



Universitatea „Babeş Bolyai” Cluj Napoca
Facultatea de Ştiinţa şi Ingineria Mediului
Şcoala Doctorală: Ştiinţa Mediului



**POLUAREA CU METALE GRELE ÎN BAZINUL
HIDROGRAFIC AL RÂULUI LĂPUŞ,
JUDEŢUL MARAMUREŞ**

-Rezumatul tezei de doctorat-

Conducător ştiinţific:

Prof. Univ. Dr. Ing. ALEXANDRU OZUNU

Doctorand: Ing. Doroţan (căs. Medişan) Dora

Cluj Napoca

2020

Cuprins

Lista figurilor.....	6
Lista tabelelor.....	9
Lista abrevierilor	11
Introducere și Obiective.....	Error! Bookmark not defined. 13
Capitolul I. Mineritul și metalele grele.....	16
1.1. Mineritul. Generalități	16
1.1.1. Mineritul în Europa	17
1.1.2. Mineritul în România	19
1.1.3. Cadrul legislativ în Europa	20
1.1.4. Cadrul legislativ în România	21
1.2. Metale grele. Generalități	23
1.2.1. Metale grele în apă	25
1.2.1. Metale grele în sediment.....	30
1.2.2. Metale grele în solurile agricole	31
Capitolul II. Descrierea arealului studiat	35
2.1. Cadrul natural al zonei studiate.....	36
2.1.1. Așezarea geografică.....	36
2.1.2. Geologie regională și locală	37
2.1.3. Relief	42
2.1.4. Clima	45
2.1.5. Hidrografie și hidrogeologie.....	47
2.1.6. Solurile	51
2.1.7. Vegetația și fauna	51
2.1.8. Zone protejate	52
2.2. Perimetrului minier Băiuț	53
2.2.1. Istoricul mineritului în perimetrul Băiuț.....	54
2.2.2. Situația actuală în perimetrul minier Băiuț.....	57
2.2.3. Surse de poluare a mediului	58
2.2.3.1. Mina Breiner	59
2.2.3.2. Mina Văratec	61
2.2.3.3. Iazul de decantare Bloaja	62
2.2.4. Lucrări de ecologizare realizate.....	64
Capitolul III. Materiale si metode.....	66

3.1.	Prelevarea probelor de apă.....	66
3.2.	Prelevarea probelor de sol și de sediment.....	66
3.3.	Determinarea parametrilor fizico-chimici și a conținutului total de metale grele în probele de apă.....	69
3.4.	Determinarea parametrilor fizico-chimici și a conținutului total de metale grele în sol și sedimente.....	71
Capitolul IV. Analiza parametrilor identificați în probele de apă.....		74
4.1.	Parametri fizico-chimici.....	74
4.2.	Conținutul ionilor majoritari dizolvați.....	76
4.3.	Conținutul de metale grele.....	83
4.4.	Variația concentrației metalelor grele din amonte în aval.....	89
Capitolul V. Analiza parametrilor identificați în probele de sol și sediment.....		91
5.1.	Parametri fizico-chimici.....	92
5.2.	Conținutul de metale grele.....	93
5.3.	Variația concentrației metalelor grele în probele de sol în funcție de adâncimea de prelevare.....	101
5.4.	Variația concentrației metalelor grele din amonte în aval în cazul probelor de sediment.....	104
5.5.	Distribuția fracțiunilor granulometrice.....	105
5.6.	Parametrii specifici distribuției granulometrice. Parametrii Folk și Ward.....	114
5.7.	Student test.....	120
Capitolul VI. Evaluarea calității mediului prin folosirea unor indici de calitate specifici.....		123
6.1.	Evaluarea calității apelor prin calculul indicilor de calitate specifici.....	123
6.1.1.	Indicele de calitate al apei (WQI).....	123
6.1.2.	Indicele de contaminare cu metale grele (MI).....	127
6.1.3.	Indicele de poluare cu metale grele (HPI).....	128
6.1.4.	Raportul de absorbție a sodiului (SAR).....	131
6.1.5.	Conținutul de sodiu (%Na).....	132
6.1.6.	Procentul de sodiu solubil (SSP).....	133
6.1.7.	Potențialul de salinitate (PS).....	134
6.1.8.	Raportul de magneziu (MH).....	134
6.1.9.	Rația de magneziu (MR).....	135
6.1.10.	Indicele Kelley (KR).....	136
6.2.	Evaluarea calității solurilor și sedimentelor prin calculul indicilor de calitate specifici.....	137
6.2.1.	Indicele de geocumulare ($I_{geo-sol}$, $I_{geo-sed}$).....	137

6.2.2. Indicele de poluare (PLI).....	144
6.2.3. Indicele de poluare a sedimentelor (SPI).....	146
Capitolul VII. Concluzii. Perspective de viitor	148
Bibliografie.....	155

Cuvinte cheie: poluare minieră istorică, metale grele în apă, sol și sedimente, indici de calitate, parametri granulometrici.

Introducere și Obiective

Activitatea de extragere și procesare a substanțelor minerale utile este una dintre cele mai vechi ocupații ale omenirii și a constituit de-a lungul timpului principalul motor al dezvoltării societății umane. Economia mondială și implicit economiile naționale sunt într-o permanentă foame de resurse, ce trebuie satisfăcută fie prin exploatarea zăcămintelor proprii de substanțe minerale utile, fie prin importul acestora. Industria minieră a cunoscut mari schimbări în întreaga lume în ultimele două decenii.

După sistarea activităților de exploatare a minereurilor de metale neferoase la sfârșitul anilor '90, în România au rămas numeroase situri miniere care reprezintă un risc pentru componentele de mediu și indirect pentru sănătatea umană. Efectul negativ pe termen lung asupra mediului înconjurător a condus la dereglarea ecosistemelor și înrăutățirea condițiilor de viață în unele zone.

Poluarea cu metale grele în fostele zone miniere reprezintă o problemă importantă de protecție a mediului deoarece reabilitarea acestor regiuni este parțială sau chiar nu există. Problema se pune din mai multe puncte de vedere: atinge un teritoriu vast, nu se oprește la granițe (poluare transfrontalieră), este o problemă de nivel global și necesită o serie de analize pentru indentificarea precisă a riscului (Doroșan și alții., 2011).

Prezenta lucrare tratează una dintre fostele exploatări miniere din nordul României (E.M. Băiuț), care face parte din districtul minier Baia Mare (Costin și alții, 2003) din Carpații Orientali și studiază impactul asupra mediului, concentrându-se pe bazinul hidrografic mijlociu și superior al râului Lăpuș.

În ceea ce privește calitatea factorilor de mediu, prezenta lucrare este o dovadă sigură privind degradarea mediului din zona respectivă și subliniază necesitatea aplicării unor politici responsabile în zonele miniere abandonate.

Obiectivul general al lucrării este evaluarea stării mediului în bazinul hidrografic mijlociu și superior al râului Lăpuș (județul Maramures) din punct de vedere al factorilor de mediu: apă, sol și sediment. Activitatea minieră a încetat la sfârșitul anilor '90 în perimetrul minier Băiuț lăsând în urmă galerii nefinalizate, steril abandonat și resturi de minereuri concentrate. Apele acide de mină curg în mod continuu și particulele de minereu cu concentrații ridicate în metale grele, toxice sunt transportate în pâraiele din zonă care se varsă în final în cursul de apă principal, râul Lăpuș. Aceste surse de poluare reprezintă cu

siguranță o amenințare pentru Rezervația Naturală Cheile Lăpușului, care se află la o distanță de 30 km față de perimetrul minier Băiuț.

Obiectivele specifice ale lucrării, au fost:

- 1) Studiu documentar privind poluarea în bazinul hidrografic superior și mijlociu al râului Lăpuș în relație cu perimetrul minier Băiuț, prin identificarea surselor de poluare existente.
- 2) Evaluarea poluării din punct de vedere al relației sursă-transportator-receptor.
- 3) Studiu privind variația concentrației metalelor grele din amonte (E.M. Băiuț) în aval (Rezervația Naturală Cheile Lăpușului) în cazul probelor de apă.
- 4) Studiu privind variația parametrilor fizico-chimici și a concentrației metalelor grele în probele de sol, care au fost prelevate la diferite adâncimi.
- 5) Determinarea concentrației ionilor majoritari dizolvați (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , F^- , Br^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+) în probele de apă și a parametrilor fizico-chimici (pH, ORP, EC, TDS, Sal) pentru probele de apă, sol și sediment.
- 6) Determinarea concentrației a șapte metale grele (Fe, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd) din probele de apă de suprafață, apă de mină, sol și sedimente studiate.
- 7) Efectuarea analizei granulometrice pentru probele de sol și de sediment și studierea relației existente între aceasta și concentrația metalelor grele asociate.
- 8) Determinarea calității apei, solului și a sedimentelor prin calculul unor indici de calitate specifici pentru apă, sol și sediment.

Structura lucrării este împărțită în două părți: partea teoretică în care are loc fundamentarea temei principale și partea practică unde sunt prezentate contribuțiile personale cu privire la tema abordată.

Prima parte a tezei este alcătuită din trei capitole:

Capitolul I – Mineritul și metalele grele, este un capitol unde s-a realizat un studiu documentar referitor la problematica mineritului atât la nivel național cât și internațional. Metalele grele asociate mineritului au fost caracterizate cu privire la impactul acestora asupra calității apei, solului și sedimentelor.

Capitolul II – Descrierea arealului studiat. În acest capitol este descrisă zona de studiu având în vedere poziția acestuia în bazinul hidrografic al râului Lăpuș cât și poziția față de principala sursă de poluare, E.M. Băiuț. Sunt prezentate date cu privire la condițiile naturale: relief, geologie, hidrografie, clima, soluri, vegetație, faună și zone protejate. Sunt prezentate principalele surse de poluare.

Capitolul III – Materiale și metode, sunt prezentate etapele prelevării probelor de apă, sol și sediment și sunt descrise metodele de analiză folosite pentru obținerea datelor folosite în partea a doua a lucrării.

A doua parte a tezei este structurată în patru capitole și reprezintă contribuțiile personale.

Capitolul IV – Analiza parametrilor identificați în probele de apă – sunt prezentate rezultatele parametrilor fizico-chimici ai probelor de apă de suprafață și apă de mină studiate: pH, conductivitate electrică, potențial de oxido-reducere, salinitate, conținutul de metale grele (Cd, Zn, Pb, Cu, Ni, Cr, Fe), anioni (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , F^- , Br^-) și cationi (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+).

Capitolul V – Analiza parametrilor identificați în probele de sol și sediment – sunt prezentate rezultatele parametrilor fizico-chimici (pH, conductivitate electrică, potențial de oxido-reducere, salinitate, Cd, Zn, Pb, Cu, Ni, Cr, Fe) și rezultatele analizei granulometrice pentru probele de sol și sediment studiate. Datele obținute au fost utilizate pentru calculul parametrilor specifici distribuției granulometrice și pentru testul Student.

Capitolul VI – Evaluarea calității mediului prin folosirea unor indici de calitate specifici. În capitolul VI, cu ajutorul rezultatelor obținute la capitolele IV și V au fost determinați indicii de calitate pentru apă, sol și sediment cu ajutorul cărora a fost evaluată starea componentelor de mediu din zona studiată.

Capitolul VII – Concluzii, ultimul capitol prezintă principalele concluzii cu privire la partea experimentală, rezultatele obținute în urma contribuțiilor personale precum și câteva perspective de viitor.

I. Mineritul și metalele grele

Mineritul este una dintre cele mai timpurii activități ale omenirii, cu ruine ale siturilor miniere care datează din prima perioadă a epocii de piatră. În funcție de utilizarea metalelor erau denumite și perioadele din istoria omenirii spre exemplu, epoca fierului și epoca bronzului (Pan și alții., 2010). Chiar și cele mai vechi operațiuni miniere au avut ca rezultat producerea de deșeuri gazoase, lichide și solide. În vremurile istorice deșeurile miniere au fost eliberate în mediul înconjurător, unele dintre acestea provocând contaminare sau chiar poluare la nivel local și regional. Contaminarea mediului înconjurător ca rezultat al mineritului nu este nouă în lumea industrializată.

Materiile prime furnizate de industria minieră sunt vitale pentru aproape toate activitățile umane și susțin diverse industrii (ceramică, combustibili fosili, construcții,

farmaceutice, bijuterii și electronice) printre multe altele (Azpagic, 2004). Fără resurse minerale industria s-ar prăbuși și nivelul de trai ar scădea. Minereurile metalice și cărbunele sunt exploatate în cantități mari, doar pentru metalele neferoase cantitățile totale anuale globale de producție ridicându-se la aproximativ 50×10^6 tone (Lottermoser, 2010).

Problemele de mediu legate de activitățile miniere din trecut au devenit obiectul interesului public numai în ultimii 20-25 ani (Alpers și Blowes, 1994; Jambor și Blowes, 1994; Plumlee și Logsdon, 1999; Filipek și Plumlee, 1999; Jambor și alții., 2003). În consecință, experiențele legate de atenuarea și controlul poluării mediului în zonele miniere au cunoscut o dezvoltare recentă.

În urma tulburărilor sociale din 1989 întregul sistem industrial românesc a suferit un proces de restructurare rapidă prin închiderea unui număr mare de unități industriale și instalații ineficiente printre care se numără și sectorul minier (Marinescu și alții., 2013). Operațiunile miniere au fost reduse de la 278 în 1989 la 64 în 2009 (Lazăr, 2009). Datorită restructurării sectorului minier producția de minerale industriale a scăzut puternic sau chiar a încetat (Figura 1).

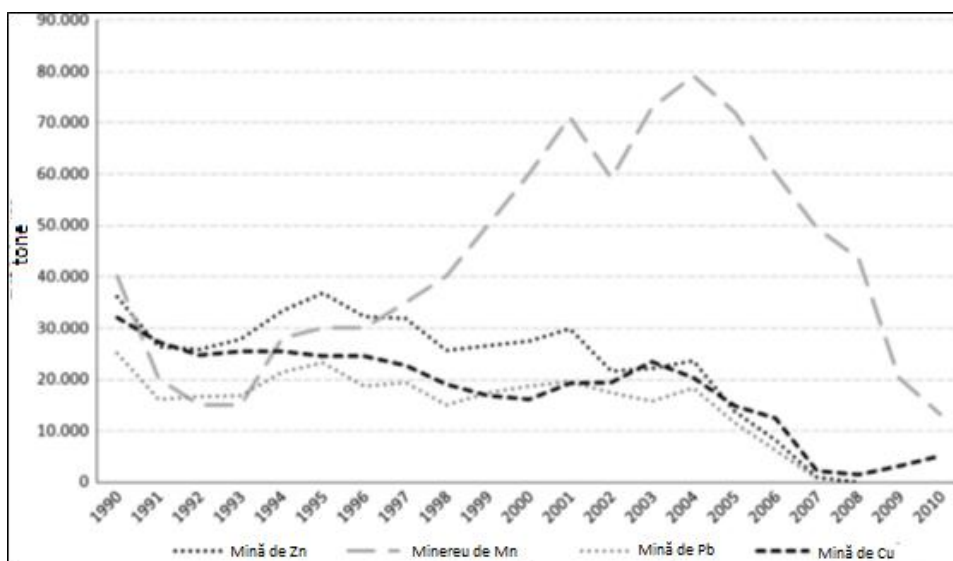


Figura 1. Producția de minerale metalice provenite din minerit în România între anii 1990-2010, (Marinescu și alții., 2013)

Potrivit inventarului din 2017, România este țara cu cel mai mare procent de deșuri rezultate din industria extractivă, peste 85% din total (media în Europa este de cca. 25%), care provin din mineritul istoric (Ministerul Economiei, 2017).

Potrivit inventarului din 2017 privind situația depozitelor de deșuri închise pe teritoriul Uniunii Europene, din totalul de 3.462 depozite închise, pe teritoriul României se

află 20% din numărul acestora. Există un număr de 627 halde de steril și 68 iazuri de decantare care aparțin perimetrelor miniere unde activitatea a fost sistată.

Metale grele. Generalități

Metalele grele sunt elemente chimice ce aparțin în mod natural sistemelor ecologice (Greger, 2004), însă au devenit poluanți odată cu exploatarea. Acest fenomen a condus la îmbogățiri din sursele antropice precum mineritul, ce depășesc cu mult contribuțiile din sursele naturale.

Metale grele în apă, sedimente și sol

Activitățile miniere istorice și actuale au eliberat cantități mari de particule minerale purtătoare de metale în *sistemele fluviale* (Lewin și alții., 1977, 1983; Lewin și Macklin, 1987; Macklin și alții., 1994; Hudson-Edwards și alții., 1996, 1999, 2001; Miller, 1997).

Poluarea apei în zonele miniere este asociată cu oxidarea mineralelor sulfuroase expuse la intemperii (Figura 2). Rezultă efluenți cu un pH scăzut spre acid și care conțin un nivel ridicat de metale dizolvate cum ar fi cadmiu, cupru, zinc, anioni precum sulfați și carbonați plus materiale în suspensie (Pentreath, 1994; Salomon, 1995).

