risc

4.5.1. Parametri fizico-chimici

În *Tabel 8.* este prezentată o sinteză a expunerii statistice a valorilor parametrilor fizico-chimici de calitate ai probelor de apă subterană.

Tabel 8. Rezultate statistice privind valorilor parametrilor fizico-chimici de calitate ai probelor de apă subterană (84 probe)

Parametru chimic	Probe în care a fost identificat (%)	Val. min.	Val. max.	Media	Mediana	Deviația standard	Varianța	Coefficient de varianță	Eroare standard
pH	100	5,40	7,90	6,66	6,66	0,49	0,24	7,43	0,05
ORP (mV)	100	-55,80	89,80	3,98	3,5	27,36	748,70	686,02	2,98
EC (μ S/cm)	100	101,40	2110,0	404	321,5	350,52	123727,8	86,98	38,37
TDS (mg/L)	100	65,00	1348,00	256,32	204	230,99	53359,22	90,12	25,20
Salinitate (‰)	100	0,00	0,90	0,1	0	0,16	0,028	200,57	0,01
OD (mg/L)	100	2,30	7,90	5,06	5,12	1,01	1,033	20,06	0,11
Turbiditate (NTU)	92	0,04	33,20	4,8		6,57	43,23	136,96	0,74

Probele de apă subterană prelevate au un pH ușor acid spre bazic. Apa cu un pH scăzut poate să aibă un conținut mai mare de metale deoarece, în special dacă acesta se pompează, poate leviga metalele din țevi, cum ar fi cupru, zinc sau plumb. Un pH acid poate oferi apei un gust metalic, acru.

În ceea ce privește potențialul de oxido-reducere, 52% din probele de apă au o valoare pozitivă a ORP-ului.

În ceea ce privește valoarea **turbidității** 29% din probele de apă au depășit limita maxim admisă impusă de legislația privind apele potabile (Legea 458/2002), având o valoare mai mare decât 5 NTU. Valorile mari ale turbidității se pot datora concentrației ridicate de fier în apă, care oferă apei o colorație roșie.

Valoarea **conductivității electrice** a probelor de apă subterană nu a depășit limita maximă impusă (2500 $\mu\text{S/cm}$) prin Legea 458 din 2002.

Conținutul total de solide dizolvate nu este legiferat în legislația națională, însă referindu-ne la legislația din Statele Unite 1% din probele prelevate depășesc limita maxim admisă de 500 mg/L (US-EPA) principala cauză fiind ca și în cazul conductivității electrice prezența ionilor majoritari dizolvați în apă.

4.5.2. Conținutul ionilor majoritari dizolvați

În *Tabel 9* este prezentată o sinteză referitoare la prezența ionilor majoritari dizolvați în probele de apă subterană analizate.

Tabelul 9. Rezultate statistice a valorilor ionilor majoritari ai probelor de apă subterană (84 probe)

Parametru chimic	Probe în care a fost identificat (%)	Probe în care s-a depășit CMA* (%)	Val. min.	Val. max.	Media	Mediana	Deviația standard	Varianța	Coefficient de varianța	Eroare standard
F ⁻ (mg/L)	100	17	0,02	6,88	1,03	0,6	1,35	1,83	130,59	0,14
Cl ⁻ (mg/L)	100	-	0,08	184,56	24,73	12,16	34,73	1261,5	143,58	3,87
Br ⁻ (mg/L)	8	-	0,20	5,26	2,12	0,32	2,35	5,55	110,78	0,89
NO ₂ ⁻ (mg/L)	8	8	0,05	4,43	2,36	2,15	1,4	2,49	66,81	1,58
NO ₃ ⁻ (mg/L)	100	13	1,02	97,94	18,32	12,34	18,35	344,46	101,4	2,02
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	4	-	9,00	9,63	9,42	9,63	0,36	0,13	3,86	0,21
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	100	5	5,44	488,38	87,83	54,37	87,59	7672,25	99,72	9,55
Li ⁺ (mg/L)	67	-	0,001	0,67	0,06	0,02	0,11	0,012	163,21	0,015
Na ⁺ (mg/L)	100	4	4,51	1154,72	51,80	21,8	138,27	19571,09	269,97	15,26
NH ₄ ⁺ (mg/L)			SLD							
K ⁺ (mg/L)	100		0,39	47,56	9,22	5,83	10,92	124,17	120,85	1,21
Mg ²⁺ (mg/L)	100		2,76	115,38	15,27	11,13	17,63	321,86	117,48	1,95
Ca ²⁺ (mg/L)	100		7,50	484,71	55,56	36,59	60,03	3601,64	107,82	6,54

CMA* - concentrația maxim admisă (Legea 458/2002, Ordinul 621/2014; US-EPA, WHO)

În probele de apă investigate, în toate cele șase campanii de prelevare, se poate observa (*Tabelul 9*) că în cazul anionilor ionul florură, clorură, nitrat și sulfat au fost determinate în toate probele de apă subterană prelevate, iar în cazul cationilor ionii de sodiu, magneziu, calciu și potasiu au fost prezenți în toate probele colectate.

4.5.3. Conținutul de metale grele

În *Tabel 11* este prezentată o sinteză referitoare la prezența metalelor grele în probele de apă subterană investigate.

Tabel 11. Rezultate statistice privind concentrația metalelor grele în probele de apă subterană monitorizate (84 probe)

Parametru chimic	Probe în care a fost identificat (%)	Probe în care s-a depășit CMA* (%)	Val. Min.	Val. Max.	Media	Mediana	Deviația standard	Varianța	Coefficient de varianță	Eroarea standard
Mn (µg/L)	94	68	3,00	47.047,00	1606	124,1	6356	4,04	395,74	715,12
Zn (µg/L)	100	7	9,40	43.761,00	1688	302,6	6247,87	4,17	382,47	704,62
Fe (µg/L)	100	81	28,11	5677,00	892	610,6	966,98	935058,9	108,39	105,5
Cu (µg/L)	100	1	1,20	112,70	13,74	8,18	18,81	354,18	136,88	2,05
Pb (µg/L)	50	2	0,01	19,81	3,9	1,66	4,67	21,89	119,79	0,72
Ni (µg/L)	100	39	1,20	115,11	30,02	18,96	30,15	954,67	102,32	3,37
Cd (µg/L)	45	40	1,22	55,00	10,9	6,5	12,90	166,48	118,36	2,09
Cr (µg/L)				SLD						
As (µg/L)				SLD						

După cum se poate observa în *Tabel 11* concentrații de cupru, zinc, nichel și fier s-au identificat în toate probele de apă subterană investigate, urmând apoi manganul, plumbul și cadmiul. Nu s-au identificat concentrații de crom și arsen.

În ceea ce privește manganul au fost cele mai multe depășiri (68%) ale concentrației maxim admise urmând apoi fierul (81%), nichelul (39%), cadmiul (40%) și zincul (7%).

4.6. Evaluarea calității apelor de suprafață și a apelor de mină în arealul studiat și identificarea factorilor de risc

Pe parcursul a șase campanii de prelevare s-au colectat un total de 90 de probe de apă de suprafață, din Râul Săsar și afluenții acestuia și 60 de probe de apă de mină de la baza haldelor de steril, de pe iazurile de decantare precum și din canalele și conductele de deversare a acestora.

4.6.1. Parametri fizico-chimici

În *Tabel 13* este prezentată o sinteză a parametrilor fizico-chimici determinați în probele de apă de suprafață monitorizate.

Tabelul 13. Rezultate statistice privind valorile parametrilor fizico-chimici în probele de apă de suprafață monitorizate (90 probe)

Parametru chimic	Probe în care a fost identificat (%)	Val. min.	Val. max.	Media	Mediana	Deviația standard	Varianța	Coefficient de varianță	Eroarea standard
pH	100	3,00	8,40	6,68	6,77	0,86	0,74	12,93	0,09
ORP (mV)	100	-98,40	200,00	-0,59	-11,7	47,55	2339,56	-8111,069	5,09
EC (μS/cm)	100	37,80	3110,00	307,27	175,25	435,6	189753,3	141,76	45,91
TDS (mg/L)	100	24,00	1991,00	201,44	111,5	283,05	80121,6	140,51	29,83
Salinitate (%)	100	0,00	1,50	0,065	0	0,21	0,04	329,12	0,02
OD (mg/L)	100	3,50	8,00	5,47	5,4	0,94	0,89	17,28	0,099
Turbiditate (NTU)	99	0,20	530,00	36,78	8,94	74,71	5582,6	203,1	7,91

pH-ul probelor de apă de suprafață prelevate a fost acid spre bazic, cea mai mică valoare din toată perioada de monitorizare a fost 3,02 (AS32) iar cea mai ridicată 8,44 (AS28). Valoarea scăzută a pH-ului în proba de apă AS32 se datorează prezenței în amonte a haldei de steril Valea Lungă, la baza căreia s-a format un izvor (AU31) și care se deversează direct în pârâul Valea Lungă (AS32) contribuind la contaminarea acestuia.

Potențialul de oxido-reducere a prezentat valori cuprinse între -98,4 și 200 mV, 67% dintre probele de apă de suprafață având o valoare negativă a ORP-ului, cea mai mare valoare de 200 mV fiind determinată în AS32, unde s-a înregistrat cea mai mică valoare a pH, acestia fiind doi parametri corelați negativ.

Valorile conductivității electrice, a total solidelor dizolvate și a salinității au variat semnificativ în funcție de punctul de prelevare, cele mai mari valori au fost înregistrate în punctul AS7, prelevat din Râul Săsar din aval de deversarea apelor acide provenite de la (AU4 și AU5) exploatările miniere din amonte de Baia Sprie.

În *Tabel 14* este prezentată o sinteză a valorii parametrilor fizico-chimici în probele de apă de mină monitorizate. Probele de apă rezultate în urma activităților miniere au înregistrat un **pH** foarte acid înspre slab bazic, valoare acestuia variind între 1,63 (AU15) și 7,67 (AU5). Punctul AU15 fiind prelevat de pe iazul central de decantare de la Tăuții de Sus iar în urma oxidării piritei formându-se apele acide. Aciditatea apei conduce la creșterea mobilității metalelor, cu cât pH-ul este mai acid cu atât mobilitatea este mai mare (Salomons 1995).

Valorile **conductivității electrice**, a **total solidelor dizolvate** și a **salinității** au variat semnificativ în funcție de punctul de prelevare a apelor în perioada de monitorizare. Cele mai mici valori înregistrându-se în punctul AU3 (conductă de evacuare de la E.M. Șuior) iar cele mai ridicate în punctul AU15 (iaz central Tăuții de Sus) datorându-se în special prezenței în cantități mari a sărurilor anorganice dizolvate.

În ceea ce privește turbiditatea, cea mai mare valoare analizată a fost 799 NTU (AU12). Turbiditatea ridicată în punctul AU12 (canal din jurul iazului Tăuții de Sus) se poate datora spălării iazului de decantare de către apele pluviale sau concentrației ridicate de fier din apă care oferă apei o culoare roșiatică.

Tabelul 14. Rezultate statistice privind valorile parametrilor fizico-chimici în probele de apă de mină monitorizate (60 probe)

Parametru chimic	Număr de probe în care a fost identificat (%)	Val. min.	Val. max.	Media	Mediana	Deviația standard	Varianța	Coefficientul de varianță	Eroarea standard
pH	100	1,60	7,60	4,9	5	1,76	3,12	36,1	0,22
ORP (mV)	100	-39,00	298,80	98,96	86,2	98,13	9630,60	99,15	12,66
EC (μS/cm)	100	131,00	8360,00	2259	2365	1622,28	2632765	71,81	209,74
TDS (mg/L)	100	84,00	5350,00	1456,64	2365	1038,31	2632765	71,81	209,47
Salinitate (‰)	100	0,00	4,60	1,06	1,05	0,97	0,95	91,55	0,12
OD (mg/L)	100	2,00	7,80	5,19	5,22	0,12	0,97	18,98	0,12
Turbiditate (NTU)	100	0,10	799,00	164	73,95	210,06	44125,96	128,08	27,11

4.6.2. Conținutul de ioni majoritari dizolvați

După cum se poate observa din *Tabel 15* ionii clorură, sulfatați, sodiu, potasiu, magneziu și calciu au fost identificați în toate probele de apă de suprafață, urmați apoi de ionul fluorură, ionul nitrat și ionul litiu. Valoarea ionului sulfat a variat cel mai mult în funcție de punctul de prelevare, cea mai mică valoare înregistrată fiind 5,44 mg/L (AS39) iar cea mai mare valoare 1432 mg/L (AS7) aceasta prelevându-se din râul Săsar și concentrația ridicată datorându-se în special deversării apelor de mină încărcate cu sulfatați în amonte de punctul de prelevare AS7.

