



UNIVERSITATEA „BABEŞ-BOLYAI”

CLUJ-NAPOCA

FACULTATEA DE ŞTIINŢA ŞI INGINERIA MEDIULUI

ŞCOALA DOCTORALĂ ŞTIINŢA MEDIULUI



TRATAREA APELOR ACIDE PRIN METODE PASIVE

TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

CONDUCĂTOR DE DOCTORAT

Prof. Univ. Dr. CĂLIN BACIU

DOCTORAND

IOAN-DORIAN BRĂHAIŢA

Cluj-Napoca
2020

Mulțumiri

Doresc să aduc mulțumiri domnului Prof. Univ. Dr. Călin Baciuc pentru ajutorul, susținerea și încrederea pe care mi-a acordat-o pe toată perioada stagiului de doctorat.

De asemenea, doresc să adresez mulțumiri comisiei de îndrumare, domnului Conf. dr. Radu Mihăiescu, doamnei Lect. dr. Cristina Modoi și nu în ultimul rând doamnei Conf. dr. Dana Malschi, care a crezut în potențialul meu încă din perioada studiilor universitare de licență. Totodată, aduc mulțumiri întregului colectiv de profesori și cercetători din cadrul Facultății de Știința și Ingineria Mediului, Universitatea Babeș-Bolyai.

Nu pot să uit de anii frumoși petrecuți împreună cu colegii de birou și doctorat care mi-au fost adevărați prieteni și pe această cale doresc să le mulțumesc.

Pentru suportul și ajutorul acordat pe perioada stagiului de cercetare desfășurat la Facultatea de Științe din cadrul Universității din Porto, doresc să-i mulțumesc domnului Prof. Iuliu Boboș. În vederea obținerii și interpretarea analizelor mineralogice, adresez mulțumiri domnului Conf. dr. Nicolae Har din Departamentul de Geologie, din cadrul Facultății de Biologie și Geologie, Universitatea Babeș-Bolyai.

Mulțumiri prietenilor care au fost alături de mine și m-au încurajat în această perioadă.

În final doresc să aduc deosebite și calde mulțumiri soției mele, Diana, părinților, surorii care prin suportul, ajutorul, răbdarea și rugăciunile lor mi-au fost aproape pe toată perioada stagiului de doctorat.

Această etapă din dezvoltarea mea profesională a însemnat muncă, dăruire și curaj care au fost răsplătite cu satisfacții, realizări și colaborări deosebite. Pentru aceasta doresc să mulțumesc lui Dumnezeu.

În cercetarea realizată pentru elaborarea unei părți din prezenta lucrare, am beneficiat de 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/132400, cu titlul “Tineri cercetători de succes – dezvoltare profesională în context interdisciplinar și internațional”.

*De asemenea, pentru realizarea cercetării am beneficiat de sprijin financiar din partea CCCDI-UEFISCDI, proiect 3-005 **Tools for sustainable gold mining in EU (SUSMIN)**.*

Cuprins

Capitolul 1 – Formarea apelor acide și efectul acestora asupra mediului.....	5
1.1 Generarea apelor acide	5
1.2 Efectele apelor acide asupra mediului.....	6
Capitolul 2 Metode de tratare a apelor acide	7
2.1 Metode active	8
2.2 Metodele pasive	8
2.2.1 Zonele umede construite („Wetlands”).....	9
2.2.2 Bioreactoare	9
2.2.3 Drenuri de calcar	10
2.2.4 Fitoremedierea	11
2.3 Valorificarea deșeurilor în urma tratării și recuperarea metalelor din apele acide	11
2.3.1 Valorificarea plantelor	12
2.3.2 Recuperarea metalelor.....	12
2.3.3 Pigmenți	13
2.3.4 Materiale de construcți.....	13
Capitolul 3 Obiectivele studiului și zonele studiate.....	14
3.1 Obiectivele studiului și motivarea alegerii temei.....	14
3.2 Exemple privind aplicarea tehnicilor pasive – Galeria Reiner (Maramureș) și mina Jales (Portugalia).....	14
3.2.1 Galeria Reiner – Cavnic	14
3.2.2 Mina Jales – Portugalia	15
3.3 Descrierea zonelor studiate	15
3.3.1 Zona minieră Roșia Montană	15
3.3.2 Zona minieră Baia Mare	16
3.4 Alegerea și descrierea tipurilor de calcar utilizate în studiu	17
Capitolul 4 Metodologia experimentelor din laborator și teren.....	17
4.1 Experimente de laborator în care s-a utilizat calcar	17
4.1.1 Experiment în coloană.....	17
4.1.2 Experiment static.....	18
4.1.3 Experiment dinamic	18
4.1.4 Experiment teren	20
4.2 Experimente de laborator în care s-au utilizat plante.....	21
Capitolul 5 Rezultate obținute și interpretarea acestora.....	21

5.1 Experiment dinamic cu sistem închis/deschis cu filtrări multiple	21
5.2 Experiment static.....	24
5.3 Experiment dinamic în flux continuu.....	26
5.4 Analiza mineralogică a sedimentelor	32
5.5 Experimente de laborator în care s-au utilizat plante.....	33
5.5.1 Analiza parametrilor fizico-chimici și a metalelor grele din apă înainte și după experiment.....	33
5.5.2 Analiza metalelor grele din plante	34
5.4 Experimentul din teren – Iazul de decantare Aurul (Baia Mare)	35
5.4.1 Monitorizarea parametrilor fizico-chimici și metalelor grele pe parcursul experimentului pilot.....	35
5.4.2 Analiza mineralogică și metalele grele din crusta de calcar și sedimente	38
5.4.3 Metalele grele din plante.....	38
Capitolul 6 Discuții	39
Capitolul 7 Concluzii	42
Diseminarea rezultatelor	45
Bibliografie	46

Cuvinte cheie: ape acide, metode pasive/active, calcar, fitoremediere, stație pilot.

Capitolul 1 – Formarea apelor acide și efectul acestora asupra mediului

În Capitolul 1 este prezentată problematica apelor acide începând cu modul și cauzele generării acestora și continuând cu efectele pe care aceste ape le au asupra mediului înconjurător.

1.1 Generarea apelor acide

De la momentul când omul a început să confecționeze unelte din piatra și până acum, au fost exploatate aproximativ 1.150 milioane tone de metale precum cupru, plumb, cobalt, zinc, cadmiu și crom (Sheoran & Sheoran, 2006). O dată cu dublarea populației lumii din intervalul 1956–1990, producția de metale neferoase (zinc, cupru, staniu, plumb, nichel, aluminiu) a crescut de opt ori. O problemă gravă cu care se confruntă în prezent industria minieră este masa enormă de steril depusă în iazuri de decantare. Încă de la începutul anilor 2000, această cantitate era de aproximativ 18 miliarde de m³/an și se preconiza dublarea ei în următorii 20-30 de ani (Aswathanarayana, 2003). Apa care se infiltrează prin sterilul din iazuri devine acidă și această natură acidă a soluției permite mobilizarea metalelor și trecerea acestora într-o formă solubilă (Sheoran & Sheoran, 2006).

În cazul lipsei unor programe de remediere, sursele de ape acide pot să rămână active timp de decenii sau chiar secole de la închiderea activității miniere (Modis et al., 1998). În perioada activă a unei mine, apele acide sunt menținute la cote scăzute prin pompare și tratare în stații de epurare. Problema de management a apelor acide apare mai ales după sistarea activității miniere, când pompele de recirculare a apei sunt oprite și minele abandonate (Simate & Ndlovu, 2014).

Chimismul apelor acide este determinat de geologia regiunii miniere, activitatea microorganismelor, temperatură și de disponibilitatea apei și a oxigenului. Acești factori sunt foarte variabili de la o regiune la alta și din acest motiv, predicția, prevenirea, izolarea și tratamentul apelor acide trebuie luate în considerare cu atenție și cu mare specificitate (Manders et al. 2009).

Apele acide se formează atunci când mineralele din grupa sulfurilor, îndeosebi piritul, sunt expuse la condiții de oxidare (Simate & Ndlovu, 2014; J. Skousen et al., 1998; US Environmental Protection Agency, 1994). Generarea apelor acide nu se limitează numai la industria minieră, ci poate apărea și în cazul expunerii sulfurilor prin alte activități, precum construcția de autostrăzi și tuneluri și alte săpături profunde (J. Skousen et al., 1998). Apele acide sunt caracterizate de un pH scăzut, concentrații ridicate de fier, sulfați și metale grele în diferite proporții (Peppas et al. 2000). Încărcătura

metalică a apelor este îngrijorătoare, la fel ca aciditatea, în ceea ce privește deteriorarea mediului (Filipek et al., 2003; Kuyucak, 2002).

Principalele componente care stau la baza generării apelor acide sunt sulfurile, umiditatea și un oxidant, care este oxigenul sau fierul trivalent. În majoritatea cazurilor, bacteriile joacă un rol major în accelerarea generării de ape acide (Akcil & Koldas, 2006; González-Toril et al., 2003).

Factorii chimici, biologici și fizici sunt importanți pentru generarea apelor acide. După Akcil și Koldas (2006), acești factori sunt: pH-ul, temperatura, oxigenul în fază gazoasă, oxigenul în fază apoasă, gradul de saturație cu apă, activitatea chimică a fierului feric (Fe^{3+}), energia activității chimice, suprafața de expunere a sulfurilor metalice și activitatea bacteriană. Pe lângă acești factori, permeabilitatea haldelor de steril este un alt factor deosebit de important. O permeabilitate ridicată determină pătrunderea oxigenului prin steril, determinând o accelerare a reacțiilor chimice generatoare de aciditate (Akcil & Koldas, 2006).

Cea mai cunoscută specie de bacterii active în apele acide este *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Această bacterie este implicată în oxidarea piritei (Jennings et al., 2008; Singer & Stumm, 1970). Pe lângă oxidarea piritei, *A. ferrooxidans* contribuie și la oxidarea altor sulfuri, precum cele de arsen, cupru, cadmiu, cobalt, nichel, plumb, zinc, molibden și stibiu.

Datorită caracterului difuz și mobilității apelor, acestea reprezintă principala cale de transport a contaminanților în mediu. Prin urmare, toate măsurile care vizează controlul migrației apelor acide se referă la controlul fluxului de apă (Akcil și Koldas 2006; Vila et al. 2008).

1.2 Efectele apelor acide asupra mediului

În urma oxidării mineralelor sulfidice rezultă acid sulfuric, care ulterior determină mobilizarea de metale. Astfel, apele acide conțin concentrații ridicate de acid și metale dizolvate. Problemele de mediu apar atunci când acest complex de poluanți ajunge în apele subterane sau în cursurile de apă de suprafață (Simate & Ndlovu, 2014).

Contaminarea cu metale grele din apă afectează oamenii și animalele prin două aspecte (Akpor & Muchie, 2010). În primul rând, metalele grele au capacitatea de a persista în ecosistemele naturale pe o perioadă îndelungată. În al doilea rând, acestea au capacitatea de a se acumula succesiv în lanțul trofic, provocând astfel boli acute și cronice. Metalele grele afectează funcțiile metabolice în două moduri: (1) se acumulează în organele și glandele vitale (inimă, creier, rinichi, oase, ficat) afectând

funcționarea normală a acestora și (2) inhibă absorbția, interferând sau înlocuind mineralele nutritive, împiedicând astfel funcționarea lor biologică (Singh et al. 2011).

Aciditatea, la rândul său, are un efect foarte toxic asupra oamenilor și animalelor. La început, apele acide sunt foarte limpezi, dar treptat primesc o culoare viu portocalie, datorită neutralizării și precipitării oxizilor de fier (Cotter & Brigden, 2006). Acest precipitat este foarte fin și se depune pe substratul râurilor, în cursurile de ape și oceane (Simate & Ndlovu, 2014).

Organismele acvatice, precum peștii, acumulează metale grele direct din apa contaminată și indirect prin intermediul lanțului trofic (Khayatzadeh & Abbasi, 2010). Deoarece metalele grele sunt foarte persistente și toxice chiar și în cantități mici, pot provoca stres oxidativ sever în organismele acvatice (J. Singh & Kalamdhad, 2011). Cadmiul, cuprul, plumbul și zincul sunt metale de interes deosebit datorită toxicității lor severe asupra organismelor acvatice (Lewis & Clark, 1997).

Capitolul 2 Metode de tratare a apelor acide

Dat fiind că efectele apelor acide asupra mediului au devenit mai vizibile de-a lungul anilor, o mulțime de cercetări s-au axat pe dezvoltarea tehnicilor de remediere, respectiv de control al sursei de generare a apelor acide și a rutei de migrație a acestora (Johnson și Hallberg 2005). Metodele de control ale sursei sunt centrate către controlul generării apelor acide la locul de formare a acestora (Egiebor & Oni, 2007; Luptakova et al., 2010).

Apele acide pot fi neutralizate folosind substanțe chimice cum ar fi varul, carbonatul de calciu, var hidratat, sodă caustică, sodă calcinată etc., care conduc la producerea de nămoluri voluminoase. Gestiunea acestor nămoluri reprezintă o problemă de mediu ce implică costuri suplimentare (Fiset et al., 2002). Astfel, costurile ridicate ale tehnologiilor convenționale de tratare a apelor acide au generat presiuni economice și i-au determinat pe ingineri să caute modalități creative, eficiente din punct de vedere al costurilor și totodată ecologice (Sheoran & Sheoran, 2006).

Aceste tehnici pot fi clasificate în două categorii: active și pasive. O clasificare utilă a acestor metode se poate realiza pe baza activității biologice (abiotic/biotic) (Johnson și Hallberg 2005). În cadrul fiecărei grupe există procese active și pasive (Johnson și Hallberg 2005).

Tehnicile active sunt mai potrivite pentru a fi folosite în cazul minelor aflate în exploatare. Acest lucru este datorat faptului că în perioada activă a unei mine, cantitatea de apă generată ce trebuie tratată este foarte mare. Tehnicile pasive sunt o soluție mai realistă atunci când se realizează tratarea apelor acide în cazul minelor abandonate. În aceste zone sunt necesare opțiuni de tratare durabile din

punct de vedere ecologic și cu costuri reduse. Pentru ca aceste costuri să fie mici, tehnicile de tratare trebuie să funcționeze independent și fără o sursă de energie electrică (PIRAMID Consortium, 2003).

2.1 Metode active

Tehnologiile active sunt foarte eficiente, dar în contrast cu tehnologiile pasive necesită întreținere continuă, pot fi periculoase și de asemenea sunt foarte costisitoare. Tehnologiile active constau în proceduri mecanizate, în care sunt adăugate diverse substanțe chimice precum varul, pentru creșterea pH-ului și pentru favorizarea precipitării metalelor sub formă de hidroxizi și carbonați (Tünay și Kabdaşli 1994; Matlock et al. 2002; Herrera et al. 2007; Harvey et al. 2011).

Un exemplu de tehnologie activă este cea în care se utilizează nămol de mare densitate (HDS) în stații de epurare (Coulton et al., 2003). Un alt exemplu sunt procesele de schimb ionic (cationi-anioni) (Schoeman & Steyn, 2001) și de flotare cu membrană (Sudilovskiy et al., 2008).

Unul dintre avantajele majore ale procesului de tratament activ este că, spre deosebire de sistemele pasive de tratare, acesta nu necesită spațiu sau construcții suplimentare. În plus, procesul de tratament activ este rapid și eficient în neutralizarea apelor acide și îndepărtarea metalelor. Alt avantaj al tehnicii de tratament activ este costul mai mic asociat manipulării și eliminării nămolurilor în comparație cu tehnicile de tratare pasivă (Coulton et al. 2003).

Dezavantajul major al tratamentelor active este că necesită o furnizare continuă de produși chimici și de energie pentru eficiența tratamentului. Cheltuielile cu produșii chimici și personalul angajat să opereze sistemele cresc semnificativ costurile totale ale acestor tehnologii. Eficiența acestor sisteme depinde în totalitate de întreținerea permanentă și furnizarea de substanțe chimice, ceea ce face dificil controlul pentru majoritatea locațiilor miniere abandonate și care se află la o distanță mare (RoyChowdhury et al. 2015).

2.2 Metodele pasive

Tehnologiile pasive sunt mai accesibile din punct de vedere economic și necesită puține activități de mentenanță. De asemenea, se folosesc puține substanțe chimice sau biologice, ceea ce permite dezvoltarea organismelor vii care ajută la diminuarea concentrațiilor de contaminanți (Jiménez-Castañeda, 2014). Totodată, valoarea pH-ului apelor ce trec prin sistemul de tratare crește

spre o valoare neutră. Unele dintre cele mai frecvent folosite tehnologii pasive de tratare sunt cele care utilizează calcarul pentru neutralizarea apelor și precipitarea metalelor grele.

Tehnologiile pasive de tratare a apelor acide pot fi clasificate în două grupe: tehnologii convenționale și emergente. Tehnologiile convenționale de tratare pasivă sunt zonele umede construite și bioreactoarele de reducere a sulfatului anaerob. În categoria tehnologiilor emergente se încadrează fitoremedierea (RoyChowdhury et al. 2015).

2.2.1 Zonele umede construite („Wetlands”)

Zonele umede construite sunt cele mai frecvente tehnologii pasive utilizate pentru tratarea apelor acide (Hallberg & Johnson, 2005; Mays & Edwards, 2001; Mitsch & Wise, 1998). În afară de tratarea apelor reziduale menajere, comerciale și industriale, în ultimele decenii, eforturile de cercetare au fost îndreptate spre zonele umede ca mijloc de reducere a metalelor grele din apele acide cu costuri scăzute (Matagi et al., 1998, Fyson et al., 1994). Există două tipuri de zone umede: în mediu aerob și în mediu anaerob. *Zonele umede construite aerob* sunt corpuri de apă puțin adânci (<30 cm), care asigură suficient timp de retenție pentru oxidarea și precipitarea hidroxizilor metalici. Plantele precum *Typha* sp., *Juncus* sp. și *Scirpus* sp. au rol de a regla fluxul de apă, de a stabiliza și de a acumula metale. Totodată mențin populația microbială și măresc valoarea estetică a sitului contaminat (Johnson și Hallberg 2005; Skousen și Ziemkiewicz 2005).