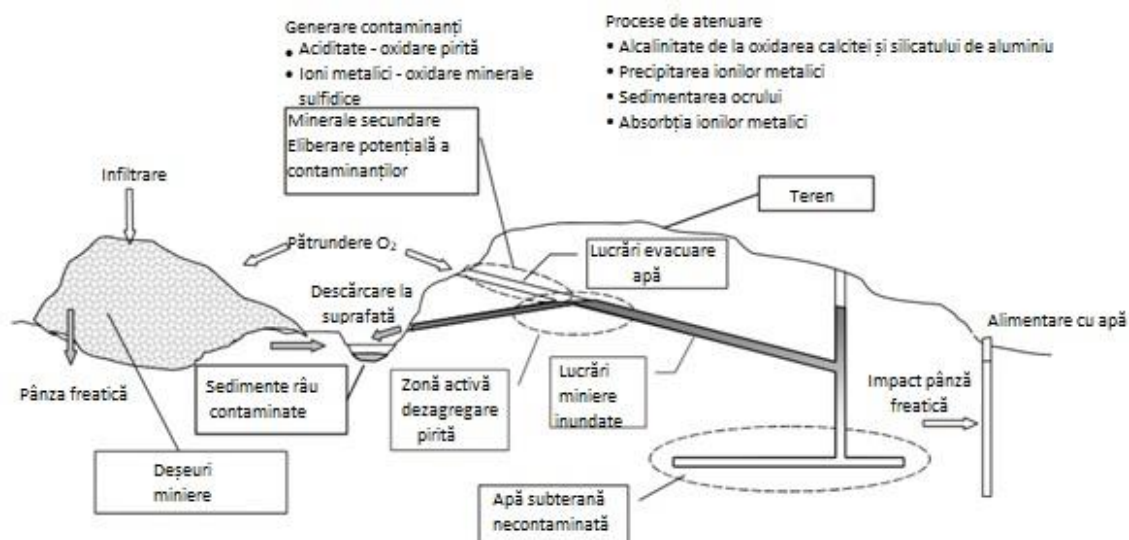


Figura 2. Principalele surse de poluare și căile de propagare din zonele miniere (imagine preluată din Younger și alții., 2002)

Multe *sisteme sedimentare* funcționează ca arhive excelente a schimbărilor de mediu din trecut, permițându-ne să aruncăm o privire în trecutul recent. De asemenea furnizează instrumente pentru monitorizarea schimbărilor din cadrul mediilor sedimentare active (Perry

și Taylor, 2007). Odată cu înțelegerea proceselor de sedimentare și a diferitelor caracteristici rezultate, reconstrucția mediului poate fi făcută cu mult mai multă certitudine.

Sedimentele sunt din ce în ce mai recunoscute atât ca un transportator cât și ca o posibilă sursă de contaminanți în sistemele acvatice. Aceste materiale pot de asemenea afecta calitatea apelor subterane și a produselor agricole atunci când sunt evacuate direct pe teren.

Contaminanții nu sunt fixați definitiv de către sedimente. Aceștia pot fi reciclați prin agenți biologici și chimici atât în interiorul compartimentului sedimentar cât și în coloana de apă. Bioacumularea și transferul în lanțul alimentar pot fi puternic afectate de proporțiile de poluanți asociate sedimentelor. Organismele bentonice au în special contact cu sedimentele, iar nivelul contaminanților din sediment poate avea un impact mai mare asupra supraviețuirii decât concentrațiile unor contaminanți din mediul acvatic (Förstner, 1989).

Contaminarea cu metale grele a diferitelor tipuri de *sol* a devenit o problemă importantă de mediu datorită caracterului nonbiodegradabil al acestora și a timpului îndelungat de înjumătățire pentru eliminarea acestora din corp (Wu și Zhang, 2010). Aceste substanțe chimice în mediul terestru reprezintă un risc semnificativ pentru calitatea solului, a plantelor, a apelor naturale și sănătății umane (Gowd și alții., 2010). Metalele grele care pătrund în sol rămân prezente în pedosferă timp îndelungat chiar și după eliminarea surselor de poluare (Imperato și alții., 2003). Principalii contaminanți proveniți din zonele miniere sunt: As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn.

II. Descrierea arealului studiat

Studii recente indică faptul că una din cele mai poluante zone pentru bazinul hidrografic al râului Lăpuș este perimetrul minier Băiuț (Macklin și alții., 2003; Bird și alții., 2003).

Știind despre această situație alarmantă, cercetarea de față își propune să analizeze segmentul cel mai amenințat al acestui râu prin probarea sistematică, analizând probe de apă, sol și sediment și compararea acestor valori cu fondul geochimic al zonei, standarde naționale și internaționale.

Regiunea de studiu este situată în Regiunea de Nord Vest a României, în sudul județului Maramureș (Figura 3). Limitele zonei de studiu se suprapun în mare parte cu limitele Țării Lăpușului, respectiv bazinul superior și mijlociu al râului Lăpuș.

Zona de studiu este drenată de râul Lăpuș, care este cel mai lung râu al județului Maramureș (114 km) și colectorul aproape unic al apelor de pe versanții sudici ai munților vulcanici (Gutâi, Țibleș).

Calitatea apelor râului Lăpuș este puternic influențată de apele uzate neepurate și activitatea industrială de la fostele unități de prelucrare a minereurilor neferoase (E.M. Băiuț).

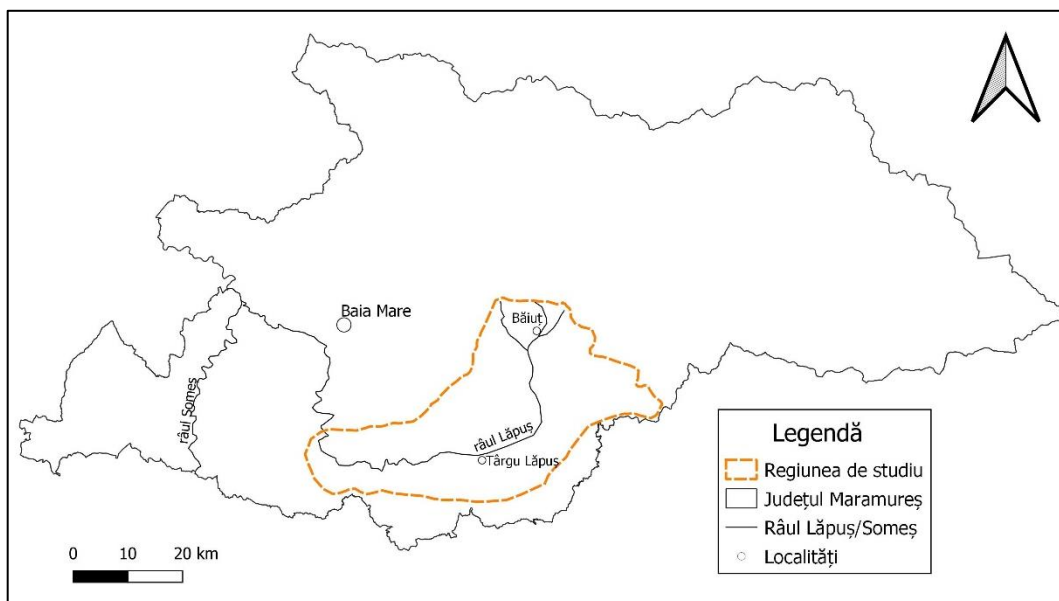


Figura 3. Localizarea zonei de studiu în județul Maramureș

Din punct de vedere geologic, bazinetul Lăpușului aparține părții de nord a Bazinului Transilvaniei. Depresiunea cuprinde un complex de unități geologice, care aparțin la trei domenii paleogeografice: cristalinel cuprinde Masivul Preluca, zona maramureșeană-pannonică și zona transilvăneană.

Depozitul de minereu de la Băiuț este situat la aproximativ 45 km est de Baia Mare. Reprezentând extremitatea estică a districtului metalogenetic Baia Mare, zăcămintul de la Băiuț este la rândul său compus din următoarele trei depozite principale de minereu (Borcoș și Gheorghiiță, 1976) care de la vest la est sunt: i) Breiner-Băiuț, ii) Văratec și iii) Cisma-Poiana Botizei.

Studii geologice complexe ale câmpului metalogenetic Băiuț-Văratec-Poiana Botizii au fost efectuate de Dimitrescu și Bleahu (1955), Bombiță (1972), Borcoș și Gheorghiiță (1976), Borcoș și alții (1977), Manilici și Kalmár (1992), Kovács și Tămaș (2018). Alte aspecte geologice referitoare la mineralizări au fost prezentate de Edelstein și alții (1992), Kovacs și alții (1997), Damian și Costin (1999a, 1999b).

Țara Lăpușului se remarcă printr-un relief variat din punct de vedere morfologic, de la masive montane vulcanice, cum ar fi Munții Țibleș, Munții Lăpușului la depresiuni tip golf care străpung masivele montane vulcanice: depresiunea Lăpușului, Poiana Botizii, Băiuț, Bloaja și Cavnic. În relieful Țării Lăpușului se remarcă în mod deosebit forme cum sunt:

Zona de studiu cuprinde următoarele obiective miniere:

Mina Breiner

Mina Breiner este situată la cca. 1 km nord-est de comuna Băiuț, între Valea Capra și Izvorul Alb, cu acces pe un drum nemodernizat pe Valea Conciului. Intrarea în mină se făcea prin galeria Hell prezentată în imaginea de mai jos (Figura 5).



Figura 5. Intrarea în mina Breiner. Galeria Hell (Doroșan Dora, Mai 2020)

Mina s-a închis în anul 2006 dându-se dispoziție să se inunde puțul. Apele de mină sunt evacuate gravitațional având debitul de 7,5 l/s. Pentru neutralizarea apei de mină este necesară o cantitate de 78 t/lună luând în calcul un consum specific de var de 4g/l (Remin S.A., 2016).

Mina Văratec

Halda galeriei transversale Văratec este cea mai mare haldă din zonă, însumând 767.250 m³ material: andezite, brecci andezitice piritizate, gresii, minereu sulfurat parțial feroxidat precum și deșeuri de tot felul, beton și moloz (Kalmár, 2000).

Mina s-a închis în 2006 și s-a dat dispoziție să fie scoase pompele și să se inunde puțul. Apa de mină, puternic acidă a fost deversată prin tuburi de beton în valea Tocila pentru a se epura în condiții naturale. La ora actuală apa nu iese din mină, se colectează în puțul de 300 m adâncime. Astfel, mina Văratec nu produce poluarea apelor de suprafață la ora actuală.

Iazul de decantare Bloaja

Iazul activ Bloaja este un iaz de tip vale (Figura 6), cu două diguri (în amonte și în aval), construit prin bararea văii Bloaja, aceasta fiind canalizată. A intrat în funcțiune în anul 1975. Are o lungime de 525 m, o lățime medie de 217 m și o capacitate de aproximativ 1.750.000 m³ (Kalmár, 2000).



Figura 6. Iazul de decantare Bloaja (Doroșan Dora, Mai 2020)

III. Materiale și metode

Punctele de prelevare au fost alese în funcție de zonele care reprezintă o posibilă sursă de poluare, dar în același timp au fost recoltate probe și din zone unde nu a existat activitate minieră (Libotin și Dobric). Pârâurile aferente acestor sate sunt în afara perimetrului minier și au rolul de pârâuri de referință, poluarea din acele sectoare putând fi pusă pe seama fondului geochimic al substratului, cu mici influențe datorate activităților casnice.

Au fost prelevate în total un număr de 45 de probe de apă dintre care 8 pentru ape de mină și 37 pentru ape de suprafață. Din totalul de 45 de probe, 10 probe au fost prelevate de pe cursul principal al râului Lăpuș, iar restul din afluenții acestuia. Recoltarea probelor de apă s-a făcut în luna iunie 2014, iar numerotarea lor a început de la cifra 6, ținând cont de faptul că probele prelevate în cadrul lucrării de dizertație au fost numerotate cu cifre de la 1-5.

Colectarea probelor s-a făcut din diverse puncte cheie: în proximitatea perimetrelor miniere, a haldelor de steril și a iazurilor de decantare, în zonele unde au fost activități de explorare și prospectare geologică (Poiana Botizii) respectiv amonte și în aval de puncte de confluență.

Probele de sol și de sediment au fost prelevate din aceleași puncte ca și probele de apă, atât din zonele miniere cât și din locurile adiacente. Recoltarea probelor de sol și sedimente s-a făcut în luna aprilie 2014.

Probele de sediment (stream sediment) s-au luat din aluviunile mobile ale râului, în mare parte din nisip și au fost în număr de 27. Acest nisip conține și fragmente de sulfuri, mai ales din iazurile de decantare și subordonat, din zăcământ.

Probele de sol s-au recoltat de la adâncimea de 0-40 cm și 40-90 cm de pe terenurile agricole din apropierea rețelei hidrografice studiate și au fost în total 26 de probe. Cantitatea de probă recoltată a fost de 150-500 grame. Punctele de prelevare au fost localizate pe baza coordonatelor GPS cu ajutorul GPS-ului Garmin Etrex

Parametrii fizico-chimici ai probelor de apă s-au determinat folosind un multiparametru portabil WTW INOLAB 320i. Pentru aceasta, probele de apă au fost duse în laborator în 48 de ore de la momentul prelevării, fiind păstrate la o temperatură de 4°C. S-au determinat parametri precum:

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

Pentru determinarea conținutului de ioni majoritari dizolvați apa s-a prelevat în două flacoane. Probele s-au filtrat print-un filtru având porozitatea de 0,45 μm. Pentru determinarea cationilor probele de apă au fost acidulate la un pH de aproximativ 3 folosind HNO₃ 65%. Conductivitatea electrică a probelor de apă a fost adusă la o valoare de 100 μS/cm folosind apă ultrapură (0,055 μS/cm; 18,2 MΩ/cm). Apa ultrapură a fost purificată cu ajutorul sistemului Ultra Clean TWF UV (SG GmbH, Germania). Sticlăria de laborator a fost spălată în prealabil cu apă distilată și apă ultrapură. Conținutul de ioni majoritari dizolvați s-a determinat folosind ion cromatograful IC 1500 DIONEX 2015 respectând condițiile din manualul de operare aferent.

Conținutul de metale grele (Pb, Fe, Zn, Ni, Cd, Cu, Cr) s-a determinat folosind spectrometrul de absorbție atomică ZEEnit 700 Analytic Jena cu flacără aer-acetilenă (C₂H₂-aer) și cuptor de grafit cu platformă și lampă cu catod cavităar aferentă fiecărui metal, respectând condițiile de operare din manualul aferent. În prealabil probele de apă au fost filtrate print-un filtru având porozitatea de 0,45 μm, apoi acidulate la un pH mai mic decât 2 folosind HNO₃ 65%. Proba prelucrată în prealabil este aspirată și introdusă în aparat prin intermediul unui dispozitiv special, iar concentrația metalelor grele este exprimată în mg/L.

Analiza granulometrică a probelor de sol și sediment s-a realizat conform STAS 1913/5-1985 (metoda cernerii) și SR EN 14688-2:2005 (metoda sedimentării).

IV. Analiza parametrilor identificați în probele de apă

Probele de apă au fost prelevate din râul Lăpuș și afluenții acestuia, din zone unde se cunoaște existența poluării miniere (foste galerii miniere, iaz decantare), zone unde au fost efectuate doar activități de cercetare și prospecțiune (Poiana Botizii) dar și din afara zonelor miniere cu scopul de a avea valori de referință (Figura 7).

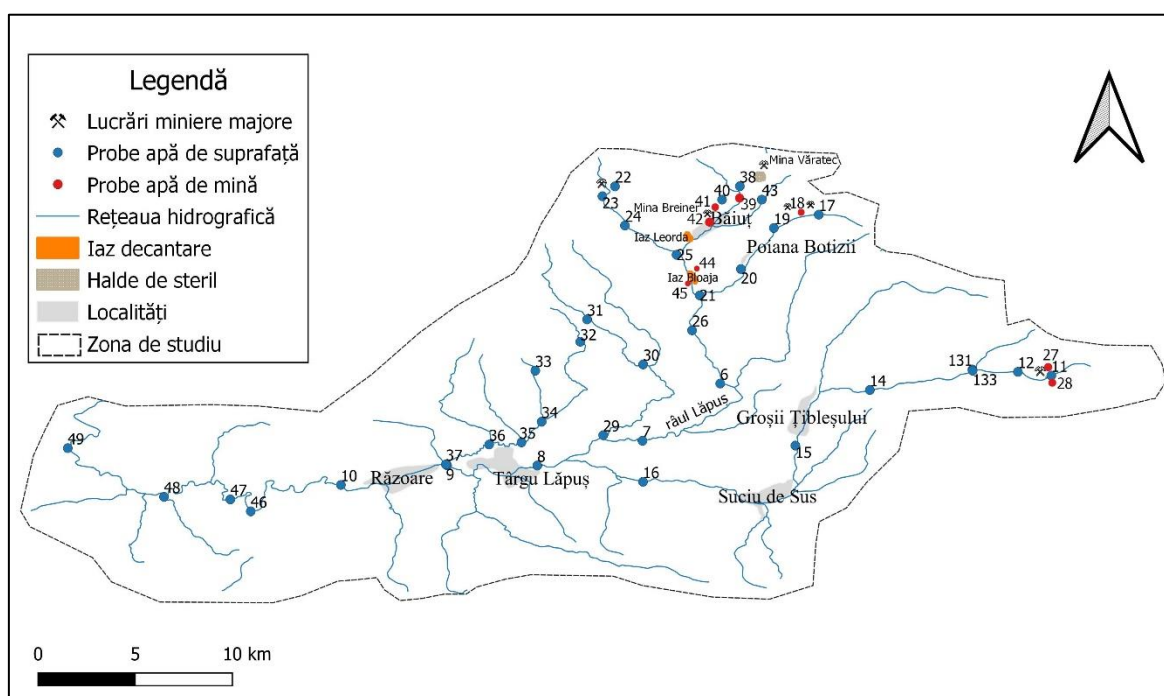


Figura 7. Punctele de prelevare a probelor de apă de suprafață și apă de mină

În Tabel 1 este prezentată o sinteză a parametrilor fizico-chimici identificați în probele de apă de suprafață prelevate (Figura 7).