Tabel 15. Rezultate statistice privind concentrația ionilor majoritari dizolvați în probele de apă de suprafață monitorizate

Parametru chimic	Probe în care a fost identificat (%)	Val. min.	Val. max.	Media	Mediana	Deviația standard	Varianța	Coefficient de varianță	Eroarea standard
F ⁻ (mg/L)	98	0,01	31,85	1,21	0,28	4,42	19,55	362,94	0,47
Cl ⁻ (mg/L)	100	0,03	98,95	11,08	4,69	17,82	317,78	160,87	1,87

NO ₃ ⁻ (mg/L)	95	0,56	52,03	5,79	3,23	7,79	60,72	134,56	0,84
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	100	5,44	1432,95	171,05	78,89	257,62	66372,33	150,61	27,15
Li ⁺ (mg/L)	71	0,0003	1,17	0,123	0,03	0,242	0,05	196,57	0,03
Na ⁺ (mg/L)	100	2,45	122,15	16,85	6,95	24,96	623,11	148,10	2,63
K ⁺ (mg/L)	90	0,55	116,60	7,45	3,2	14,6	213,27	195,9	1,53
Mg ²⁺ (mg/L)	100	0,89	227,88	21,03	5,74	42,46	1803,4	201,85	4,47
Ca ²⁺ (mg/L)	100	3,82	526,97	64,32	31,7	104,69	10961,01	162,75	11,03
Br ⁻ (mg/L)		SLD							
NO ₂ ⁻ (mg/L)		SLD							
PO ₄ ³⁻ (mg/L)		SLD							
NH ₄ ⁺ (mg/L)		SLD							

Ordinea concentrației ionilor majoritari prezenți în probele de ape miniere monitorizate a fost SO₄²⁻ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ >> Na⁺ > Cl⁻ > NO₃⁻ > F⁻ > Li⁺ (Tabel 16).

Conținutul ridicat de sulfazi poate rezulta de la oxidarea mineralele sulfuroase (în special pirita FeS₂, care este cea mai comună și mai răspândită dintre mineralele sulfuroase) (Akcid și Koldas 2006).

Tabelul 16. Rezultate statistice privind concentrația ionilor majoritari dizolvați în probele de apă de mină monitorizate

Parametru chimic	Probe în care a fost identificat (%)	Val. min.	Val. max.	Media	Mediana	Deviația standard	Varianța	Coefficient de varianță	Eroarea standard
F ⁻ (mg/L)	57	0,006	27,34	6,4	4,54	6,85	47,04	107,16	1,17
Cl (mg/L)	98	0,35	154,49	42,31	35,35	35,79	1280,97	84,58	4,65
NO ₃ ⁻ (mg/L)	57	0,44	70,37	19,84	13,43	19,73	389,54	99,47	13,43
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	100	20,55	6647,72	2129,45	2064,525	1624,42	2638769	76,28	209,71
Li ⁺ (mg/L)	77	0,004	1,59	0,51	0,33	0,47	0,22	92,33	0,07
Na ⁺ (mg/L)	97	3,38	171,18	56,01	45,47	47,58	2264,14	84,94	47,58
NH ₄ ⁺ (mg/L)		SLD							
K ⁺ (mg/L)	100	1,00	246,5	57	29,92	63,29	4006,48	111,03	8,17
Mg ²⁺ (mg/L)	100	2,97	965,28	183,16	87,41	207,38	43009,46	113,22	26,77
Ca ²⁺ (mg/L)	100	21,41	1068,41	296,211	263,89	221,34	48991,49	74,72	28,57
Br ⁻ (mg/L)		SLD							
NO ₂ ⁻ (mg/L)		SLD							
PO ₄ ³⁻ (mg/L)		SLD							

4.6.3. Conținutul de metale grele

Din cele 8 metale grele și un metaloid investigate, 8 metale au fost identificate în probele de apă de suprafață ponderea fiind Mn > Zn > Fe > Cu > Ni > Pb > Cd > Cr (Tabel 17). Cele mai mari variații între puncte pe toată perioada de monitorizare s-au înregistrat la metalul greu zinc, cea mai mică valoare înregistrată fiind 9,27 μg/L (AS2) prelevată din Râul Săsar în aval de conducta de deversare a apelor de mină de la E.M. Șuilor iar cea mai mare valoare 19.105 μg/L (AS23), aceste punct fiind prelevat din Pârâul Herjei în aval de E.M. Herja, fiind un zăcământ de plumb și zinc.

Concentrația ridicată de metale grele este rezultatul mai multor cauze: activitățile miniere desfășurate în trecut în amonte de Baia Mare (E.M. Șuior, E.M. Baia Sprie), depozitele de deșeuri miniere rezultate în urma acestor, precum și activitățile industriale regăsite în arealul studiat (Modoi 2010).

Tabelul 17. Rezultate statistice privind concentrația metalelor grele în probele de apă de suprafață monitorizate (90 probe)

Parametru chimic	Probe în care a fost identificat (%)	Val. min.	Val. max.	Media	Mediana	Deviația standard	Varianța	Coefficient de varianță	Eroarea standard
Mn (mg/L)	100	0,002	28,09	3,04	1,01	4,89	25,06	164,21	0,52
Fe (mg/L)	100	0,004	13,10	2,04	0,92	2,77	7,77	136,47	0,29
Zn (μg/L)	100	9,27	19105,00	1631,48	372,2	2949,09	8697182	180,76	310,86
Cu (μg/L)	98	0,48	273,40	28,91	16,22	38,05	1448,37	131,62	4,05
Pb (μg/L)	65	0,10	140,20	9,99	3,53	20,34	413,72	203,6	2,67
Ni (μg/L)	89	1,10	198,50	37,23	22,5	46,03	2119	123,64	5,14
Cd (μg/L)	61	0,60	43,19	10,88	9,3	10,32	106,51	94,85	1,39
Cr (μg/L)	6	4,12	13,57	7,63	6,52	3,99	15,97	52,33	1,78
As (μg/L)		SLD							

Ordinea concentrația metalelor grele studiate în probele de apă de mină prelevate a fost următoarea: Fe > Mn > Zn > As > Cu > Pb > Ni > Cd > Cr (Tabel 18).

Concentrații foarte ridicate s-au înregistrat în cazul manganului, variațiile acestuia fiind cuprinse între 1,61 mg/L (AU30) și 89,54 mg/L (AU11), fiind depășită în toate probele concentrația maxim admisă de 1 mg/L (H.G. 352/2005).

Metalul greu dominant a fost **fierul**, având cele mai mari concentrații cuprinse între 0,22 mg/L (AU4) și 856,6 mg/L (AU15), media acestuia (103,97 mg/L) depășind de 20 de ori concentrația maxim admisă (5 mg/L) impusă de legislație (H.G.352/2005).

Dintre toate cele 240 de probe de apă prelevate metalodiul **arsen** a fost identificat doar în probele de apă de mină valorile acestuia fiind cuprinse între 0,009 mg/L (AU13) și 9,02 mg/L (AU15), valoarea medie depășind CMA de aproape 16 ori.

Concentrații ridicate s-au determinat și în cazul **cuprului**, acestea fiind cuprinse între 2,32 μg/L (AU5) și 21.104 μg/L (AU30), concentrația medie a acestuia depășind de 25 ori concentrația maxim admisă (100 μg/L).

Concentrațiile indicatorului **plumb** au variat semnificativ acestea fiind cuprinse între 0,1 μg/L (AU16) și 1.188 μg/L (AU12), concentrația medie nedepășind limita maxim admisă (200 μg/L).

Analizele de laborator au indicat valorile concentrației de **zinc** ca fiind cuprinse între 350 μg/L (AU31) și 57.800 μg/L (AU4), concentrația medie fiind de 17 ori mai mare decât concentrația maxim admisă (500 μg/L).

Nichelul, cadmiul și cromul au fost metalele cu cele mai mici concentrații analizate în apele de mină, valoare acestora fiind cuprinsă între 0,031 $\mu\text{g/L}$ – 601,5 $\mu\text{g/L}$ pentru nichel, 1,32 $\mu\text{g/L}$ – 194 $\mu\text{g/L}$ pentru cadmiu și respectiv 1 $\mu\text{g/L}$ și 61 $\mu\text{g/L}$ pentru crom, valoare medie nedepășind limita maxim admisă

După cum se poate observa metalele dominante sunt fierul, manganul și zincul, concentrația ridicată a acestora ca și în cazul concentrațiilor ridicate din apele de suprafață fiind consecința mineritului, precesării minereurilor și a metalurgiei neferoase.

Tabel 18. Rezultate statistice privind concentrația metalelor grele în probele de apă de mină monitorizate (60 probe)

Parametru chimic	Probe în care a fost identificat (%)	Val. min.	Val. max.	Media	Mediana	Deviația standard	Varianța	Coefficient de varianță	Eroarea standard
Mn (mg/L)	100	1,61	89,54	36	16,23	30,13	907,99	83,68	3,89
Fe (mg/L)	100	0,22	856,60	103,97	62,60	181,03	32772,67	174,11	23,37
As (mg/L)	25	0,009	9,02	1,56	0,049	3,07	9,44	196,89	0,79
Cu ($\mu\text{g/L}$)	100	2,32	21104,00	2468	240,2	5700	3,24	230,89	735,91
Pb ($\mu\text{g/L}$)	75	0,10	1188,00	156,81	18,5	304,68	92835,94	194,3	45,42
Ni ($\mu\text{g/L}$)	100	0,031	601,50	160,5	113,55	151,81	23048,27	94,58	19,59
Cd ($\mu\text{g/L}$)	100	1,32	194,00	37,14	18,75	78,51	2354,08	130,61	6,26
Cr ($\mu\text{g/L}$)	40	1,00	61,00	23	15,5	19,31	373,06	82,66	3,94
Zn ($\mu\text{g/L}$)	100	350,00	57800,00	8529	5120	11971,82	1,43	140,35	1545,55

Variația parametrilor fizico-chimici, a concentrației ionilor dizolvați și a concentrației metalelor grele de-a lungul perioadei de monitorizare în cazul probelor de apă subterană, apă de suprafață și apă uzată de mină, se poate datora factorilor meteorologici, datorită precipitațiilor din perioada respectivă apele meteorice au dizolvat cantități suplimentare de metale grele din sol. În luna martie, iunie și decembrie 2014 cantitatea de precipitații a crescut înaintea campaniei de prelevare.

CAPITOLUL 5

Starea calității solurilor și sedimentelor în arealul studiat

5.1. Prelevarea probelor de sol și sedimente

Probele de sol și de sedimente au fost colectate din aceleași puncte ca și probele de apă, ținându-se cont de sursele de poluare identificate în arealul studiat (*Figura 39, Figura 40*).