Sistemele anaerobe conțin substraturi bogate în materie organică, care asigură condiții de reducere și agenți de neutralizare (calcar). Deseori, zonele umede construite anaerob sunt subterane și sunt lipsite de vegetație. În acest tip de sisteme, aciditatea apei este scăzută prin efectul neutralizator al calcarului și metabolizarea bacteriilor reducătoare de fier și sulfat. Substraturile bogate în produși organici sunt constituite din amestecuri de produse biodegradabile, cum ar fi gunoi de grajd cu paie, turbă și rumeguș. Acest amestec servește ca sursă de hrană pentru bacteriile anaerobe reducătoare de fier și sulfat. Ca substrat pentru comunitățile microbiene se folosește gunoiul de grajd sau compostul de ciuperci (Skousen et al. 2000; Johnson și Hallberg 2005; Wieder 1992).

2.2.2 Bioreactoare

O altă tehnologie pasivă des utilizată este cea pe bază de bioreactori cu compost, care generează alcalinitate. În aceste reactoare sunt folosite bacterii reducătoare de sulfat și materie organică (Choudhary & Sheoran, 2012; Cole et al., 2011; Gibert et al., 2005).

Bacteriile reducătoare de sulf sunt un grup de bacterii chemoorganotrofe și strict anaerobe, reprezentate în primul rând de genurile *Desulfovibrio*, *Desulfomicrobium*, *Desulfobacter* și *Desulfotomaculum* (RoyChowdhury et al. 2015).

Bioreactoarele contribuie la îmbunătățirea calității apei prin reducerea sulfatului, a acidității și a concentrației de metale din apele acide. Numeroase studii au fost efectuate pentru a testa eficiența bacteriilor care reduc sulfatul la diferite valori ale pH-ului. Rezultatele au demonstrat că eficiența cea mai bună a bacteriilor reducătoare de sulfat este la o valoare a pH-ului cuprinsă între 5 și 8. O valoare scăzută a pH-ului reduce activitatea bacteriilor reducătoare de sulfat și favorizează creșterea solubilității sulfurilor metalice (Neculita et al. 2007; Dvorak et al. 1992; Willow și Cohen 2003).

2.2.3 Drenuri de calcar

Drenurile de calcar se utilizează atât în medii anoxice (sisteme închise), cât și în medii în prezența oxigenului (sisteme deschise). *Drenurile în mediu anoxic* (DCA) sunt cele mai întâlnite sisteme pasive de tratare a apelor acide ce utilizează calcar. De cele mai multe ori acestea sunt sisteme subterane, cu lungimea de 30 m, adâncimea de 1,5 m și lățime de 0,6-20 m umplute cu calcar. În aceste drenuri calcarul reacționează cu apa acidă rezultând dioxid de carbon (CO₂), ceea ce favorizează creșterea alcalinității (Watzlaf et al. 2004). Datorită lipsei de oxigen din sistem și la o valoare a pH-ului mai mică de 6, fierul rămâne în formă redusă, neprecipitând sub formă de hidroxid de fier (Skousen 1997; Johnson și Hallberg 2005).

În mod obișnuit, drenurile în mediu anoxic sunt folosite împreună cu zonele umede construite aerobe și anaerobe (Skousen et al. 2000; Johnson și Hallberg 2005; Kleinmann et al. 1998).

Canalele deschise de calcar (CDC) cresc alcalinitatea apei acide în canale deschise sau în șanțuri căptușite cu calcar (Ziemkiewicz et al. 1994). Apa acidă se scurge prin aceste șanțuri și prin dizolvarea calcarului, apa este tratată. Datorită prezenței oxigenului, fierul și aluminul precipită sub formă de hidroxizi, acoperind suprafața calcarului.

Factorii de proiectare care pot fi modificați pentru o performanță optimă a canalelor deschise de calcar sunt lungimea și gradientul canalului, care afectează turbulența și rata de acoperire. Performanța optimă este atinsă pe pante care depășesc 20%, deoarece viteza apei menține în suspensie hidroxizii precipitați și păstrează curate suprafețele calcarului (Skousen 1997).

Canalele deschise de calcar pot elimina aciditatea din apele acide cu până la 69%, fierul cu 72%, manganul și aluminiul cu 20% (Skousen et al. 2000; Skousen și Ziemkiewicz 2005; Ziemkiewicz et al. 1997). Pentru maximizarea eficienței tratamentului și îndepărtarea metalelor din apele acide, canalele deschise de calcar se utilizează simultan și cu alte sisteme pasive (Skousen 1997). Avantajul major al acestor canale este costul scăzut, deoarece o dată construite, nu necesită întreținere, cu excepția realimentării cu calcar, pe măsură ce acesta se consumă (Skousen et al. 2000).

2.2.4 Fitoremedierea

Fitoremedierea este o tehnologie pasivă de tratare a apelor acide. Fitoremedierea poate fi aplicată atât solurilor, cât și apelor acide. Fitoremedierea siturilor contaminate implică în principal două mecanisme: fitoextracția și fitostabilizarea. În procesul de fitoextracție, plantele extrag metale grele din solurile și apele contaminate și le stochează în biomasa lor. Pe de altă parte, fitostabilizarea asigură o acoperire vegetativă a solurilor acide și contaminate (Baker și Brooks 1989; Salt et al. 1995; Cunningham et al. 1997; Tordoff et al. 2000; Padmavathiamma și Li 2007).

Tehnologiile pasive de tratare depind de mai mulți factori: debitul apei, mărimea ariei construite, caracteristicile deșeurilor, topografia locală și mediul. De cele mai multe ori, pentru ca apele acide să poată fi evacuate în mediu după tratare, sistemele mai sus menționate trebuie să fie utilizate combinat. Costurile de construire a sistemelor pasive de tratare sunt foarte ridicate, iar aceste sisteme necesită și o monitorizare și întreținere periodică (Gusek, 2013). De asemenea, sistemele de tratare pasivă generează o cantitate considerabilă de nămol, iar costul de eliminare a acestuia este însemnat (RoyChowdhury et al. 2015).

2.3 Valorificarea deșeurilor în urma tratării și recuperarea metalelor din apele acide

Valorificarea deșeurilor și recuperarea metalelor are ca obiective reducerea nămolurilor reziduale, generarea unui venit pentru a recupera costurile de tratare și totodată contribuie la durabilitatea pe termen lung a proiectelor de tratare a apelor (Simate & Ndlovu, 2014).

O atenție deosebită trebuie îndreptată spre recuperarea materialelor utile din punct de vedere industrial. Prin urmare, recuperarea produselor utile din fluxurile de deșeurii din procesele de tratare poate include următoarele: recuperarea metalelor; recuperarea produselor vandabile (sulfur, acidul sulfuric sau sulfatul); producția de energie electrică; recuperare alcalină (carbonatul de calciu);

materiale pentru construcții (gipsul și cimentul); utilizarea agricolă (îngrășământ); adsorbanții utilizați în tratarea apelor uzate municipale și industriale (Simate & Ndlovu, 2014); pigmenți (ferihidritul) (R.S. Hedin, 2003); recuperarea plantelor (Rahman & Hasegawa, 2011).

2.3.1 Valorificarea plantelor

Managementul plantelor după procesul de extracție a contaminanților și recoltarea acestora reprezintă o problemă importantă. În alegerea metodei de eliminare a acestor plante sunt luate în calcul fezabilitatea de aplicare din punct de vedere economic și de mediu. Astfel, în studiul realizat de Rahman și Hasegawa (2011) sunt prezentate câteva opțiuni pentru managementul plantelor recoltate. O primă metoda propusă de Thomas și Eden (1990) este aceea de incinerare și utilizarea cenușii ca fertilizator sau transformarea în cărbune.

Combustibili lichizi, cum ar fi etanolul, pot fi produși din plante acvatice, prin hidroliză împreună cu fermentația, care ar face din plante un substrat bun (Gunnarsson & Petersen, 2007).

Brichetarea ar fi o opțiune bună pentru tratamentul plantelor acvatice bioacumulatoare. Thomas și Eden (1990) au raportat că brichetarea zambilei de apă este o metoda viabilă. După uscare, zambila de apă poate să fie presată și transformată în brichete sau peleți. Materialul obținut are o energie care se apropie de cea a cărbunilor (Gunnarsson & Petersen, 2007; Thomas & Eden, 1990).

Descompunerea anaerobă este un proces biologic în care materia organică este degradată în lipsa oxigenului, rezultând un subprodus, biogaz. Producerea de biogaz ar fi o idee viabilă, interesantă și totodată ecologică pentru managementul plantelor care au realizat fitoremedierea.

2.3.2 Recuperarea metalelor

Apele acide de mină se caracterizează printr-o compoziție diferită de metale grele în funcție de tipul depozitului minier (Sheoran & Sheoran, 2006). Beneficiul comercial al metalelor dizolvate poate fi realizat numai dacă sunt extrase sau concentrate selectiv.

Tratamentul cel mai general de tratare al apelor acide implică adăugarea de reactivi alcalini pentru creșterea pH-ului și precipitarea metalelor dizolvate ca hidroxizi (Menezes et al., 2009). În mod obișnuit, această etapă este urmată de colectarea și prelucrarea nămolului cu conținut de metale grele. De cele mai multe ori, acesta este îngropat în depozite special amenajate (Brown & CLF Technologies, 1996). Deși acest tratament poate oferi o remediere eficientă, dezavantajul major îl reprezintă costurile operaționale mari și problemele legate de eliminarea nămolului voluminos

rezultat (D. B. Johnson și Hallberg 2005; J. Skousen et al. 1998; Menezes et al. 2009; Matlock et al. 2002; Sampaio et al. 2009). În plus, extracția selectivă a metalelor grele este foarte dificil de realizat (Simate & Ndlovu, 2014). O opțiune mai durabilă ar trebui să se bazeze pe recuperarea și utilizarea metalelor grele. Utilizând metode chimice și biologice, MacIngova și Luptakova (2012) au reușit îndepărtarea selectivă a Fe, Cu, Al, Zn și Mn din apele acide printr-un proces selectiv de precipitare secvențială (SSP).

2.3.3 Pigmenți

Studiile au arătat că nămolurile obținute din apele acide pot servi la producerea de pigmenți anorganici (R.S. Hedin, 2003; Marcello et al., 2008; Michalková et al., 2013) și a particulelor magnetice precum feritele (Wei et al. 2008). Pentru a produce oxizi de fier utilizabili ca materie primă pentru producerea de pigmenți sau aditivi în industria ceramicii, a fost elaborat un tratament al apelor acide folosindu-se un proces de precipitare selectivă în două etape (R.S. Hedin, 2003).

Cercetările efectuate de Cheng et al. (2007; 2011) au arătat că tehnologiile pentru celulele de combustie nu pot fi folosite doar pentru tratarea simultană a apelor acide și generarea de energie, ci și pentru a genera particule de oxid de fier cu dimensiuni adecvate pentru utilizare ca pigmenți și în alte aplicații. Diametrul particulelor oxizilor de fier poate fi controlat prin modificarea condițiilor din celula de combustie, în special a densității de curent, a pH-ului și a concentrației inițiale de fier feros. După uscare, particulele de oxid de fier au fost apoi transformate în goethit (α -FeOOH) (Simate & Ndlovu, 2014).

2.3.4 Materiale de construcții

Mulți dintre componenții din nămolurile rezultate în urma tratării apelor acide sunt aceiași cu cei utilizați în fabricarea cimentului. De exemplu: calcitul, gipsul, silicea, Al, Fe și Mn sunt materii prime pentru fabricarea cimentului. Prin urmare, aceste componente pot fi utilizate ca materii prime pentru fabricarea materialelor de construcție și a altor produse.

Capitolul 3 Obiectivele studiului și zonele studiate

În prima și a doua parte a acestui capitol sunt prezentate principalele obiective ale tezei și siturile studiate sau vizitate, în care s-a observat impactul apelor acide asupra mediului sau în care s-au aplicat metode pasive de tratare a apelor acide. În perioada pregătirii tezei, am efectuat un stagiu de cercetare la Universitatea din Porto, Portugalia (01.09.2015 – 30.09.2015). În ultima parte a acestui capitol sunt prezentate zonele miniere studiate, din punct de vedere geografic, geologic și al impactului pe care l-au avut activitățile miniere asupra mediului din zonă.

3.1 Obiectivele studiului și motivarea alegerii temei

Impactul post-minier asupra mediului a fost unul negativ, având un efect vizibil în special asupra resurselor de apă. După sistarea activităților miniere din România (2006), apele acide au continuat să reprezinte o problemă în zonele foste miniere.

Cele trei obiective generale ale tezei sunt:

1. Identificarea potențialului de neutralizare a apelor acide cu ajutorul calcarului.
2. Identificarea plantelor care au potențial de a acumula în țesuturi metale grele.
3. Realizarea și instalarea unei stații pilot în teren.

3.2 Exemple privind aplicarea tehnicilor pasive – Galeria Reiner (Maramureș) și mina Jales (Portugalia)

3.2.1 Galeria Reiner – Cavnic

Galeria Reiner este situată în apropierea orașului Cavnic din județul Maramureș. Această galerie atrage atenția în special din punct de vedere al modului de gestionare a apei acide care se generează.

În studiul realizat de Neamțu și Pică (2014) sunt evidențiate rezultatele pozitive în ceea ce privește utilizarea calcarului ca metodă pasivă de tratare a apelor acide aplicată în cazul Galeriei Reiner. În procesul de ecologizare al acestei galerii, neutralizarea pH-ului s-a realizat plin placarea cu calcar a pereților galeriei. Pentru ionii metalici precipitați s-a utilizat un strat de material filtrant. Conform studiului mai sus amintit, calitatea apei se îmbunătățește considerabil după trecerea prin calcar și stratul filtrant. Ulterior, apa este deversată într-un receptor natural.

În martie 2016 s-a prelevat o probă de apă de la Galeria Reiner. Asemenea studiului mai sus prezentat, rezultatele au arătat o calitate a apei foarte bună. Astfel, valoarea pH-ului a fost de 6,82. Valoarea concentrației metalelor grele a fost: Cu – 0,0564 mg/L, Cr – 0,0038 mg/L, Zn – 4,741 mg/L, Cd – 0,2114 mg/L. Concentrația de Fe și Ni a fost sub limita de detecție a aparatului. Valoarea concentrației de SO_4^{2-} a fost de 268,0 mg/L.

3.2.2 Mina Jales – Portugalia

După cum a fost menționat în introducerea acestui capitol, în anul 2015 am efectuat un stagiul de cercetare la Universitatea din Porto, Portugalia, în perioada 01.09.2015 – 30.09.2015. Obiectivul principal al stagiului efectuat în cadrul studiilor doctorale a vizat aprofundarea cunoștințelor în domeniul geochimiei, mai precis înțelegerea comportamentului metalelor grele/metaloizilor în mediu.

Mina Jales este localizată în Districtul Vila Real din nordul Portugaliei, la aproximativ 150 km de orasul Porto. Din punct de vedere geologic, mina se găsește în regiunea cunoscută sub numele de Campo. Împreună cu minele Gralheira și Tres formează districtul minier Jales. Regiunea este una auriferă, caracterizată de prezența rocilor metasedimentare în partea N-NE, în timp ce în partea de S-SV se regăsesc roci granitice (Neiva și Neiva 1990).

Pentru neutralizare s-au utilizat blocuri de calcar în bazinul de colectare și de-a lungul canalului de scurgere, care ducea apa în bazinul primar de neutralizare și aerare. Tratarea apei acide s-a bazat pe trei procese: oxidarea chimică a Fe^{2+} , neutralizarea apei acide cu ajutorul calcarului și precipitarea oxizilor de fier cu adsorbția în consecință și a celorlalți contaminanți. Ultimul bazin din sistemul de tratare, a fost destinat metodei pasive, care utilizează plante pentru extragerea metalelor. Plantele utilizate au fost *Typha* (papură) și *Juncus* (rogoz) (Boboș et al., 2010).

3.3 Descrierea zonelor studiate

3.3.1 Zona minieră Roșia Montană

Roșia Montană este situată în Munții Apuseni Sudici și este una dintre cele mai bogate regiuni cu aur din Europa, aparținând Patruleterului aurifer. Roșia Montană face parte din centura cea mai

nordică a acestui district metalogenetic, în care sunt cunoscute și alte zăcăminte de metale prețioase și cupru (Bucium, Roșia Poieni) (Baciu et al., 2012).

Din punct de vedere hidrografic, principalul curs de apă din zonă care este afectat de poluare este râul Abrud. Trei afluenți ai acestui râu formează rețeaua hidrografică a zonei Roșia Montană, pâraiele Roșia, Corna și Săliște (RMGC, 2006; Baciu et al. 2012).

Dintre cele trei văi menționate anterior, cea mai afectată este Valea Roșia. Apa contaminată din rețeaua de galerii subterane este evacuată prin mai multe ieșiri în Valea Roșia. Galeria principală de evacuare sunt Galeria 714 și Galeria Racoși. Apa evacuată din cele două galerii are un caracter acid, cu o valoare a pH-ului cuprinsă între 2,5 și 3. În plus, față de caracterul acid, studiile au indicat și concentrații ridicate de metale grele și alte substanțe chimice precum: As, Cd, Ni, Pb, Cr, Se și SO₄ (RMGC, 2006; Baciu et al. 2012).

În urma activităților miniere de la Roșia Montană, pe lângă poluarea apelor din zonă au fost generate și cantități importante de deșeuri miniere. Acestea se găsesc sub forma mai multor halde de steril de dimensiuni diferite, amplasate în apropierea zonei de exploatare și sub forma depozitelor de sterile de flotație, care au fost plasate în iazuri de decantare (RMGC, 2006; Baciu et al. 2012).