Tabel 1. Date statistice privind valorile parametrilor fizico-chimici pentru probelor de apă de suprafață (37 probe)

Parametru chimic	Minim	Maxim	Media	Mediana	Deviația standard
pH	5.43	7.80	7.35	7.50	0.50
ORP (mV)	-48.00	72.30	-23.59	-29.20	23.64
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	26.00	376.00	180.13	165.00	88.18
TDS (mg/L)	31.00	241.00	116.16	107.00	55.45
Salinitate (‰)	0.00	0.10	0.01	0.00	0.03

pH-ul probelor de apă de suprafață a variat între 5.43 (proba 38) și 7.80 (proba 31), indicând un caracter acid spre bazic (Figura 8). Trei probe de apă de suprafață au avut valori

mai mici decât limita inferioară, impusă de legislație (Ordinul 161/2006). Valoarea cea mai mică a pH-ului, identificată în proba numărul 38 se datorează fondului geochimic natural al zonei, care determină un caracter acid apei. Proba a fost prelevată amonte de mina Văratec, din Izvorul Alb, care prin eroziunea minereurilor substratului geologic primește un caracter acid în mod natural. Este de așteptat ca în zonele caracterizate prin formațiuni purtătoare de metale, aceste metale să apară, la nivele ridicate și în afara perimetrelor miniere exploatate (Förstner, 1989).

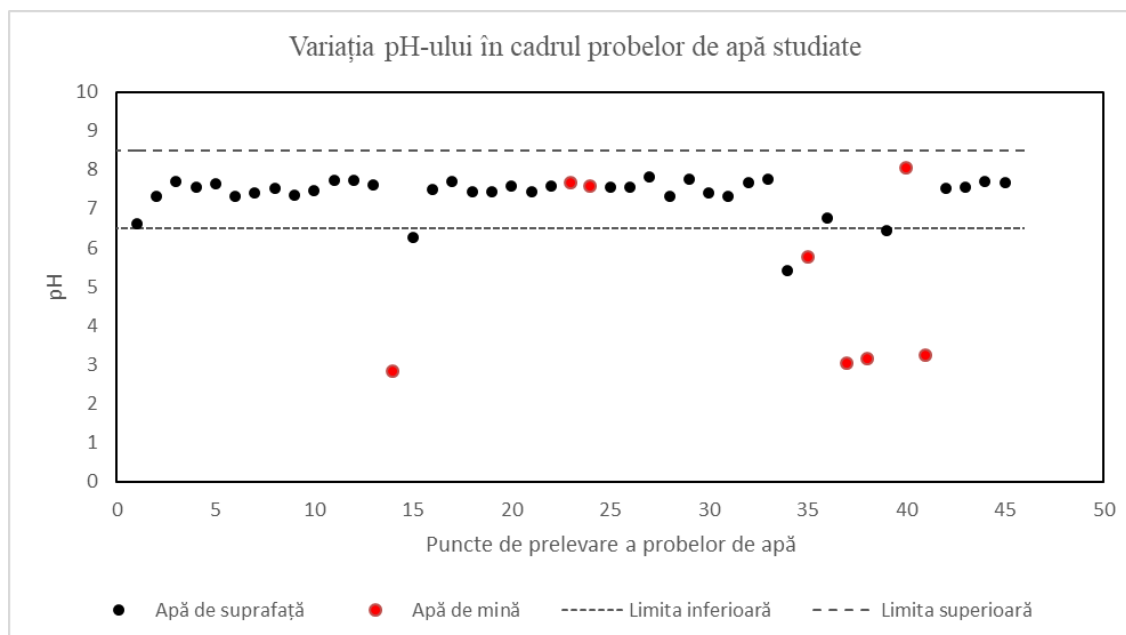


Figura 8. Variația pH-ului în cadrul probelor de apă studiate

În Tabel 2 este prezentată o sinteză a parametrilor fizico-chimici în probele de apă de mină studiate.

Tabel 2. Date statistice privind valorile parametrilor fizico-chimici pentru probelor de apă de mină (8 probe)

Parametru chimic	Minim	Maxim	Media	Mediana	Deviația standard
pH	2.84	8.05	5.17	4.50	2.19
ORP (mV)	-78.70	240.90	92.34	121.75	122.32
EC (μS/cm)	2.57	7090.00	1997.62	497.00	2455.52
TDS (mg/L)	84.00	4537.60	1485.35	1015.50	1496.06
Salinitate (‰)	0.00	3.80	1.16	0.75	1.30

pH-ul probelor de apă de mină a avut valori cuprinse între 2.84 (proba 18) și 8.05 (proba 44) determinând apei un caracter foarte acid înspre bazic. Din totalul probelor, 5 au avut valori sub limita inferioară impusă de legislație (H.G. 352/2005). Proba 18 a fost prelevată de la intrarea într-o fostă galerie minieră, Galeriei 8, Coasta Ursului din Poiana

Botizii, iar proba numărul 44 de pe fostul iaz de decantare Bloaja. Valori mici ale pH-ului conduc la creșterea solubilității și mobilității metalelor și la amplificarea riscului de contaminare cu metale în cursurile de apă din apropiere, a apelor subterane și a terenurilor agricole (Ozunu și alții., 2009; Modoi și alții., 2014).

Așa cum se poate observa în Tabel 3, ionii clorură (Cl^-), sulfați (SO_4^{2-}), sodiu (Na^+), potasiu (K^+), magneziu (Mg^{2+}) și calciu (Ca^{2+}) au fost identificați în toate probele de apă de suprafață. Au fost urmați de ionul nitrat, fluorură și ionul litiu. Ionul de azotat și fosfat a fost identificat într-o singură probă, iar ionul de amoniu și bromură a avut valori sub limita de detecție. Ionul bromură și amoniu nu a fost identificat în probele de apă studiate.

Tabel 3. Date privind concentrația ionilor majoritari dizolvați în probele de apă de suprafață

Parametru chimic	Minim	Maxim	Media	Mediana	Deviația standard
Li^+ (mg/L)	0.03	0.09	0.05	0.03	0.03
Na^+ (mg/L)	1.23	16.59	7.34	7.32	3.71
K^+ (mg/L)	1.01	14.55	4.50	4.08	2.68
Mg^{2+} (mg/L)	0.88	15.18	6.08	6.03	3.62
Ca^{2+} (mg/L)	4.74	76.94	29.28	28.74	16.94
Cl^- (mg/L)	0.60	20.28	6.22	5.35	3.59
F^- (mg/L)	0.10	8.74	0.57	0.32	1.43
NO_3^- (mg/L)	0.70	15.12	5.88	5.12	3.36
SO_4^{2-} (mg/L)	11.36	151.58	49.54	35.10	34.63
PO_4^{3-} (mg/L)	4.21 (38)				
NO_2^- (mg/L)	1.38 (31)				
Br^- (mg/L)	SLD				
NH_4^+ (mg/L)	SLD				

Ordinea concentrației ionilor majoritari prezenți în probele de ape miniere studiate a fost: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{Li}^+$ (Tabel 4). Ionul litiu a fost identificat doar într-o singură probă (18).

Tabel 4. Date statistice privind concentrația ionilor majoritari dizolvați în probele de apă de mină

Parametru chimic	Minim	Maxim	Media	Mediana	Deviația standard
Cl^- (mg/L)	0.96	7.68	3.93	4.44	2.33
F^- (mg/L)	0.36	0.59	0.51	0.59	0.11
SO_4^{2-} (mg/L)	31.66	7598.40	1517.17	144.30	2447.18
NO_3^- (mg/L)	0.62	5.58	2.95	3.15	1.89
Na^+ (mg/L)	3.53	35.89	17.82	14.73	12.55

K⁺ (mg/L)	2.12	33.16	11.88	8.43	10.69
Mg²⁺ (mg/L)	2.76	226.55	85.82	59.62	83.81
Ca²⁺ (mg/L)	24.02	292.96	104.76	72.14	91.61
Li⁺ (mg/L)	0.64 (18)				
NH₄⁺ (mg/L)	SLD				
PO₄³⁻ (mg/L)	SLD				
Br⁻ (mg/L)	SLD				
NO₂⁻ (mg/L)	SLD				

Dintre anioni, ionul sulfat (SO₄²⁻) este predominant atât în apele de suprafață cât și în apele de mină. Valorile acestui ion sunt cuprinse între 11.36 mg/L și 151.58 mg/L (media 49.54 mg/L) în apele de suprafață și între 31.66 mg/L și 7598.40 mg/L (media 1517.17 mg/L) în apele de mină.

Din cele șapte metale grele analizate doar cinci au fost identificate în probele de apă de suprafață în următoarele procente: Fe (100%), Cu (92%), Zn (81%), Pb (73%) și Cr (5%). Cadmiul și nichelul au fost sub limita de detecție a aparatului (Tabel 5).

Cuprul a înregistrat cele mai mari variații ale concentrației în probele de apă de suprafață, valorile fiind cuprinse între 6.53 μg/L și 942.90 μg/L fiind urmat de zinc cu valori cuprinse în intervalul 1.54 μg/L și 471.50 μg/L.

Tabel 5. Date statistice privind concentrația metalelor grele în probele de apă de suprafață (37 probe)

Parametru chimic	Minim	Maxim	Media	Mediana	Deviația standard
Fe (mg/L)	0.04	3.64	0.91	0.73	0.86
Cu (μg/L)	6.53	942.90	78.72	26.56	161.88
Zn (μg/L)	1.54	471.50	125.35	75.40	136.25
Pb (μg/L)	3.03	70.50	17.69	11.50	15.30
Cr (μg/L)	3.80	7.69	5.75	5.75	1.95
Ni (μg/L)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd (μg/L)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Ordinea concentrației metalelor grele în cazul apelor de mină a fost: Zn > Fe > Cu > Ni > Cd > Cr > Pb (Tabel 6).

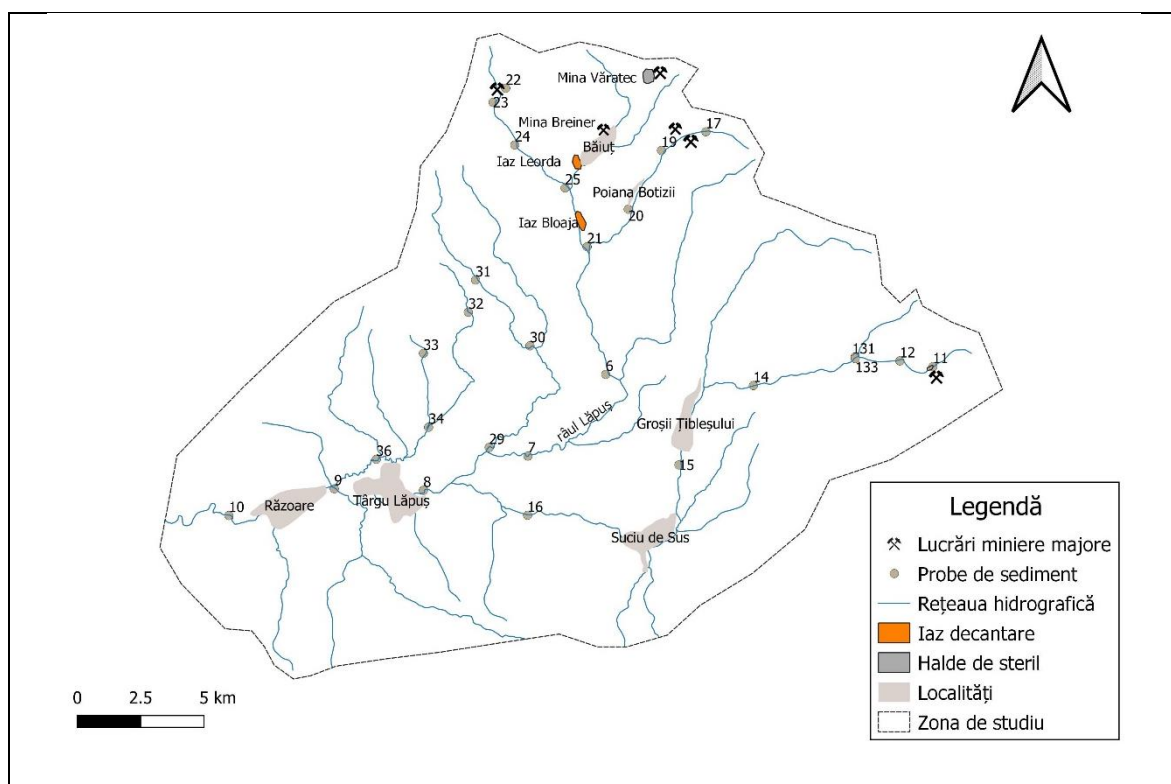
Metalul greu dominant zinc a avut concentrații cuprinse între 8.9 μg/L și 60.931 μg/L, media acestuia (19.407 μg/L) depășind de 38 de ori concentrația maximă admisă (500 μg/L) impusă de legislație (H.G. 352/2005).

Tabel 6. Date statistice privind concentrația metalelor grele în probele de apă de mină
(8 probe)

Parametru chimic	Minim	Maxim	Media	Mediana	Deviația standard
Fe (mg/L)	0.02	34.93	15.86	11.86	15.75
Zn (μg/L)	8.90	60931.00	19407.22	5853.00	22868.25
Cu (μg/L)	7.93	23904.00	6075.92	1636.45	8383.26
Ni (μg/L)	14.00	4097.00	1352.31	734.70	1452.40
Pb (μg/L)	5.80	113.00	31.78	12.00	41.03
Cr (μg/L)	7.95	267.30	78.36	41.20	95.68
Cd (μg/L)	21.40	877.90	308.88	101.30	327.53

V. Analiza parametrilor identificați în probele de sol și sediment

Probele de sediment au fost prelevate din aceleași puncte ca și probele de apă fiind reprezentate de aluviunile mobile ale râului.



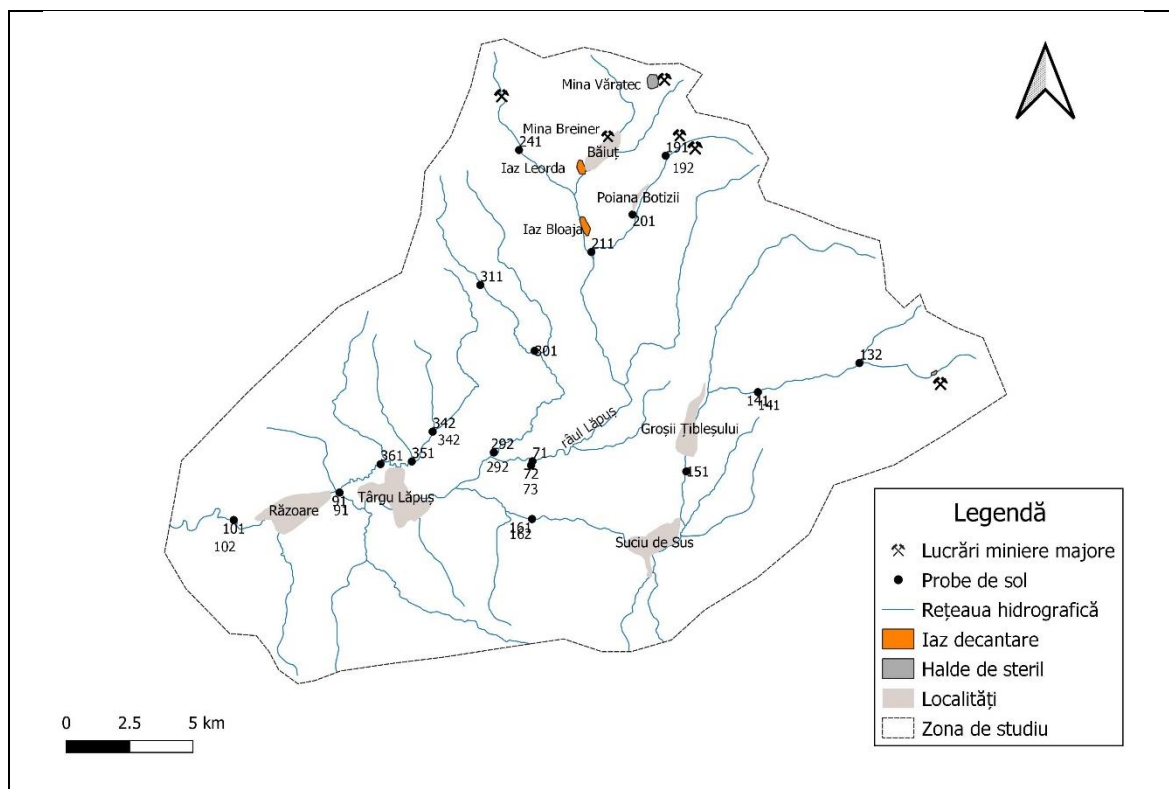


Figura 9. Punctele de prelevare a probelor de sol și de sediment

Probele de sol au fost prelevate în vecinătatea probelor de apă și sediment, respectiv din terenul agricol situat de-a lungul râului Lăpuș și afluenții acestuia (Figura 9).

În Tabel 7 și Tabel 8 este prezentată o sinteză a parametrilor fizico-chimici identificați în probele de sol și sediment prelevate (Figura 9).