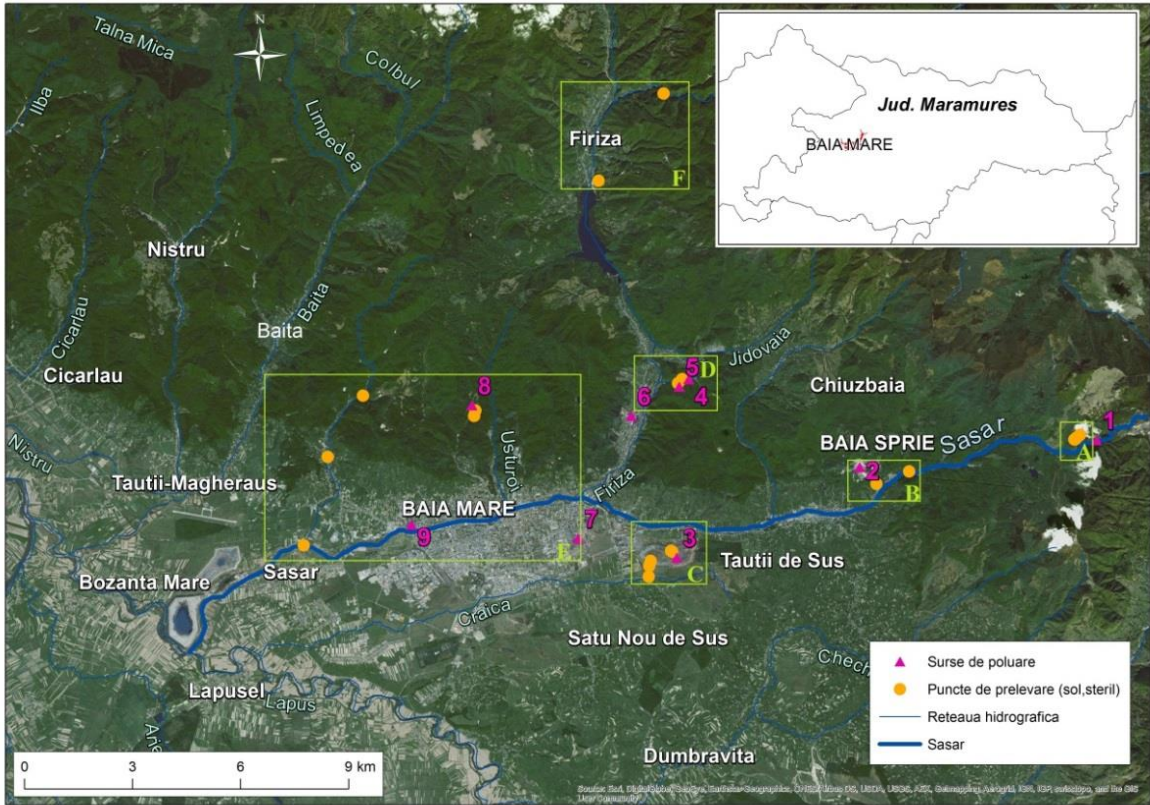


Figura 39. Zona monitorizată și punctele de prelevare a probelor de sol (SL) și steril (ST)

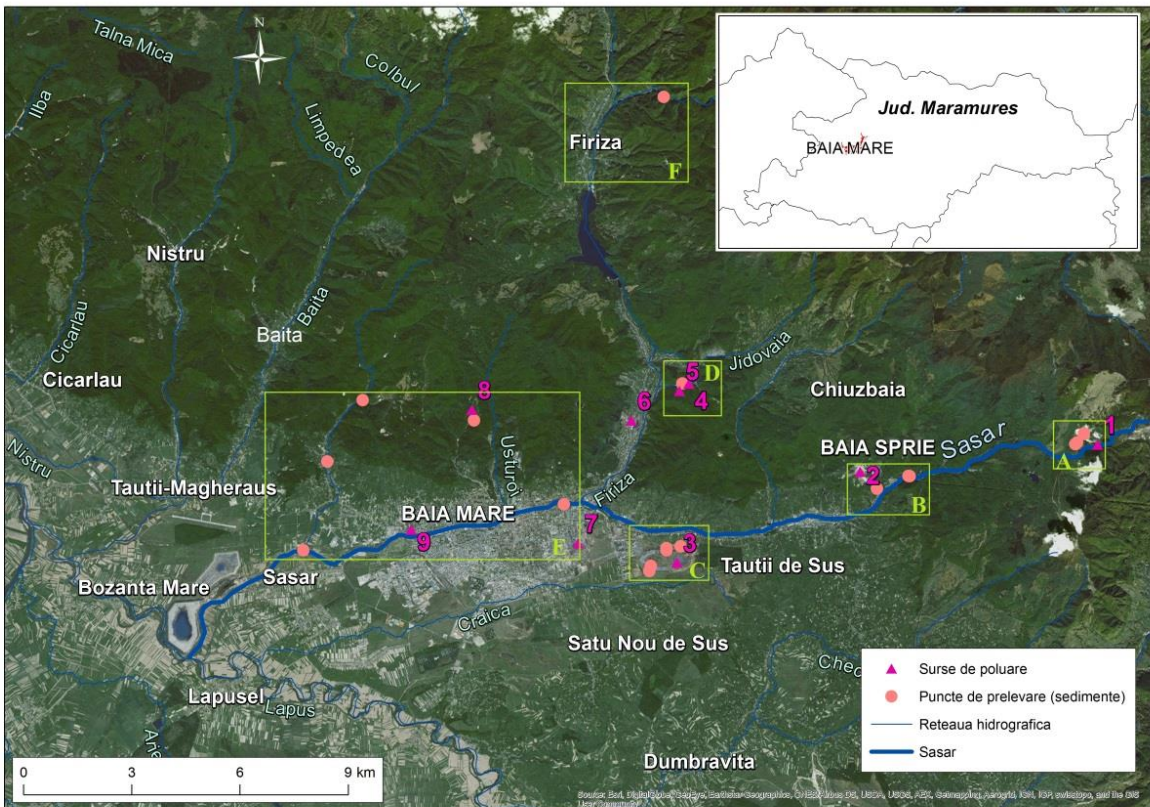


Figura 40. Zona monitorizată și punctele de prelevare a probelor de sediment (SD)

5.2. Prelucrarea și conservarea probelor de sol și sediment

5.2.1. Prelucrarea și conservarea probelor de sol și sedimente în vederea determinării parametrilor fizico-chimici și a conținutului total de metale grele

În vederea determinării parametrilor fizico-chimici și a conținutului total de metale grele s-au respectat standardele internaționale [US-EPA 3050B, ISO 11464, ISO 10390, ISO 11466].

5.3. Evaluarea calității solurilor și sedimentelor în arealul studiat și identificarea factorilor de risc

5.3.1. Parametri fizico-chimici

O sinteză a rezultatelor obținute în ceea ce privește valoarea parametrilor fizico-chimici ai probelor de sol și sediment analizate este prezentată în *Tabel 19* și *Tabel 20*.

Tabel 19. Rezultate statistice privind valorile parametrilor fizico-chimici ai probelor de sol monitorizate (95 probe)

Parametru chimic	Probe în care a fost identificat (%)	Val. min.	Val. max.	Media	Mediana	Deviația standard	Varianța	Coefficient de varianță	Eroarea standard
pH	100	1,05	7,33	5,2	5,78	1,74	3,03	33,5	0,17
ORP (mV)	100	-19,10	316,00	82,52	40,3	97,74	9554,12	118,44	10,02
EC (μ S/cm)	100	25,30	18560,00	1281	129,5	3212,78	1,03	250,79	329,62
Salinitate (‰)	100	0,00	11,00	0,59	0	1,81	3,29	290,1	0,18

Tabel 20. Rezultate statistice privind valorile parametrilor fizico-chimici ai probelor de sediment monitorizate (108 probe)

Parametru chimic	Probe în care a fost identificat (%)	Valoarea minimă	Valoarea maximă	Media	Mediana	Deviația standard	Varianța	Coefficientul de varianță	Eroarea standard
pH	100	1,37	7,19	5,35	5,93	1,46	2,13	27,25	0,14
ORP (mV)	100	-43,80	294,00	67,4	35,4	83,65	6998,77	124,11	8,05
EC (μ S/cm)	100	59,70	5880,00	904,23	485,5	1140,31	1300323	126,1	109,27
Salinitate (‰)	100	0,00	3,20	0,40	0,1	0,65	0,42	160,99	0,06

Valorile obținute pentru ORP, EC și salinitate au fost foarte eterogene, variind pe un domeniu de valori vast, fapt care reiese și din valorile mari ale coeficientului de varianță

pentru acești parametri fizico-chimici. Acest lucru reflectă varietatea caracteristicilor chimice ale probelor de sediment analizate, fapt care evidențiază complexitatea arealului investigat din punct de vedere geochimic.

După cum se poate observa în *Tabel 19* și *Tabel 20* valorile **pH**-ului probelor de sol și steril investigate a variat între 1,05 (ST12A) și 7,33 (SL20) majoritatea probelor de sol și steril putând fi clasificate ca fiind foarte acide. Valorile pH-ului probelor de sedimente au fost relativ similare cu valorile pH-ului probelor de sol și steril, variind între 1,37 (SD15) și 7,19 (SD8). Aciditatea ridicată a probelor de sol, steril și sedimente duce la creșterea mobilității metalelor grele, ca urmare în probele foarte acide de sol și sedimente s-au detectat și concentrații mari de metale grele.

Valorile extreme ale pH-ului conduc la concentrații toxice de metale precum Al și Mn și pot să precipite anumiți nutrienți în sol, făcând ca aceste substanțe nutritive să nu poată fi asimilate de către plante (Prieto-Méndez și alții 2011).

Valorile **potențialului de oxido-reducere** a probelor de sol și steril au variat între -19,1 mV (ST23) și 316 mV (ST12A) cu o valoare medie de 85,52 mV, valorile fiind în general pozitive.

Valorile potențialului de oxido-reducere a probelor de sediment au fost puțin mai mici, oscilând între -43,8 mV (SD8) și 294 mV (SD15), cu o valoare medie de 67,4 mV.

pH-ul și ORP-ul sunt doi parametri de calitate foarte importanți ai vieții biologice și influențează puternic mobilitatea multor substanțe nutritive (Gambrell și Patrick 1978; Laanbroek 1990).

Valorile **conductivității electrice** a probelor de sol și steril prelevate au variat între 25,3 $\mu\text{S/cm}$ (SL1) și 18560 $\mu\text{S/cm}$ (ST12A), în timp ce **salinitatea** a atins valori de până la 11‰ (ST12A).

În cazul probelor de sedimente prelevate valorile acestor parametri au fost mai mici, conductivitatea electrică oscilând între 59,7 $\mu\text{S/cm}$ (SD1) și 5880 $\mu\text{S/cm}$ (SD15), iar cea mai ridicată valoare înregistrată a salinității a fost 3,2 ‰ (SD15), indicând un conținut mai scăzut de săruri organice și anorganice dizolvate.

5.3.1. Conținutul de metale grele

În *Tabel 21* și *Tabel 22* este prezentată o sinteză a concentrației metalelor grele în probele de sol, steril și sediment prelevate.

Tabel 21. Rezultate statistice privind concentrația metalelor grele în probele de sol și steril monitorizate (95 probe)

Parametru chimic	Probe în care a fost identificat (%)	Val. min.	Val. max.	Media	Mediana	Deviația standard	Varianța	Cofeicientul de varianță	Eroarea standard
Cu (mg/kg)	100	11,30	26841.5,00	2465,51	195,94	6815,89	4,64	276,44	699,29
Cd (mg/kg)	92	0,01	7,71	2	1,28	1,91	3,65	95,2	0,2
Pb (mg/kg)	100	29,99	12671,00	2163,79	1008,7	3059,65	9361475	141,4	313,91
Cr (mg/kg)	100	1,10	89,66	12,01	9,33	14,28	204,03	118,84	1,46
Ni (mg/kg)	100	1,99	35,53	15,52	15,44	6,99	48,98	45,07	0,71
Zn (mg/kg)	100	133,50	83229,00	5087,13	1476,5	14282,16	2,03	280,75	1465,31
Fe (mg/kg)	100	30976,13	62616,00	37395,04	35846,1	36349,89	3,69	16,25	623,49
Mn (mg/kg)	100	10,66	2520,76	997,99	584,7	773,44	598219,9	77,5	79,35

Datele analitice referitoare la conținutul de metale grele din probele de sol și steril prelevate (Tabelul 21), relevă intervale mari de valori, în funcție de tipul de sol și de punctul de prelevare. Probele de sol și steril analizate s-au dovedit a fi puternic contaminate cu metale grele, cu excepția cromului și nichelului, celelalte metale grele depășind nivelurile normale impuse de legislația în vigoare (Legea 758/1997).

Ordinea concentrației metalelor grele în probele de sol și steril analizate a fost: Fe > Zn > Cu > Pb > Mn > Ni > Cr > Cd.

Nivelele cele mai ridicate s-au înregistrat în cazul fierului unde s-au detectat valori cuprinse între 30.976,13 mg/kg (SL8) și 62.616,00 mg/kg (ST12B), cu o valoare medie de 35.846,10 mg/kg.

Zincul a fost al doilea metal dominant cu concentrații cuprinse între 133,50 mg/kg (SL32) și 83.229,00 mg/kg (SL2), cu o valoare medie de 5087,13 mg/kg depășind de 50 de ori nivelul normal de zinc în sol (100 mg/kg).

Concentrația cuprului în probele de sol și steril analizate a variat între 11,30 mg/kg (SL20) și 26.841,50 mg/kg (SL2), valoarea medie de 2.465,51 mg/kg depășind de 123 de ori valoarea normală pentru cupru în sol (20 mg/kg), 20% depășind nivelul pragului de alertă (250 mg/kg), iar 23% depășind nivelul pragului de intervenție (500 mg/kg).

Probele de sol și steril prelevate din Baia Mare și zonele adiacente s-au dovedit a fi extrem de poluate cu plumb concentrația acestuia variind între 29,99 mg/kg (ST31) și 12.671,00 mg/kg (ST15). Concentrația medie 2.163,79 mg/kg a fost de 108 de ori mai mare decât nivelul normal de plumb în sol (20 mg/kg). Un total de 15% a depășit nivelul pragului de alertă (250 mg/kg), iar un total de 65% a depășit nivelul pragului de intervenție (1.000 mg/kg).