3.3.2 Zona minieră Baia Mare

Regiunea Maramureș are o lungă istorie a mineritului de metale prețioase și neferoase (Bailly et al. 2002). Activitatea minieră este documentată încă din secolul al XIV-lea și se presupune că a început în perioada romană. Exploatarea minieră din regiune s-a bazat pe extragerea metalelor neferoase, Cu, Pb, Zn, cât și a metalelor prețioase, Ag, Au din filoane de origine hidrotermală de vârstă Neogenă (Macklin et al., 2003).

În ceea ce privește hidrografia zonei, depresiunea Baia Mare face parte din bazinul hidrografic Someș (sub-bazinul Someșul inferior). Principalii afluenți sunt: Lăpuș, Căvnic și Săsar.

Studiul lui Macklin et al. (2003) a arătat că râurile Lăpuș și Someș sunt contaminate cu metale grele provenite din activitatea minieră din trecut, care a cunoscut un declin accentuat după 2000, încetând aproape total după 2006. În afară de prezența metalelor grele, o altă sursă de contaminare a râurilor sunt deșeuri industriale și urbane provenite în special de la orașele Baia Mare și Baia Sprie (Macklin et al., 2003).

Experimentul din teren s-a desfășurat pe iazul de decantare Aurul. Acesta se găsește la aproximativ 2.9 km de municipiul Baia Mare. Iazul are în vecinătatea lui (partea de E) o stație de epurare a surplusului de apă, care după tratare este evacuat în râul Lăpuș. Iazul a fost construit în anul 1999 și a avut rol de depozitare a sterilelor rezultate din activitatea uzinei de retratare a sterilelor.

3.4 Alegerea și descrierea tipurilor de calcar utilizate în studiu

Pentru experimentele de laborator au fost alese cinci tipuri de calcar din cinci zone diferite: Viștea, Săndulești, Geomal, Buciumi și Cuciulat. Carierele Viștea și Săndulești sunt localizate în județul Cluj, la aproximativ 20 km, respectiv 35 km de Cluj-Napoca. Cariera Geomal este localizată în județul Alba, la aproximativ 25 km de Alba Iulia. Cariera Cuciulat este localizată lângă localitatea Cuciulat din județul Sălaj. Este la aproximativ 45 km de Zalău și aproximativ 55 km de Baia Mare. Cariera Buciumi este localizată în județul Maramureș, la aproximativ 30 km de Baia Mare. Având în vedere proximitatea față de Iazul de decantare Aurul, pentru experimentul de teren s-a utilizat calcar de la această carieră.

Capitolul 4 Metodologia experimentelor din laborator și teren

4.1 Experimente de laborator în care s-a utilizat calcar

4.1.1 Experiment în coloană

Experimentul în coloană a avut ca scop observarea efectului calcarului asupra neutralizării apelor acide. Calcarul a fost prelevat din zona municipiului Cluj-Napoca (Str. Donath), de pe versantul stâng al Someșului. Înainte de experiment, calcarul a fost uscat timp de 24 de ore la o temperatură de 105°C. Premergător uscării, calcarul a fost zdrobit și sitat pentru a se obține granule de 6 – 10 și 10 – 20 mm. Pentru experiment s-a utilizat o cantitate de 972 g calcar (6 – 10 mm), într-o coloană cilindrică cu volumul de 800 ml.

Pentru sistemul închis s-a utilizat un cilindru de 800 ml, în care a fost introdus calcarul. În cazul sistemului deschis s-a utilizat un jgheab (PVC) cu lungimea de 100 cm și diametrul de 5 cm la o înclinație de 5 grade.

În fiecare experiment s-au utilizat 2 l de apă de la Galeria 714 – Roșia Montană, o probă cu același volum de la Iazul Central – Baia Mare și o probă martor. Soluția de probă martor a avut un pH inițial de 2.73, apropiat de cel din proba de la Roșia Montană și cel de la Iazul Central.

În ambele sisteme, cei 2 l de apă au fost filtrați de 4 ori prin coloana sau jgheabul de calcar, iar valoarea pH-ului a fost măsurată la intervale de 0, 30, 60, 120 și 180 s, cu multiparametrul WTW 320i.

4.1.2 Experiment static

Experimentul static a fost inițiat pentru a se determina eficiența a patru tipuri de calcar: Săndulești, Geomal, Viștea și Cuciulat. Calcarul a fost prelevat din cariere și uscat la temperatura camerei timp de 24 de ore. Pentru obținerea unei granulații de 6 – 10 mm, calcarul a fost sitat cu o sită vibrantă Retsch AS 200 basic.

În cadrul experimentului, s-au utilizat pahare Erlenmeyer, în care s-a introdus o cantitate de 120 ml de apă de la Roșia Montană sau Băița (Maramureș) și o cantitate de 150 g de calcar din zonele mai sus menționate. Durata experimentului a fost de 60 de minute. Studiile anterioare au demonstrat că un parametru esențial care determină eficiența de neutralizare a apelor acide este chimismul apei utilizate. Din acest motiv, în experiment s-a utilizat apă din două zone distincte – Roșia Montană (Galeria 714) și Băița (Maramureș) (Truță et al., 2017).

4.1.3 Experiment dinamic

Experimentul dinamic a fost inițiat în scopul observării comportamentului calcarului prin modificarea unor parametri precum: lungimea drenului, debitul apei, cantitatea de calcar, tipul de calcar. S-au utilizat sisteme în regim deschis și închis. Calcarul a fost mărunțit, uscat la temperatura camerei și sitat. Dimensiunea granulelor de calcar utilizate în experimente a fost de 5-10 mm și 20-40 mm.

Probele de apă au fost colectate la intervale de o oră, iar experimentele au durat 5 ore (R2, R3 și R5), 8 ore (experimente R6 și R7) și 12 ore (experiment R9). Pentru toate experimentele,

dimensiunea calcarului a fost de 5-10 mm, cu excepția experimentului R7, unde mărimea granulelor de calcar a fost de 20-40 mm.

În cadrul primelor experimente s-au construit două drenuri în sistem deschis cu lungimi diferite, de 1 m, respectiv de 2 m. Drenurile au fost construite dintr-un tub de PVC cu diametrul de 10 cm, secționat longitudinal.

Pentru sistemul în regim închis s-a utilizat un tub din PVC cu diametrul de 5 cm. Apa de alimentare a fost stocată într-un recipient de 20 l, prevăzut la bază cu un robinet de evacuare și reglare a debitului.

În urma primelor experimente, s-a stabilit că eficiența calcarului de neutralizare a apei a fost mai bună la sistemul cu lungimea de 2 m, un debit al apei de 25 mL/min și o granulație de 5 – 10 mm. Astfel, acești parametri au fost utilizați în experimentele următoare.

După cum a fost menționat mai sus, s-au utilizat tipuri diferite de calcar. Astfel, în experimentul R9 s-a utilizat calcar de Geomal.

Pentru aplicarea sistemului de tratare pasivă cu calcar în teren, s-au realizat două experimente (R15, R16) în care s-a utilizat calcar de la cariera Buciumi și apă de la Iazul de decantare Aurul. În Tabel 4.1 sunt prezentați parametrii drenurilor din cele 13 experimente realizate în laborator.

Tabel 4.1 Parametrii fizici ai sistemelor utilizate în experimente

Experiment	Lungime (m)	Debit (mL/min)	Cantitate calcar (kg)	Dimensiune calcar (mm)	Cariera de prelevare	Apă	Sistem
R2	1	50	2,6	5-10	Sandulesti	Roșia Montană	Deschis
R3	1	25	2,6	5-10	Sandulesti	Roșia Montană	Deschis
R5	2	50	5,2	5-10	Sandulesti	Roșia Montană	Deschis
R6	2	25	5,2	5-10	Sandulesti	Roșia Montană	Deschis
R7	2	25	5,2	20-40	Sandulesti	Roșia Montană	Deschis
R9	2	25	5,2	5-10	Geomal	Roșia Montană	Deschis
R11	2	25	5,2	5-10	Viștea	Roșia Montană	Închis
R12	2	25	5,2	5-10	Geomal	Roșia Montană	Închis
R13	2	25	5,2	5-10	Viștea	Roșia Montană	Deschis
R14	2	25	5,2	5-10	Buciumi	Roșia Montană	Deschis
R15	2	25	5,2	5-10	Buciumi	Baia Mare	Deschis
R16	2	25	4,3	5-10	Buciumi	Baia Mare	Închis
R17	2	25	5,0	5-10	Săndulești	Roșia Montană	Închis

În cazul tuturor experimentelor s-au prelevat probe la intervale de o ora. Probele prelevate în vederea analizării metalelor grele au fost filtrate prin filtrul de 0.45 μ m, acidulate la un pH <2 cu HNO₃ și păstrate în recipiente de 50 ml la temperatura de 4°C. Totodată, au fost prelevate probe în vederea analizării SO₄²⁻. Acestea au fost filtrate și păstrate în recipiente de 50 ml la aceeași temperatură. Analiza metalelor grele (Cd, Fe, Pb, Cr, Zn, Cu, Ni) s-a realizat cu ajutorul spectometrului de absorbție atomică ZEEnit 700 Analytik Jena.

Pentru analiza cationilor și anionilor s-a utilizat ion-cromatograful Dionex ICS1500. Parametrii fizico-chimici ai apei pentru toate probele au fost mășurați cu multiparametrul WTW 320i.

Analiza mineralogică a sedimentelor prelevate în urma experimentelor de laborator s-a realizat cu ajutorul difractometrului de raze X (Bruker D8Advance).

4.1.4 Experiment teren

Pentru a se evidenția randamentul sistemelor pasive și în teren, s-a realizat o mini-stație pilot pe Iazul Aurul (Baia Mare). Experimentul s-a desfășurat pe o perioadă de 17 zile, din 12 mai până în 29 mai 2016. Stația pilot a fost construită pe suprafața iazului propriu-zis.

Primul obiectiv al experimentului a fost neutralizarea apei acide prin utilizarea unui dren de calcar. Al doilea obiectiv a fost de a testa capacitatea de fitoextracție a patru specii diferite de plante (*Lemna minor*, *Vallisneria spiralis*, *Juncus effusus* (pipirig), *Phragmites australis* (stuf)). Mini-stația pilot a fost compusă din două părți:

1. Dren de calcar – cu rol în neutralizarea apei acide și reducerea concentrației de metale grele;
2. Iaz cu plante („wetland”) – cu rol de fitoextracție a metalelor grele din apă.

Drenul de calcar a fost realizat pe o lungime de 50 m, cu secțiune trapezoidală, având 0,25 m la bază și 0,35 m în partea superioară. Iazul cu plante a avut o lungime de 3 m, o lățime de 2 m, cu o adâncime medie de 0,3 m. Pentru drenul de calcar s-a utilizat o cantitate de 1,0 t cu granulația de 40-60 mm. Calcarul a provenit de la cariera Buciumi (jud. Maramureș).

Pe parcursul celor 17 zile de experiment s-au monitorizat parametrii fizico-chimici ai apei la intrarea în dren, la ieșirea din dren și la ieșirea din iazul cu plante (Figura 4.1). Totodată, din aceleași puncte s-au prelevat probe în vederea analizării ionilor și metalelor grele. Monitorizarea și prelevarea probelor s-a făcut la interval de 24 de ore. Probele au fost filtrate cu filtre de 0,45 μ m în recipiente de

plastic de 50 ml. Probele pentru metale grele au fost acidulate cu HNO_3 până la o valoare a pH-ului sub 2.

Tot în vederea analizării metalelor grele, la finalul celor 17 zile de experiment au fost prelevate probe de sediment din drenul cu calcar din primii 10 m, 25 m și 50 m și calcar de la aceleași distanțe. Calcarul prelevat a fost uscat la temperatura camerei și au fost prelevate probe de crustă de pe suprafața acestuia.

Pentru analiza metalelor grele din țesutul plantelor, acestea au fost uscate la temperatura de 105°C timp de 24 h, după care au fost mojarate cu o râșniță cu cuțite din oțel inoxidabil. Din fiecare probă de vegetație au fost pregătite subeșantioane de 3 g.

4.2 Experimente de laborator în care s-au utilizat plante

Metoda de lucru a inclus analiza parametrilor de calitate și a conținutului de metale grele din probele de apă și țesutul plantelor, înainte și după procesul de fitoextracție. Pe parcursul a trei săptămâni, speciile de plante au fost monitorizate. Trei tipuri de probe au fost utilizate în laborator: o probă martor, formată din apă plată îmbuteliată achiziționată din comerț, o probă de apă cu un conținut de 50% apă potabilă și 50% apă de la Galeria 714 – Roșia Montană, precum și o probă cu un conținut de 75% apă potabilă și 25% apă de la Galeria 714.

Capitolul 5 Rezultate obținute și interpretarea acestora

5.1 Experiment dinamic cu sistem închis/deschis cu filtrări multiple

Pentru testarea interacțiunii între apa de mină și calcar, au fost realizate experimente de laborator dinamice, în care s-au folosit două tipuri de sisteme cu calcar prelevat de pe malul stâng al Someșului, str. Donath, Cluj-Napoca. Astfel, s-au construit un sistem deschis și un sistem închis, prin care probe de apă martor (blank), probe de apă de la Roșia Montană și de la Iazul Central (Baia Mare) au fost filtrate de mai multe ori.

1. Sistemul închis

În urma experimentului de laborator în care s-a utilizat sistemul închis, s-a observat o mai bună eficiență a calcarului în neutralizarea probei de apă blank (apă distilată + HNO₃), comparativ cu proba naturală de apă acidă (Tabel 5.1). Acesta atinge o valoare a pH-ului de 7.94 în comparație cu valorile probei de apă de la Roșia Montană (4.93) sau proba de apă de la Iazul Central (6.33).

Tabel 5.1 Valoarea pH-ului în funcție de timp și numărul de filtrări pentru cele trei probe de apă

Filtrarea		I			II		
Timp (s)	Blank pH	Rosia Montana	Iazul Central	Blank	Rosia Montana	Iazul Central	
0	2.734	2.817	3.017	6.885	3.29	6.085	
30	7.255	3.49	6.24	7.499	4.027	6.205	
60	6.303	3.178	5.91	7.417	3.551	6.113	
120	6.331	3.19	5.595	7.419	3.512	6.17	
180	6.738	4.403	5.43	7.521	3.508	6.206	

Filtrarea		III			IV		
Timp (s)	Blank	Rosia Montana	Iazul Central	Blank	Rosia Montana	Iazul Central	
0	7.58	4.165	6.24	7.75	4.581	6.308	
30	7.684	4.546	6.278	7.824	4.663	6.327	
60	7.65	4.557	6.218	7.818	4.653	6.235	
120	7.627	4.458	6.132	7.816	4.651	6.213	
180	7.721	4.51	6.316	7.949	4.935	6.333	

În Tabel 5.2 sunt prezentate valorile pH-ului final al apelor, în funcție de numărul de filtrări, pentru cele trei probe de apă testate (proba Blank, proba de la Roșia Montană și proba de la Iazul Central).

Tabel 5.2 Valoarea pH-ului final în funcție de numărul de filtrări pentru cele trei probe de apă

Filtrarea	Blank	Rosia Montană	Iazul Central
0	2.734	2.817	3.017
1	6.885	3.29	6.085
2	7.58	4.165	6.24
3	7.75	4.581	6.308
4	7.801	4.686	6.333

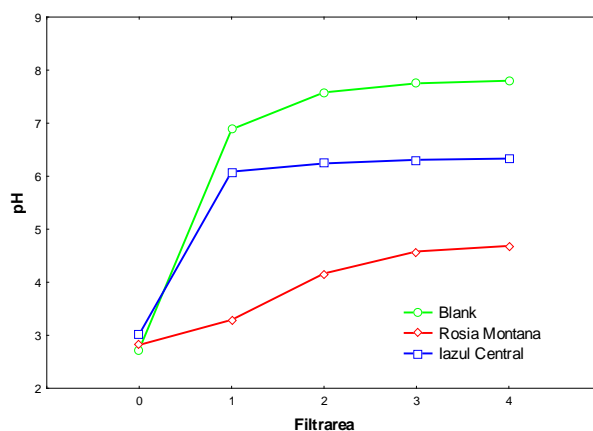


Figura 5.1 Valoarea pH-ului în funcție de numărul de filtrări pentru cele trei probe de apă.

2. Sistem deschis

a. Proba *Blank*

În Tabelul 5.3 sunt notate rezultatele valorilor pH-ului și Eh-ului în funcție de numărul de filtrări pentru proba de apă blank. Se poate observa o neutralizare rapidă a apei, chiar după prima filtrare valoarea pH-ului ajungând la 7.46. După cele patru filtrări, pH-ul atinge o valoare de 8.52.

Tabel 5.3 Valoarea pH-ului și a potențialului redox în funcție de timp și numărul de filtrări

Filtrarea	I		II		III		IV	
	t(s)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH
0	2.749	196.1	8.276	-82	8.508	-93.7	8.537	-95
30	8.388	-87.4	8.598	-98.1	8.573	-96.9	8.542	-95.4
60	8.074	-71.6	8.521	-94.5	8.511	-93.8	8.518	-94.1
120	7.525	-43.5	8.494	-92.8	8.562	-96.4	8.52	-94.3
180	7.463	-40.6	8.498	-93.2	8.558	-96.2	8.521	-94.3

b. Probă de apă de la Roșia Montană

În Tabelul 5.4 sunt prezentate valorile pH-ului și Eh-ului în funcție de numărul de filtrări pentru proba de apă de la Roșia Montană. Se poate observa o evoluție relativ lentă a neutralizării apei. După prima filtrare, valoarea pH-ului ajunge la 2.29. După cele patru filtrări, pH-ul rămâne acid, având o valoare de 4.01.