Tabel 7. Date statistice privind valorile parametrilor fizico-chimici ai probelor de sedimente (27 probe)

Parametru chimic	Minim	Maxim	Media	Mediana	Deviația standard
pH	6,57	7,91	7,27	7,29	0,35
ORP (mV)	-56,4	21,5	-18,24	-18,7	19,28
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	26,00	581	101,64	77,90	105,82
Salinitate (‰)	0,00	0,2	0,01	0,00	0,04

Tabel 8. Date statistice privind valorile parametrilor fizico-chimice ai probelor de sol (26 probe)

Parametru chimic	Minim	Maxim	Media	Mediana	Deviația standard
pH	5,16	7,84	6,79	6,87	0,70
ORP (mV)	-49,10	107,30	10,94	6,60	39,50
EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	4,40	441,00	62,62	40,05	83,05
Salinitate (‰)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Valorile pH-ului probelor de sol au variat între 5,16 și 7,84 ceea ce determină reacția solului ca fiind moderat acidă spre slab alcalină. Retenția metalelor grele în sol depinde de factori precum natura componentelor minerale și organice, proveniența metalelor, compoziția solului, pH și EC (Șipoș, 2010). Valorile pH-ului probelor de sedimente au fost cuprinse între 6,57 și 7,91, majoritatea probelor putând fi clasificate ca fiind slab alcaline.

În Tabelul 9 și Tabel 10 este prezentată o sinteză a concentrației metalelor grele identificate în probele de sol și sediment studiate.

Tabel 9. Date statistice privind concentrația metalelor grele în probele de sol (26 probe)

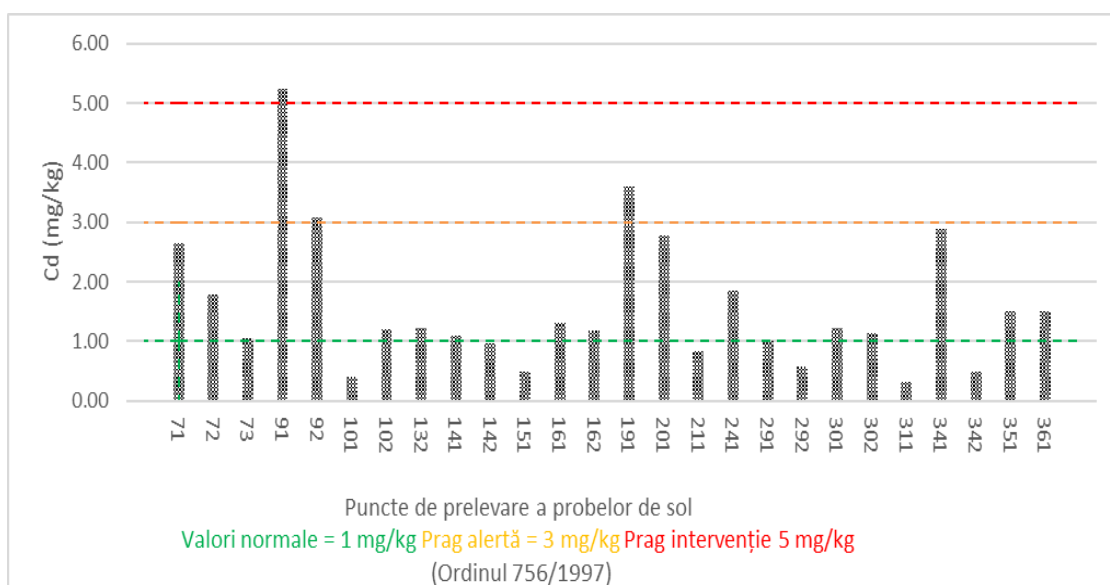
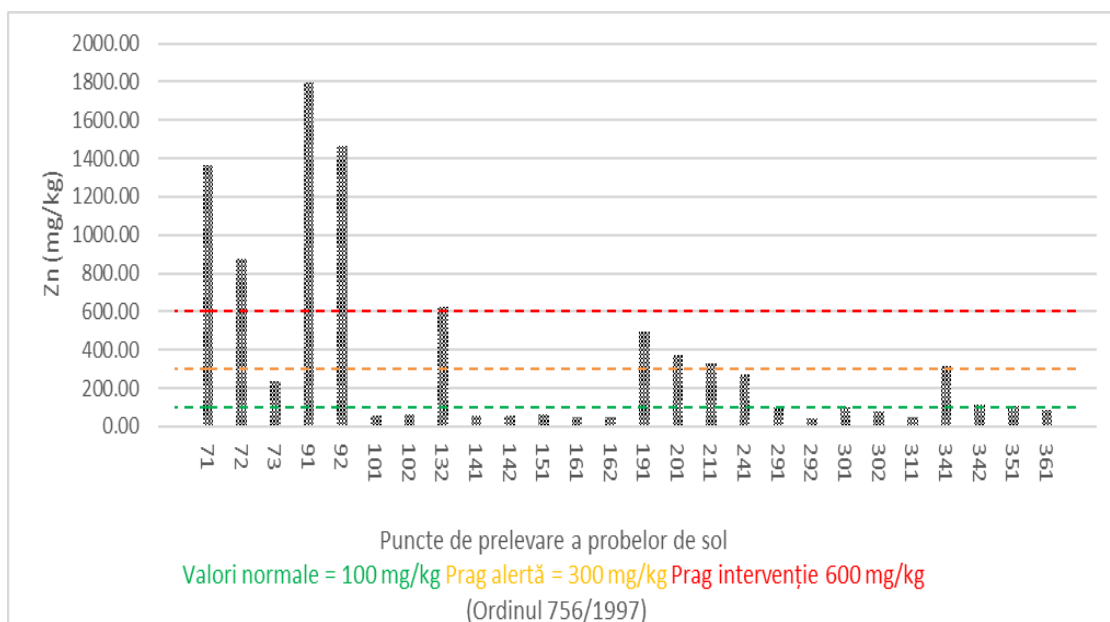
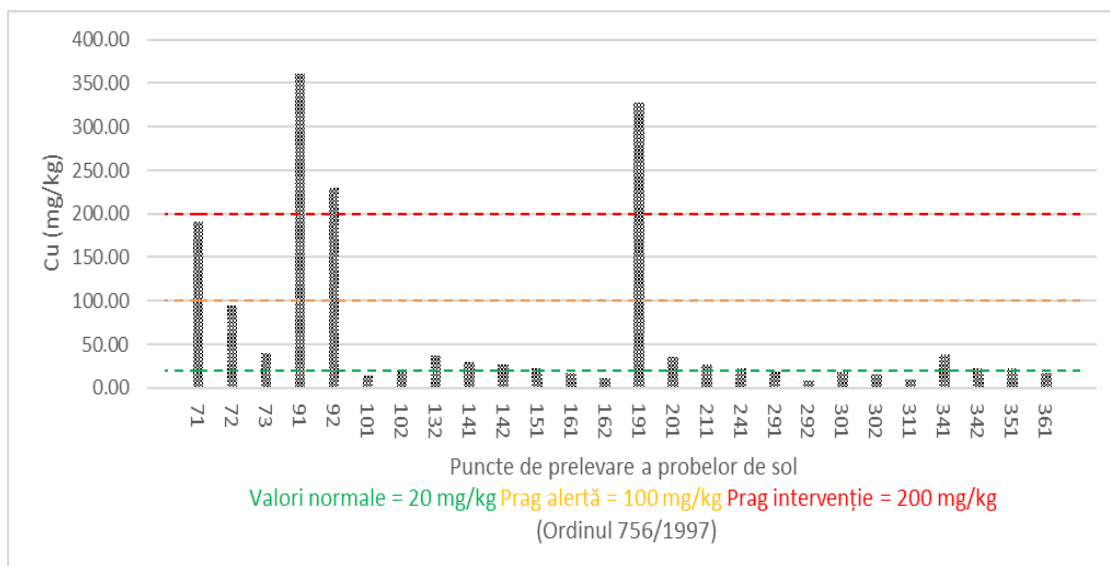
Parametru chimic	Minim	Maxim	Media	Mediana	Deviația standard
Cu (mg/kg)	8.27	361.00	64.58	22.42	96.19
Ni(mg/kg)	19.34	83.93	36.17	33.90	14.62
Zn(mg/kg)	43.77	1796.80	354.10	102.25	477.53
Cd(mg/kg)	0.31	5.24	1.59	1.21	1.13
Pb(mg/kg)	12.17	498.00	86.97	34.88	122.09
Cr(mg/kg)	2.39	40.80	15.93	14.18	8.48
Fe(mg/kg)	99661.5 7	116932.5 4	108069.3 6	107538.3 5	6985.65

Rezultatele privind concentrația metalelor grele în probele de sol indică intervale mari de valori în funcție de punctul de prelevare.

Ordinea concentrației metalelor grele în probele de sol a fost: Fe>Zn>Pb>Cu>Ni>Cr>Cd (Tabel 9).

Cele mai ridicate valori s-au înregistrat în cazul fierului unde s-au măsurat concentrații cuprinse între 99.661,57 mg/kg și 116.932,54 mg/kg, media fiind de 108.069,36 mg/kg. Concentrațiile ridicate reprezintă fondul geochimic al solului din regiune, în sol fierul fiind unul din elementele de bază.

Al doilea element dominant a fost zincul cu valori cuprinse între 43,77 mg/kg și 1.796,80 mg/kg, cu o valoare medie de 354,10 mg/kg depășind de 3 ori nivelul normal de zinc în sol. Din totalul probelor 15% au depășit nivelul pragului de alertă (100 mg/kg) și 19% nivelul pragului de intervenție (300 mg/kg) (Figura 10).



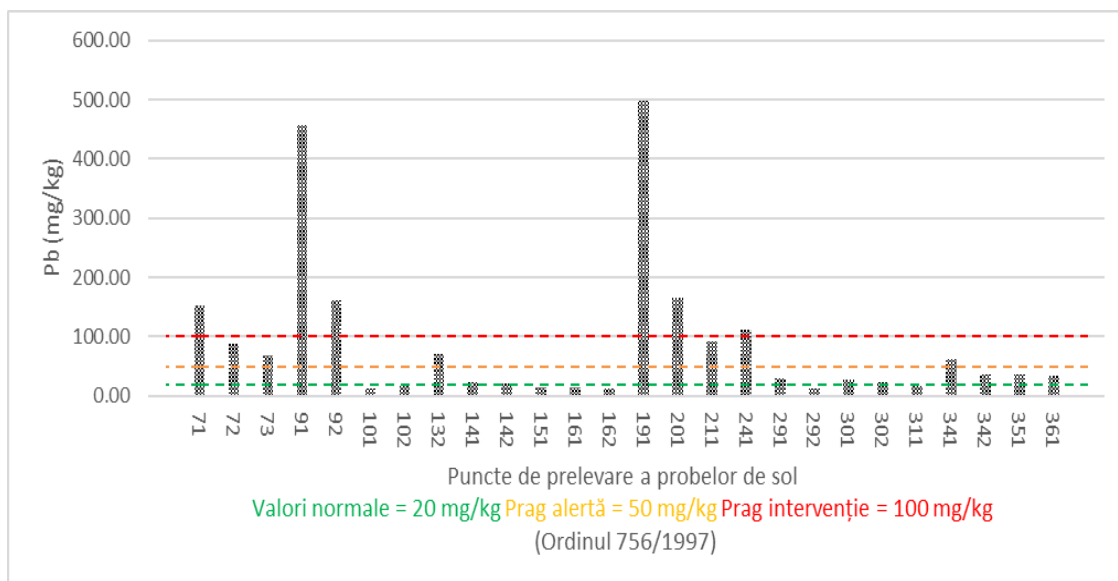


Figura 10. Variația concentrației metalelor grele în probele de sol studiate

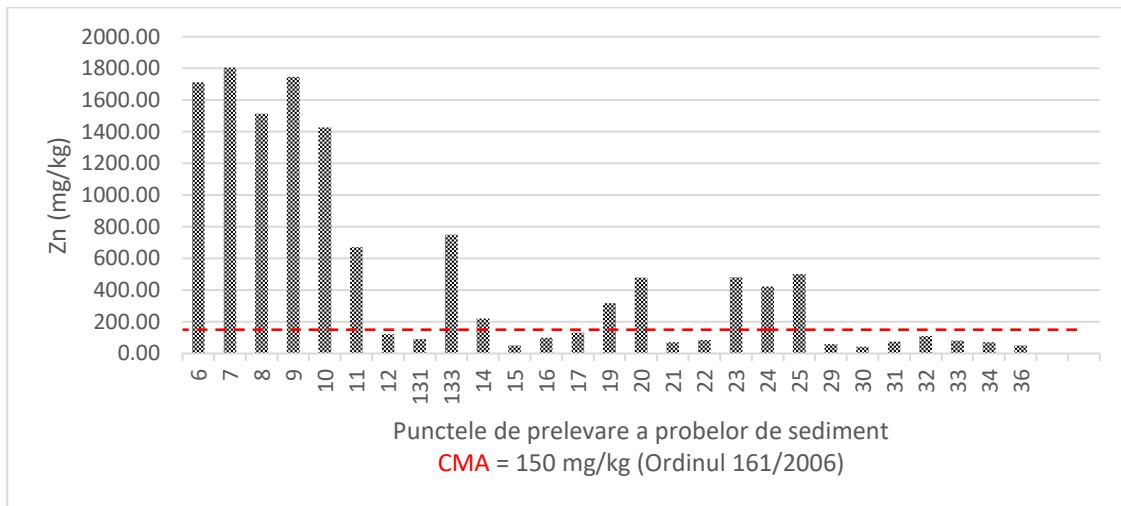
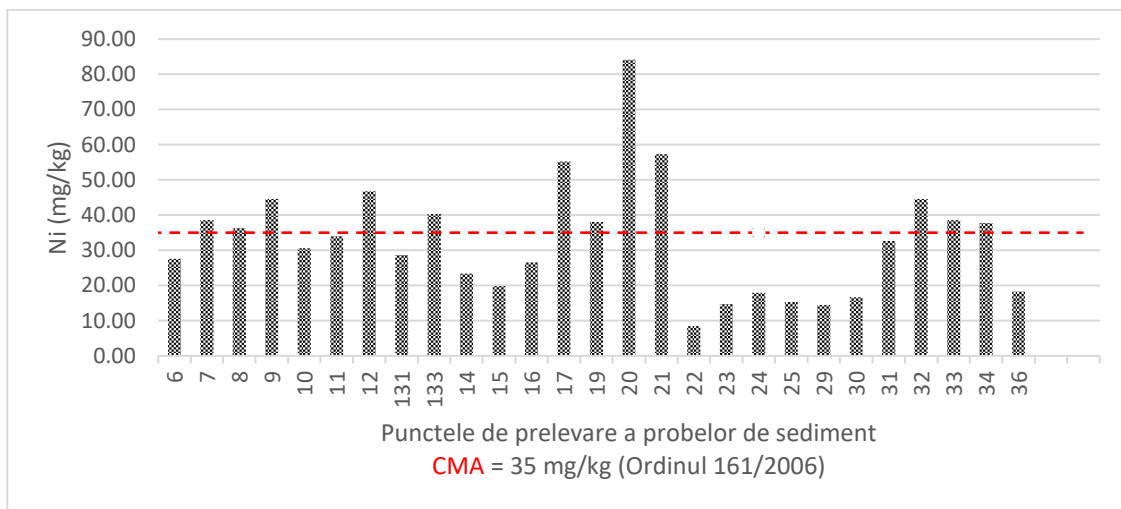
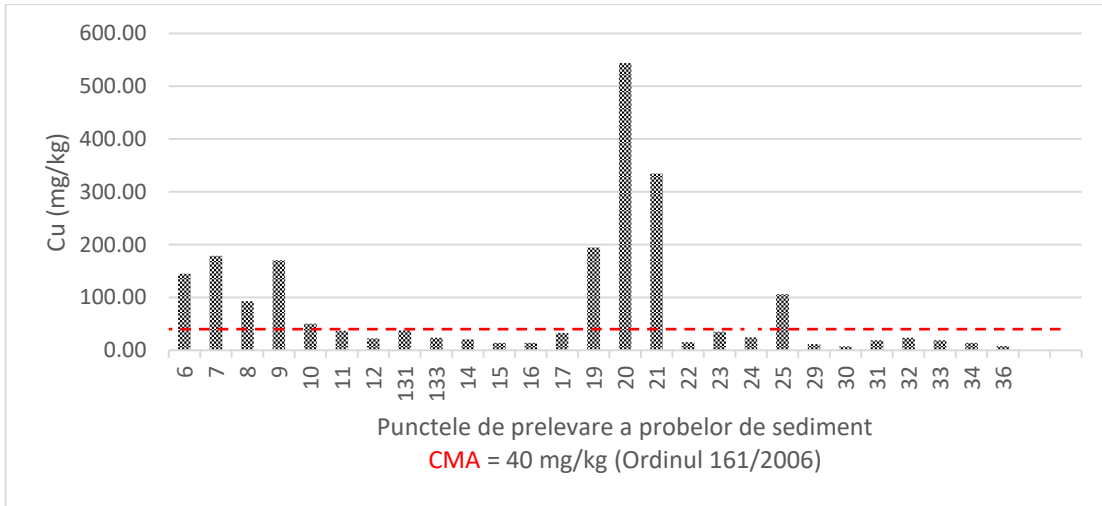
Cele mai mari valori ale concentrației metalelor grele în cadrul probelor de sol au fost înregistrate în probele 71-72 și 91-92. Aceste zone sunt situate de-a lungul cursului râului Lăpuș și se află sub raza de influență a încărcăturii de metale grele provenite de la fosta exploatare minieră din Băiuț. Ambele sectoare se află amonte de puncte de confluență, iar concentrațiile ridicate de metale grele pot fi și rezultatul creșterii nivelului apei, moment în care alături de nisip se sedimentează și particule mai grele.