Manganul a fost identificat în toate cele 95 de probe de sol prelevate, concentrația acestuia oscilând între 10,66 mg/kg (ST15) și 2.520,76 mg/kg (SL32), valoarea medie (997,99 mg/kg) depășind valoarea normală pentru mangan (900 mg/kg).

În cazul cromului și nichelului, concentrațiile medii 12,01 mg/kg pentru crom, respectiv 15,52 mg/kg pentru nichel nu au depășit valorile normale legiferate aferente acestor metale.

Conținutul de cadmiu din solul și sterilul prelevat a variat între 0,01 mg/kg (SL16) și 7,70 mg/kg (SL8), cu o valoare medie de 2 mg/kg fiind de două ori mai mare decât nivelul normal de cadmiu în sol.

Cele mai mari concentrații de metale grele în sol și steril au fost identificate în probele prelevate din aval de Exploatarea Minieră Șuioar, Exploatarea Minieră Herja, din apropierea uzinei Cuprom și Romplumb, precum și în probele prelevate de pe iazul de decantare de la Tăuții de Sus și din apropierea acestuia.

Tabel 22. Rezultate statistice privind concentrația metalelor grele în probele de sedimente monitorizate (108 probe)

Parametru chimic	Probe în care a fost identificat (%)	Val. min.	Val. max.	Media	Mediana	Deviația standard	Varianța	Coefficient de varianță	Eroarea standard
Mn (mg/kg)	100	22,00	2.575,00	1033,57	510,50	885,92	784.856,10	85,71	85,24
Fe (mg/kg)	100	25.267,77	57.733,33	35202,89	33.926,14	5.804,72	3,36	16,48	558,56
Cu (mg/kg)	100	9,47	26.824,27	1745,60	235,46	5.979,65	3,57	342,55	575,39
Pb (mg/kg)	100	11,46	12.891,00	1738,01	762,99	2.609,17	6807.803	150,12	251,06
Ni (mg/kg)	100	5,30	318,00	23,38	15,55	37,23	1.386,34	259,23	3,58
Cd (mg/kg)	91	0,10	63,66	5,30	2,28	10,57	111,83	199,21	1,06
Cr (mg/kg)	100	0,23	226,66	16,10	7,37	32,31	1.044,41	200,65	3,10
Zn (mg/kg)	100	29,52	8.453,00	2.450,26	1.775,96	2.057,69	4234.121	83,97	198,00

Ca și în cazul probelor de sol, conținutul de metale grele în probele de sediment prelevate (Tabel 22) evidențiază intervale mari de valori, în funcție de metal și de punctul de prelevare.

Ordinea concentrației metalelor grele în probele de sedimente colectate a fost următoarea: Fe > Zn > Cu > Pb > Mn > Ni > Cr > Cd. Sedimentele prelevate s-au dovedit a avea un conținut ridicat de metale grele, 93% dintre probele de sediment prelevate depășind limita maxim admisă pentru cupru, zinc și plumb, 69% pentru cadmiu, 3% excedând limita maxim admisă pentru crom, iar 6% depășesc limita maxim admisă impusă în cazul nichelului (Ordinul 161/2006).

Concentrația fierului a variat între 25.267,77 mg/kg (SD16) și 57733,33 mg/kg (SD15), având o valoare medie de 35.202,89 mg/kg.

Valorile zincului au oscilat între 29,52 mg/kg (SD3) și 8.453,00 mg/kg (SD23), valoarea medie (2450,26 mg/kg) depășind de 16 ori concentrația maxim admisă impusă pentru concentrația zincului în sediment (150 mg/kg) (Ordinul 161/2006).

Cuprul a fost identificat în toate cele 108 probe de sediment prelevate, concentrația acestuia variind între 9,47 mg/kg (SD3) și 26.824,27 mg/kg (SD30), valoarea medie (1.745,6 mg/kg) depășind de aproape 44 de ori concentrația maxim admisă (40 mg/kg).

Plumbul a fost al patrulea metal dominant în probele de sediment, având concentrații cuprinse între 11,46 mg/kg (SD3) și 12.891,00 mg/kg (SD15), concentrația medie (1.738,01 mg/kg) fiind de 20 de ori mai mare decât limita maxim admisă (85 mg/kg).

Concentrațiile manganului au variat semnificativ în funcție de punctul de prelevare, concentrația acestuia oscilând între 22 mg/kg (SD15) și 2.575,00 mg/kg (SD4).

Cadmium a fost identificat în 91% dintre probele de sedimente prelevate, valorile acestuia fiind cuprinse între 0,1 mg/kg (SD15) și 63,66 mg/kg (SD30), valoarea medie (5,3 mg/kg) depășind de aproape 7 ori concentrația maxim admisă (0,80 mg/kg).

Concentrațiile metalelor grele precum nichel și crom au fost relativ mici. Concentrațiile nichelului au oscilat între 5,30 mg/kg (SD32) și 318,00 mg/kg (SD30), iar concentrația cromului a variat între 0,23 mg/kg (SD23) și 226,66 mg/kg (SD30), valorile medii nu au depășit concentrația maxim admisă în cazul nichelului și cromului.

Prezența unor concentrații atât de ridicate de metale grele în special în probele de sedimente este un bun indicator al poluării cauzate de om, concentrațiile ridicate de metale grele fiind adesea atribuite influențelor antropice.

Ca și în cazul probelor de apă probele de sol, steril și sediment s-au prelevat sezonier. Variațiile sezoniere precum și diferențele de concentrații dintre punctele de prelevare se datorează în special factorilor geografici (o mare parte din punctele de prelevare sunt situate foarte aproape de sursele de poluare cum ar fi exploatațile miniere, uzinele de prelucrare a minereurilor, haldele de steril, sau iazurile de decantare) și celor climatici (în special în cazul sedimentelor ex.: apele pluviale pot spăla solurile din împrejurimi sau versanții, afectând calitatea apei și implicit calitatea sedimentelor).

Concentrațiile metalelor grele în solurile și sedimentele colectate din aceeași zonă sunt diferite. Aceste diferențe reflectă impactul factorilor chimici, fizici sau biologici care au influențat mobilizarea și acumularea metalelor grele.

CAPITOLUL 6

Evaluarea calității mediului prin calculul indicilor de calitate specifici

În ultimele decenii s-au dezvoltat o serie de indici în vederea evaluării calității mediului și nu numai. Utilizarea indicilor în vederea evaluării mediului are atât plusuri cât și minusuri. În timpul conversiei datelor se pot pierde anumite informații însă în același timp sunt foarte utili, oferind o prezentare a datelor foarte simplă și foarte explicită, menită a fi înțeleasă și de persoanele din afara domeniului (Caeiro și alții 2005).

Unul dintre principalele obiectivele ale prezentei lucrări este de a selecta diferite tipuri de indici pentru a evalueze calitatea mediului (**apă, sediment, sol**) din zona studiată.

6.1. Evaluarea calității apei prin calculul indicilor de calitate specifici

În *Tabel 31* este prezentată o sinteză a indicilor calculați în vederea determinării calității apelor monitorizate.

Tabel 31. Evaluarea calității apei din zona studiată, pe baza indicilor de calitate specifici

Nr. crt.	Indicele de calitate	Clasificare	Descriere calității apei	Număr de puncte	Procent din totalul punctelor de prelevare (%)	
1	WQI Water Quality Index	50 < WQI < 100	Bună	6 / 39	15 %	
		100 < WQI < 200	Moderată	7 / 39	18 %	
		200 < WQI < 300	Slabă	4 / 39	11 %	
		WQI > 300	Foarte poluată/ Nerecomandată pentru consum	22 / 39	56 %	
2	MI Metal Index	MI > 1	Depășire prag de avertizare	39 / 39	100 %	
3	HPI Heavy Metal Pollution Index	HPI < 100	Recomandată	6 / 39	15 %	
		HPI > 100	Nerecomandată	33 / 39	85 %	
4	PI P o l l u t i o n I n d	PIMn	PIMn < 1	Nepoluată	3 / 39	8 %
			1 < PIMn < 2	Poluată ușor	5 / 39	13 %
			2 < PIMn < 3	Poluată moderat	2 / 39	5 %
			3 < PIMn < 5	Poluată intens	8 / 39	21 %
			PIMn > 5	Poluată excesiv	21 / 39	54 %
		PIFe	PIFe < 1	Nepoluată	4 / 39	10 %
			1 < PIFe < 2	Poluată ușor	2 / 39	5 %
			2 < PIFe < 3	Poluată moderat	3 / 39	8 %
			3 < PIFe < 5	Poluată intens	13 / 39	33 %
		PIZn	PIFe > 5	Poluată excesiv	17 / 39	44 %
			PIZn < 1	Nepoluată	21 / 39	54 %
			1 < PIZn < 2	Poluată ușor	4 / 39	10 %
		3 < PIZn < 5	Poluată intens	3 / 39	8 %	

e x		PICu	PIZn > 5	Poluată excesiv	11 / 39	28 %
			PICu < 1	Nepoluată	29 / 39	74 %
			1 < PICu < 2	Poluată ușor	2 / 39	5 %
			2 < PICu < 3	Poluată moderat	2 / 39	5 %
			3 < PICu < 5	Poluată intens	1 / 39	3 %
			PICu > 5	Poluată excesiv	5 / 39	13 %
		PIPb	PIPb < 1	Nepoluată	33 / 39	85 %
			1 < PIPb < 2	Poluată ușor	3 / 39	8 %
			2 < PIPb < 3	Poluată moderat	2 / 39	5 %
			3 < PIPb < 5	Poluată intens	1 / 39	3 %
		PINi	PINi < 1	Nepoluată	25 / 39	64 %
			1 < PINi < 2	Poluată ușor	8 / 39	21 %
		PICd	PICd < 1	Nepoluată	20 / 39	51 %
			1 < PICd < 2	Poluată ușor	4 / 39	10 %
			2 < PICd < 3	Poluată moderat	7 / 39	18 %
			3 < PICd < 5	Poluată intens	5 / 39	13 %
			PICd > 5	Poluată excesiv	3 / 39	8 %
		PICr	PICr < 1	Nepoluată	39 / 39	100 %
			PIAs	PIAs < 1	Nepoluată	36 / 39
	PIAs > 5	Poluată excesiv		3 / 39	8 %	
5	SAR Sodium Adsorption Ratio	SAR < 10	Excelentă	39 / 39	100 %	
6	%Na Sodium Percentage	% Na < 20	Excelentă	19 / 39	48 %	
		20 < % Na < 40	Bună	17 / 39	44 %	
		40 < % Na < 60	Permisibilă	2 / 39	5 %	
		60 < % Na < 80	Incertaină	1 / 39	3 %	
					AP33	
7	SSP Soluble Sodium Percentage	0 < SSP < 20	Excelentă	18 / 39	46 %	
		20 < SSP < 40	Bună	8 / 39	21 %	
		40 < SSP < 60	Permisibilă	7 / 39	18 %	
		60 < SSP < 80	Incertaină	6 / 39	15 %	
8	PS Potential Salinity	PS < 3	Recomandată în agricultură	28 / 39	72 %	
		PS > 3	Nerecomandată în agricultură	11 / 39	28 %	
9	MH Magnesium Hazard	MH > 50	Nerecomandată în agricultură	4 / 39	10 %	
10	MR Magnesium Ratio	MR < 1,5	Excelentă	39 / 39	100 %	
11	KR Kelley Ratio	KR < 1	Recomandată în agricultură	38 / 39	97 %	
		KR > 1	Nerecomandată în agricultură	1 / 39	3 %	
					AP33	

În urma calculării indicelui WQI, 56% dintre probele de apă sunt foarte poluate, MI ne indică că gradul de avertizare a fost depășit pentru toate probele de apă iar HPI indică un procentaj de 85% dintre punctele de poluare ca fiind foarte poluate și nerecomandate pentru consum în cazul apelor subterane (AP) și a apelor de suprafață (AS) respectiv interzicerea evacuării în emisari naturali a apelor uzate de mină (AU).

În vederea folosirii apelor ca și surse de irigații s-au calculat 7 indici specifici SAR, %Na, SSP, PS, MH, MR și KR care dovedesc că majoritatea surselor de apă monitorizate pot fi folosite ca și surse de irigații, deoarece indicii respectivi se bazează doar pe concentrația ionilor majoritari dizolvați.