Tabel 5.4 Valoarea pH-ului și a potențialului redox în funcție de numărul de filtrări

Filtrarea	I		II		III		IV	
	t(s)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH
0	1.95	236.1	2.385	216.2	3.174	176.4	3.763	146.7
30	2.471	211.6	3.157	177	3.817	143.7	3.936	137.9
60	2.289	220.8	2.973	186.2	3.702	149.5	3.911	139.2
120	2.241	223.3	2.892	190.5	3.703	149.6	3.927	138.4
180	2.29	220.8	2.988	185.7	3.808	144.3	4.012	134

c. Probă de apă de la Iazul Central

În Tabelul 5.5 sunt prezentate valorile pH-ului și Eh-ului în funcție de numărul de filtrări pentru proba de apă de la Iazul Central. Se poate observa că după prima și a doua filtrare valoarea

pH-ului se apropie de o valoare neutră, ajungand la 6.52. După cele patru filtrări, pH-ul indică o valoare de 7.03.

Tabel 5.5 Valoarea pH-ului și a potențialului redox în funcție de numărul de filtrări

Filtrarea t(s)	I		II		III		IV	
	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
0	2.36	217.8	6.385	14.1	6.748	-4.3	6.999	-17.2
30	6.03	31.6	6.586	3.7	6.863	-10.3	7.055	-20.3
60	5.352	66.6	6.463	10.2	6.834	-8.9	7.004	-17.5
120	4.759	96.7	6.448	10.8	6.864	-10.3	7.008	-17.6
180	5.613	53.3	6.524	7.1	6.856	-10	7.032	-19

5.2 Experiment static

În cele ce urmează, va fi prezentată structura mineralogică a calcarelor prelevate de la Săndulești, Viștea, Geomal și Buciumi. Analiza mineralogică a fost realizată cu sprijinul Departamentului de Geologie – UBB. Pregătirea probelor a constat în mojararea probelor de calcar și pregătirea pastilelor, care au fost introduse în difractometrul de raze X.

Tabel 5.6 Analiza mineralogică a calcarelor utilizate în experimente

Săndulești		Viștea		Geomal		Buciumi	
Mineral	Procent (%)	Mineral	Procent (%)	Mineral	Procent (%)	Mineral	Procent (%)
Calcit CaCO ₃	96,2	Calcit CaCO ₃	96,1	Calcit CaCO ₃	98,3	Calcit CaCO ₃	92,8
Caolinit Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2,4	Cuarț SiO ₂	3,9	Cuarț SiO ₂	1,7	Illit (K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ ,(H ₂ O)]	7,2
Illit (K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ ,(H ₂ O)]	1,4	-	-	-	-	-	-

În primul experiment static s-a utilizat probă de apă de la Roșia Montană (Galeria 714). În Tabelul 5.7 sunt prezentate valorile parametrilor fizico-chimici în funcție de tipul de calcar utilizat. Eficiența cea mai ridicată din punct de vedere al neutralizării apei s-a înregistrat pentru apa în care s-a utilizat calcar de Viștea, urmată de probele în care s-a utilizat calcar de Geomal, Cuciulat și Săndulești. În Tabelul 5.8 se pot observa valorile concentrațiilor de Pb, Ni, Cr, Zn, Fe, Cu și Cd după aplicarea experimentului static.

Tabel 5.7 . Parametrii fizico-chimici ai probelor de apă (Roșia Montană) după aplicarea testului static

	pH	Eh (mV)	T (°C)	TDS (mg/l)	EC(μS/cm)	Salinitate(‰)
R-Inițial	2.6	236.6	19	3244.8	5070	2.7
R-Viștea	6.18	27.6	19	3321.6	5190	2.8
R-Geomal	6.06	34.9	19	3296	5150	2.7
R-Săndulești	5.907	44.2	19	3334.4	5210	2.8
R-Cuciulat	5.954	41.4	19	3424	5350	2.8

Tabel 5.8 Conținutul de metale grele din apă (Roșia Montană) după aplicarea testului static

	Pb (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)
Limite	0.2	0.5	1	0.50	5.00	0.1	0.20
R0-Inițial	0.2142	0.9299	0.0565	61.11	2853.07	1.448	0.2889
R-Viștea	0.1708	0.5081	0.03902	44.48	0.1818	0.03064	0.1195
R-Geomal	0.0925	0.8322	0.06427	50.55	0.4111	0.0705	0.2316
R-Săndulești	0.0588	0.4986	0.0171	50.96	0.3407	0.05269	0.2139
R-Cuciulat	0.2152	0.4088	0.02834	51.11	0.1813	0.04074	0.1639

În cel de-al doilea experiment static s-a utilizat o probă de apă de la Băița – Maramureș. În Tabelul 5.9 sunt prezentate valorile parametrilor fizico-chimici în funcție de tipul de calcar utilizat în experimentul static. La fel ca în experimentul în care s-a utilizat apă de la Roșia Montană, și în acest experiment eficiența cea mai ridicată din punct de vedere al neutralizării acidității apei s-a înregistrat pentru experimentul în care s-a utilizat calcar de Viștea. Restul probelor s-au clasificat în ordinea: Cuciulat, Săndulești și Geomal. În Tabelul 5.10 se pot observa valorile concentrațiilor de Pb, Ni, Cr, Zn, Fe, Cu și Cd după aplicarea experimentului static. În acest experiment, singurele depășiri față de valorile limită admise s-au înregistrat în cazul concentrației de Zn. În rest, toate celelalte valori, inclusiv din proba inițială, s-au situat sub limita maximă admisă de legislație

Tabel 5.9 Parametrii fizico-chimici ai probelor de apă (Băița) după aplicarea testului static

	pH	Eh (mV)	T (°C)	TDS (mg/l)	EC(μS/cm)	Salinitate(‰)
B-Inițial	2.87	220.7	19	1220	2770	1.3
B-Viștea	6.794	-7.6	19	1148	2610	1.2
B-Geomal	6.607	3.5	19	1173	2670	1.2
B-Săndulești	6.652	0.8	19	1169	2660	1.2
B-Cuciulat	6.748	-4.8	19	1254	2850	1.3

Tabel 5.10 Conținutul de metale grele din apă (Băița) după aplicarea testului static

	Pb (mg/l)	Ni (mg/l)	Cr (mg/l)	Zn (mg/l)	Fe (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)
Limite	0.2	0.5	1	0.50	5.00	0.1	0.20
B0-Inițial	0.10386	0.1609	0.01364	67.78	2161.25	0.6097	0.1741
B-Viștea	0.0996	0.1503	0.03583	40.27	0.07789	0.01119	0.07869
B-Geomal	0.09683	0.1267	0.0672	52.67	0	0.005789	0.109
B-Săndulești	0.20242	0.1697	0.174	55.03	0	0.004088	0.1054
B-Cuciulat	0.09251	0.1696	0.08651	52.32	0.6189	0.01418	0.08618

5.3 Experiment dinamic în flux continuu

În tabelele și figurile de mai jos sunt prezentate valorile parametrilor fizico-chimici, concentrațiile metalelor Fe, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb și Zn și ale anionului SO_4^{2-} . Toate graficele ilustrează efectul pozitiv al canalului de calcar asupra apelor acide provenite de la Roșia Montană (Galeria 714) și Baia Mare (Iazul de decantare Aurul). Valorile pH-ului apei au crescut spre o valoare neutră în prima oră, urmând un trend descendent ulterior. Acest fenomen se poate observa și în cazul anionului SO_4^{2-} . În cazul fierului, scăderea valorii concentrației este mult mai evidentă față de scăderea valorii concentrației de cadmiu.

Tabel 5.11 Valorile parametrilor fizico-chimici în cazul drenului de 1 m lungime, debit de 50 mL/min și granulație 5-10 mm (calcar de Săndulești, apă Roșia Montană).

	Timp (min)	pH	Eh (mV)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TDS (mg/l)	T ($^{\circ}\text{C}$)
R2-i	0	2.73	228.6	4290	1886	19
R2-1	60	4.04	153	4230	1863	19
R2-2	120	3.33	194.1	4200	1849	19
R2-3	180	3.16	203.5	4190	1844	19
R2-4	240	3.1	207.1	4180	1838	19
R2-5	300	3.04	210.5	4180	1840	19

Tabel 5.12 Valorile parametrilor fizico-chimici în cazul drenului de 1 m lungime, debit de 25 mL/min și granulație 5-10 mm (calcar de Săndulești, apă Roșia Montană).

	Timp (min)	pH	Eh (mV)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TDS (mg/l)	T ($^{\circ}\text{C}$)
R3-i	0	2.74	228.3	4350	1914	19
R3-1	60	5.99	39	4600	2944	19
R3-2	120	5.82	49	4500	1979	19
R3-3	180	5.17	86.9	4390	1935	19
R3-4	240	4.62	118.5	4340	1909	19
R3-5	300	3.47	185.5	4300	1892	19

Tabel 5.13 Valorile parametrilor fizico-chimici în cazul drenului de 2 m lungime, debit de 50 mL/min și granulație 5-10 mm (calcar de Săndulești, apă Roșia Montană).

	Timp (min)	pH	Eh (mV)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TDS (mg/l)	T ($^{\circ}\text{C}$)
R5-i	0	2.83	232.2	4360	2790	20.3
R5-1	60	6.02	46.2	4680	2990	20.3
R5-2	120	5.02	107.5	4460	2860	20.1
R5-3	180	4.38	142.6	4280	2740	20.4
R5-4	240	3.48	196.3	4310	2760	20.4
R5-5	300	3.37	201	4250	2720	20.2

Tabel 5.14 Valorile parametrilor fizico-chimici în cazul drenului de 2 m lungime, debit de 25 mL/min și granulație 5-10 mm (calcar de Săndulești, apă Roșia Montană).

	Timp (min)	pH	Eh (mV)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TDS (mg/l)	T ($^{\circ}\text{C}$)
R6-i	0	2.8	233.5	4480	2870	19.4
R6-1	71	6.26	33.3	4760	3050	19.5
R6-2	120	6.25	34.4	4690	3000	19.2
R6-3	180	6.11	41.8	4620	2950	19.3
R6-4	240	6.01	48.2	4530	2900	19.5
R6-5	300	5.82	59.8	4490	2880	19.5
R6-6	360	5.32	88.2	4410	2820	19.5
R6-7	420	4.75	120.6	4340	2780	19.1
R6-8	480	4.55	132.3	4280	2740	19.4

Tabel 5.15 Valorile parametrilor fizico-chimici în cazul drenului de 2 m lungime, debit de 25 mL/min și granulație 20-40 mm (calcar de Săndulești, apă Roșia Montană).

	Timp (min)	pH	Eh (mV)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TDS (mg/l)	T ($^{\circ}\text{C}$)
R7-i	0	2.64	233.9	4520	1989	19
R7-1	60	4.76	110.3	4510	1984	19
R7-2	120	4.09	149.7	4330	1906	19
R7-3	180	3.78	167.4	4260	1874	19
R7-4	240	3.62	177.1	4210	1850	19
R7-5	300	3.35	192.5	4200	1849	19
R7-6	360	3.33	194	4230	1860	19
R7-7	420	3.34	193.1	4220	1855	19
R7-8	480	3.36	192.1	4200	1847	19

Tabel 5.16 Valorile parametrilor fizico-chimici în cazul drenului de 2 m lungime, debit de 25 mL/min și granulație 5-10 mm (calcar de Geomal, apă Roșia Montană).

	Timp (min)	pH	Eh (mV)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TDS (mg/l)	T ($^{\circ}\text{C}$)
R9-i	0	2.64	233.8	4530	1993	19
R9-1	86	6.45	12.2	4640	2969.6	19
R9-2	120	6.16	29.2	4640	2969.6	19
R9-3	180	6.01	37.8	4600	2944	19
R9-4	240	5.91	43.8	4540	1998	19
R9-5	300	5.79	50.5	4490	1975	19
R9-6	360	5.44	71.3	4430	1948	19
R9-7	420	4.78	109.3	4360	1920	19
R9-8	480	4.89	102.9	4410	1942	19
R9-9	540	4.65	117.1	4330	1904	19
R9-10	600	4.5	125.7	4290	1889	19
R9-11	660	4.65	116.8	4360	1916	19
R9-12	720	3.96	157.3	4240	1864	19

Tabel 5.17 Concentrația de Cd, Fe, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn și SO₄²⁻ **a.** canal de 1 m lungime, debit de 50 mL/min și granulație de 5-10 mm; **b.** Canal de 1 m lungime, debit de 25 mL/min și granulație de 5-10 mm; **c.** Canal de 2 m lungime, debit de 50 mL/min și granulație de 5-10 mm (calcar de Săndulești).

Timp (min)	a.	Cd (mg/L)	Fe (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Timp (min)	b.	Cd (mg/L)	Fe (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Timp (min)	c.	Cd (mg/L)	Fe (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
0	R2-i	0.236	1353.68	0.03535	0.863	0.6841	0.1579	197.65	5410.2	0	R3-i	0.210	1366.33	0.03611	1.139	0.6757	0.2435	206.14	5583.7	0	R5-i	0.206	1351.69	0.06895	1.119	0.461	0.2059	204.57	5500.8
60	R2-1	0.247	530.16	0.01812	3.194	1.15	0.2103	216.10	4425.0	60	R3-1	0.174	823.52	0.0244	1.644	1.582	0.26	211.57	5230.4	60	R5-1	0.175	589.50	0.1143	1.488	0.7453	0.1277	218.88	2839.1
120	R2-2	0.234	1078.96	0.03275	3.229	1.064	0.3034	214.92	5070.7	120	R3-2	0.209	856.11	0.02767	2.126	1.473	0.316	228.02	2882.6	120	R5-2	0.192	482.80	0.07974	2.618	0.6823	0.122	216.79	4156.3
180	R2-3	0.234	1179.40	0.02812	3.35	1.077	0.3766	216.92	6725.2	180	R3-3	0.220	930.62	0.02953	2.564	1.4	0.28	229.87	3237.4	180	R5-3	0.199	6.43	0.1081	3.075	0.9147	0.1971	215.41	3120.0
240	R2-4	0.249	1217.98	0.05808	3.476	1.015	0.3232	215.28	5705.2	240	R3-4	0.204	806.22	0.0313	3.158	1.489	0.3176	227.50	3905.1	240	R5-4	0.234	894.03	0.06374	2.985	0.9378	0.3618	20.86	5189.9
300	R2-5	0.232	1246.58	0.03417	2.764	0.9542	0.2794	213.19	5885.0	300	R3-5	0.196	887.38	fara proba	3.662	1.402	0.5432	225.57	4984.3	300	R5-5	0.231	1127.52	0.06067	2.843	0.9412	0.3846	20.89	5677.5

Tabel 5.18 Concentrația de Cd, Fe, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn și SO₄²⁻ **a.** dren de 2 m lungime, debit de 25 mL/min și granulație de 5-10 mm; **b.** Dren de 2 m lungime, debit de 25 mL/min și granulație de 20-40 mm; **c.** Dren de 2 m lungime, debit de 25 mL/min și granulație de 5-10 mm (calcar de Geomal)

Timp (min)	a.	Cd (mg/L)	Fe (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Timp (min)	b.	Cd (mg/L)	Fe (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Timp (min)	c.	Cd (mg/L)	Fe (mg/L)	Cr (mg/L)	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
0	R6-i	0.214	1381.63	0.0749	0.6286	0.4814	0.2435	219.18	5772.4	0	R7-i	0.241	1360.31	0.06707	1.058	0.599	0.186	230.34	5271.8	0	R9-i	0.220	1359.68	0.04764	1.033	0.5825	0.1382	213.76	5025.5
71	R6-1	0.076	3.98	0.07214	0.267	1.662	0.1777	256.09	2942.2	60	R7-1	0.152	517.53	0.08238	3.448	1.786	0.125	274.23	3030.2	86	R9-1	0.053	3.48	0.01781	0.4505	1.409	0.1235	227.42	3406.3
120	R6-2	0.138	462.18	0.07886	0.9234	0.5709	0.1303	250.72	2837.0	120	R7-2	0.221	686.49	0.1051	5.939	0.867	0.253	259.30	4304.2	120	R9-2	0.123	505.82	0.01325	1.161	0.8995	0.125	225.72	3376.3
180	R6-3	0.227	619.43	0.124	2.341	0.6622	0.1558	280.75	2866.9	180	R7-3	0.197	781.61	0.12	5.822	0.8315	0.353	254.82	4454.7	180	R9-3	0.178	764.98	0.0096	2.875	0.8008	0.1265	229.80	3524.9
240	R6-4	0.211	623.43	0.2586	2.481	0.6467	0.1418	252.47	2886.5	240	R7-4	0.211	931.95	0.08836	5.025	0.8265	0.254	259.84	4756.1	240	R9-4	0.196	769.64	0	3.208	0.7259	0.1878	224.86	2650.5
300	R6-5	0.213	675.18	0.3227	2.455	0.7072	0.1162	252.04	3028.5	300	R7-5	0.235	1099.58	0.1032	4.86	0.7848	0.276	260.71	4830.7	300	R9-5	0.206	750.35	0.01136	3.473	0.6928	0.1597	226.40	3447.3
360	R6-6	0.205	678.50	0.2762	2.666	0.8242	0.1729	256.20	3166.9	360	R7-6	0.215	1059.66	0.1447	3.236	0.821	0.4	256.12	4558.5	360	R9-6	0.216	755.67	0.02224	2.668	0.6021	0.1878	228.28	3699.4
420	R6-7	0.209	729.06	0.3974	2.862	0.8621	0.221	255.01	3318.1	420	R7-7	0.221	1086.94	0.1181	3.251	0.8166	0.42	256.04	4942.0	420	R9-7	0.242	579.26	0.03497	2.33	0.6224	0.2027	229.14	3660.3
480	R6-8	0.222	530.16	0.5724	3.063	0.8771	0.1819	244.18	3716.5	480	R7-8	0.215	1066.98	0.1252	3.692	0.8173	0.34	252.21	4925.1	480	R9-8	0.223	697.86	0.03407	2.742	0.5724	0.197	214.71	4031.9
																				540	R9-9	0.188	722.41	0.03112	3.348	0.5332	0.2223	218.00	3606.5
																				600	R9-10	0.180	680.50	0.03525	2.989	0.5929	0.2161	214.61	4248.4
																				660	R9-11	0.190	716.42	0.02218	2.483	0.5339	0.2042	215.90	4098.9
																				720	R9-12	0.186	909.33	0.03202	4.549	0.4143	0.2933	214.09	4638.7

În urma primelor experimente, s-a ajuns la concluzia că parametrii drenului cu cele mai bune rezultate în ceea ce privește neutralizarea pH-ului și diminuarea concentrației de metale grele și SO_4^{2-} sunt: granulație calcar – 5-10 mm, lungime dren – 2 m, debit apă – 25 mL/min. După stabilirea parametrilor drenului experimental, s-au realizat teste cu calcare și din alte zone: Viștea, Buciumi și Geomal.