Tabel 10. Date statistice privind concentrația metalelor grele în probele de sediment (27 probe)

Parametru chimic	Minim	Maxim	Media	Mediana	Deviația standard
Cu (mg/kg)	7.43	543.67	81.36	24.16	118.76
Ni(mg/kg)	8.49	84.17	33.01	32.62	16.10
Zn(mg/kg)	42.27	1805.80	488.36	130.60	586.59
Cd(mg/kg)	0.60	3.68	1.92	1.70	0.93
Pb(mg/kg)	12.37	363.33	62.97	39.50	67.49
Cr(mg/kg)	2.27	20.30	10.46	10.04	4.93
Fe(mg/kg)	99187.89	117404.75	106357.75	101698.37	6903.39

Ordinea concentrației metalelor grele în probele de sediment a fost Fe>Zn>Cu>Pb>Ni>Cr>Cd (Tabel 10).

În ceea ce privește depășirea concentrației maxime admise, 89% din probele de sediment au depășit limita pentru cadmiu, 48% pentru zinc, 44% pentru nichel, 33% pentru cupru și 22% pentru plumb. În cazul cromului nu au existat depășiri ale concentrației maxime admise (Ordinul 161/2006), (Figura 11).



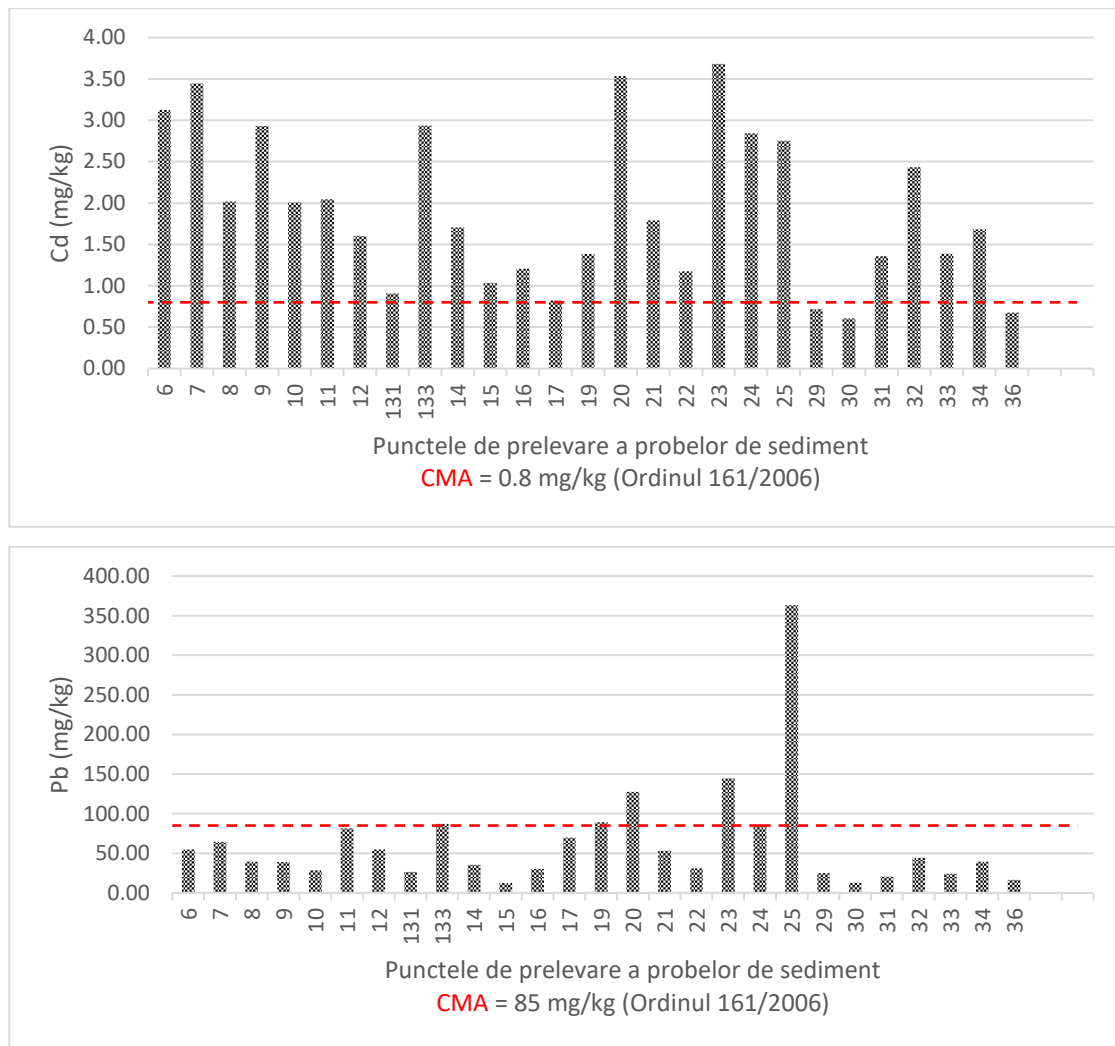


Figura 11. Variația concentrației metalelor grele în probele de sediment studiate

Cele mai mari valori au fost înregistrate în probele de sediment numărul 6, 7, 8, 9, 10, pe tronsonul Lăpușul Românesc – rezervația naturală Cheile Lăpușului. Acest lucru se poate datora aportului de metale toxice depuse în timp, Lăpușul fiind principalul curs de apă care recepționează apele acide provenite de la fosta exploatare minieră Băiuț. Se remarcă o creștere a concentrației metalelor grele și în proba de sediment numărul 20 (Cu și Zn) și în probele 23, 24 (Zn). Acest lucru se datorează deversării unor ape acide din fostele galerii miniere în aceste pârauri de munte.

Analiza granulometrică a probelor de sol și sediment

În majoritatea probelor de sediment și sol studiate conținutul de nisip depășește 75%, ceea ce încadrează aceste probe în categoria nisipurilor. Această grupare este confirmată și de proiectarea valorilor în diagrama de clasificare granulometrică a nisipului, siltului și argilei (Shepard, 1954).

Textura probelor de sediment este reprezentată, în principal de nisipuri, 70% dintre probe au ca fracție predominantă nisipul, 12% pietrișul, 11% argila și 7% siltul.

Textura probelor de sol este reprezentată, în principal tot de nisipuri, 70% dintre probe au ca fracție predominantă nisipul, 15% siltul și 15% argila (Figura 12).

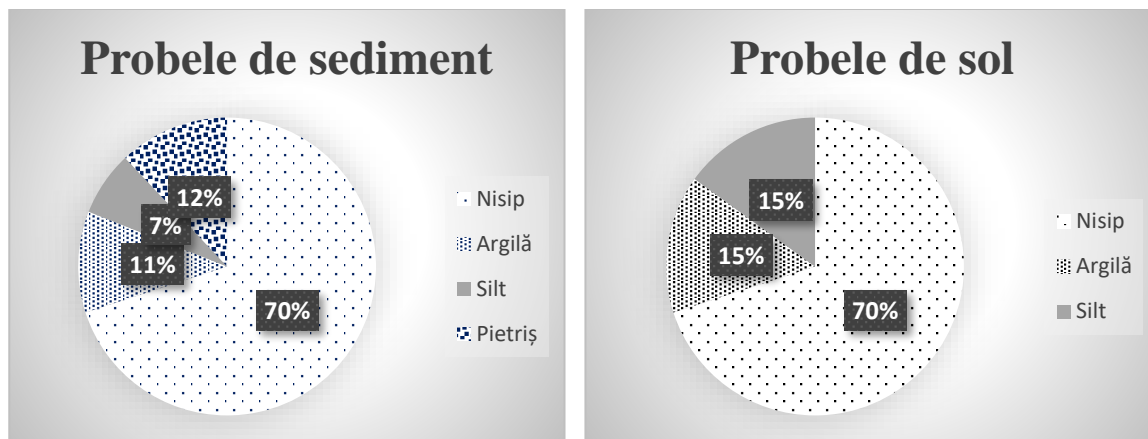


Figura 12. Clasificarea probelor de sediment în funcție de distribuția fracțiunilor granulometrice

Ierarhizarea multivariată a clusterelor

Analiza statistică efectuată pe probele analizate ne indică o împărțire a acestora în 2 cluster principale și două sub-cluster (Figura 13).

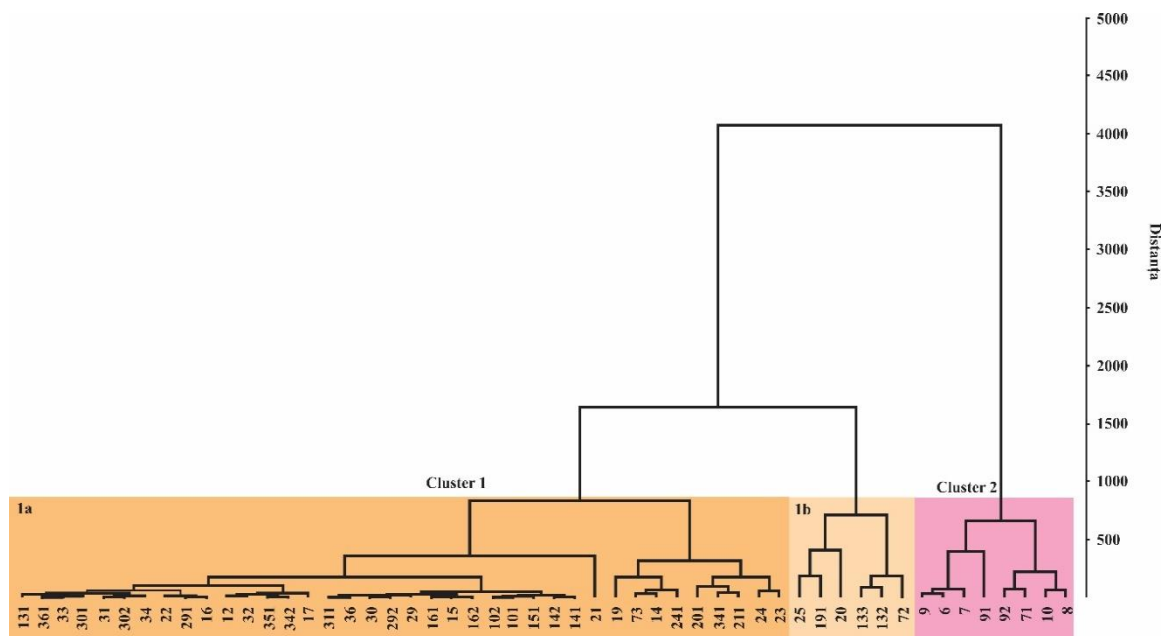


Figura 13. Împărțirea probelor de sol și de sediment în cluster

Clusterul 1 cuprinde 44 de probe împărțite în două sub-cluster.

Sub-clusterul 1a cuprinde un număr de 38 probe (18 probe de sediment și 20 probe de sol) grupate în funcție de cantitatea de Zn. Valorile acestui element se încadrează între 42,27

mg/kg și 480,40 mg/kg. Se remarcă Cu, al 2-lea metal din punct de vedere al abundenței, valorile acestuia fiind cuprinse între 7.43 mg/kg și 334.69 mg/kg. Textura probelor incluse în acest sub-cluster este reprezentată în principal, de nisipuri.

Subclusterul 1b cuprinde un număr de 6 probe (3 probe de sediment și 3 probe de sol) grupate în funcție de cantitățile de Zn și Cu. Valorile pentru Zn variază între 479.87 mg/kg și 874.63 mg/kg. Cantitatea nisipului, în aceste probe variază între 41.37% și 81.56%, texturile mai puțin grosiere fiind caracteristice probelor de sol. Textura lor este reprezentată în principal de granulometria grosiere.

Clusterul 2 cuprinde un număr de 8 probe (5 probe de sediment și 3 probe de sol) grupate în funcție de cantitatea cea mai mare de Zn. Valorile acestui element se încadrează între 1427.80 mg/kg și 1805.80 mg/kg. Aceste probe sunt colectate de pe râul Lăpuș, aval de exploatarea minieră de la Băiuț. Textura lor este reprezentată, în principal, de nisipuri.

Analiza componentelor principale

Această analiză confirmă separarea probelor pe clustere și sub-clustere descrisă anterior (Figura 14). Componenta 1 generează 94.43% din varianță și grupează doar probe cu valori pozitive pentru toate metalele analizate, remarcându-se Zn ca element predominant (> 0.8 corelare), alături de Cu și Pb. Componenta 2 reține doar 4.09 % din varianță și grupează probele cu valori pozitive pentru Cu și Pb (> 0.6 corelare) și Ni, Cd și Cr (cu o valoare de sub 0.2 corelare) acestea corelându-se negativ cu valorile Zn și Fe (corelare sub -0.2). Componenta 2 ar putea indica faptul că deși Zn se găsește în cantități ridicate în probele analizate este posibil ca acest element să provină nu doar din activități antropice dar, într-o măsură relativ redusă, și din surse geogene.

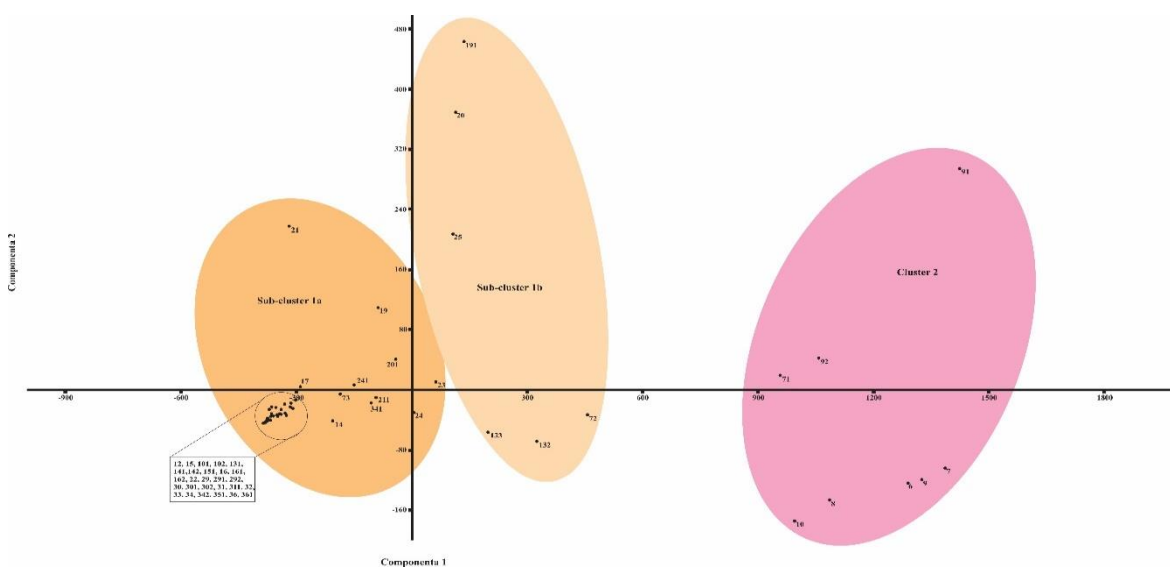


Figura 14. Analiza componentelor principale (PCA)

Parametrii Folk și Ward

Cunoscând faptul că distribuția diferitelor clase granulometrice descrie numeric procesul de transport și de sedimentare, a fost studiată variația acestora de-a lungul bazinului hidrografic mijlociu și superior al râului Lăpuș, de la izvoare și până la intrarea în defileu. Având date asupra distribuției fracțiunilor granulometrice, prin parametrii specifici distribuției acestea se poate aprecia modul în care materialul clastic a fost transportat și depus.

Un sediment natural este un sistem dispers heterogen, cuprinzând granule de dimensiuni micronice până la elemente de pietriș de mai mulți cm. Patru parametri descriu, cu suficientă exactitate un astfel de sistem: dimensiunea medie a particulelor M_z , dispersia dimensiunilor particulelor σ , asimetria distribuției S_k și excesul, K_G (Folk și Ward, 1957).

Relația dintre parametrii specifici distribuției poate fi un bun indicator în interpretarea diferitelor aspecte de mediu legate de procesele de transport și depozitare a sedimentelor. Parametrii texturali ai sedimentelor sunt adesea receptori sensibili ai mediului fluvial. (Folk și Ward, 1957; Friedman, 1961, 1967; Moiola și Weiser, 1968; Passega, 1957; Visher, 1969).

Întrucât variația parametrilor prezentați aduce informații asupra formării acestor sedimente, este recomandat, ca acești parametri să fie grupați doi câte doi în patru diagrame binare: M_z/σ , M_z/S_k , S_k/σ și S_k/K_G (Friedman, 1961). Această metodă de analiză a datelor granulometrice subliniază faptul că o combinație de perechi a acestor parametri poartă consecințe genetice și indică particularitățile sedimentării (Doroșan și alții., 2020).

Pentru studiul sedimentologic al Bazinetului Lăpuș am examinat, prin distribuția acestor parametri diferențele în transportul și sedimentarea particulelor minerale în lungul cursului râului și al afluenților acestuia pornind de la sedimentul mobil din albie.

În lungul cursului, Lăpușul și afluenții săi traversează trei zone distincte: zona montană, zona de dealuri și șesul aluvionar propriu zis.