Calculând indici de calitate specifici se observă că problemele legate de sursele de apă monitorizate sunt reprezentate în special de concentrația metalelor grele, evidențiind impactul activităților miniere asupra surselor de apă.

6.2. Evaluarea calității solurilor și sedimentelor prin calculul indicii de calitate specifici

În Tabel 37 este prezentată o sinteză a indicilor de calitate calculați pentru probele de sol, steril și sediment prelevate.

Tabel 37. Evaluarea calității apei din zona studiată, pe baza indicilor de calitate specifici

Nr. crt.	Indicele de calitate		Clasificare	Gradul de contaminare	Număr de puncte de prelevare	Procent din totalul punctelor de prelevare (%)
1	I _{geo-sol}	I _{geo-Mn}	I _{geo-Mn} < 0	Necontaminat	11 / 19	58 %
			0 < I _{geo-Mn} < 1	Necontaminat → Moderat contaminat	3 / 19	16 %
			1 < I _{geo-Mn} < 2	Moderat contaminat	5 / 19	26 %
		I _{geo-Zn}	0 < I _{geo-Zn} < 1	Necontaminat → Moderat contaminat	3 / 19	16 %
			1 < I _{geo-Zn} < 2	Moderat contaminat	2 / 19	10 %
			3 < I _{geo-Zn} < 4	Intens contaminat	6 / 19	32 %
			4 < I _{geo-Zn} < 5	Intens contaminat → Extrem contaminat	4 / 19	21 %
			I _{geo-Zn} > 5	Extrem contaminat	4 / 19	21 %
		I _{geo-Cu}	0 < I _{geo-Cu} < 1	Necontaminat → Moderat contaminat	4 / 19	21 %

		$1 < I_{\text{geoCu}} < 2$	Moderat contaminat	4 / 19	21 %
		$2 < I_{\text{geoCu}} < 3$	Moderat contaminat → Intens contaminat	4 / 19	21 %
		$3 < I_{\text{geoCu}} < 4$	Intens contaminat	3 / 19	17 %
		$4 < I_{\text{geoCu}} < 5$	Intens contaminat → Extrem contaminat	2 / 19	10 %
		$I_{\text{geoCu}} > 5$	Extrem contaminat	2 / 19	10 %
	I_{geoPb}	$0 < I_{\text{geoPb}} < 1$	Necontaminat → Moderat contaminat	1 / 19	5 %
		$1 < I_{\text{geoPb}} < 2$	Moderat contaminat	1 / 19	5 %
		$2 < I_{\text{geoPb}} < 3$	Moderat contaminat → Intens contaminat	4 / 19	21 %
		$3 < I_{\text{geoPb}} < 4$	Intens contaminat	2 / 19	10 %
		$4 < I_{\text{geoPb}} < 5$	Intens contaminat → Extrem contaminat	1 / 19	5 %
		$I_{\text{geoPb}} > 5$	Extrem contaminat	10 / 19	54 %
	I_{geoNi}	$I_{\text{geoNi}} < 0$	Necontaminat	19 / 19	100 %
	I_{geoCd}	$I_{\text{geoCd}} < 0$	Necontaminat	2 / 19	10 %
		$0 < I_{\text{geoCd}} < 1$	Necontaminat → Moderat contaminat	1 / 19	5 %
		$1 < I_{\text{geoCd}} < 2$	Moderat contaminat	3 / 19	17 %
		$2 < I_{\text{geoCd}} < 3$	Moderat contaminat → Intens contaminat	4 / 19	21 %
		$3 < I_{\text{geoCd}} < 4$	Intens contaminat	1 / 19	5 %
		$4 < I_{\text{geoCd}} < 5$	Intens contaminat → Extrem contaminat	6 / 19	32 %
		$I_{\text{geoCd}} > 5$	Extrem contaminat	2 / 19	10 %
	I_{geoCr}	$I_{\text{geoCr}} < 0$	Necontaminat	18 / 19	95 %
		$0 < I_{\text{geoCr}} < 1$	Necontaminat → Moderat contaminat	1 / 18	5 %
$I_{\text{geo-sed}}$	I_{geoMn}	$I_{\text{geoMn}} < 0$	Necontaminat	12 / 18	67 %
		$0 < I_{\text{geoMn}} < 1$	Necontaminat → Moderat contaminat	6 / 18	33 %
	I_{geoZn}	$0 < I_{\text{geoZn}} < 1$	Necontaminat → Moderat contaminat	1 / 18	6 %
		$1 < I_{\text{geoZn}} < 2$	Moderat contaminat	1 / 18	6 %
		$2 < I_{\text{geoZn}} < 3$	Moderat contaminat → Intens contaminat	2 / 18	11 %
		$3 < I_{\text{geoZn}} < 4$	Intens contaminat	6 / 18	33 %
		$4 < I_{\text{geoZn}} < 5$	Intens contaminat → Extrem contaminat	6 / 18	33 %
		$I_{\text{geoZn}} > 5$	Extrem contaminat	2 / 18	11 %
		I_{geoCu}	$I_{\text{geoCu}} < 0$	Necontaminat	2 / 18
	$0 < I_{\text{geoCu}} < 1$	Necontaminat → Moderat contaminat	3 / 18	17 %	
	$1 < I_{\text{geoCu}} < 2$	Moderat contaminat	6 / 18	33 %	
	$2 < I_{\text{geoCu}} < 3$	Moderat contaminat → Intens contaminat	2 / 18	11 %	

			$3 < I_{geoCu} < 4$	Intens contaminat	4 / 18	22 %
			$I_{geoCu} > 5$	Extrem contaminat	1 / 18	6 %
		I_{geoPb}	$0 < I_{geoPb} < 1$	Necontaminat → Moderat contaminat	1 / 18	6 %
			$1 < I_{geoPb} < 2$	Moderat contaminat	2 / 18	11 %
			$3 < I_{geoPb} < 4$	Intens contaminat	3 / 18	17 %
			$4 < I_{geoPb} < 5$	Intens contaminat → Extrem contaminat	2 / 18	11 %
			$I_{geoPb} > 5$	Extrem contaminat	10 / 18	55 %
			I_{geoNi}	$I_{geoNi} < 0$	Necontaminat	17 / 18
		$0 < I_{geoNi} < 1$		Necontaminat → Moderat contaminat	1 / 18	6 %
		I_{geoCd}	$I_{geoCd} < 0$	Necontaminat	3 / 18	17 %
			$0 < I_{geoCd} < 1$	Necontaminat → Moderat contaminat	3 / 18	17 %
			$1 < I_{geoCd} < 2$	Moderat contaminat	3 / 18	17 %
			$2 < I_{geoCd} < 3$	Moderat contaminat → Intens contaminat	3 / 18	17 %
			$3 < I_{geoCd} < 4$	Intens contaminat	4 / 18	20 %
			$4 < I_{geoCd} < 5$	Intens contaminat → Extrem contaminat	1 / 18	6 %
			$I_{geoCd} > 5$	Extrem contaminat	1 / 18	6 %
		I_{geoCr}	$I_{geoCr} < 0$	Necontaminat	17 / 18	94 %
			$0 < I_{geoCr} < 1$	Necontaminat → Moderat contaminat	1 / 18	6 %
2	PLI SOL Pollution Load Index		$PLI\ SOL > 1$	Contaminare progresivă	19 / 19	100 %
	PLI SED Pollution Load Index		$PLI\ SED < 1$	Necontaminat	1 / 18	6 %
			$PLI\ SED > 1$	Contaminare progresivă	17 / 18	94 %
3	SPI Sediment Pollution Index		$0 < SPI < 2$	Necontaminat	3 / 18	17 %
			$2 < SPI < 5$	Contaminare redusă	3 / 18	17 %
			$5 < SPI < 10$	Contaminare moderată	3 / 18	17 %
			$10 < SPI < 20$	Contaminare intensă	5 / 18	27 %
			$SPI > 20$	Contaminare extremă	4 / 18	22 %

În urma determinării și calculării indicilor de calitate specifici se poate concluziona că cele mai mari probleme, în funcție de indicele de geoacumulare $I_{geo-sol}$ și $I_{geo-sed}$ s-au înregistrat în cazul plumbului, zincului, cuprului și cadmiului datorită activităților miniere și de

prelucrare a mineralelor. Calculul indicilor PLI SOL, PLI SED și SPI evidențiază faptul că solurile și sedimentele din zona fost minieră Baia Mare sunt foarte contaminate, chiar dacă exploatarea miniere și activitățile de prelucrare sunt stopate, metalele grele continuă să reprezinte un factor de risc atât pentru factorii de mediu cât și pentru sănătatea populației.

CAPITOLUL 7

Concluzii. Contribuții personale.

Perspective de viitor

În prezenta teză de doctorat s-a urmărit realizarea unei evaluări cât mai complexe a impactului asupra mediului (apă, sol și sediment) datorat activităților miniere și a activităților metalurgice de prelucrare a minereurilor neferoase din zona Baia Mare prin calculul unor indici de calitate specifici.

În vederea atingerii obiectivului cadru, menționat anterior, s-au prestabilit o serie de alte obiective și anume:

► **O1. Expunerea unor aspecte teoretice cu privire la activitățile miniere de extragere a metalelor neferoase precum și a impactului acestora asupra factorilor de mediu** – a fost realizat în cadrul Capitolului 3, care cuprinde o descriere detaliată a zonei investigate, privind particularitățile geografice, geologice, hidrografice, climatice precum și aspecte privind flora și fauna arealului studiat. În Capitolul 3 a fost prezentat și un scurt istoric privind exploatarea miniere din zonă care sunt consemnate încă din perioada Imperiului Roman, precum și sursele de poluare posibile și problemele de mediu asociate mineritului în arealul studiat.

► **O2. Determinarea concentrației ionilor dizolvați (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+) din probele de apă de suprafață, apă de mină și apă subterană, prelevate pe parcursul a șase campanii de prelevare (Noiembrie 2013, Decembrie 2013, Martie 2014, Iunie 2014, Septembrie 2014 și Decembrie 2014)** – a fost îndeplinit în cadrul Capitolului 4, unde sunt redate aspecte privind: aparatura utilizată, metodologia de prelucrare și conservare a probelor colectate conform protocoalelor naționale și internaționale în vigoare precum și rezultatele obținute, evidențiind variațiile sezoniere.

În probele de apă subterană monitorizate s-a detectat o concentrație ridicată de fluoruri acesta indentificându-se în 100% din probele de apă, iar 20% depășind limita maxim admisă.

Ionul clorură s-a identificat în toate probele de apă subterană analizate însă niciuna dintre acestea nu a depășit concentrația maxim admisă, toate concentrațiile fiind sub 250 mg/L.

Ionul clorură a fost identificat în toate probele de prelevare ale apelor de suprafață și apelor de mină însă concentrațiile acestuia au fost relativ scăzute, în cazul apelor de mină cea mai ridicată concentrație a fost de aproximativ 3 ori mai mică decât concentrația maxim admisă iar în ceea ce privește apele de suprafață 90% din probele prelevate s-au încadrat în clasa I, 4% s-au încadrat în clasa II iar 6% s-au încadrat în clasa III de calitate.

În ceea ce privește ionul sulfat, 5% din probele de apă subterană au depășit concentrația maxim admisă impusă prin Legea 458/2002. Mari concentrații de sulfați au fost detectate și în punctele AP14, AP17 și AP18, aceste surse de apă fiind situate în apropierea iazurilor de decantare de la Tăuții de Sus.

În urma efectuării analizelor de laborator s-au determinat concentrații mari la ionul sulfat în probele de apă de suprafață și probele de apă de mină, 77% dintre probele de apă de mină prelevate au depășit limita maxim admisă, iar 39% dintre probele de apă de suprafață s-au încadrat în clasa I de calitate, 27% în clasa II, 18% în clasa III, 3% în clasa IV iar 13% s-au încadrat în clasa V de calitate. Valorile mari înregistrate în cazul ionului sulfat se datorează în special oxidării piritei.

Concentrații de nitriți au fost detectate în 13% din probele de apă subterană analizate, în toate fiind depășită concentrația maxim admisă. Valori ridicate ale nitriților indică o poluare mai veche a surselor de apă.

Conținutul ridicat de nitrați și nitriți în sursele de apă subterană investigate se datorează în mare parte agriculturii intensive practicate în grădinile din jurul surselor de apă monitorizate.