În primele șase experimente s-au utilizat doar sistemele în mediu oxidant (deschise), iar în următoarele experimente s-au utilizat și sisteme în mediu anoxic (închise) cu calcar de Viștea, Geomal, Buciumi și Săndulești.

Valorile parametrilor fizico-chimici sunt prezentate în Tabelele 5.19 – 5.25. În aceste experimente s-a utilizat apă de la Roșia Montană și Iazul de decantare Aurul.

Tabel 5.19 Valorile parametrilor fizico-chimici în cazul drenului de 2 m lungime, debit de 25 mL/min, granulație 5-10 mm și mediu anoxic (calcar de Viștea și apă de la Roșia Montană).

	Timp (min)	pH	Eh (mV)	EC ($\mu\text{S/cm}$)	TDS (mg/l)	T ($^{\circ}\text{C}$)
R11-i	0	2.61	233.3	4560	2918.4	20.1
R11-1	120	6.29	21.9	4680	2995.2	19.1
R11-2	180	6.17	28.5	4740	2607.36	19.7
R11-3	240	6.12	31.2	4730	2606.72	19.7
R11-4	300	6.1	32.8	4720	3020.8	19.9
R11-5	360	6.03	34.9	4710	3014.4	19.8
R11-6	420	6.08	33.9	4700	3008	19.9
R11-7	480	5.9	43.9	4620	2956.8	20.1
R11-8	540	5.87	45.9	4620	2956.8	19.9
R11-9	600	5.91	43.4	4620	2956.8	19.7
R11-10	660	5.74	53.4	4530	1993	19.6
R11-11	720	5.66	57.8	4500	1982	19.7

Tabel 5.20 Valorile parametrilor fizico-chimici în cazul drenului de 2 m lungime, debit de 25 mL/min, granulație 5-10 mm și mediu anoxic (calcar de Geomal și apă de la Roșia Montană).

	Time (min)	pH	Eh (mV)	EC ($\mu\text{S/cm}$)	TDS (mg/l)	T ($^{\circ}\text{C}$)
R12-i	0	2.77	223.7	4570	2010.8	18.9
R12-1	120	5.98	39.5	5080	2235.2	19.7
R12-2	180	5.66	58	5010	2204.4	19.6
R12-3	240	5.28	79.9	4890	2151.6	19.5
R12-4	300	4.78	108.7	4800	2112	19.4
R12-5	360	4.48	125.6	4720	2076.8	9.5
R12-6	420	4.26	138.3	4640	2041.6	19.5
R12-7	480	3.7	170.6	4630	2037.2	19.5
R12-8	540	3.32	192.2	4660	2050.4	19.5
R12-9	600	3.17	201.3	4650	2046	19.5
R12-10	660	3.13	203.3	4630	2037.2	19.5
R12-11	720	3.05	207.6	4620	2032.8	19.5

Tabel 5.21 Valorile parametrilor fizico-chimici în cazul drenului de 2 m lungime, debit de 25 mL/min, granulație 5-10 mm și mediu oxidant (calcar de Viștea și apă Roșia Montană).

	Time (min)	pH	Eh (mV)	EC (μ S/cm)	TDS (mg/l)	T ($^{\circ}$ C)
R13-i	0	2.68	23.4	5020	2208.8	20.1
R13-1	120	6.29	22.4	5230	2301.2	18.9
R13-2	180	6.044	36.9	5260	2314.4	18.8
R13-3	240	5.947	42.5	5210	2292.4	18.9
R13-4	300	5.687	57.7	5130	2257.2	19
R13-5	360	4.757	112.3	4990	2195.6	19
R13-6	420	4.538	125.1	4930	2169.2	19
R13-7	480	4.726	114.2	4940	2173.6	19
R13-8	540	4.263	141.2	4840	2129.6	19
R13-9	600	3.712	173.6	4840	2129.6	18.9
R13-10	660	3.405	191.5	4830	2125.2	18.9
R13-11	720	3.703	174	4790	2107.6	18.8

Tabel 5.22 Valorile parametrilor fizico-chimici în cazul drenului de 2 m lungime, debit de 25 mL/min, granulație 5-10 mm și mediu oxidant (calcar de Buciumi și apă Roșia Montană).

	Timp (min)	pH	Eh (mV)	EC (μ S/cm)	TDS (mg/l)	T ($^{\circ}$ C)
R14-i	0	2.691	233.2	5050	2222	18.8
R14-1	120	5.92	43.7	5240	2305.6	17.4
R14-2	180	4.716	114.7	5010	2204.4	17.3
R14-3	240	5.672	53.3	5110	2248.4	17.4
R14-4	300	5.583	63.8	5020	2208.8	17.4
R14-5	360	5.285	81.3	4950	2178	17.4
R14-6	420	4.754	112.3	4870	2142.8	17.4
R14-7	480	4.561	123.7	4810	2116.4	17.4
R14-8	540	4.322	137.8	4740	2085.6	17.4
R14-9	600	3.945	159.8	4720	2076.8	17.4
R14-10	660	3.576	181.5	4730	2081.2	17.4
R14-11	720	3.51	185.3	4740	2085.6	17.3

Tabel 5.23 Valorile parametrilor fizico-chimici în cazul drenului de 2 m lungime, debit de 25 mL/min, granulație 5-10 mm și mediu oxidant (calcar de Buciumi și apă Iazul Aurul).

	Timp (min)	pH	Eh (mV)	EC (μ S/cm)	TDS (mg/l)	T ($^{\circ}$ C)
R15-i	0	2.917	220	5400	2376	17.1
R15-1	120	6.62	3.7	5090	2239.6	16.4
R15-2	180	6.616	3.1	5090	2239.6	17.3
R15-3	240	6.6	3.9	5090	2239.6	17.3
R15-4	300	6.58	4.8	5090	2239.6	17.3
R15-5	360	6.563	6.5	5080	2235.2	17.3
R15-6	420	6.54	7.7	5080	2235.2	17.3
R15-7	480	6.54	7.7	5080	2235.2	17.3
R15-8	540	6.55	7.2	5080	2235.2	17.5
R15-9	600	6.53	8	5080	2235.2	17.9
R15-10	660	6.53	8	5080	2235.2	17.9
R15-11	720	6.49	10.1	5080	2235.2	17.7

Tabel 5.24 Valorile parametrilor fizico-chimici în cazul drenului de 2 m lungime, debit de 25 mL/min, granulație 5-10 mm și mediu anoxic (calcar de Buciumi și apă Iazul Aurul).

	Timp (min)	pH	Eh (mV)	EC ($\mu\text{S/cm}$)	TDS (mg/l)	T ($^{\circ}\text{C}$)
R16-i	0	2.899	221.2	5410	2380.4	18.3
R16-1	120	6.44	13.6	5130	2257.2	19.1
R16-2	180	6.32	20.5	5130	2257.2	19.8
R16-3	240	6.31	21	5130	2257.2	19.3
R16-4	300	6.348	19	5120	2252.8	18.8
R16-5	360	6.334	19.8	5130	2257.2	18.6
R16-6	420	6.3	21.9	5110	2248.4	19
R16-7	480	6.301	21.8	5100	2244	19.1
R16-8	540	6.303	21.7	5090	2239.6	19.2
R16-9	600	6.285	22.7	5100	2244	19.3
R16-10	660	6.338	19.6	5100	2244	19.2
R16-11	720	6.28	23	5080	2235.2	19.2

Tabel 5.25 Valorile parametrilor fizico-chimici în cazul drenului de 2 m lungime, debit de 25 mL/min, granulație 5-10 mm și mediu anoxic (calcar de Săndulești și apă Roșia Montană).

	Timp (min)	pH	Eh (mV)	EC ($\mu\text{S/cm}$)	TDS (mg/l)	T ($^{\circ}\text{C}$)
R17-i	0	2.66	235.1	5140	2261.6	18.4
R17-1	120	5.7	57.1	5150	2266	17.9
R17-2	180	5.523	67.4	5030	2213.2	18.2
R17-3	240	5.387	75.4	4970	2186.8	18.3
R17-4	300	5.04	95.7	4890	2151.6	18.2
R17-5	360	4.514	126.6	4750	2090	18.8
R17-6	420	4.377	134.6	4690	2063.6	19.1
R17-7	480	4.279	140.2	4630	2037.2	19.2
R17-8	540	4.231	143.1	4590	2019.6	19.2
R17-9	600	4.147	148	4580	2015.2	19.2
R17-10	660	4.209	144.4	4550	2002	19.3
R17-11	720	4.189	145.5	4530	1993.2	19.1

Experimentele anterioare de la R11 până la R17 demonstrează faptul că neutralizarea apelor acide din cele două zone studiate (Roșia Montană și Baia Mare) se poate realiza utilizând diferite tipuri de calcare în diferite medii (anoxic/oxidant).

Din experimentele R11 și R13, în care s-a utilizat calcar de Viștea pentru diminuarea concentrațiilor de metale grele din proba de apă de la Roșia Montană, se poate observa că sistemul închis este mai eficient. În primele 120 de minute, diminuarea concentrației de metale grele a fost mai mare în cazul metalelor Fe, Cd și Pb. În cazul diminuării concentrației de SO_4^{2-} , cele două sisteme au fost în egală măsură eficiente până în la minutul 360, când sistemul închis și-a păstrat eficiența constantă în comparație cu sistemul deschis.

În cazul în care s-a utilizat calcar de Geomal și apă de la Roșia Montană, se poate observa că cele două sisteme au fost eficiente în diminuarea concentrației de Fe pe tot parcursul experimentelor. Diminuarea concentrației de Cd s-a înregistrat în special în primele 240 de minute cu o eficiență mai bună pentru sistemul închis. Pentru diminuarea concentrației de Pb, sistemul închis a fost mai eficient comparativ cu cel deschis. Sistemul deschis a fost eficient în primele 180 de minute. Cele două sisteme au fost eficiente și în diminuarea concentrației de SO_4^{2-} pe tot parcursul experimentelor.

În experimentele (R15 și R16) în care s-a utilizat calcar de la cariera Bucumi (Maramureș) și apă de la Iazul de decantare Aurul, ambele sisteme utilizate au fost eficiente în diminuarea concentrației de Fe, Cd, Cu, Pb și Zn.

În experimentele R17 și R6 în care s-a utilizat calcar de Săndulești și apă de la Roșia Montană, cele două sisteme au fost eficiente în diminuarea concentrației de Fe, Pb și SO_4^{2-} .

5.4 Analiza mineralogică a sedimentelor

Analiza mineralogică a sedimentelor prelevate la sfârșitul fiecărui experiment este prezentată în Tabel 5.26. Din acest tabel se poate observa că mineralul predominant în sedimente este gipsul ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Excepție fac experimentele R15 și R16, în care s-a utilizat apa de la Iazul de decantare Aurul. Mineralul predominant din aceste sedimente a fost calcitul (CaCO_3).

Tabel 5.26 Analiza mineralogică a sedimentelor

Experiment \ Mineral	R2 (%)	R3 (%)	R5 (%)	R6 (%)	R7 (%)	R9 (%)	R11 (%)	R12 (%)	R13 (%)	R14 (%)	R15 (%)	R16 (%)	R17 (%)
Gips	85,8	93,6	85,7	96,7	98,0	96,8	55,5	90,8	60,3	100	45,4	37,8	68,0
Calcit	14,2	6,4	14,3	3,3	2,0	3,2	44,5	9,2	39,7	-	54,6	59,9	32,0
Cuarț	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,3	-

5.5 Experimente de laborator în care s-au utilizat plante

5.5.1 Analiza parametrilor fizico-chimici și a metalelor grele din apă înainte și după experiment

Pentru experimentul de fitoremediere s-au analizat parametrii fizico-chimici de calitate ai apei, metale grele (Pb, Cu, Zn, Ni, Fe, Cr, Cd), metalloizi (As). Pentru valoarea pH-ului s-a stabilit eficiența procentual (Figura 5.2).

După procesul de fitoremediere, s-a putut observa că toate plantele au avut efect neutralizant asupra acidității.

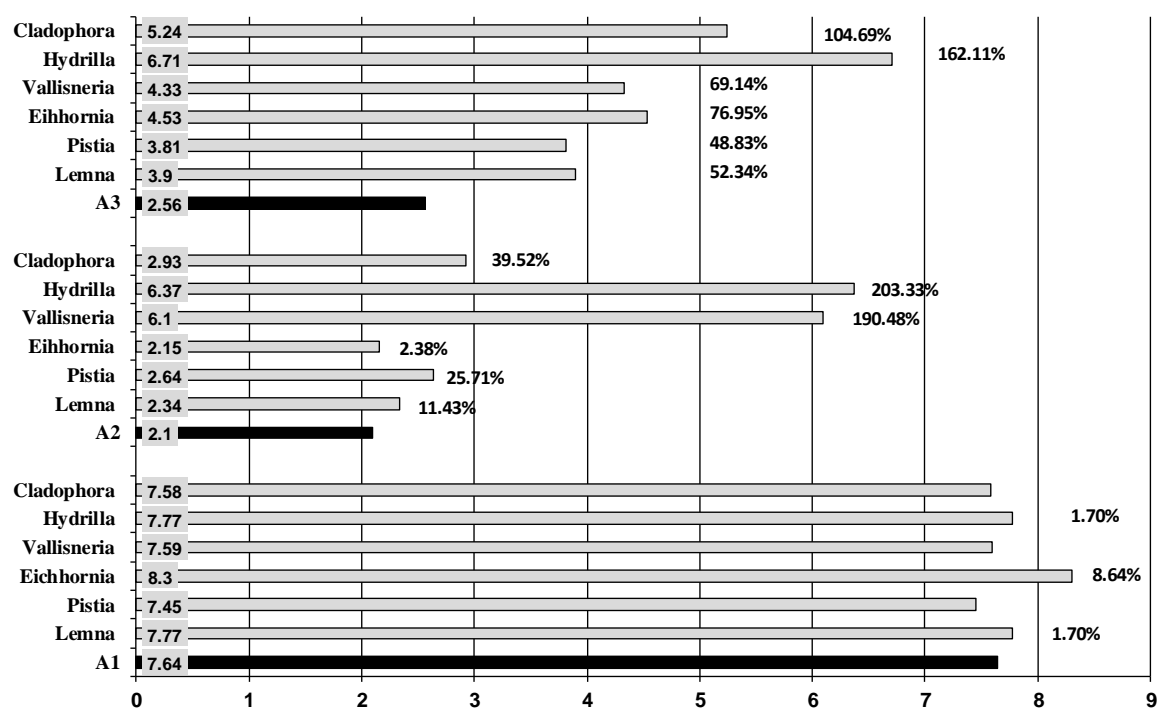


Figura 5.2 Teste de fitoremediere în laborator pentru pH a apelor acide de mină (Roșia Montană, Galeria 714). A=Înainte de fitoremediere (3.04.2015); B=Dupa fitoremediere (29.04.2015). Variante: 1 = apă nepoluată (plată); 2 = apă de la Galeria 714 diluată 50%; 3 = apă de la Galeria 714 diluată 25%

Majoritatea plantelor reușesc să reducă concentrația de Fe din apă. În schimb pentru Ni, doar *Vallisneria* și *Hydrilla* au acest efect reducător. Pentru Zn și Cu plantele care au un efect reducător sunt *Vallisneria* și *Hydrilla*. Majoritatea plantelor reușesc să reducă concentrația de As din apă, iar în schimb Cr este redus de *Pistia*, *Eichornia*, *Valisneria* și *Hydrilla*. Cd este redus de către *Eichornia*, *Vallisneria* și *Hydrilla*, iar Pb este redus de toate plantele (*Lemna*, *Pistia*, *Eichornia*, *Vallisneria*, *Hydrilla* și *Cladophora*).

În Tabel 5.27 a fost calculata eficiența plantelor pentru extragerea metalelor grele din apă.

Tabel 5.27 Eficiența plantelor pentru extragerea metalelor grele din apă

Specia de plantă	Galeria 714 RM	Fe	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr
Lemna	Diluție ½ (50%)	50,3%	-	-	9,33%	-	-	4,37%
	Diluție ¼ (25%)	86,0%	-	-	63,67%	-	-	-
Pistia	Diluție ½ (50%)	94,2%	-	-	80,60%	-	-	65,16%
	Diluție ¼ (25%)	92,3%	-	-	73,19%	-	-	66,00%
Eichhornia	Diluție ½ (50%)	3,1%	-	-	46,03%	-	-	-
	Diluție ¼ (25%)	91,6%	5,3%	1,29%	81,81%	47,79%	2,17%	100,00%
Vallisneria	Diluție ½ (50%)	99,4%	100,0%	44,80%	99,32%	38,00%	22,02%	89,57%
	Diluție ¼ (25%)	91,5%	99,4%	25,13%	74,92%	35,96%	21,35%	100,00%
Hydrilla	Diluție ½ (50%)	99,3%	100,0%	51,20%	96,19%	50,46%	30,82%	100,00%
	Diluție ¼ (25%)	90,2%	100,0%	91,23%	78,44%	93,86%	70,69%	100,00%
Cladophora	Diluție ½ (50%)	-	-	-	28,61%	-	-	64,52%
	Diluție ¼ (25%)	63,1%	100,0%	93,28%	89,35%	98,65%	17,09%	-

5.5.2 Analiza metalelor grele din plante

În subcapitolul precedent s-au analizat concentrațiile de metale grele din apa de la Roșia Montană înainte și după experiment. În acest subcapitol sunt prezentate rezultatele analizelor metalelor grele din țesutul plantelor pentru a observa capacitatea de bioacumulare a acestora. În Tabel 5.28 sunt prezentate concentrațiile metalelor grele din țesutul vegetal al plantelor de *Lemna minor*, *Pistia stratiotes*, *Eichhornia crasipes*, *Vallisneria spirallis*, *Hydrilla verticillata* și alga verde *Cladophora glomerata*.