Zona montană se caracterizează prin pantă de curgere mare, prin curgere turbulentă, și prin influența activă a versanților văii, în general înguste, sub forma unui aport lateral semnificativ. Trebuie notat faptul, că din zona montană provin în totalitate granulele solide cu conținut de metale grele, toxice.

Zona deluroasă se caracterizează prin pante de scurgere moderate, în văi largi în care cursul de apă este flancat de lunci și terase de dimensiuni variabile, dar cu aport lateral redus. Aportul de granule cu conținut de metale grele toxice este de asemenea mic, reducându-se la remobilizarea celor din sedimentele mai vechi.

În sfârșit, panta de curgere din câmpia aluvionară este redusă sau aproape nulă (în cazul Dobricului), aportul lateral nesemnificativ și aportul de particule purtătoare de metale grele toxice depinzând numai de viiturile mari.

În consecință, se poate deosebi o zonă de formare, alta de transport și cea finală, de depunere (Figura 15).

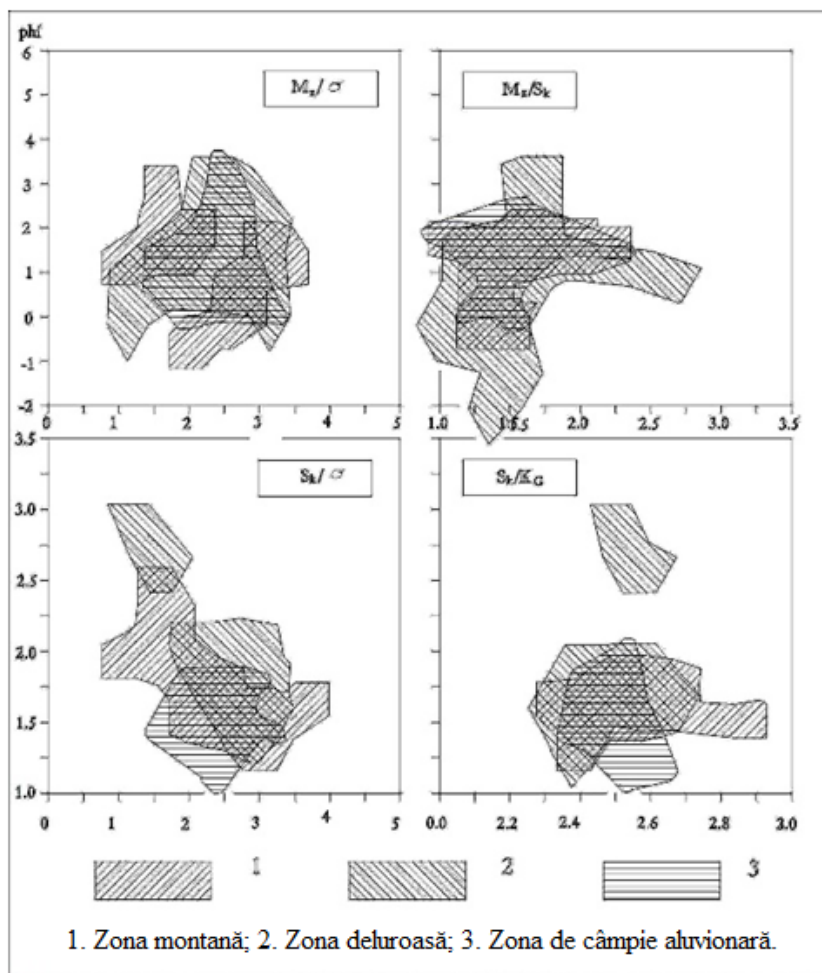


Figura 15. Distribuția parametrilor granulometrici pentru sedimentele bazinului hidrografic al râului Lăpuș.

În figura de mai sus se observă, că perechile de parametri ocupă câmpuri de forme și de extinderi diferite pentru cele trei unități morfologice.

Testul Student

Urmărind separarea sedimentelor din zona de munte, zona de dealuri și câmpia aluvionară, se pune întrebarea, dacă această separare apare și în distribuția metalelor grele și toxice. În acest scop am efectuat testul Student pentru elementele Cu, Ni, Zn, Cd, Pb, Cr, Fe (Doroșan și alții., 2020).

Prin testul Student se verifică, dacă în mulțimile M și N, variabila $X\{x,y\}$, în cazul de față concentrația unui element poate fi considerat ca aparținând aceleași mulțimi, sau formează două mulțimi semnificativ diferite. Astfel, folosim relația:

$$t = \frac{x - y}{\sqrt{(n-1)s_x + (m-1)s_y}} \sqrt{\frac{nm(n+m-2)}{n+m}}$$

Unde:

m- numărul probelor din mulțimea M

n- numărul probelor din mulțimea N

x- concentrația medie a elementului în mulțimea M

y- concentrația medie a elementului în mulțimea N

s_x - dispersia elementului în mulțimea M

s_y - dispersia elementului în mulțimea N

În cazul în care, rezultatul ecuației $t < t_{adm}$ (calculat în tabele pentru numerele n2 și nivelele de semnificație), ipoteza $H=0$ este verificată, și între cele două mulțimi diferențele nu sunt semnificative în caz contrar, cele două mulțimi diferă între ele în mod semnificativ.

Pentru elementele analizate, din testul Student au rezultat următoarele valori, pentru nivelul de semnificație 0,05 și n-2, respectiv m-2 probe:

Tabel 11. Rezultatul testului Student pentru unitățile morfologice ale bazinului hidrografic Lăpuș.

Zonă morfologică		Valoarea t pentru metalele grele						Valoare admisibilă	
		Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Cr		Fe
Munte	Deal	24.591	1.073	209.943	4.458	15.190	4.252	18.736	2.412
Munte	Bazinet	19.301	7.734	114.856	0.395	8.501	9.374	22.369	2.861
Deal	Bazinet	2.129	5.758	36.506	2.838	3.831	5.209	6.702	2.861

Din Tabel 11 rezultă, că la cele șapte elemente analizate, doar cadmiul — la nivelul unor concentrații apropiate de nivelul de detecție — satisface ipoteza $H=0$ în relația munte-bazinet și deal-bazinet, la fel pentru cuprul conținut în sedimentele din deal și bazinet, respectiv la nichel, între munte și deal. În rest, ipoteza $H=0$ nu se verifică, între mulțimea conținuturilor diferența este semnificativă. Așadar, cele trei unități morfologice diferă nu numai din punct de vedere sedimentologic, dar și prin transportul și depozitarea elementelor grele toxice.

VI. Evaluarea calității mediului prin folosirea unor indici de calitate specifici

Evaluarea calității apelor prin calculul indicilor de calitate specifici

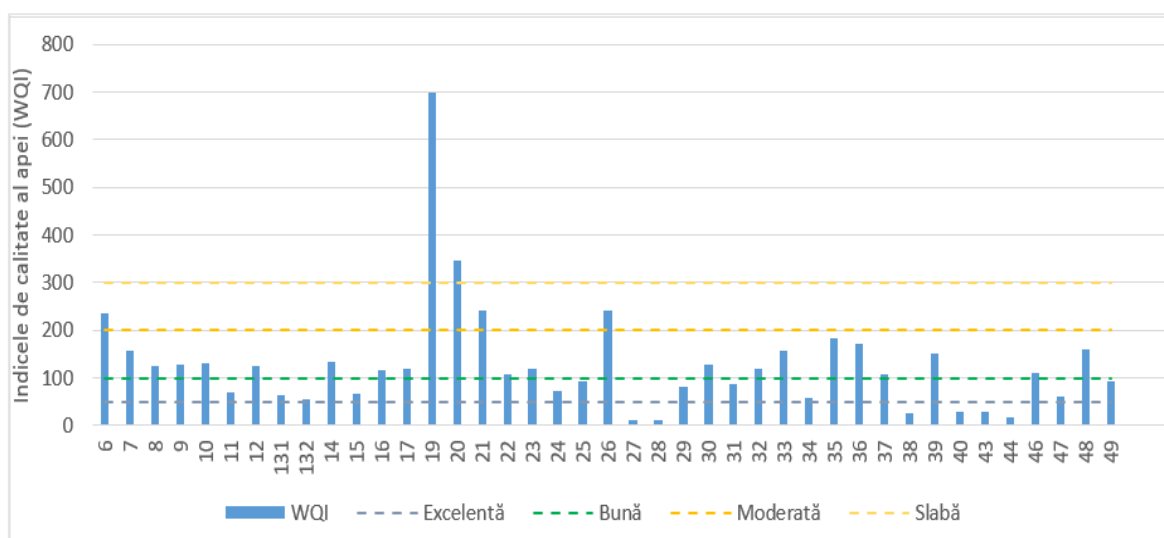
În Tabel 12 sunt prezentați indicii folosiți pentru evaluarea calității probelor de apă.

Tabel 12. Indici folosiți pentru evaluarea calității apei

Denumire indice	Formula de calcul	Nivel poluare conform indice
Indicele de calitate al apei (WQI)*	$WQI = \sum SI_i$	WQI<50→Excelentă 50<WQI<100→Bună 100<WQI<200→Moderată 200<WQI<300→Slabă WQI>300→Foarte poluată
Indicele de contaminare cu metale grele (MI)**	$MI = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{(MAC)_i}$	MI>1→Apă poluată
Indicele de poluare cu metale grele (HPI)***	$MI = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{(MAC)_i}$	HPI>100→Apă poluată

(* Shweta și alții., 2013; ** Bakan și alții., 2010; *** Mohan și alții., 1996)

Valorile *Indicelui de Calitate al Apei (WQI)* au fost cuprinse în intervalul 10.30 – 2295.54 (Figura 16). Clasificarea apei în funcție de valorile WQI ne arată faptul că 13% dintre probele studiate sunt de o calitate excelentă, 24% au o calitate bună, 42% au o calitate moderată, 7% au o calitate slabă și 13% sunt foarte poluate.



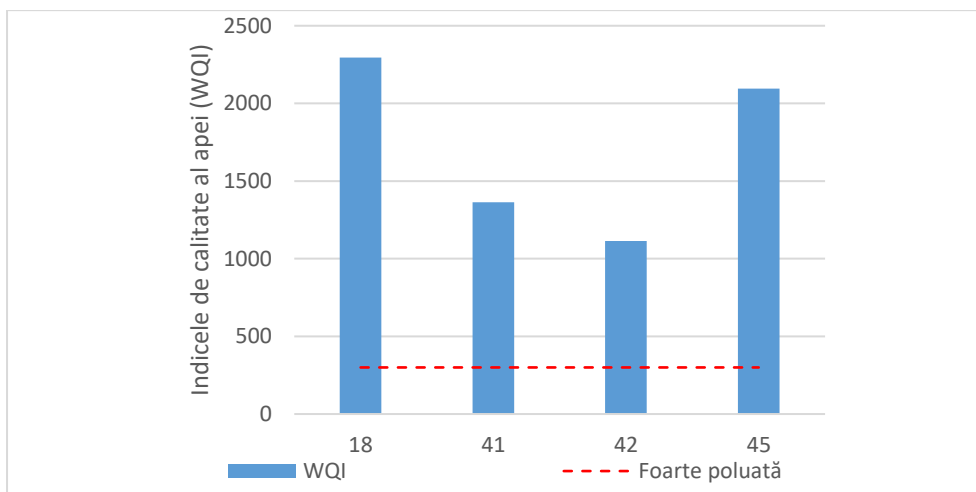


Figura 16. Variația indicelui de calitate al apei (WQI) în funcție de punctul de prelevare

Toate probele de apă de suprafață prelevate au avut valoarea *Indicelui de Contaminare cu Metale Grele (MI)* mai mare decât valoarea de referință (Figura 17). Acestea au variat între 1.60 și 77.95. Pentru apele de mină valorile au fost cuprinse între 0,10 (proba 27) și 261 (proba 18).

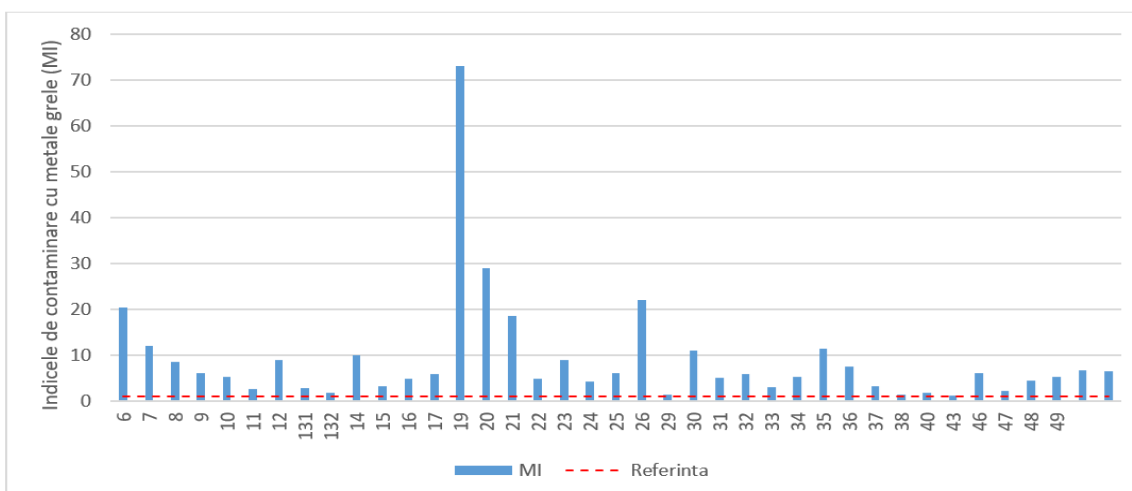


Figura 17. Variația indicelui de contaminare cu metale grele (MI) pentru apele de suprafață prelevate

Indicele de *Poluare cu Metale Grele (HPI)* a variat între 2.42 și 7.112 în cazul probelor de apă de mină și între 4.52 și 1998 în cazul probelor de apă de suprafață (Figura 18). Cele mai mari valori ale indicelui de poluare cu metale grele s-au înregistrat în probele 18 și 45, prima fiind apă de mină (Galeria 8 - Poiana Botizii), iar a 2-a probă de apă prelevată de la baza iazului de decantare Bloaja. 67,5% din probele de apă de suprafață au depășit valoare critică de 100 (Prasad și Kumari, 2008; Prasad și Mondal, 2008), ceea ce face ca aceste ape situate în apropierea unor terenuri agricole să nu poată fi folosite pentru consum.

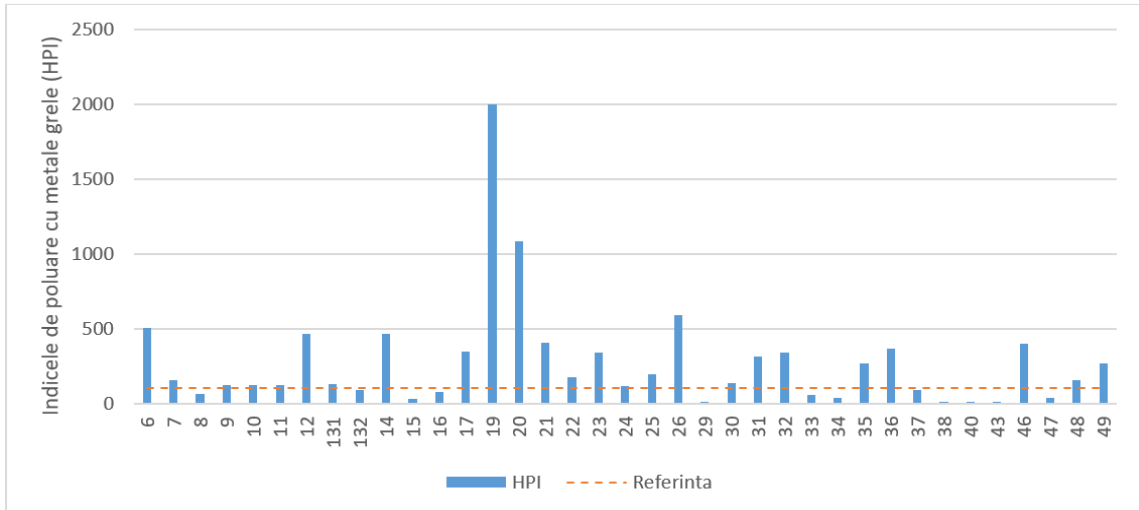


Figura 18. Variația indicelui de poluare cu metale grele (HPI) în cadrul probelor de apă de suprafață prelevate

Evaluarea calității solurilor și sedimentelor prin calculul indicilor de calitate specifici

În Tabel 13 sunt prezentați indicii folosiți pentru evaluarea calității solurilor și sedimentelor studiate.

Tabel 13. Indici folosiți pentru evaluarea calității solului și a sedimentelor

Denumire indice	Formula de calcul	Nivel poluare conform indice
Indicele de geoacumulare ($I_{geo-sol}$, $I_{geo-sed}$)*	$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_n}{1,5 * B_n}\right)$	$I_{geo} \leq 0 \rightarrow$ Necontaminat $0 > I_{geo} < 1 \rightarrow$ Necontaminat/Moderat contaminat $1 > I_{geo} < 2 \rightarrow$ Moderat contaminat $2 > I_{geo} < 3 \rightarrow$ Moderat/Intens contaminat $3 > I_{geo} < 4 \rightarrow$ Intens contaminat $4 > I_{geo} < 5 \rightarrow$ Intens/Extrem contaminat $I_{geo} \geq 5 \rightarrow$ Extrem contaminat
Indicele de poluare (PLI)**	$PLI = \sqrt[N]{c_{f1} + c_{f2} + c_{f3} + c_{f4} + \dots + c_{fn}}$	$0 \rightarrow$ Ideal $< 1 \rightarrow$ Necontaminat $> 1 \rightarrow$ Contaminare progresivă
Indicele de poluare a sedimentelor (SPI)***	$SPI = \frac{\sum (EF_m \times W_m)}{\sum W_m}$	$0-2 \rightarrow$ Necontaminat $2-5 \rightarrow$ Contaminare redusă $5-10 \rightarrow$ Contaminare moderată $10-20 \rightarrow$ Contaminare intensă $> 20 \rightarrow$ Contaminare extremă
(*Müller, 1969; **Tomlinson și alții., 1980; *** Singh și alții., 2002)		

În urma calculării *Indicelui de Geoacumulare pentru sol* ($I_{geo-sol}$), gradul de poluare al metalelor grele scade în următoarea ordine: Cd>Zn>Pb>Ni>Cu (Tabel 14). În conformitate cu scara de poluare a lui Müller (1969) nu există poluare cu Cr în zona studiată.