Ionul nitrit a fost identificat în 57% dintre probele de apă de mină prelevate, 11% dintre acestea depășind concentrația maxim admisă. Privitor la probele de apă de suprafață colectate ionul nitrat a fost identificat în 94% dintre acestea, 7% încadrându-se în clasa I, 33% încadrându-se în clasa II, 31% încadrându-se în clasa III, 13% încadrându-se în clasa IV iar 10% încadrându-se în clasa V de calitate. Cea mai mare concentrație a ionului nitrit a fost determinată în punctul AS37, care a fost prelevat din Râul Săsar după confluența acestuia cu Valea Borcutului. Concentrația ionului nitrit poate fi o consecință a folosirii îngrășămintelor sau a evacuării apelor menajere.

Ionul fosfat a fost identificat în două surse de apă subterană investigate (AP25 și AP26).

Ionul bromură a fost detectat în 8% din probele de apă subterană colectate, cea mai mare concentrație înregistrându-se în punctul AP25, posibil datorită folosirii unor îngrășăminte care conțin bromuri (www.epa.gov).

În toate probele de apă subterană investigate s-au detectat concentrații de potasiu, valoarea acestora fiind cuprinsă între 0,3 mg/L (AP21) și 47,56 mg/L (AP14).

Conținutul de sodiu a fost relativ mic în cazul probelor de apă subterană, identificându-se depășiri doar în punctul AP33.

Privitor la concentrația ionului sodiu din probele de apă de suprafață și apă de mină colectate, cele mai mari concentrații au fost detectate în punctele de prelevare colectate din Râul Săsar (AS6, AS7, AS37) în cazul apelor de suprafață și în punctul AU4 în cazul apelor de mină.

Litiul a fost identificat în 67% din probele de apă subterană prelevate. Cele mai mare concentrații de litiu s-au detectat în AP24, AP25 și AP33. În proba AP24 și AP 25 concentrația de litiu se poate datora infiltrațiilor din Valea Herja (AS23), unde s-au găsit concentrații ridicate de litiu.

Concentrații de calciu și magneziu a fost detectate în toate probele de apă prelevate, însă concentrațiile înregistrate au fost relativ mici.

► O3. Determinarea concentrației a opt metale grele și un metaloid (Fe, Pb, Ni, Zn, Cu, Cd, Mn și Cr, As) din probele de apă de suprafață, apă uzată, apă subterană, sedimente și sol prelevate – a fost îndeplinit în Capitolele 4 și 5, acestea tratând detalii cu privire la prelucrarea și conservarea probelor, metoda analitică utilizată precum și rezultatele obținute.

În ceea ce privește apele subterane prelevate de-a lungul perioadei de monitorizare concentrații de cupru, zinc, nichel și fier s-au identificat în toate probele de apă investigate, urmând apoi manganul, plumbul și cadmiul. Nu s-au identificat concentrații de crom și arsen.

Privitor la concentrația manganului în apele subterane au fost cele mai multe depășiri (68%) ale concentrației maxim admise urmând apoi fierul (81%), nichelul (39%), cadmiul (40%) și zincul (7%).

Din cele 9 metale grele investigate 8 metale au fost identificate în probele de apă de suprafață ponderea fiind $Mn > Zn > Fe > Cu > Ni > Pb > Cd > Cr$.

Ordinea concentrația metalelor grele studiate în probele de apă de mină prelevate a fost următoarea: $Fe > Mn > Zn > As > Cu > Pb > Ni > Cd > Cr$.

Ordinea concentrației metalelor grele în probele de sol și steril analizate a fost: $Fe > Zn > Cu > Pb > Mn > Ni > Cr > Cd$.

Ordinea concentrației metalelor grele în probele de sedimente colectate a fost următoarea: Fe > Zn > Cu > Pb > Mn > Ni > Cr > Cd.

Zincul a fost detectat în 100% din probele de apă subterană colectate, având concentrații cuprinse între 9,4 µg/L (AP17) 43.731 µg/L (AP24), 7% depășind limita maxim admisă de legislația în vigoare.

În ceea ce privește apele de suprafață și de mină este al treilea metal dominant 32% se încadrează în clasa V de calitate iar 97% dintre probele de apă de mină au depășit limita maxim admisă.

Toate probele de sol și steril prelevate au prezentat valori mai ridicate decât valorile normale în ceea ce privește zincul în sol, dintre care 27% au depășit pragul de alertă pentru solurile mai puțin sensibile, iar 44% au depășit pragul de intervenție.

Zincul a depășit concentrația maxim admisă în 94% dintre probele de sediment prelevate, în unele cazuri depășindu-se chiar și de 16 ori concentrația maxim admisă.

Manganul a fost detectat în 94% din probele de apă subterană colectate, 68% au depășit limita maxim admisă.

Manganul a înregistrat depășiri atât în cazul probelor de apă de suprafață cât și a celor de mină, 47% din apele de suprafață se încadrează în clasa V iar cazul apelor de mină toate probele prelevate au depășit concentrația maxim admisă.

Dintre probele de sol și steril prelevate 58% depășesc valorile normale legiferate pentru mangan în sol (900 mg/kg), iar 12% depășesc pragul de intervenție (2.000 mg/kg).

În ceea ce privește concentrația fierului, acesta a fost detectată în toate sursele de apă investigate. În cazul apelor subterane, 81% au depășit limita maxim admisă, 26% dintre probele de apă de suprafață sunt în clasa V de calitate iar 93% dintre probele de apă de mină au depășit valoarea maxim admisă, aceste valori ridicate putând fi puse pe seama oxidarea sulfurii minerale în fier dizolvat.

Fierul a prezentat cele mai mari concentrații, fiind metalul greu dominant în probele de sol și steril prelevate precum și în probele de sediment, concentrații maxime ale acestuia nefiind legiferate.

Cupru a fost detectat în 100% din probele de apă, 1% dintre apele subterane au depășind limita maxim admisă, 4% dintre apele de suprafață se încadrează în clasa V de calitate iar 77% dintre probele de apă uzată de mină au depășit limita maxim admisă.

În cazul probele de sol prelevate pe perioada monitorizării, 56% au depășit valoarea normală (20 mg/kg) legiferată, 20% au depășit pragul de alertă (250 mg/kg), iar 23% au depășit pragul de intervenție.

În cazul probelor de sediment prelevate concentrația cuprului a fost depășită în 94% dintre probele prelevate.

Concentrații de plumb au fost detectate în 47% din probele de apă subterană prelevate, 5% depășind concentrația maxim admisă impusă de Legea 458/2002, privind calitatea apelor potabile. 2% dintre probele de apă de suprafață se încadrează în V de calitate în timp ce 13% dintre probele de apă de mină prelevate au depășit concentrația maxim admisă.

În probele de sol și steril concentrațiile plumbului au fost relativ mari, 35% dintre probe depășind valoarea normală (20 mg/kg), 15% au depășit valoarea pragului de alertă (250 mg/kg) iar 51% au depășit valoarea pragului de intervenție (1.000 mg/kg).

Sedimentele prelevate s-au dovedit a fi puternic poluate cu plumb, 94% dintre cele 108 probe de sedimente prelevate au depășit limita maxim admisă

În toate probele de apă colectate s-au găsit concentrații de nichel, 39% depășind limita maxim admisă în cazul probelor de apă subterană, 6% dintre probele de apă de suprafață încadrându-se în clasa V de calitate iar 8% dintre probele de apă uzată de mină au depășit limita maxim admisă.

Cadmiul a depășit limita maxim admisă în 40% dintre probele de apă subterană colectate iar 42% dintre apele de suprafață se încadrează în clasa V de calitate. În cazul probelor de apă uzată de mină concentrația maxim legiferată de cadmiu nu a fost depășită.

Concentrații de cadmiu au fost detectate în 92% dintre probele de sol și steril prelevate, 47% depășind valorile normale (1 mg/kg), iar 8% au depășit valoarea pragului de alertă (5 mg/kg).

În probele de sediment prelevate concentrații de cadmiu au fost identificate în 91% dintre, 69% depășind concentrația maxim admisă.

Metaloidul arsen a fost identificat în 91% din probele de apă de mină prelevate, cele mai mari concentrații fiind detectate în zona iazului de decantare de la Tăuții de Sus, datorită faptului că pe acest iaz au fost depozitate pirită arsenioasă și apele pluviale care spală iazurile de decantare ajung în canalele colectoare din jurul acestuia, reprezentând o posibilă sursă de poluare pentru apele de suprafață în care se deversează sau pentru sursele de apă de consum (fântâni) situate în apropierea iazului de decantare și care sunt folosite de către proprietari ca fiind o surse sigure de consum.

Punctul de prelevare AP24, reprezentând o fântână privată s-a dovedit a fi cel mai contaminat posibil datorită poziționării acestuia la circa 20 m de Valea Herjei, unde se deversează toate apele de mină neepurate provenite de la exploatarea minieră Herja.

În cazul apelor de suprafață cele mai mari concentrații de metale grele s-au identificat în probele AS6, AS7 (prelevate din Râul Săsar din aval de exploatarea minieră Șuior) și AS8 prelevat din aval de exploatarea minieră Baia Sprie.

Concentrațiile ridicate de zinc, cupru și plumb în probele de apă de suprafață AS6, AS7, AS8 prelevate din Râul Săsar, din Baia Sprie, se datorează prezenței mineralizație Pb-Zn cu sulfosăruri de Ag și Au în partea superioară, Pb - Zn în partea mediană, continuând apoi de o mineralizație cuprifera în adâncime (Miclean 2009, Modoi 2010, Cristea 2012, www.speomontana.ro).

Punctul de prelevare SL2 situat în aval de conducta de evacuare a apelor de mină provenite de la exploatarea minieră Șuior, a prezentat cele mai mari valori ale concentrației metalelor grele iar în ceea ce privește probele de sedimente prelevate punctul SD30, prelevat dintr-o conductă de evacuare a apelor acide s-a dovedit a fi cel mai puternic contaminat.

Concentrația ridicată de metale grele este rezultatul mai multor cauze: activitățile miniere desfășurate în trecut în amonte de Baia Mare (E.M. Șuior, E.M. Baia Sprie), depozitele de deșeuri miniere rezultate în urma acestor, precum și activitățile industriale regăsite în arealul studiat.

► O4. Evaluarea variației sezoniere a parametrilor fizico-chimici, a concentrației ionilor dizolvați și a concentrației metalelor grele determinate în probele prelevate - a fost îndeplinit în cadrul Capitolului 4 și 5, unde sub formă grafică s-a expus variația parametrelor de calitate investigați.

Variația parametrilor fizico-chimici, a concentrației ionilor dizolvați și a concentrației metalelor grele de-a lungul perioadei de monitorizare se poate datora factorilor meteorologici, datorită precipitațiilor din perioada respectivă apele meteorice au dizolvat cantități suplimentare de ioni sau metale grele din sol. În luna martie, iunie și decembrie 2014 cantitatea de precipitații a crescut înaintea campaniei de prelevare.

În cazul probelor de sol, steril și sedimente prelevate variațiile sezoniere precum și diferențele de concentrații dintre punctele de prelevare se datorează în special factorilor geografici (o mare parte din punctele de prelevare sunt situate foarte aproape de sursele de poluare cum ar fi exploatarea miniere, uzinele de prelucrare a minereurilor, haldele de steril, sau iazurile de decantare) și celor climatici (în special în cazul sedimentelor ex.: apele pluviale pot spăla solurile din împrejurimi sau versanții, afectând calitatea apei și implicit calitatea sedimentelor).

Concentrațiile metalelor grele în solurile și sedimentele colectate din aceeași zonă sunt diferite. Aceste diferențe reflectă impactul factorilor chimici, fizici sau biologici care au influențat mobilizarea și acumularea metalelor grele.

► **O5. Calculul indicilor de calitate specifici. Evaluarea impactului asupra factorilor de mediu în arealul studiat**- a fost îndeplinit în cadrul Capitolului 6 unde s-au calculat indici de calitate specifici pentru fiecare factor de mediu: indicele de calitate al apei (WQI), indicele de poluare cu metale (MI), indicele de poluare cu metale grele (HPI), indicele de poluare (PI), raportul de absorbție a sodiului (SAR), conținutul de sodiu (%Na), procentul de sodiu solubil (SSP), „magnesium hazard”(MH), rația de magneziu (MR), indicele Kelley (KR) pentru toate probele de apă prelevate precum și indicele de geoacumulare I_{geo} , indicele de poluare (PLI), indicele de poluare a sedimentelor (SPI) pentru probele de sol, steril și sediment prelevate.

► În urma calculării indicelui de calitate al apei (**WQI**) s-au obținut valori cuprinse între 55,24 (AP19) și 3.280,76 (AS23), 56% dintre probele de apă subterană (AP), apă de suprafață (AS) și apă de mină (AU) prelevate de-a lungul perioadei de monitorizare sunt foarte poluate, având o valoare a WQI > 300, nefiind recomandate pentru consum, în timp ce 11% din probele de apă analizate au o calitate foarte slabă ($200 < WQI < 300$), 18% au o calitate moderată ($100 < WQI < 200$) și doar 15% au o calitate bună ($50 < WQI < 100$).