Tabel 5.28 Concentrația metalelor grele din țesutul vegetal al plantelor după experiment

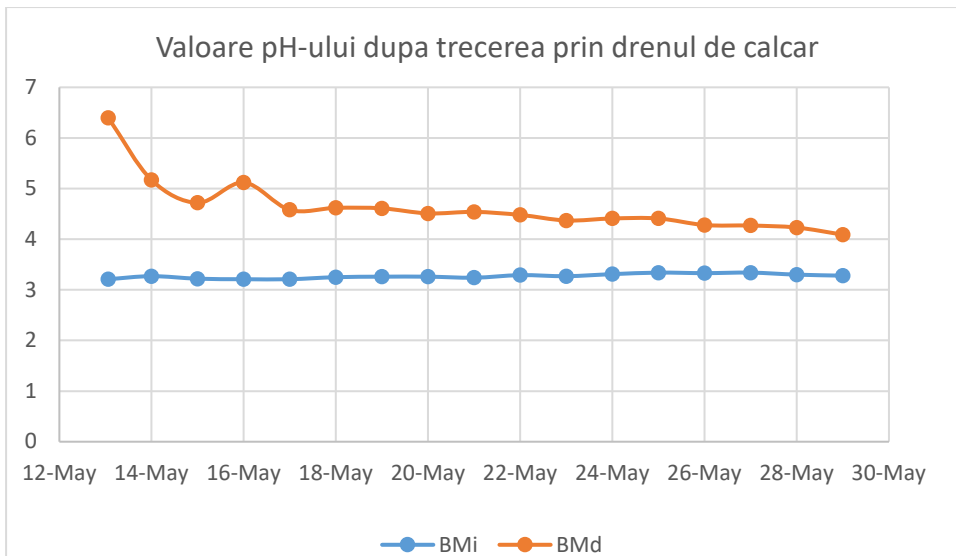
mg/ kg	Lemna			Pistia			Eichornia		
	Apa plata	Dil.50%	Dil.25%	Apa plata	Dil.50%	Dil.25%	Apa plata	Dil.50%	Dil.25%
Fe*	882.40	62003.36	19976.35	343.55	16581.87	5884.64	2455.11	13152.32	1533.45
Pb	3.85	8.30	6.03	0.62	3.80	1.67	1.01	2.04	2.08
Cd	0.40	1.66	2.10	0.13	0.92	0.39	0.51	0.91	0.20
Cr	2.45	10.40	5.20	1.06	2.12	1.20	1.42	1.62	1.55
Ni	4.26	9.00	7.89	5.32	7.53	11.53	3.34	5.55	8.01
Cu	22.81	47.86	88.83	29.13	27.73	20.99	54.64	31.78	217.50
Zn	63.46	240.54	229.12	75.23	138.30	69.35	91.11	136.24	176.72
mg/ kg	Vallisneria			Hydrilla			Cladophora		
	Apa plata	Dil.50%	Dil.25%	Apa plata	Dil.50%	Dil.25%	Apa plata	Dil.50%	Dil.25%
Fe*	170.43	4163.71	3106.37	322.95	7992.08	3686.84	894.43	9211.52	6060.77
Pb	0.43	1.59	1.85	0.46	2.88	1.27	1.51	3.22	2.54
Cd	0.27	1.78	0.81	0.07	2.32	4.86	0.07	0.51	2.32
Cr	5.34	2.48	2.74	1.50	5.95	2.70	1.82	3.64	2.67
Ni	4.28	5.08	4.32	3.94	18.21	8.96	3.80	5.21	5.90
Cu	32.60	57.26	60.63	16.15	62.89	49.14	25.81	39.08	44.56
Zn	39.62	126.32	96.93	45.01	223.16	222.97	19.73	75.75	295.51

5.4 Experimentul din teren – iazul de decantare Aurul (Baia Mare)

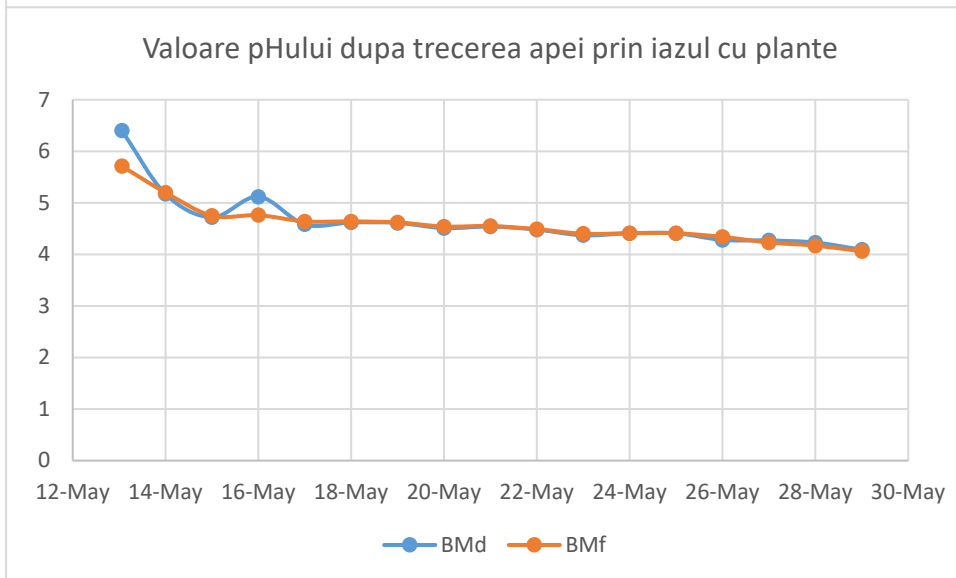
5.4.1 Monitorizarea parametrilor fizico-chimici și metalelor grele pe parcursul experimentului pilot

În Tabel 5.38 sunt prezentate valorile parametrilor fizico-chimici și concentrațiile anionilor, cationilor și a metalelor grele pentru probele prelevate în cele 17 zile de monitorizare. După cum s-a arătat în capitolul 4 – Metodologie, probele au fost prelevate din 3 puncte – intrarea apei în drenul de calcar (BMi), ieșirea apei din drenul de calcar (BMD) și ieșirea apei din iazul cu plante (BMf).

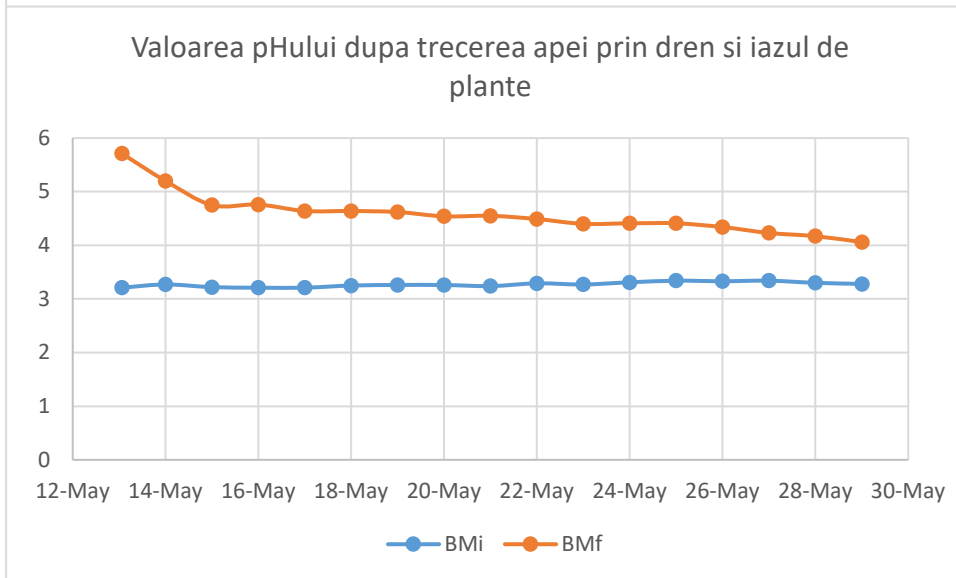
În Figura 5.2 sunt prezentate sub forma a trei grafice valorile pH-ului pe parcursul zilelor de monitorizare. Analizând per ansamblu sistemul instalat în teren (dren de calcar + iaz cu plante), se poate observa din Figura 5.2c că acesta a funcționat din punct de vedere al diminuării valorii pH-ului apei.



a)



b)



c)

Figura 5.3 Valoarea pH pe parcursul zilelor de monitorizare – a) după trecerea apei prin drenul de calcar, b) după trecerea apei prin iazul cu plante, c) după trecerea apei prin drenul și iazul cu plante

5.4.2 Analiza mineralogică și metalele grele din crusta de calcar și sedimente

În Tabel 5.30 sunt prezentate mineralele prezente în crusta și sedimentele prelevate din drenul de calcar de la distanțele de 10, 25 și 50 de metri.

Tabel 5.30 Mineralele prezente în crusta și sedimentele prelevate din drenul de calcar de la distanțele de 10, 25 și 50 m

Probă Mineral	C1 (%)	C2 (%)	C3 (%)	T1 (%)	T2 (%)	T3 (%)
Gips	61,2	53,8	41,9	48,0	22,1	30,5
Calcit	9,8	4,1	22,6	-	5,3	33,4
Cuart	28,9	19,7	20,2	21,9	44,9	15,2
Ortoclaz	-	22,5	14,5	-	9,0	12,7
Schwertmannit	-	-	-	18,3	18,8	8,3
Jarosit	-	-	-	8,7	-	-
Hematit	-	-	-	0,2	-	-
Goetit	-	-	-	3	-	-

Tabel 5.31 prezintă concentrațiile de metale grele din crusta de pe calcarul prelevat de la 10 m (C1), 25 m (C2) și 50 m (C3). Totodată sunt prezentate și concentrațiile de metale grele din sedimentele prelevate de la aceleași distanțe – 10 m (T1), 25 m (T2) și 50 m (T3).

Tabel 5.31 Concentrația de metale grele din crusta de pe calcar din primii: 10 m (C1), 25 m (C2), 50 m (C3) și sediment din primii: 10 m (T1), 25 m (T2), 50 m (T3)

	Fe	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
C1	52975.16	5.53	480.67	499.00	19.91	34.27	9376.43
C2	52119.66	5.93	586.67	538.33	19.54	31.65	8878.36
C3	51057.66	5.89	509.33	501.67	10.22	13.87	5729.00
T1	52798.16	2.68	673.70	423.33	17.34	22.78	6703.00
T2	51647.66	2.32	694.87	507.67	11.81	15.34	8498.33
T3	50925.00	8.73	488.20	324.33	16.43	8.06	9376.43

5.4.3 Metalele grele din plante

În Tabel 5.32 sunt notate concentrațiile metalelor grele din țesutul vegetal al plantelor utilizate în experiment.

Tabel 5.32 Concentrația metalelor grele din țesutul plantelor la începutul experimentului și la sfârșitul acestuia

mg / kg	<i>J. effusus-tulpini</i>		<i>J. effusus-rădăcini</i>		<i>P. australis-tulpini</i>		<i>P. australis-rădăcini</i>		<i>V. spiralis-tulpini</i>		<i>V. spiralis-rădăcini</i>		<i>L. minor</i>	
	Înainte	După	Înainte	După	Înainte	După	Înainte	După	Înainte	După	Înainte	După	Înainte	După
Fe	379.73	2875.14	2449.98	5843.15	946.03	8808.71	9585.97	20711.71	2527.87	25229.18	3611.11	25860.44	740.59	42343.17
Mn	219.34	1302.07	251.50	630.34	293.75	2744.67	821.24	1993.07	444.12	1258.56	421.83	1008.20	865.54	3353.95
Zn	50.89	194.36	43.72	137.82	75.63	542.92	234.27	201.65	206.49	239.44	394.32	305.47	41.35	720.62
Cr	9.49	3.14	6.85	17.80	16.50	384.71	10.92	1.45	3.81	7.16	5.13	7.13	4.74	19.57
Co	0.23	3.67	0.95	4.30	1.00	4.48	5.11	4.72	1.44	4.08	2.38	4.11	1.34	14.05
Ni	2.73	3.07	2.59	5.12	4.82	96.32	6.42	7.40	5.69	3.37	10.71	4.68	4.07	9.27
Cu	9.60	5.91	13.14	32.62	5.80	156.52	58.34	15.60	54.03	72.07	97.63	107.11	16.41	183.56
As	1.38	2.58	3.07	13.85	5.28	26.66	16.99	42.20	5.47	45.31	5.34	48.46	4.28	146.11
Cd	6.93	2.77	3.35	1.85	0.19	0.66	3.43	1.30	1.60	1.14	1.65	1.67	0.18	3.29
Pb	2.61	<0.15	<0.15	<0.15	2.80	13.13	<0.15	4.65	7.75	<0.15	7.85	<0.15	4.71	<0.15

Capitolul 6 Discuții

Factorii cei mai importanți care trebuie luați în considerare în proiectarea sistemelor pasive de tratare a apelor acide sunt: chimismul apei (pH-ul, concentrația metalelor grele și a sulfatilor, potențialul redox), timpul de rezidență al apei în sistemul de tratare (direct dependent de debit), caracteristicile fizico-chimice ale materialului utilizat pentru neutralizare și caracteristicile fizice ale drenului (pantă, profil, lungime etc.) (Bernier et al., 2002; Robert S. Hedin & Watzlaf, 1994).

Pentru evidențierea importanței chimismului apei, în experimentele de laborator derulate în cadrul studiului de față, s-a utilizat apă din diferite zone precum Baia Mare (Iazul Central, Iazul de decantare Aurul), Roșia Montană (Galeria 714), iar în vederea comparației s-a preparat o probă martor folosind acid și apă potabilă. Timpul de rezidență a fost controlat în cazul experimentelor prin modificarea debitului apei sau a numărului de filtrări a apei prin coloana sau drenul cu calcar. Materialul utilizat pentru neutralizarea apei a fost calcarul. Pentru evidențierea importanței tipului de calcar utilizat în sistemele pasive, acesta a fost prelevat, conform descrierii din capitolul 4, din mai multe zone și formațiuni geologice (Cluj-Napoca, Viștea, Săndulești, Geomal, Buciumi, Cuciulat). Caracteristicile fizice, precum lungimea și diametrul drenurilor utilizate în experimente, au fost de asemenea modificate.

Comparând din punct de vedere al chimismului cele două tipuri de ape utilizate în cadrul experimentelor dinamice, se poate spune că probele de apă de la Roșia Montană au avut

o medie a pH-ului de aproximativ 2,7, față de media pH-ului apei de la Iazul de decantare Aurul, care a avut o valoare de 2,9. De asemenea, concentrația anionului SO_4^{2-} a fost diferită, aspect amintit și în Capitolul 5 (Rezultate). Astfel, concentrația anionului SO_4^{2-} este mai mare în apa de la Roșia Montană comparativ cu apa de la Iazul de decantare Aurul.

Din punct de vedere al concentrației de metale grele, s-a putut observa că mediile concentrațiilor de Cd, Ni și Cr au fost mai ridicate în probele de apă de la Roșia Montană comparativ cu probele de apă de la Iazul de decantare Aurul. Astfel, media concentrației de Cd a fost de 0,22 mg/L, Ni a fost de 0,58 mg/L și Cr a fost de 0,07 mg/L în probele de apă de la Roșia Montană. În schimb pentru probele de apă de la Iazul de decantare Aurul, media concentrațiilor a fost de 0,20 mg/L, 0,43 mg/L, respectiv 0,06 mg/L.

O medie mai ridicată a concentrației de Fe, Pb, Cu și Zn a fost în probele de apă de la Iazul de decantare Aurul. Media concentrației de Fe a fost de 2383 mg/L, Pb – 0,42 mg/L, Cu – 5,22 mg/L și Zn – 299,21 mg/L. Pentru probele de apă de la Roșia Montană, media concentrațiilor pentru cele patru metale a fost următoarea: Fe – 1945 mg/L, Pb – 0,31 mg/L, Cu – 2,40 mg/L și Zn – 228,98 mg/L.

Pe suprafața calcarului, în drenurile deschise este favorizată oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} , care precipită sub formă de hidroxid de fier. Pe lângă aceasta, capacitatea calcarului de neutralizare este afectată și de precipitarea hidroxizilor de aluminiu și a gipsului (Brăhăița et al., 2017). Odată ce suprafața granulelor de calcar a fost acoperită cu precipitat, în experimentele de laborator prezentate în această teză a fost observată o reducere a eficienței de neutralizare a calcarului după prima oră. Studiul realizat de Hammarstrom et al. (2003) a demonstrat că valoarea pH-ului apei provenite de la o mină de cărbune a crescut de la 2,9 la 7. Din cauza acoperirii calcarului cu precipitat, după 48 de ore pH-ul a scăzut sub 4.