Valorile indicelui de contaminare au variat între -1,30 (P292) și 4,05 (P191) pentru I_{geoPb} , 1,09 (P311) și 5,15 (P91) pentru I_{geoCd} , -1,28 (P292) și 4,08 (P91) pentru I_{geoZn} , -0,63 (P292) și 1,48 (P341) pentru I_{geoNi} și -2,18 (P292) și 3,27 (P91) pentru I_{geoCu} .

Tabel 14. Indicele de geoacumulare ($I_{geo-sol}$) pentru probele de sol

Valoare statistică	Metal				
	Cd	Zn	Pb	Ni	Cu
Minim	1.09	-1.28	-1.30	-0.63	-2.18
Maxim	5.15	4.08	4.05	1.48	3.27
Medie	3.11	0.65	0.60	0.17	-0.21

În urma calculării *Indicelui de Geoacumulare pentru sedimente* ($I_{geo-sed}$), gradul de poluare al metalelor grele scade în următoarea ordine: Cd>Zn>Pb>Cu (Doroșan și alții, 2018). În conformitate cu scara de poluare a lui Müller (1969) nu există poluare cu Ni și Cr în zona studiată (Tabel 15).

Valorile indicelui de geoacumulare au variat între -1,28 (P15) și 3,60 (P25) pentru I_{geoPb} , 0,42 (P30) și 3,03 (P34) pentru I_{geoCd} , -1,75 (P30) și 3,66 (P7) pentru I_{geoZn} , -3,18 (P30) și 3,01 (P20) pentru I_{geoCu} .

Tabel 15. Indicele de geoacumulare ($I_{geo-sed}$) pentru probele de sediment

Valoare statistică	Metal			
	Cd	Zn	Pb	Cu
Minim	0.42	-1.75	-1.28	-3.18
Maxim	3.03	3.66	3.60	3.01
Medie	1.90	0.68	0.60	-0.79

Valorile *Indicelui de Poluare (PLI)* pentru probele de sol (Figura 19) au fost cuprinse între 0,61 (P292) și 8,44 (P91), 85% dintre probele de sol au depășit valoare de referință stabilită ca fiind 1. Cele mai mari valori s-au înregistrat în cazul punctelor P91, P92 și P191, proba 191 fiind prelevată din Valea Poienii (Poiana Botizii), iar probele P91, P92 din terasa râului Lăpuș.

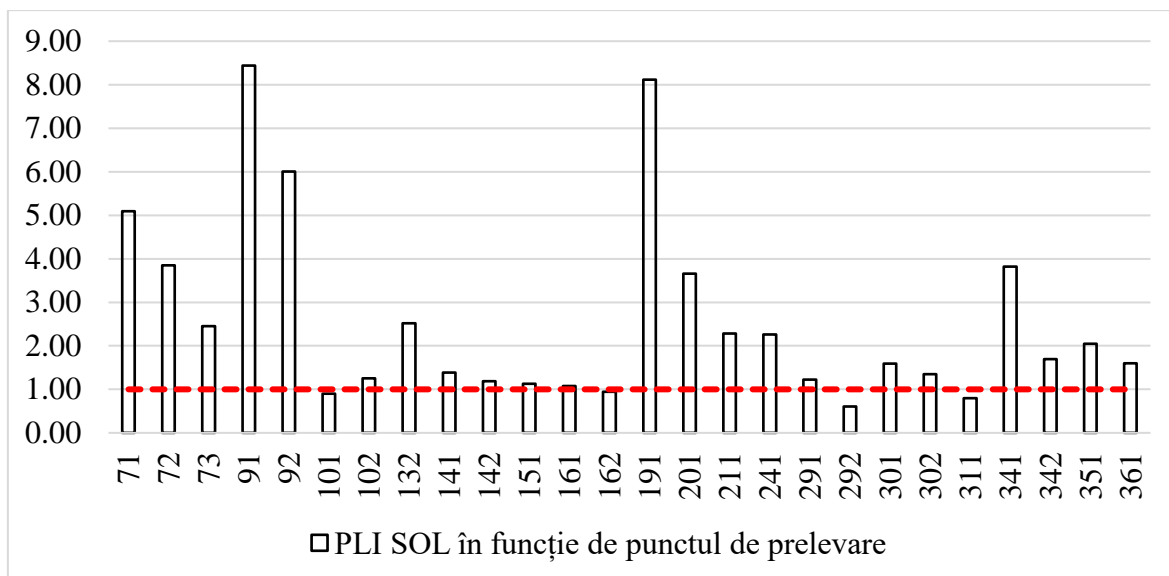


Figura 19. Valorile indicelui de poluare (PLI) pentru probele de sol

În cazul probelor de sediment valorile indicelui **PLI** (Figura 20) au fost cuprinse între 0,31 (P23) și 2,76 (P20), 52% din probele de sediment depășind valoarea de referință stabilită ca fiind 1. Valoarea cea mai mare este aferentă unei probe de sediment prelevate din Valea Poienii, care trece prin satul Poiana Botizii.

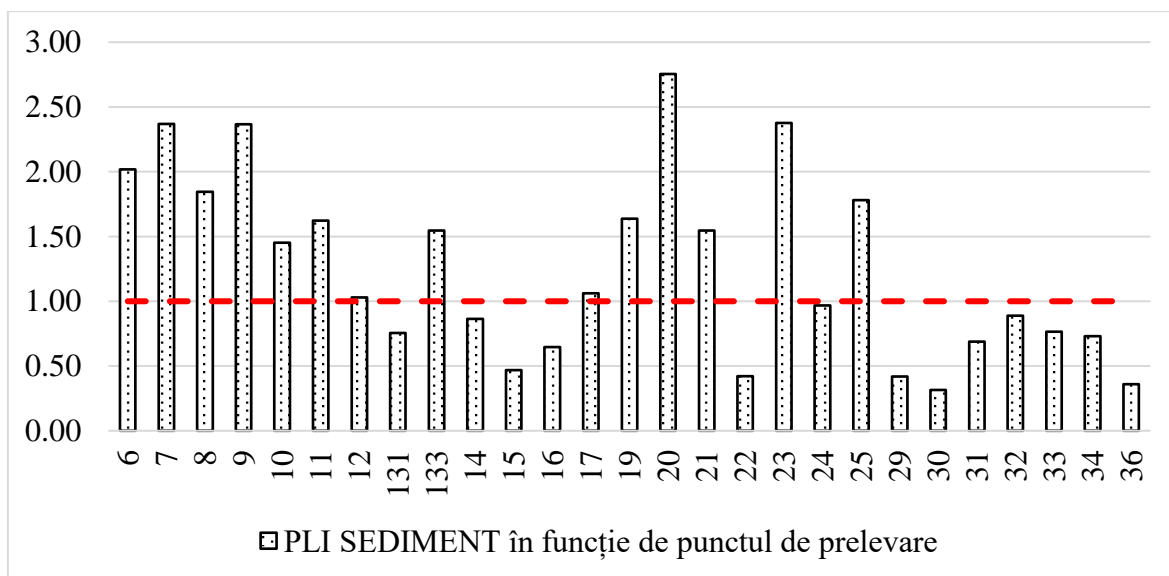


Figura 20. Valorile indicelui de poluare (PLI) pentru probele de sediment

În ceea ce privește *Indicele de Poluare a Sedimentelor (SPI)*, acesta a variat între 0.91 și 9.20 (Figura 21), 33% dintre punctele de prelevare a sedimentelor sunt necontaminate, 41% sunt puțin contaminate și 26% sunt contaminate moderat. Majoritatea sedimentelor contaminate moderat au fost prelevate de pe cursul principal al râului Lăpuș semnalând și în acest caz existența poluării de origine minieră.

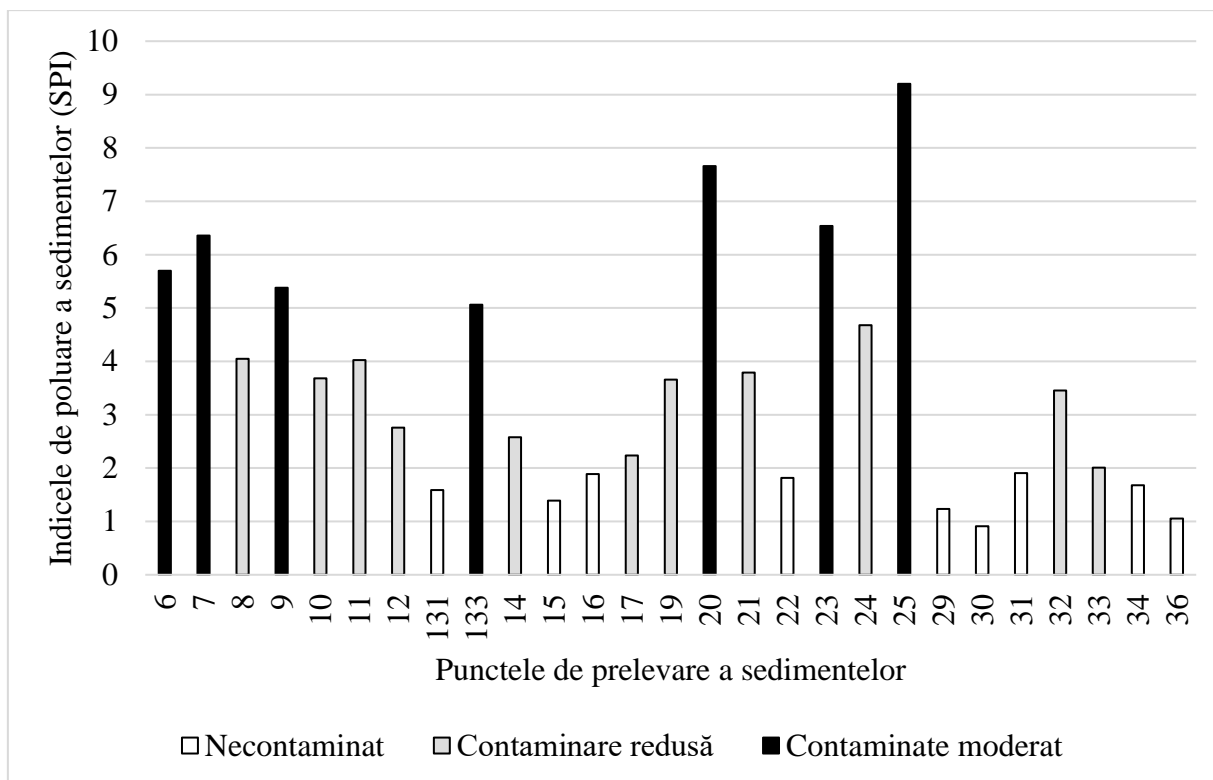


Figura 21. Valorile indicelui de poluare a sedimentelor (SPI)

VII. Concluzii

Bazinul hidrografic mijlociu și superior al râului Lăpuș ramâne în continuare o zonă cu risc crescut pentru mediul înconjurător și populație datorită contaminării istorice de la fosta exploatare minieră din Băiuț a cărei flux de poluare își face simțită prezența și în Rezevația Naturală Cheile Lăpușului.

Deversările accidentale precum cele din martie 2018 cauzate de topirea zăpezilor, încarcă râul Lăpuș cu metale grele, care au efect direct asupra faunei piscicole și asupra întregului ecosistem.

Obiectivul general al lucrării a fost atins prin activitatea de cercetare teoretică și experimentală a prezentei teze de doctorat, prin realizarea **obiectivelor specifice** menționate în partea introductivă a lucrării.

Pentru fiecare din **obiectivele specifice** se pot concluziona următoarele:

- În urma **analizelor fizico-chimice** pentru probele de apă de suprafață a rezultat un pH cuprins între 5.43 și 7.80, indicând un caracter acid spre bazic. pH-ul

probelor de apă de mină a avut valori cuprinse între 2.84 și 8.05 determinând apei un caracter foarte acid înspre bazic.

- Valorile pH-ului probelor de sol au variat între 5,16 și 7,84 ceea ce determină reacția solului ca fiind moderat acidă spre slab alcalină. Valorile pH-ului probelor de sedimente au fost cuprinse între 6,57 și 7,91, majoritatea probelor putând fi clasificate ca fiind slab alcaline.

- În urma determinării **concentrației ionilor dizolvați**, ordinea concentrației ionilor majoritari prezenți în probele de apă de suprafață a fost: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{NO}_3^-$, iar în cazul probelor de apă de mină a fost: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^- > \text{Li}^+$. Ionul sulfat a avut cele mai mari valori atât în cazul apelor de suprafață cât și în cazul apelor miniere, 67% dintre probele de apă de suprafață s-au încadrat în clasa I de calitate, 30% în clasa II de calitate și 3% în clasa III de calitate. În ceea ce privește apele de mină 37,5% au depășit concentrația maximă admisă (H.G. 352/2005).

- Din cele șapte **metale grele** studiate, cinci au fost identificate în probele de apă de suprafață, ordinea concentrației acestora a fost: $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr}$. Ordinea concentrației metalelor grele în cazul apelor de mină a fost: $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Pb}$. Ordinea concentrației metalelor grele în probele de sol a fost: $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cd}$. Ordinea concentrației metalelor grele în probele de sediment a fost după cum urmează: $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cd}$.

- În urma efectuării **analizei granulometrice**, textura probelor de sediment este reprezentată, în principal de nisipuri, 70% dintre probe având ca fracție predominantă nisipul, 12% pietrișul, 11% argila și 7% siltul. Textura probelor de sol este reprezentată, în principal tot de nisipuri, 70% dintre probe au ca fracție predominantă nisipul, 15% siltul și 15% argila.

- **Analiza statistică** efectuată pe probele analizate ne indică o împărțire a acestora în 2 clustere principale și două sub-clustere, grupate în funcție de cantitatea cea mai mare de Zn.

- **Analiza componentelor principale** confirmă separarea probelor pe clustere și sub-clustere. Componenta 1 generează 94.43% din varianță și grupează doar probe cu valori pozitive pentru toate metalele analizate, remarcându-se Zn ca element predominant alături de Cu și Pb. Componenta 2 reține doar 4.09 % din varianță și grupează probele cu valori pozitive pentru Cu și Pb, Ni, Cd. Componenta 2 ar putea indica faptul că deși Zn se găsește în cantități ridicate în probele analizate este posibil

ca acest element să provină nu doar din activități antropice dar, într-o măsură relativ redusă, și din surse geogene.

- Prin combinațiile binare a **parametrilor specifici distribuției granulometrice: M_z/σ , M_z/S_k , S_k/σ și S_k/K_G** (Friedman, 1961), se poate deosebi o zonă de formare (zona montană), alta de transport (zona deluroasă) și cea finală, de depunere a sedimentelor (câmpia aluvionară). Combinația de perechi a acestor parametri poartă consecințe genetice și indică particularitățile sedimentării.

- Separarea identificată din zona de munte, zona de dealuri și câmpia aluvionară, apare și în distribuția metalelor grele și toxice. Acest lucru este confirmat prin aplicarea **testului Student** pentru elementele Cu, Ni, Zn, Cd, Pb, Cr, Fe.

- În urma calculării **indicelui de calitate al apei (WQI)** pentru apele de suprafață și apele de mină s-au obținut valori cuprinse în intervalul 10.30 – 2295.54, 13% dintre probele studiate sunt de o calitate excelentă, 24% au o calitate bună, 42% au o calitate moderată, 7% au o calitate slabă și 13% sunt foarte poluate.

- **Indicele de contaminare cu metale grele (MI)** a avut valori cuprinse între 1.60 și 77.95 pentru apele de suprafață și între 0,10 și 261 pentru apele de mină. În afară de două probe de apă de mină restul probelor au depășit pragul de avertizare.

- **Indicele de poluare cu metale grele (HPI)** a variat între 2.42 și 7.112 în cazul probelor de apă de mină și între 4.52 și 1998 în cazul probelor de apă de suprafață. Dintre probele de apă de suprafață 67,5% au depășit valoare critică (100) și 62,5% în cazul probelor de apă de mină.

- Din punct de vedere ai indicilor determinați pentru evaluarea apei în vederea folosirii acesteia la irigat: **Raportul de absorbție a sodiului (SAR), Conținutul de sodiu (%Na), Procentul de sodiu solubil (SSP), Potențialul de salinitate (PS), Raportul de magneziu (MH), Rația de magneziu (MR) și Indicele Kelley (KR)**, toate probele de apă de suprafață studiate sunt potrivite pentru utilizare în acest scop.