► Pentru indicele de contaminare cu metale grele (**MI**) s-au obținut valori ale acestuia cuprinse între 3,68 (AP9) și 426,22 (AS23), în toate punctele de prelevare a probelor de apă valoarea indicelui de contaminare cu metale grele a depășit limita pragului de avertizare, ceea ce rezultă că probele de apă subterană și cele de suprafață nu pot fi folosite ca și surse sigure de consum iar probele de apă uzată de mină nu pot fi evacuate direct în emisari naturali fără a fi tratate în prealabil.

► Valorile indicelui de poluare cu metale grele **HPI** au variat între 17,97 (AP21) și 6849,8 (AU30), valoarea maximă înregistrată fiind de aproape 69 de ori mai mare decât valoare critică (100), 85% dintre sursele de apă investigate au depășit valoare critică.

► În urma calculării indicelui de poluare **PI** cele mai mari probleme se evidențiază în cazul PI_{Mn} și PI_{Zn} . 54% dintre punctele de prelevare se încadrează în clasa 5 de calitate în ceea ce privește PI_{Mn} , având o valoare >5 ceea ce înseamnă că aceste surse de apă sunt poluate excesiv de concentrațiile ridicate de mangan; iar 28 % se încadrează în clasa 5 de calitate având o valoare a $PI_{Zn} > 5$, fiind excesiv poluate cu zinc, 8 % dintre punctele de prelevare fiind excesiv poluate cu cadmiu iar 8% fiind excesiv poluate cu arsen. Cele mai mari valori ale PI_{As} au fost determinate în probele de apă prelevate din jurul și de pe iazul de decantare de

la Tăuții de Sus. Conținutul ridicat de arsen din cele două puncte de prelevare reprezintă o consecință a faptului că pe aceste iazuri au fost depuse pirite arsenioase.

► Raportul de absorbție al sodiului **SAR** are valori cuprinse între 0,14 (AU15) și 7,41 (AP33), valoarea raportului fiind excelentă, în general cu cât este mai mare valoarea SAR-ului cu atât este mai nepotrivită sursa de apă pentru a fi folosită în irigații. Un total de 97% din punctele de prelevare au o valoare a SAR-ului sub 3, ceea ce înseamnă că nu există nici un risc pentru vegetație.

► Bazându-ne pe conținutul de sodiu **%Na**, 48% din probele de apă au o calitate excelentă, 44% au o calitate bună, 5% au o calitate permisibilă, iar 3% au o calitate incertă și se recomandă folosirea cu moderație ca și surse de irigat.

► Valorile procentului de sodiu solubil **SSP** au oscilat între 0,32 (AU12) și 72,37 (AS39), 46% din probele de apă având o calitate excelentă în ceea ce privește SSP, 21% având o calitate bună în timp ce 18% au o calitate permisibilă iar 15 au o calitate incertă.

► Valorile indicelui „potential salinity” **PS** au variat între 0,09 meq/L (AS39) și 19,08 meq/L (AU3), 28% au o valoare a $PS > 3$ fiind nerecomandată folosirea acestora în agricultură

► În ceea ce privește indicele **MH** (magnesium hazard) 10% dintre probele de apă au valoarea indicelui MH mai mare decât 50%, ceea ce înseamnă că folosirea acestor surse de apă în vederea irigării poate afecta recolta și crește alcalinitatea solului. Cele mai mari valori ale MH s-au identificat în sursele de apă prelevate din apropierea Iazul de decantare Tăuții de Sus și canalul de deversare a apelor acide de mină din aval de E.M. Șuior.

► Rația de magneziu **MR** certifică faptul că toate probele de apă au o calitate excelentă și pot fi folosite ca și surse sigure de irigat

► În conformitate cu indicele Kelley **KR** majoritatea probelor de apă sunt recomandate pentru a fi folosite în agricultură

Calculul indicilor de calitate precum raportul de absorbție a sodiului (SAR), conținutul de sodiu (%Na), procentul de sodiu solubil (SSP), „magnesium hazard”(MH), rația de magneziu (MR), indicele Kelley (KR) s-a demonstrat că aproximativ 80% dintre probele de apă pot fi folosite în agricultură.

► În urma calculării $I_{geo-sol}$ și $I_{geo-sed}$ cele mai mari contaminări s-au determinat în cazul zincului, cuprului, plumbului și cadmiului, acestea identificându-se chiar și în proba martor ceea ce denotă fie că background-ul geochimic al zonei Baia Mare este mai ridicat decât cel al Scoarței terestre, fie activitățile miniere istorice și-au lăsat amprenta atât de intens încât poluare a ajuns chiar și în acele locuri considerate nepoluate.

► Prin calculul indicelui de poluare **PLI** cele mai mari valori ale PLI s-au înregistrat în cazul punctelor SL2, SL8 și SL23, acestea fiind prelevate din aval de exploatările miniere Șuior (SL2), Baia Sprie (SL8) și Herja (SL23). În cazul probelor de sediment cea mai mare valoare a indicelui de poluare PLI a fost înregistrată în punctul de prelevare SD30 datorită deversării apelor încărcate cu metale grele.

► Privitor la indicele de poluare a sedimentelor **SPI**, 22 % dintre punctele de prelevare a probelor de sediment sunt contaminate extrem cu metale grele, 27 % sunt contaminate intens, 17 % sunt contaminate moderat, 17% sunt puțin contaminate iar 17 % sunt necontaminate.

În urma calculării $I_{geo-sol}$, $I_{geo-sed}$, PLI și SPI se poate concluziona că punctele prelevare SL2 (prelevat din aval de exploatarea minieră Șuior) și SD30 (prelevat din canalul de deversare a apelor acide) trebuie să li se acorde o atenție deosebită fiind punctele care ridică cele mai mari probleme.

Perspective

Activitatea științifică derulată pe parcursul stagiului doctoral a permis deschiderea unor viitoare direcții de cercetare și anume:

- investigarea unor aspecte privind proveniența manganului și a nichelului în sursele de apă investigate și procesele geochimice în care sunt implicate aceste elemente chimice cu un impact negativ asupra sănătății umane și a mediului înconjurător;
- extinderea arealului de studiu prin includerea altor zone miniere din țară, în care au fost exploatate și valorificate minereuri cu o compoziție chimică asemănătoare dar și zone miniere cu specific diferit față de arealul Baia Mare;
- investigarea conținutului de aluminiu în zona Baia Mare, în vederea determinării unor indicatori ecologici specifici zonelor miniere contaminate, care necesită în formula de calcul includerea concentrației de aluminiu;
- investigarea calității aerului din arealul Baia Mare prin determinarea conținutului de metale grele din pulberile materiale în suspensie;
- evaluarea calității florei din zona minieră Baia Mare prin determinarea conținutului de metale grele din probe de vegetație;
- determinarea extracției secvențiale de metale grele din probe de sol, steril, sediment și iazuri de decantare în vederea evaluării riscului asociat cu eventuale accidente miniere;

- ▶ stabilirea corelațiilor între parametrii fizico-chimici și cei chimici pentru probele de sediment și apă de suprafață în vederea identificării unor procese hidrogeochimice care apa la interfața apă/sediment;
- ▶ identificarea altor indici specifici pentru evaluarea calității pentru diverși factori de mediu și utilizarea unor softuri specializate pentru calculul acestor indici (AquaChem, etc.);
- ▶ utilizând cunoștințele dobândite pe parcursul stagiului doctoral, doctoranda intenționează să identifice o formulă de calcul cât mai complexă pentru crearea unui indice de calitate, care să reflecte cât mai fidel particularitățile chimice, geologice și hidrogeologice ale zonei investigate;

Cunoștințele practice și teoretice acumulate în stagiul doctoral vor fi valorificate prin înscrierea în noi competiții de proiecte științifice derulate la nivel național și internațional în domeniul evaluării impactului asupra mediului datorat activităților miniere. Activitățile derulate de doctoranță vor fi canalizate pentru dezvoltarea doctorandei pe plan științific în domeniul evaluării calității mediului.

Bibliografie selectivă

1. BAKAN, G., ÖZKOÇ1, H.B., TÜLEK, S., CÜCE1, H. (2010), *Integrated Environmental Quality Assessment of Kızılırmak River and its Coastal Environment Turkish*. Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 10, pp. 453 - 462.
2. BĂLĂNESCU, S., ACHIM, V., CIOLTE, A. (2002), *Istoria conducerii mineritului, a metalurgiei neferoase și prețioase din nord-vestul României*, Ed. Gutinel, Baia Mare, 509 p.
3. BANERJEE, U., GUPTA, S. (2012), *Source and distribution of Lead, Cadmium, Iron and Manganese in the river Damodar near Asansol Industrial Area, West Bengal, India*, International Journal Of Environmental Sciences, 2 (3), pp. 1531 - 1542.
4. BIRD, G., BREWER, P.A., MACKLIN, M.G., NIKOLOVA, M., KOTSEV, TSMOLLOV, M., SWAIN, C. (2010), *Pb isotope evidence for contaminant-metal dispersal in an international rivel system: the lower Danube catchment, Eastern Europe*, Applied Geochemistry, pp. 1070 - 1084.
5. CAEIRO, S., COSTA, M.H., RAMOS, T.B., FERNANDES, F., SILVEIRA, N., COIMBRA, A., MEDEIROS, PAINHO M. (2005) *Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach*. Ecological Indicators, 5, pp. 151 - 169.

6. CAO, X., SHAO, Y., DENG, W., WANG, H., WANG, S. (2014), *Spatial distribution and potential ecologic risk assessment of heavy metals in the sediments of the Nansi Lake in China*. Environmental Monitoring and Assessment, 186, pp. 8845 - 8856.
7. DAMIAN, F., DAMIAN, G., LĂCĂTUȘU, R., POSTOLACHE, C., IEPURE, G., JELEA, M., NĂSUI, D. (2013), *The heavy metals immobilization in polluted soils from Romania by the natural zeolites use*, Carpathian Journal of Earth And Environmental Sciences, 8(4), pp. 231 - 250.
8. DAMIAN, F., DAMIAN, G., LĂCĂTUȘU, R., MACOVEI, G., IEPURE, G., NĂPRĂDEAN, I., CHIRA, R., KOLLAR, L., RAȚĂ, L., ZAHARIA, D.C. (2008) *Soils from the Baia Mare zone and the heavy metals pollution*, Carpathian Journal of Earth And Environmental Sciences, 3(1), pp. 8 - 98.
9. EDET, A.E., OFFIONG, O.E. (2002), *Evaluation of water quality pollution indices for heavy metal contamination monitoring. A study case from Akpabuyo-Odukpani area, Lower Cross River Basin (southeastern Nigeria)*. GeoJournal, 57, pp. 295–304.
10. FRENTIU, T., VLAD, S.N., PONTA, M., BACIU, C., KASLER, I., CORDOS, E. (2007), *Profile Distribution of As(III) and As(V) Species in Soil and Groundwater in Bozanta Area*, Chemical Papers, 61(3), pp. 186 - 193.
11. GADD, G.M., (2010), *Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation*, Microbiology, 156, pp. 609 - 643.
12. GOHER M.E., FARHAT H.I., ABDO M.H., SALEM S.G. (2014^a), *Metal pollution assessment in the surface sediment of Lake Nasser, Egypt*. Egyptian Journal of Aquatic Research, 40, pp. 213 - 224.
13. GOHER, M.E., HASSAN, A.M., ABDEL-MONIEM, I.A., FAHMY, A.H., EL-SAYED, S.M. (2014^b), *Evaluation of surface water quality and heavy metal indices of Ismailia Canal, Nile River, Egypt* Egyptian Journal of Aquatic Research. 40: 225 - 233.
14. ITICESCU, C., GEORGESCU, L.P., TOPA, C.M. (2013), *Assessing the Danube water quality index in the city of Galati, Romania*. Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 8 (4), pp. 155 - 164.
15. LĂCĂTUȘU, R., LĂCĂTUSU, A.R., LUNGU, M., BREABAN, I.G. (2008), *Macro- and microelements abundance in some urban soils from Romania*, Carpathian Journal of Earth And Environmental Sciences, 3(1), pp. 75 - 83.
16. LEVEI E., FRENTIU T., PONTA M., TANASELIA C., BORODI G. (2013), *Characterization and assessment of potential environmental risk of tailings stored in*

seven impoundments in the Aries river basin, Western Romania, Chemistry Central Journal, 7(5).