În majoritatea experimentelor de laborator s-a putut observa o scădere a concentrației de SO_4 în primele ore, urmată de o tendință ascendentă. Creșterea se datorează faptului că CaCO_3 a început să fie mai puțin reactiv datorită precipitării gipsului pe suprafața calcarului și o dată cu scăderea valorii pH-ului, o parte din acest gips a început să se dizolve (Brăhăița et al., 2017). Această observație a fost descrisă și în studiul lui Offeddu et al. (2015) care a folosit o coloană de calcar. În acest studiu au fost utilizate două soluții acide sintetice (H_2SO_4), una

cu o concentrație mai mare de Fe la pH = 2 și cealaltă cu o concentrație mai mare de Al la pH = 2 și 3.

Două presupuse motive pentru eficiența ridicată de diminuare a concentrației de Fe cu ajutorul calcarului ar fi suprafața acestuia, care funcționează ca un suport pentru absorbția ionilor metalici și prezența carbonatului de calciu dizolvat, care crește valoarea pH-ului, ceea ce duce la precipitarea fierului și a altor metale sub formă de oxizi, hidroxizi sau carbonați (Brăhăița et al., 2017).

S-a putut observa că cele mai mari reduceri ale concentrațiilor de metale s-au înregistrat în primele 120 de minute. În Tabel 6.2 sunt marcate metalele a căror concentrații au scăzut în primele 120 de minute în funcție de tipul de calcar și sistemul utilizat.

Tabel 6.1 Metalele a căror concentrații au scăzut în primele 120 de minute

Sistem Metal	Viștea		Geomal		Buciumi		Săndulești	
	Închis	Deschis	Închis	Deschis	Închis	Deschis	Închis	Deschis
Fe	x	x	x	x	x	x	x	x
Cd	x	x	x	x	x	x	x	x
Cr	-	-	x	x	x	-	-	-
Cu	x	x	x	-	x	x	-	-
Ni	-	-	-	-	-	x	-	-
Pb	x	x	x	x	x	x	x	x
Zn	x	x	x	-	x	x	-	-

Studiul lui Soler et al. (2008) a evidențiat efectul granulației asupra procesului de diminuare a concentrației de Fe. Astfel, folosirea granulelor mici de calcar (1-2 mm) determină o capacitate mai ridicată de diminuare a concentrației de Fe în comparație cu granulele mai mari (2-5 mm).

Majoritatea sistemelor pasive de tratare a apelor acide utilizează mai multe metode, adesea în serie, pentru neutralizarea apelor și oxidarea și precipitarea metalelor (Jeff Skousen et al., 2017). Astfel, dacă cu ajutorul drenurilor de calcar s-a încercat neutralizarea și diminuarea concentrațiilor de metale, studiul a cuprins și utilizarea plantelor ca o continuare a procesului de tratare a apelor acide.

Efectul speciilor acvatice privind bioremedierea a fost evidențiat în numeroase studii. Astfel, s-a demonstrat efectul de bioacumulare a metalelor pentru anumite specii de plante precum *Vallisneria spiralis*; zambila de apă – *Eichhornia crassipes*; *Hydrilla verticillata*; salata de apă – *Pistia stratiotes* și alga verde *Cladophora glomerata* pentru acumularea

metalelor și tratarea apelor uzate (Buta et al., 2011; McCutcheon & Schnoor, 2003; Núñez et al., 2011; Sim et al., 2008; Stoica et al., 2009, Malschi et al., 2015, Brăhăița et al., 2015a).

Efectul de bioacumulare a metalelor în țesutul celor trei specii de plante și a algei verzi au putut fi observate și în studiul nostru. Mai mult, în studiul din teren de la Iazul de decantare Aurul s-a observat bioacumularea de metale în țesutul plantei *Vallisneria spiralis*.

O altă specie vegetală utilizată foarte mult în studiile de bioremediere este *Lemna minor* (lintița) din familia Araceae. Numeroase rezultate au subliniat efectul acesteia în bioacumularea de poluanți, metale și epurarea apelor uzate (Dosnon-Olette et al., 2011; Malschi et al., 2013; Rahmani & Sternberg, 1999).

Capitolul 7 Concluzii

Primele experimente în care s-a utilizat o coloană și un dren cu calcar pentru neutralizarea apei acide prelevate de la Roșia Montană și Iazul Central Baia Mare, au evidențiat faptul că utilizarea calcarului este o metodă viabilă. De asemenea, experimentul a arătat că calcarul este mai eficient în neutralizarea apei sintetice decât a apei naturale. Diferența de eficiență a calcarului pentru tipurile de apă utilizate este dată, după cum și studiile au indicat, de chimismul acestora (Brăhăița et al., 2015b).

Obiectivul principal al primelor experimente în flux continuu (R2-R9) a fost cel de determinare a parametrilor optimi ai drenului. Astfel, în procesul de tratare al apei acide de la Roșia Montană, parametri urmăriți au fost: lungimea drenului, debitul apei și granulația calcarului (Brăhăița et al., 2017).

S-a observat că eficiența neutralizării apei cu ajutorul calcarului crește proporțional cu creșterea lungimii drenului. Pe lângă lungimea drenului, s-a observat că debitul este de asemenea un parametru important. Astfel, un debit scăzut determină o eficiență mai mare în tratarea apei acide.

În urma primelor experimente, s-a ajuns la concluzia că parametrii drenului cu cele mai bune rezultate în ceea ce privește neutralizarea acidității și diminuarea concentrației de metale grele și SO_4^{2-} sunt: granulație calcar – 5-10 mm, lungime dren – 2 m, debit apă – 25 mL/min.

Experimentele următoare de la R11 până la R17 demonstrează faptul că neutralizarea apelor acide din cele două zone studiate (Roșia Montană și Baia Mare) se poate realiza utilizând diferite tipuri de calcare în diferite medii (anoxic/oxidant).

Comparând eficiența de neutralizare în funcție de tipul de sistem se poate concluziona că sistemul închis a fost eficient pentru experimentul în care s-a utilizat calcar de Viștea și apă de la Roșia Montană. Sistemul deschis a fost mai eficient în neutralizarea apei de la Roșia Montană în experimentele în care s-a utilizat calcar de Geomal și Viștea. În experimentele în care s-a utilizat calcar de Buciumi și apă de la Iazul de decantare Aurul, sistemul deschis a fost puțin mai eficient în neutralizarea soluției.

În ceea ce privește diminuarea concentrațiilor de metale grele în cazul experimentelor în care s-a utilizat calcar de Viștea și apă de la Roșia Montană, sistemul deschis a fost mai eficient în diminuarea Fe, Cd, Pb, Cu, Ni și Zn și mai puțin eficient în diminuarea Cr. Sistemul închis a fost mai eficient în diminuarea concentrației de Fe, Cd, Pb, Ni și Zn și mai puțin eficient în diminuarea concentrației de Cu și Zn.

În experimentele în care s-a utilizat calcar de Geomal și apă de la Roșia Montană, sistemul deschis a fost mai eficient în diminuarea concentrației de Fe, Cd, Cr și mai puțin eficient în diminuarea concentrației de Pb, Cu și Ni. Sistemul închis a fost mai eficient în diminuarea concentrației de Fe, Cd, Pb și mai puțin eficient în diminuarea concentrației de Cr și Ni.

Experimentele în care s-a utilizat calcar de Săndulești și apă de la Roșia Montană, atât sistemul închis cât și sistemul deschis au fost mai eficiente în diminuarea concentrației de Fe, Cd și Pb.

În experimentele în care s-a utilizat calcar de Buciumi și apă de la Iazul de decantare Aurul, sistemul deschis a fost eficient în diminuarea concentrației de Fe, Cd, Pb, Cu, Ni, Cr, Zn, iar sistemul închis a fost mai eficient în diminuarea concentrației de Fe, Cd, Pb, Cu și Zn.

La fel ca în cazul primelor experimente (R2-R9), diminuarea concentrației de SO_4^{2-} s-a putut observa și în cazul experimentelor de la R11 – R17.

Atât în cazul în care s-a utilizat sisteme închise, cât și sisteme deschise, eficiența de diminuare a concentrației de SO_4^{2-} a fost relativ asemănătoare pentru toate tipurile de calcare utilizate.

Din analiza mineralogică a sedimentelor prelevate la sfârșitul fiecărui experiment, se poate observa că mineralul predominant în sedimente este gipsul ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Excepție fac experimentele R15 și R16, în care s-a utilizat apa de la Iazul de decantare Aurul. În acest caz mineralul predominant din sedimente a fost calcitul (CaCO_3).

În urma experimentului de fitoremediere din laborator s-a putut observa că majoritatea plantelor au reușit să reducă concentrația de Fe din apă. În schimb pentru Ni, doar *Vallisneria* și *Hydrilla* au acest efect reducător. Concentrația de Zn și Cu singurele plante cu efect reducător au fost *Vallisneria* și *Hydrilla*. Majoritatea plantelor reușesc să reducă concentrația de As din apă, dar în schimb Cr este redus doar de *Pistia*, *Eichornia*, *Valisneria* și *Hydrilla*. Concentrația de Cd este redusă de către *Eichornia*, *Vallisneria* și *Hydrilla*, iar concentrația de Pb este redusă de toate plantele utilizate în experimente (*Lemna*, *Pistia*, *Eichornia*, *Vallisneria*, *Hydrilla* și *Cladophora*).

Analizele metalelor grele din țesutul vegetal au indicat faptul că în funcție de varianta experimentală de apă – proba martor, proba de apă cu un conținut de 50% apă potabilă și 50% apă de la Galeria 714 și proba cu un conținut de 75% apă potabilă și 25% apă de la Galeria 714 – plantele au bioacumulat concentrații de Fe, Cd, Cr, Ni, Cu și Zn.

Pentru experimentul realizat în teren la Iazul de decantare Aurul, din punct de vedere al neutralizării apei se poate concluziona că sistemul dren de calcar + iaz cu plante sunt eficiente. Efectul de neutralizare cel mai pronunțat l-a avut calcarul.

Prin rezultatele obținute în experimentele de laborator și în experimentul de teren de la Iazul de decantare Aurul, cele trei obiective propuse au fost atinse. Astfel, potențialul de neutralizare și reducere a concentrațiilor de metale a fost evidențiat; asemenea și capacitatea de bioacumulare a metalelor în țesutul vegetal al plantelor. Experimentul din teren a evidențiat că tehnicile pasive testate în laborator pot fi implementate și în teren. Totodată, această lucrare contribuie la dezvoltarea și încurajarea studiilor privind utilizarea tehnicilor pasive în tratarea apelor acide și în România.

Diseminarea rezultatelor

Participare la Conferințe internaționale sau naționale cu participare internațională:

International U.A.B. – B.EN.A. Conference, May 25-27th, 2017, Use of limestone in open as well as in closed system for treating acidic water. Laboratory study, Dorian Ioan Brăhăița, Călin Baciuc, Ionan Cristian Pop, Carmen Roba, Radu Mihaiescu, Cristina Modoi, Roxana Truță - Prezentare poster.

ELSEDIMA, May 26-28th, 2016 - *The efficiency of limestone in neutralizing acid mine drainage – a laboratory study*, Dorian Ioan Brăhăița, Ioan-Cristian Pop, Călin Baciuc, Radu Mihaiescu, Cristina Modoi, Gabriela Popita, Roxana-Maria Truța - Prezentare poster.

ENVIRONMENT & PROGRESS, 29-30 OCTOMBRIE 2015 - *The Use of Aquatic Plants for the Treatment of Acidic Waters Polluted with Heavy Metals*, Ioan Dorian Brăhăița, Dana Malschi, Erika Andreea Levei, Claudiu Tanaselia, Carla Nicoară, Elena Rînba - Prezentare poster.

ENVIRONMENT & PROGRESS, OCTOBER 29-30th, 2015 - *Passive Systems for Neutralizing the Acid Waters by Using Limestone*, Dorian Ioan Brăhăița, Călin Baciuc - Prezentare poster.

International U.A.B. – B.EN.A. Conference, May 28-30th, 2015 - *The efficiency of limestone in passive treatments of acid mine drainage – influence on the value of pH*, Dorian Ioan Brăhăița, Călin Baciuc - Prezentare poster.

ELSEDIMA, September 18-19th, 2014, Phytoremediation study of water polluted with heavy metals using floating macrophytes: *Lemna minor* and *Pistia stratiotes*, Dorian Ioan Brăhăița, Dana Malschi, Gabriela Emilia Popița - Prezentare poster.

Articole publicate

Brăhăița I. D., Pop I. C., Baciuc C., Mihaiescu R., Modoi C., Popița G., Truță R. M., 2017, *The efficiency of limestone in neutralizing acid mine drainage – a laboratory study*, CARPATHIAN JOURNAL of EARTH and ENVIRONMENTAL SCIENCES

Truță R. M., Brăhăița I. D., Pop C. I., Baciuc C., Popița G., 2017 Batch experiment to test the limestone treatment on two types of acid mine water. AES Bioflux 9(1):92-98.

Brăhăița I. D., Baciuc C., Lazăr A. L., Pop I. C., Truță R. M., 2015 *Passive systems for neutralizing the acid waters by using limestone*. Ecoterra 12(4):95-106.

Malschi Dana; Oprea Ioan C.; Ștefănescu Lucrina; Popița Gabriela E.; **Brăhăița Dorian Ioan**; Rînba Elena; Kadar Rozalia, *Research on wastewater bioremediation using aquatic species for heavy metals phytoextraction and bioaccumulation*, Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ) . Nov2015, Vol. 14 Issue 11, p2577-2589. 13p.

Brăhăița I. D., Malschi D., Popița E. G., 2015 *Phytoremediation study of water polluted with heavy metals using floating macrophytes: Lemna minor and Pistia stratiotes*. AES Bioflux 7(2):155-162.

Bibliografie

- Akcil, A., & Koldas, S. (2006). Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13 SPEC. ISS.), 1139-1145.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>
- Akpor, O. B., & Muchie, M. (2010). Remediation of heavy metals in drinking water and wastewater treatment systems: Processes and applications. *International Journal of the Physical Sciences*, 5(12), 1807-1817.
- Aswathanarayana, U. (2003). *Mineral Resources Management and the Environment* (A.A. Balke).
- Baciu, C., Goossens, M., Reusen, I., Tote, C., Delalieux, S., Raymaekers, D., Dobrota, C., Pop, C., Varga, I., Roba, C., Costin, D., & Smailbegovic, A. (2012). *Report on Rosia Montana Case Study Investigations – version 2*.
- BAILLY, L., GRANCEA, L., & KOUZMANOV, K. (2002). INFRARED MICROTHERMOMETRY AND CHEMISTRY OF WOLFRAMITE FROM THE BAIA SPRIE EPITHERMAL DEPOSIT, ROMANIA. *Economic Geology*, 2, 415-423.
- Baker, A. J. M., & Brooks, R. R. (1989). Terrestrial Higher Plants which Hyper-accumulate Metallic Elements - A Review of their Distribution, Ecology and Phytochemistry. *Biorecovery*, 1, 81-126.
- Bernier, L., Aubertin, M., Poirier, C., & Bussi ere, B. (2002). On the use of limestone drains in the passive treatment of acid mine drainage (AMD). *Symposium 2002 on Environment and Mine*, 1-19.
- Bobos, I.,  vila, P. F., Silva, E. M. da, & Dur es, N. (2010). Visita ao Campo Mineiro de Jales. *X Congresso de Geoqu mica dos Pa ses de L ngua Portuguesa e XVI Semana de Geoqu mica*, 71-78.
- Br ha ta I. D., Malschi D., Popi a E. G., 2015a *Phytoremediation study of water polluted with heavy metals using floating macrophytes: Lemna minor and Pistia stratiotes*. AES Bioflux, 7(2):155-162.
- Br ha ta, I. D., Baciu, C., Lazar, A. L., Pop, I. C., & Tru a, R. M., 2015b. *Passive systems for neutralizing the acid waters by using limestone*. ECOTERRA - Journal of Environmental Research and Protection, 12(4).
- Br ha ta, I. D., Pop, I. C., Baciu, C., Mih iescu, R., Modoi, C., Popita, G., & Tru a, R. M. (2017). The efficiency of limestone in neutralizing acid mine drainage - A laboratory study. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 12(2), 347-356.
- Brown, L. M., & CLF Technologies. (1996). Removal of heavy metals from water with

microalgal resins. I. Process development. *Report No. 74, October*, 45.

- Buta, E., Paulette, L., Mihăiescu, T., Buta, M., & Cantor, M. (2011). The influence of heavy metals on growth and development of eichhornia crassipes species, cultivated in contaminated water. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 39(2), 135-141.
- Cheng, S., Dempsey, B. A., & Logan, B. E. (2007). Electricity generation from synthetic acid-mine drainage (AMD) water using fuel cell technologies. *Environmental Science and Technology*, 41(23), 8149-8153. <https://doi.org/10.1021/es0712221>
- Cheng, S., Jang, J. H., Dempsey, B. A., & Logan, B. E. (2011). Efficient recovery of nano-sized iron oxide particles from synthetic acid-mine drainage (AMD) water using fuel cell technologies. *Water Research*, 45(1), 303-307. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.054>
- Choudhary, R. P., & Sheoran, A. S. (2012). Performance of single substrate in sulphate reducing bioreactor for the treatment of acid mine drainage. *Minerals Engineering*, 39, 29-35. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.07.005>
- Cole, M., Wrubel, J., Henegan, P., Janzen, C., Holt, J., & Tobin, T. (2011). Development of a small-scale bioreactor method to monitor the molecular diversity and environmental impacts of bacterial biofilm communities from an acid mine drainage impacted creek. *Journal of Microbiological Methods*, 87(1), 96-104. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2011.07.015>
- Cotter, J., & Brigden, K. (2006). *Acid mine drainage: the case of the Lafayette mine, Rapu Rapu (Philippines)*. 2006(October), 1-4. <http://greenpeace.to/publications/acid-mine-drainage.pdf>
- Coulton, R., Bullen, C., & Hallett, C. (2003). The design and optimisation of active mine water treatment plants. *Land Contamination & Reclamation*, 11(2), 273-279. <https://doi.org/10.2462/09670513.825>
- Cristina Vila, M., Soeiro De Carvalho, J., Futuro Da Silva, A., & Fiúza, A. (2008). Preventing acid mine drainage from mine tailings. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 109(March), 729-738. <https://doi.org/10.2495/WM080741>
- Cunningham, S. D., Shann, J. R., Crowley, D. E., & Anderson, T. A. (1997). Phytoremediation of contaminated water and soil. *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants; ACS SYMPOSIUM SERIES*, 664, 2-17. <https://doi.org/doi:10.1021/bk-1997-0664.ch001>
- Dosnon-Olette, R., Couderchet, M., Oturan, M. A., Oturan, N., & Eullaffroy, P. (2011). Potential use of Lemna minor for the phytoremediation of isoproturon and glyphosate. *International Journal of Phytoremediation*, 13(6), 601-612. <https://doi.org/10.1080/15226514.2010.525549>
- Dvorak, D. H., Hedin, R. S., Edenborn, H. M., & McIntire, P. E. (1992). Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: Results from pilot-scale reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 40(5), 609-616. <https://doi.org/10.1002/bit.260400508>
- Egiebor, N. O., & Oni, B. (2007). Acid rock drainage formation and treatment: A review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2(1), 47-62.