- În urma calculării indicelui de geoacumulare pentru probele de sol **$I_{geo-sol}$** gradul de poluare al metalelor grele scade în următoarea ordine: Cd > Zn > Pb > Ni > Cu, iar în cazul **$I_{geo-sed}$** gradul de poluare al metalelor grele scade în următoarea ordine: Cd > Zn > Pb > Cu. Cele mai mari valori au fost înregistrate în cazul cadmiului atât în cazul probelor de sol cât și în cazul probelor de sedimente.

- Valorile **indicelui de poluare (PLI)** pentru probele de sol a fost cuprinse între 0,61 și 8,44, 85% dintre probele de sol au depășit valoare de referință stabilită ca fiind

1. În cazul probelor de sediment valorile PLI au fost cuprinse între 0,31 și 2,76, 52% din probele de sediment depășind valoarea de referință.

- **Indicele de poluare a sedimentelor (SPI)** a variat între 0.91 și 9.20, 33% dintre punctele de prelevare a sedimentelor sunt necontaminate, 41% sunt puțin contaminate și 26% sunt contaminate moderat.

Originalitatea acestui studiu este reprezentată de aplicarea și utilizarea indicilor de calitate pentru apă, sol și sediment în scopul evaluării calității mediului în zona studiată. Chiar dacă au fost efectuate numeroase studii legate de concentrația metalelor grele (Bird și alții 2003; Macklin și alții 2003; Bird și alții 2005; Horvath și alții 2009) în cadrul factorilor de mediu, modelul indicilor a fost aplicat pentru prima dată în această zonă în prezenta lucrare de doctorat.

De asemenea studiul privind compoziția granulometrică și legătura acesteia cu concentrația metalelor grele este aplicat tot pentru prima dată în această zonă.

Prin activitatea de cercetare aferente prezentei teze de doctorat s-au deschis noi perspective și oportunități prin intermediul cărora factorii decizionali precum și comunitatea locală pot și conștientizați de necesitatea luării unor măsuri de protecție a mediului înconjurător cu privire la poluarea generată de apele acide din Băiuț, care reprezintă o amenințare pentru tot ecosistemul râului Lăpuș.

Prezenta lucrare poate sta la baza unor cercetări viitoare, oferind posibilitatea identificării unor date științifice și a utilizării acestora în cadrul altor lucrări de specialitate.

Perspectivă de dezvoltare ulterioară:

- Extinderea zonei de studiu pe întreg bazinul hidrografic al râului Lăpuș;
- Studiu privind transferul poluanților din sol către plante prin determinarea concentrației metalelor grele în vegetație;
- Studiu privind contaminarea apelor subterane ca urmare a drenajului minier acid;
- Studiu privind problemele de sănătate ale locuitorilor din vecinătatea E.M. Băiuț;
- Contaminarea aerului ca urmare a eroziunii digurilor provocate de vânturi în proximitatea iazului de decantare Bloaja, precum și un studiu privind fenomenele de eroziune și exfiltrații a acestui iaz;
- Având în vedere reducerea drastică a faunei piscicole din ultimii 5-10 ani ar fi necesară o investigație a bioacumulării metalelor grele la nivelul organismelor acvatice.

Bibliografie selectivă

Alpers, C.N., Blowes, D.W., (1994), Environmental geochemistry of sulfide oxidation. Alpers CN, Blowes DW (eds) American Chemical Society Symposium Series 550, Washington, 681 p.

Azapagic, A., (2004), Developing a framework for sustainable development indicators for the mining and minerals industry. *Journal of Cleaner Production* 12(6), pp. 639–662.

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.

Bird, G., Brewer, P.A., Macklin, M.G., Bălteanu, D., Driga, B., Șerban, M., Zaharia, S., (2003), The solid state partitioning of contaminant metals and As in the river channel sediments of the mining affected Tisa drainage basin, northwestern Romania and eastern Hungary. *Applied Geochemistry*, 18, pp. 1583-1595.

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

Bombiță, Gh., (1972), Studii geologice în Munții Lăpușului. *Anuarul Institutului Geologic*, vol. XXXLV, p. 7-10.

Borcoș, M., Gheorghită, I. (1976), Neogene hydrothermal ore deposits in the volcanic Gutâi Mountains. IV. Băiuț – Văratec – Botiza metallogenic field. *Revue Roum. De Geol., Geophys. Et Geogr., seria Geologie*, tom 20, nr. 2, p. 197-210.

Borcoș, M., Gheorghită, I., Mândroi, V., Volanschi, E. (1977), Considerații privind procesele metalogenetice desfășurate în extremitatea estică a munților Gutâi (zăcămintul Băiuț – Văratec). *St. tehn. și econ., Geologie economică*, 11, pp. 53-96.

C.N.M.P.N. Remin S.A., (2016), Necesitatea si oportunitatea activitatilor de conservare pasiva in cadrul perimetrelor apartinatoare C.N.M.P.N. Remin S.A. Baia Mare
Necessity and opportunity of passive conservation activities within the perimeters belonging to Remin Corporation Baia Mare, Baia Mare, 50 p.

Costin, D., (2003), Compositional data on bournonite – CuPbSb₃ from Văratec ore deposit, Băiuț mine field, Eastern Carpathians, Romania. *Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Geologia XLVIII/1*, pp. 45-54.

Damian, G., Costin, D., (1999a), New data about the bismuth sulphosalts from the hydrothermal mineralisations from Văratec–Băiuț, Baia Mare District. *Romanian Journal of Mineralogy*, 79, București, pp. 28.

Damian, G., Costin, D., (1999b), Tetrahedrite–bournonite in Breiner–Băiuț mineralization (Gutâi Mts., Eastern Carpathians). *Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Geologia, XLIV, 1*, pp.137-149.

Dimitrescu, R., Bleahu, M. (1955), Cercetări geologice în regiunea Băiuț (Baia Mare). Dări de seamă ale ședințelor, *Comitetul Geologic*, 39 (1951-1952), pp. 48-54.

Doroțan, D., Chira, I., Jordan, Gy., (2011), Metale grele în aluviuni. Studiu de caz în pârâul Văratec, Băiuț. *Ecoterra*, 26, pp. 45-48.

Doroțan, D., Bălc, R., Kalmár, J., (2020). Neotectonically controlled quaternary sedimentation in the Lăpuș Basin (Maramureș county, Romania), demonstrated by sedimentological and geochemical analyses, *Geo Eco Marina*, 25, pp. 203-218

Doroțan, D., Ozunu, A., Costin, D., (2018), Application of quality indices for evaluation of heavy metals pollution in water, soil and sediments in the upper Lăpuș river, Băiuț mining district, Maramures county, Romania, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 19(4), pp. 1472-1480.

Edelstein, O., Bernard, A., Kovacs, M., Crihan, M., Pecskey, Z. (1992), Preliminary date regarding the K-Ar ages of some eruptive rocks from Baia Mare Neogene volcanic zone. *Rev. Roum. de Geol.*, 36, pp. 45-60.

Filipek, L.H., Plumlee, G.S., (1999), The environmental geochemistry of mineral deposits, Part B. Case studies and research topics. Filipek LH, Plumlee GS (eds) *Reviews in Economic Geology*, 6B, pp. 447-465.

Folk, R.L., Ward, M.C., (1957), Brazos River bar: A study of the significance of grain size parameters, *Journal of Sedimentary Petrology*, 27, pp. 3-26.

Förstner, U., (1989) Contaminated sediments. Lectures on environmental aspects of particle-associated chemicals in aquatic systems, Springer, 155 pp.

Friedman, G.M., (1961), Distinction between dune, beach and river sands from their textural characteristics, *Journal Sedimentary Petrology*, 31, pp. 514–529.

Friedman, G.M., (1967), Dynamic processes and statistical parameters compares for size frequency distribution of beach and river sands, *Journal Sedimentary Petrology*, 37, pp. 327-354.

Gowd, S.S., Reddy, M.R., Govil, P.K., (2010), Assesment of heavy metal conamination in soils at Jajmau (Kanpur) and Unnao industrial areas of the Ganga Plain, Uttar Pradesh, India, *Journal Of Hazardous Materials*, 174, pp. 113-121.

Greger, M., (2004), Metal availability, uptake, transport and accumulation in plants. In: Prasad MNV, editor. 2nd ed. Berlin Heidelberg: Springer, University of Hyderabad, India, pp. 1–27.

Horvath, E., Jordan, Gy., Fugedi, U., Bartha, A., Kuti, L., Heltai, G., Kalmar, J., Waldmann, I., Napradean, I., Damian, G., (2009), Risk Assessment of Heavy Metals in Abandoned Mine Lands as Significant Contamination Problem in Romania, EGU General Assembly, Vienna, Austria, pp. 8916.

Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Curtis, C.D., Vaughan, D.J., (1996) Processes of formation and distribution of Pb-, Zn-, Cd- and Cu-bearing minerals in the Tyne basin, NE England: implications for metalcontaminated river systems. *Environmental Science and Technology*, 30(1), pp. 72–80.

Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Miller, J.R., Lechler, P.J., (2001), Sources, distribution and storage of heavy metals in the Río Pilcomayo, Bolivia. *Journal of Geochemical Exploration*, 72, pp. 229-250.

Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Taylor, M.P., (1999), 2000 years of sediment-borne heavy metal storage in the Yorkshire Ouse basin, NE England, UK. *Hydrological Processes*, 13, pp.1087-1102.

Hudson-Edwards, K.A., Schell, C., Macklin, M.G., (1999), Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, 14, pp. 55–70.

Imperato, M., Adamo, P., Naimo, D., Arienzo, M., Stazione, D., Violante, P., (2003), Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy), *Environmental Pollution*, 124, pp. 247-256.

Jambor, J.L., Blowes, D.W., (1994), Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. Jambor JL, Blowes DW (eds) Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook, 22, pp. 271-292.

Jambor, J.L., Blowes, D.W., Ritchie, A.I.M., (2003), Environmental aspects of mine wastes. Jambor JL, Blowes DW, Ritchie AIM (eds) Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, 31, pp. 361-376.

Kalmár, J., (2000), Cadastrul și situația hălzilor miniere din județul Maramureș - România [The cadastre and the situation of the mine tailings from Maramureș county — Romania]. -Unpublished report, S.C. I.C.P.M.-S.A. Baia Mare, 77 p.

Kovacs, M., Edelstein, O., Gabor, M., Bonhomme, M., Pécskay, Z., (1997), Neogene magmatism and metallogeny in Oaș-Gutâi-Țibleș Mts., a new approach based on radiometric datings. Romanian Journal of Mineral Deposits, 78, pp. 38-45.

Kovács, R., Tămaș, C.G., (2018), New geochemical data and mineralogical interpretation for Cisma ore deposit, Gutâi Mountains. Romanian Journal of Mineral Deposits, 91(1-2), pp.43-47.

Lazăr, M., (2009), Die Bergbauindustrie in Rumänien (Romania's mining industry). Bergbau, 9, pp. 394–398.

Lewin, J., Davies, B.E., Wolfenden, P.J., (1977), Interactions between channel change and historic mining sediments. In: River Channel Changes (Ed. R.C. Gregory), Wiley, New York, pp. 353–367.

Lewin, J., Macklin, M.G., (1987), Metal mining and floodplain sedimentation in Britain, International Geomorphology, Part 1 (ed. By V. Gardiner), John Wiley & Sons Ltd, pp. 1009-1027.

Lottermoser, B.G., (2010), Mine wastes: characterization, treatment and environmental impacts, 3rd edn. Springer, Berlin, 400 p.

Macklin, M.G., Brewer, P.A., Bălțeanu, D., Coulthard, T.J., Driga, B., Howard, A.J., Zaharia, S., (2003), The long term fate and environmental significance of contaminant metals released by the January and March 2000 mining tailings dam failures in Maramures County, upper Tisa Basin, Romania, Applied Geochemistry, 18, pp. 241-257.

Macklin, M.G., Ridgway, J., Passmore, D.G., Rumsby, B.T., (1994), The use of overbank sediment for geochemical mapping and contamination assessment: results from selected English and Welsh floodplains. *Applied Geochemistry*, 9, pp. 689–700.

Manilici, V., Kalmar, J., (1992), Asupra compoziției mineralogice și a temperaturilor de cristalizare a mineralelor din zăcămintele Băiuț, Văratec și Cizma – Coasta Ursului. *Studii și Cercetări de Geologie*, 37, pp. 17-28.

Marinescu, M., Kriz, Al., Tiess, G., (2013), The necessity to elaborate minerals policies exemplified by Romania, *Resources Policy*, 38, pp. 416-426.

Miller, J.R., (1997), The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites. *Journal of Geochemical Exploration*, 58, pp.101-118.

Ministerului Economiei, (2017). Raport “Inventarierea și inspecția vizuală a haldelor de steril și a iazurilor de decantare de pe teritoriul României”, 30 p. Disponibil la (www.economie.gov.ro), accesat în data de 24.02.2020.

Modoi, 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*, Iași, 13(9), pp. 2325-2336.

Mohan, V.S., Nithila, P., Jayarama, R., (1996), Estimation of heavy metals in drinking water and development of heavy metal pollution index. *Journal of Environmental Science and Health*, 31(2), pp. 283-289.

Moiola, R.J., Weiser, D., (1968), Textural parameters: An evaluation, *Journal of Sedimentary Petrology*, 38(1), pp. 45-53.

Muller, G., (1969), Index of Geoaccumulation in sediments of the Rhine River, *GeoJournal*, , 2(3), pp. 108-118.

Ozunu, Al., Ștefănescu, L., Costan, C., Miclean, M., Modoi, C., Vlad, Ș. N., (2009), Surface Water Pollution Generated by Mining Activities. Case Study: Arieș River Middle Catchment Basin, Romania, *Environmental Engineering and Management Journal*, Iași, 8(4), pp. 809-815.

Pan, J., Oates, C.J., Ihlenfeld, C., Plant, J.A., Voulvoulis, N., (2010), Screening and prioritisation of chemical risks from metal mining operations, identifying exposure media of concern. *Environmental Monitoring and Assessment*, 163(1–4), pp. 555–571.

Passega, R., (1957), Texture as a characteristic of clastic deposition, American Association of Petroleum Geologists, 41, pp. 1952-1984.

Pentreath, P.J., (1994), The discharge of waters from active and abandoned mines. In: Hester, R.E., Harrison, R.M., (Eds.), Mining and Its Environmental Impact. Royal Society of Chemistry, 164 p.

Perry, C., Taylor, K., (2007), Environmental Sedimentology, Manchester Blackwell Publishing Ltd, 441 p.

Plumlee, G.S., Logsdon, M.J., (1999), The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A. Processes, techniques, and health issues. Plumlee GS, Logsdon MJ (eds), Reviews in Economic Geology, 6A, pp. 71-116.

Posea, Gr., Moldovan, C., Posea, A., (1980), Județul Maramureș, Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, 179 p.

Prasad, B., Kumari, S., (2008), Heavy metal pollution index of ground water of an abandoned open cast mine filled with fly ash: A case study. Mine Water and the Environment, 27(4), pp. 265-267.

Prasad, B., Mondal, K.K., (2008), The impact of filling an abandoned opencast mine with fly ash on ground water quality: A case study. Mine Water and the Environment, 27(1), pp. 40-45.

Retegan, I., Bandula, O., Grigorescu, M., Husian, M., Nădișan, I., (1980), Județele Patriei, Maramureș Monografie, Ed. Sport-Turism, București, 330 p.

Rus, D., Bott, R., (2000), Țara Lăpușului, Editura Corvin, Deva, 144 p.

Salomon, W., (1995), Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. Journal of Geochemical Exploration, 52, pp. 5-23.

Shepard, F.P., (1954), Nomenclature based on sand-silt-clay ratios: Journal of Sedimentary Petrology, 24, pp.151-158.

Shweta, T., Sharma, B., Singh, P., Dobhal, R., (2013), Water quality assessment in term of water quality index. American Journal of Water Resources, 1(3), pp. 34-38.

Singh, M., Müller, G., Singh, I.B., (2002), Baseline concentrations and natural distributions of heavy metals in sediments of the Ganga River, India, *Water, Air, and Soil Pollution*, 141, pp. 35-54.

SR EN 14688-2:2005, Cercetări și încercări geotehnice. Identificarea și clasificarea pământurilor. Partea 2: Principii pentru o clasificare.

STAS 1913/5-1985, Teren de fundare. Determinarea granulozității.

Student, (1908), The probable error of a mean. *Biometrika*, 6, pp. 1–25.

Șipoș, P., (2010), Sorption of copper and lead on soils and soil clay fractions with different clay mineralogy, *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 5(2), pp. 111-118.

Tomlinson, D.C., Wilson J.G., Harris C.R., Jeffery D.W., (1980), Problems in the assesment of heavy metals levels in estuaries and the formation of a pollution index, *Helgoländer Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen*, 39, pp. 566-575.

Visher, G.S., (1969), Grain size distributions and depositional processes, *Journal of Sedimentary Petrology*, 39, pp. 1074-1106.

Wu, C., Zhang, L., (2010), Heavy metal concentrations and their possible sources in paddy soils of a modern agricultural zone, southeastern China, *Environmental Earth Sciences*, 60, pp. 45-56.

Younger, P.L., Banwart, S.A., Hedin, R.S., (2002), *Mine water: Hydrology, Pollution, Remediation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 442 p.

*** ORDIN Nr. 756 din 3 noiembrie 1997 pentru aprobarea Reglementării privind evaluarea poluării mediului

*** ORDIN nr. 161 din 16 februarie 2006 pentru aprobarea Normativului privind clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a corpurilor de apă

*** Hotărâre nr. 352 din 21 aprilie 2005 privind modificarea și completarea Hotărârii Guvernului nr.188/2002 pentru aprobarea unor norme privind condițiile de descărcare în mediul acvatic a apelor uzate