17. LEVEI, E.A., ȘENILĂ, M., MICLEAN, M., TĂNĂSEILĂ, C., ROMAN, C., DĂNUȚ, C., DAVID, L., CORDOȘ, E. (2007), *Evaluarea calității apelor de suprafață din bazinul minier Baia Mare*, Environment&Progress, 11, pp. 267 - 269.
18. MODOI, C.O. (2010), *Managementul integrat al deșeurilor rezultate din valorificarea minereurilor asociate provinciei metalogenetice Baia Mare*. Teză de doctorat. Facultatea de Știința și Inginera Mediului. Cluj Napoca.
19. MODOI, O.C., ROBA, C., TÖRÖK, Z., OZUNU, A. (2014), *Environmental risks due to heavy metal pollution of water resulted from mining wastes in NW Romania*, Environmental Engineering and Management Journal, 13(9), pp. 2325 - 2336.
20. MULLER, G. (1969), *Index of Geoaccumulation in sediments of the Rhine River*, GeoJournal, , 2(3), pp. 108-118.
21. MUNTEAN, A. , COMAN, M., RUSU, T. (2012) *The Influence of the Tailings from Mining Landfills on the Perimeter Agricultural Lands from the Urban Area of Baia – Mare*, Bioflux ProEnvironment, 5, pp. 19 - 24.
22. OPREA, G., MICHNEA, A., MIHALI, C., SENILĂ, M., ROMAN, C., JELEA S., BUTEAN, C., BARZ, C. (2010), *Arsenic and Antimony Content in soil and plants from Baia Mare Area, Romania*, American Journal of Environmental Sciences, 6(1), pp. 33 - 40.
23. OROS, V., ROMAN, S., COMAN, M., OROS, A.D. (2011), *Lead occurrence in childrens' from Baia Mare area, Romania. Environmental Heavy Metal Pollution and Effects on Child Mental Development* Volume 1 of the series NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, 101 - 122.
24. ORZEPOWSKI, W., PULIKOWSKI, K. (2008), *Magnesium, calcium, potassium and sodium content in groundwater and surface water in arable lands in the commune (gmina) of Křty Wrocławskie*, Journal of Elementology, 13(4), pp. 605 -614.
25. PIȘTEA, I., ROȘU, C., MARTONOȘ, I., OZUNU, A. (2013^a) *Romanian surface water quality: Tarnava Mare River between Medias and Copsa Mica case study*, Environmental Engineering and Management Journal, 12 (2), pp. 283 - 289.
26. PIȘTEA, I., UNGUR, A., ROBA, C., POPIȚA, G., ROȘU, C. (2013^b) *Assessment of the surface water quality using Water Quality Index (WQI). Case study: Someșul Mic River, Cluj Napoca, Romania*, Studia UBB Ambientum, LVIII, 1(2), pp. 87 – 92.

27. PIȘTEA, I., ROȘU, C., ROBA, C., BONE, S., OZUNU A. (2014), *The monitoring of the physico-chemical parameters of the Crișul Repede River*, Aerul și Apa Componente ale Mediului, pp. 250 - 255.
28. PIȘTEA, I., ROȘU, C., ROBA, C., OZUNU, A. (2015^a) Sediments pollution with heavy metals. case study: Baia Mare mining area, Aerul și Apa Componente ale Mediului, pp. 356 - 361.
29. PIȘTEA, I., ROȘU, C., ROBA, C., OZUNU, A. (2015^b), *Assessment of groundwater quality from Baia Mare mining area, Romania*, Scientific Papers Series Management, Economic Engineering in Agriculture and Rural Development, 15, pp. 259 - 264.
30. PRIETO-MÉNDEZ, J., RUBIO-ARIAS, H., PRIETO-GARCÍA, F., ROMAN-GUTIÉRREZ, A.D., MENDEZ-MARZO, M.A., ACEVEDO SANDOVAL, O.A. (2011), *Soil Quality in Terms of Physical-Chemical-Metal Properties for Barely (*Hordeum vulgare*) Production in the State of Hidalgo, Mexico*. American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences, 10 (2), pp. 230 - 237.
31. RAHMAN S. H., KHANAM D., ADYEL T.M., ISLAM M.S., AHSAN M.A., AKBOR M.A. (2012), *Assessment of Heavy Metal Contamination of Agricultural Soil around Dhaka Export Processing Zone (DEPZ), Bangladesh: Implication of Seasonal Variation and Indices*, Applied Sciences, 2, pp. 584 - 601.
32. RAMACHANDRAN, M., SABARATHINAM, C., ULAGANTHAN, K., PALUCHAMY, A., SIVAJI, M., HAMEED, S. (2012), *Mapping of fluoride ions in groundwater of Dindigul district, Tamilnadu, India—using GIS technique*. Arabian Journal of Geosciences, 5, pp. 433 - 439.
33. RAMAKRISHNAIAH , C. R., SADASHIVAIAH, C., RANGANNA G. (2009), *Assessment of Water Quality Index for the Groundwater in Tumkur Taluk, Karnataka State, India*, E-Journal of Chemistry, 6(2), pp. 523 - 530.
34. RAMAKRISHNAIAH, C.R. , SADASHIVAIAH, C., RANGANNA G. (2009) *Assessment of Water Quality Index for the Groundwater in Tumkur Taluk, Karnataka State, India*, E-Journal of Chemistry, 6 (2), pp. 523 - 530.
35. RAVIKUMAR, P., MEHMOOD, M.A., SOMASHEKAR, R. K. (2013), *Water quality index to determine the surface water quality of Sankey tank and Mallathahalli lake, Bangalore urban district, Karnataka, India*, Applied Water Science, 3, pp. 247 -261.

36. RAVIKUMAR, P., SOMASHEKAR, R.K. (2011), *Geochemistry of groundwater, Markandeya River Basin, Belgaum district, Karnataka State, India*, Chinese Journal of Geochemistry, 30, pp. 051 - 074.
37. REDDY, K.S. (2013), *Assessment of groundwater quality for irrigation of Bhaskar Rao Kunta watershed, Nalgonda District, India*, International Journal of Water Resources and Environmental Engineering, 5 (7), pp. 418 - 425.
38. RETEGAN, I., BANDULA, O., GRIGORESCU, M., HUSIAN, M., NĂDIȘAN, I. (1980) *Județele Patriei, Maramureș Monografie*, Ed. Sport-Turism, București.
39. REZA, R., SINGH, G. (2010) , *Heavy metal contamination and its indexing approach for river water*, International Journal of Environment Science and Technology, 7 (4), pp. 785 - 792.
40. ROBA , C., ROȘU, C., PIȘTEA, I., BACIU, C., COSTIN, D., OZUNU, A. (2015^b), *Transfer of Heavy metals from soil to vegetables in a mining/smelting influenced area (Baia Mare – Ferneziu, Romania)*, Journal of Environmental Protection and Ecology, 16(3), pp. 891 - 898.
41. ROBA, C., ROȘU C., PIȘTEA, I., OZUNU, A, MITROFAN, H. (2015^c) *Groundwater quality in a rural area from Buzău County, Romania*, Scientific Papers Series Management, Economic Engineering in Agriculture and Rural Development, 15(2), pp. 305 - 310.
42. ROBA, C., ROȘU, C., PIȘTEA, I., OZUNU, A., BACIU, C. (2015^a), *Heavy metal content in vegetables and fruits cultivated in Baia Mare mining area (Romania) and health risk assessment*, Environmental Science and Pollution Research, DOI: 10.1007/s11356-015-4799-6.
43. ROȘU, C., PIȘTEA, I., CĂLUGĂR, M., MARTONOȘ, I., OZUNU, A. (2013), *Assessment of ground water quality status by using Water Quality Index (WQI) method in Tureni Village, Cluj County*, Aerul și apa componente ale mediului, pp. 111 -118.
44. ROȘU, C., PIȘTEA, I., ROBA, C., NEȘ, M., OZUNU, A. (2014^a) *Groundwater quality and its suitability for drinking and agricultural use in a rural area from Cluj County (Floresti Village)*, Scientific Papers Series Management, Economic Engineering in Agriculture and Rural Development, 14(2), pp. 247 - 252.
45. ROȘU, C., PIȘTEA, I., ROBA, C., OZUNU, A. (2014^b), *Water Quality Index for assessment of drinking water sources from Mediaș Town, Sibiu County*, Aerul și Apa Componente ale Mediului, pp. 24 - 31.

46. ROȘU, C., NAZARETEAN, A., **PIȘTEA, I.**, ROBA, C. (2014^c), *Groundwater pollution assessment in a rural area based on Water Quality Index. case study: Cotu Vameș Village, Neamț County, Romania*, Studia UBB Ambientum, LIX, 1(2), pp. 139 -148.
47. ROȘU, C., **PIȘTEA, I.**, ROBA, C., MIHU., M., OZUNU, A. (2014^d), *Surface Water Quality Assessment. Case Study: Tarnava Mare River, Medias Town–Romania*, Indian Journal of Applied Research, 4(5), pp. 70 - 72.
48. SALOMONS, W. (1995) *Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention*, Journal of Geochemical Exploration, 52, pp. 5 - 23.
49. ȘCHIOPU, C., ROBA, C., **PIȘTEA, I.**, FLORESCU, M.H., CÎMPEAN, M., ROȘU, C. (2015) *The anthropic impact of waste dumps on water quality in the Neagra Șarului river basin*, ECOTERRA - Journal of Environmental Research and Protection 12(1), pp, 25 - 31.
50. SINGH, V.K., BIKUNDIA, D.S., SARSWAT, A., MOHAN D. (2012), *Groundwater quality assessment in the village of Lutfullapur Nawada, Loni, District Ghaziabad, Uttar Pradesh, India*. Environmental Monitoring and Assessment, 184, pp. 4473 - 4488.
51. SISIR, K.N., ANINDITA, L. (2012), *Hydrochemical Characteristics of Groundwater for Domestic and Irrigation Purposes in Dwarakeswar Watershed Area, India* American Journal of Climate Change, 1, pp. 217 - 230.
52. SUDHAKAR, A., NARSIMHA, A. (2013), *Suitability and assessment of groundwater for irrigation purpose: A case study of Kushaiguda area, Ranga Reddy district, Andhra Pradesh, India*. Advances in Applied Science Research, 4(6), pp. 75 - 81.
53. SUN, H., LI, L. (2011), *Investigation of Distribution for Trace Lead and Cadmium in Chinese Herbal Medicines and Their Decoctions by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, American Journal of Analytical Chemistry, 2, pp. 217 - 222.
54. SUN, X., NING, P., TANG, X., YI, H., PENG, X. (2012), *Heavy metals migration in soil in tailing dam region of Shuikoushan, Hunan Province, China*, Procedia Environmental Sciences, 16, pp. 758 - 763.
55. TIWARI, A.K., DE MAIO, M., SINGH, P.K., MAHATO, M.K. (2015), *Evaluation of Surface Water Quality by Using GIS and a Heavy Metal Pollution Index (HPI) Model in a Coal Mining Area, India*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 95(3), pp. 304 - 310.

56. YANG, C.X., DUAN, J., WANG, L., LI, W., GUAN, J., BEECHAM, S., MULCAHY, D. (2015), *Heavy metal pollution and health risk assessment in the Wei River in China*. Environmental Monitoring and Assessment, 187(3), pp. 111 - 122.
57. YANG, J., KIM, E.C., SHIN, D.C., JO, S.J., LIM, Y.W. (2015), *Human exposure and risk assessment of cadmium for residents of abandoned metal mine areas in Korea*, Environmental Geochemistry and Health, 37(2), pp. 321 - 332.
58. YISA J., JIMOH, T. (2010), *Analytical studies on water quality index of river Landzu*, American Journal of Applied Science, 7 (4), pp. 453 - 458.
59. YISA, J., JACOB, J.O., ONOYIMA, C.C. (2012), *Assessment of Toxic Levels of Some Heavy Metals in Road Deposited Sediments in Suleja, Nigeria*, American Journal of Chemistry, 2 (2), pp. 34 – 37.
60. ZHANG, X., YANG, L., LI, Y., LI, H., WANG, W., YE, B. (2012), *Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China*, Environmental Monitoring and Assessment, 184, pp. 2261 - 2273.
61. ZHENG, J., HUYNH, T., GASPARON, M., NG, J., NOLLER, B. (2013), *Human health risk assessment of lead from mining activities at semi-arid locations in the context of total lead exposure*, Environmental Science and Pollution Research, 20, pp. 8404 - 8416.