<https://doi.org/10.1002/apj.57>

- Filipek, L. H., Hatton, C., Gusek, J., Tsukamoto, T., & Aa Balkema; Aa, B. (2003). Passive treatment of acid rock drainage (ARD): state of the practice. In *Tailings and Mine Waste '03*.
- Fiset, J. F., Zinck, J. M., & Nkinamubanzi, P. C. (2002). Chemical stabilization of metal hydroxide sludge. *TAILINGS AND MINE WASTE '03*, 329-332.
- Gibert, O., De Pablo, J., Cortina, J. L., & Ayora, C. (2005). Sorption studies of Zn(II) and Cu(II) onto vegetal compost used on reactive mixtures for in situ treatment of acid mine drainage. *Water Research*, 39(13), 2827-2838.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.056>
- González-Toril, E., Gómez, F., Rodríguez, N., Fernández-Remolar, D., Zuluaga, J., Marín, I., & Amils, R. (2003). Geomicrobiology of the Tinto River, a model of interest for biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 71(1-2), 301-309. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00169-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00169-5)
- Gunnarsson, C. C., & Petersen, C. M. (2007). Water hyacinths as a resource in agriculture and energy production: a literature review. *Waste Management*, 27, 117-129.
- Gusek, J. (2013). Passive treatment of mining influenced water 101: an overview of the technology. *Presented in an EPATIFSD organized Webinar: Mining-influenced water: treatment technologies. Feb 6, 2013.*
- Hallberg, K. B., & Johnson, D. B. (2005). Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors. *Science of the Total Environment*, 338(1-2 SPEC. ISS.), 115-124.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.011>
- Hammarstrom, J. M., Sibrell, P. L., & Belkin, H. E. (2003). Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry*, 18(11), 1705-1721. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00105-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00105-7)
- Harvey, R., Hannah, R., & Vaughan, J. (2011). Selective precipitation of mixed nickel-cobalt hydroxide. *Hydrometallurgy*, 105(3-4), 222-228.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.10.003>
- Hedin, R.S. (2003). Recovery of marketable iron oxide from mine drainage in the USA,. *Land Contam. Reclam*, 11(2), 93-97. <https://doi.org/09670513.802>
- Hedin, Robert S., & Watzlaf, G. R. (1994). The Effects of Anoxic Limestone Drains on Mine Water Chemistry. In *Journal American Society of Mining and Reclamation* (Vol. 1994, Numarul 1, pp. 185-194). <https://doi.org/10.21000/JASMR94010185>
- Herrera, P., Uchiyama, H., Igarashi, T., Asakura, K., Ochi, Y., Ishizuka, F., & Kawada, S. (2007). Acid mine drainage treatment through a two-step neutralization ferrite-formation process in northern Japan: Physical and chemical characterization of the sludge. *Minerals Engineering*, 20(14), 1309-1314. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.08.002>
- Jennings, S. R., Blicher, S., Neuman, P., & Dennis, R. (2008). Acid mine drainage and effects on fish health and ecology: a review. *Reclamation Research Group*, 1(1), 1-26.
- Jiménez-castañeda, M. E. (2014). *Critical Role of Organic Matter in the Natural Attenuation*

of Acid Mine Drainage.

- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: A review. *Science of the Total Environment*, 338(1-2 SPEC. ISS.), 3-14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>
- Khayatzadeh, J., & Abbasi, E. (2010). The effects of heavy metals on aquatic animals. *The 1st International Applied Geological Congress, Department of Geology, Islamic Azad University–Mashad Branch, Iran*, 1(April), 26-28.
- Kleinmann, R., Hedin, R., & Nairn, R. (1998). Treatment of mine drainage by anoxic limestone drains and constructed wetlands. *Treatment of mine drainage by anoxic limestone drains and constructed wetlands*, 303-309.
- Kuyucak, N. (2002). Acid mine drainage prevention and control options. *Cim Bulletin*, 95(1060), 96-102.
- Lewis, M. E., & Clark, M. L. (1997). How does streamflow affect metals in the upper Arkansas River? *Fact Sheet - U. S. Geological Survey*, 4-.
- Luptakova, A., Balintova, M., Jencarova, J., Macingova, E. V. A., & Prascakova, M. (2010). *Metals Recovery From Acid Mine Drainage. 1*, 23-32.
- MacIngova, E., & Luptakova, A. (2012). Recovery of metals from acid mine drainage. *Chemical Engineering Transactions*, 28, 109-114. <https://doi.org/10.3303/CET1228019>
- Macklin, M. G., Brewer, P. A., Balteanu, D., Coulthard, T. J., Driga, B., Howard, A. J., & Zaharia, S. (2003). The long term fate and environmental significance of contaminant metals released by the January and March 2000 mining tailings dam failures in Maramures, County, upper Tisa Basin, Romania. *Applied Geochemistry*, 18, 1583-1595. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00078-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00078-7)
- Malschi, D., Roman, C., Miclean, M., Marin, Ş., Lucrina, Ş., Florian, B. M., Bolonyi, A., Ghira, G., Br, D., & Crihan, A. (2013). *PHYTOEXTRACTION OF HEAVY METALS FROM INDUSTRIALLY POLLUTED ZONE USING Lolium perenne AND Lemna minor. 12(5)*, 1103-1108.
- Malschi D., Oprea I.C., Ştefănescu L., Popiţa G.E., Brăhăiţa D.I., Rînba E., Kadar R., 2015, *Research On Wastewater Phytoremediation Using Aquatic Species For Heavy Metals Phytoextraction And Bioaccumulation*, Environmental Engineering and Management Journal, Vol.14, No. 11, 2577-2589
- Manders, P., Godfrey, L. & Hobbs, P. (2009). Acid Mine Drainage in South Africa. *Csir, August*, 1-2. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-44435-2>
- Marcello, R. R., Galato, S., Peterson, M., Riella, H. G., & Bernardin, A. M. (2008). Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. *Journal of Environmental Management*, 88(4), 1280-1284. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.005>
- Matlock, M. M., Howerton, B. S., & Atwood, D. A. (2002). Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Research*, 36(19), 4757-4764. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(02\)00149-5](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(02)00149-5)
- Mays, P. A., & Edwards, G. S. (2001). Comparison of heavy metal accumulation in a natural wetland and constructed wetlands receiving acid mine drainage. *Ecological*

- Engineering*, 16(4), 487-500. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(00\)00112-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(00)00112-9)
- McCutcheon, S. C., & Schnoor, J. L. (2003). *Phytoremediation: Transformation and Control of Contaminants*.
- Menezes, J. C. S. S., Silva, R. A., Arce, I. S., & Schneider, I. A. H. (2009). Production of a poly-ferric sulphate chemical coagulant by selective precipitation of iron from acidic coal mine drainage. *Mine Water and the Environment*, 28(4), 311-314. <https://doi.org/10.1007/s10230-009-0084-6>
- Michalková, E., Schwarz, M., Pulišová, P., Máša, B., & Sudovský, P. (2013). Metals recovery from acid mine drainage and possibilities for their utilization. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(4), 1111-1118.
- Mitsch, W. J., & Wise, K. M. (1998). Water quality, fate of metals, and predictive model validation of a constructed wetland treating acid mine drainage. *Water Research*, 32(6), 1888-1900. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00401-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00401-6)
- Modis, K., Adam, K., Panagopoulos, K., & Kontopoulos, A. (1998). Development and validation of a geostatistical model for prediction of acid mine drainage in underground sulphide mines. *Institution of Mining and Metallurgy, Transactions, Section A: Mining Industry*, 107, 102-107.
- Neamțu, C. I., & Pică, E. M. (2014). CONSIDERATIONS ON THE ACID MINE DRAINAGE DISCHARGES IN NATURAL RECEPTORS , FROM THE BAIA-MARE FORMER MINING AREA. *STUDIA UBB AMBIENTUM*, 95, 87-95.
- Neculita, C.-M., Zagury, G. J., & Bussière, B. (2007). Passive Treatment of Acid Mine Drainage in Bioreactors using Sulfate-Reducing Bacteria. *Journal of Environment Quality*, 36(1), 1. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0066>
- Neiva, J. M. C., & Neiva, A. M. R. (1990). The gold area of Jales (northern Portugal). *Terra Nova*. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1990.tb00072.x>
- Núñez, S. E. R., Negrete, J. L. M., Rios, J. E. A., Hadad, H. R., & Maine, M. A. (2011). Hg, Cu, Pb, Cd, and Zn accumulation in macrophytes growing in tropical wetlands. *Water, Air, and Soil Pollution*, 216(1-4), 361-373. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0538-2>
- Offeddu, F. G., Cama, J., Soler, J. M., Dávila, G., McDowell, A., Craciunescu, T., & Tisceanu, I. (2015). Processes affecting the efficiency of limestone in passive treatments for AMD: Column experiments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 304-316. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.10.013>
- Padmavathiamma, P. K., & Li, L. Y. (2007). Phytoremediation technology: Hyper-accumulation metals in plants. *Water, Air, and Soil Pollution*, 184(1-4), 105-126. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9401-5>
- Peppas, A., Komnitsas, K., & Halikia, I. (2000). Use of organic covers for acid mine drainage control. *Minerals Engineering*, 13(5), 563-574. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00036-4](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00036-4)
- PIRAMID Consortium. (2003). Engineering guidelines for the passive remediation of acidid and/or metalliferous mine drainage and similar wastewaters. In *Ecological Engineering* (Vol. 35). <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2008.08.016>
- Rahman, M. A., & Hasegawa, H. (2011). Aquatic arsenic: Phytoremediation using floating

- macrophytes. În *Chemosphere* (Vol. 83, Numărul 5, pp. 633-646).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.045>
- Rahmani, G. N. H., & Sternberg, S. P. K. (1999). Bioremoval of lead from water using *Lemna minor*. *Bioresource Technology*, 70(3), 225-230. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00050-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00050-4)
- RoyChowdhury, A., Sarkar, D., & Datta, R. (2015). Remediation of Acid Mine Drainage-Impacted Water. *Current Pollution Reports*, 1(3), 131-141.
<https://doi.org/10.1007/s40726-015-0011-3>
- S.C. Roșia Montană Gold Corporation S.A. – RMGC. (2006). *Report on Environmental Impact Assessment Study*.
- Salt, D. E., Blaylock, M., Kumar, N., Dushenkov, V., Ensley, B. D., Chet, I., & Raskin, I. (1995). PHYTOREMEDIATION - A NOVEL STRATEGY FOR THE REMOVAL OF TOXIC METALS FROM THE ENVIRONMENT USING PLANTS. *Bio-Technology*, 13(5), 468-474. <https://doi.org/10.1038/nbt0595-468>
- Sampaio, R. M. M., Timmers, R. A., Xu, Y., Keesman, K. J., & Lens, P. N. L. (2009). Selective precipitation of Cu from Zn in a pS controlled continuously stirred tank reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1-3), 256-265.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.117>
- Schoeman, J. J., & Steyn, A. (2001). *Investigation into alternative water treatment technologies for the treatment of underground mine water discharged by Grootvlei Proprietary Mines Ltd into the Blesbokspruit in South Africa*. 133, 13-30.
- Sheoran, A. S., & Sheoran, V. (2006). Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering*, 19(2), 105-116.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.08.006>
- Sim, C. H., Yusoff, M. K., Shutes, B., Ho, S. C., & Mansor, M. (2008). Nutrient removal in a pilot and full scale constructed wetland , Putrajaya city , Malaysia. *Journal of Environmental Management*, 88, 307-317.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.03.011>
- Simate, G. S., & Ndlovu, S. (2014). Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1785-1803.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.021>
- Singer, P. C., & Stumm, W. (1970). Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step. *Science*, 167(3921), 1121-1123. <https://doi.org/10.1126/science.167.3921.1121>
- Singh, J., & Kalamdhad, A. S. (2011). Effects of Heavy Metals on Soil, Plants, Human Health and Aquatic Life. *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 1(2), 15-21.
https://www.researchgate.net/publication/265849316_Effects_of_Heavy_Metals_on_Soil_Plants_Human_Health_and_Aquatic_Life
- Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., & Gupta, R. (2011). Heavy metals and living systems: An overview. *Indian Journal of Pharmacology*, 43(3), 246. <https://doi.org/10.4103/0253-7613.81505>
- Skousen, J. G., Sexstone, A., & Ziemkiewicz, P. F. (2000). Acid mine drainage control and treatment. *Reclamation of drastically disturbed lands*, 41, 131-168.

<https://doi.org/10.1080/10934529109375704>

- Skousen, J., Rose, a., Geidel, G., Foreman, J., Evans, R., & Hellier, W. (1998). Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage. *Reclamation of Drastically Disturbed Lands*, 140.
- Skousen, Jeff. (1997). Overview of passive systems for treating acid mine drainage. *Green Lands*, 27(4), 34-43.
<http://anr.ext.wvu.edu/resources/295/1256049359.pdf%5Cnhttp://www.wvu.edu/~agexten/landrec/passtrt/passtrt.htm>
- Skousen, Jeff, & Ziemkiewicz, P. (2005). Performance of 116 Passive Treatment Systems for Acid Mine Drainage. *Journal American Society of Mining and Reclamation*, 2005(1), 1100-1133. <https://doi.org/10.21000/JASMR05011100>
- Skousen, Jeff, Zipper, C. E., Rose, A., Ziemkiewicz, P. F., Nairn, R., McDonald, L. M., & Kleinmann, R. L. (2017). Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment. *Mine Water and the Environment*, 36(1), 133-153.
<https://doi.org/10.1007/s10230-016-0417-1>
- Soler, J. M., Boi, M., Mogollón, J. L., Cama, J., Ayora, C., Nico, P. S., Tamura, N., & Kunz, M. (2008). The passivation of calcite by acid mine water. Column experiments with ferric sulfate and ferric chloride solutions at pH 2. *Applied Geochemistry*, 23(12), 3579-3588. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.08.011>
- Stoica, M., Jinescu, G., Godeanu, M., & Nisipeanu, S. (2009). Biosorption of lead on *Pistia stratiotes*. *XIII Balkan alkali mineral Processing Congress, Bucharest, 14-17 june, Vol II*, 842-849.
- Sudilovskiy, P. S., Kagramanov, G. G., & Kolesnikov, V. A. (2008). *Use of RO and NF for treatment of copper containing wastewaters in combination with flotation*. 221, 192-201. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.076>
- Thomas, T. H., & Eden, R. D. (1990). Water hyacinth – a major neglected resource. *Sayigh, A.A.M. (Ed.). Energy and the Environment. Proceedings of the 1st World Renewable Energy Congress, Reading, UK, 2092–2096*.
- Tordoff, G. M., Baker, A. J. M., & Willis, A. J. (2000). Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. *Chemosphere*, 41(1-2), 219-228. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00414-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00414-2)
- Truța R. M., Brăhăița I. D., Pop C. I., Baciuc C., Popița G., 2017 Batch experiment to test the limestone treatment on two types of acid mine water. *AES Bioflux* 9(1):92-98.
- Tünay, O., & Kabdaşlı, N. I. (1994). Hydroxide precipitation of complexed metals. *Water Research*, 28(10), 2117-2124. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90022-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90022-1)
- US Environmental Protection Agency. (1994). Acid Mine Drainage Prediction. *Acid Mine Drainage Prediction. EPA 530-R-94-036., December*, 52. [https://doi.org/EPA 530-R-94-036](https://doi.org/EPA%20530-R-94-036)
- Watzlaf, G., Schroeder, K., Kleinmann, R., Kairies, C., & Nairn, R. (2004). The passive treatment of coal mine drainage. *National Energy Technology Laboratory. US Department of Energy. Information circular. US Department of Energy. Information circular*.

- Wei, X., Viadero, R. C., & Bhojappa, S. (2008). Phosphorus removal by acid mine drainage sludge from secondary effluents of municipal wastewater treatment plants. *Water Research*, 42(13), 3275-3284. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.005>
- Wieder, R. (1992). *The Kentucky wetlands project: a field study to evaluate man-made wetlands for acid coal mine drainage treatment.*
- Willow, M. a, & Cohen, R. R. H. (2003). pH, dissolved oxygen, and adsorption effects on metal removal in anaerobic bioreactors. *Journal of environmental quality*, 32, 1212-1221. <https://doi.org/10.2134/jeq2003.1212>
- Ziemkiewicz, P. F., Skousen, J. G., Brant, D. L., Sterner, P. L., & Lovett, R. J. (1997). Acid Mine Drainage Treatment with Armored Limestone in Open Limestone Channels. *Journal of Environment Quality*, 26(4), 1017. <https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600040013x>
- Ziemkiewicz, P. F., Skousen, J. G., & Lovett, R. (1994). Open limestone channels for treating acid mine drainage: a new look at an old idea. *Green Lands*, 24(4), 36-41.