



UNIVERSITATEA ECOLOGICĂ DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE ECOLOGIE ȘI
PROTECȚIA MEDIULUI



Program de studii universitare de master: MANAGEMENTUL
RESURSELOR NATURALE

Forma de învățământ: învățământ cu frecvență

Suport de curs pentru disciplina:
REFACEREA ZONELOR AFECTATE DE
EXPLOATAREA RESURSELOR MINERALE

Titular de disciplină:
Sef lucrari dr. FELICIA BENCIU

București

2018

CUPRINS

Introducere

Capitolul I. Clasificarea resurselor naturale. Introducere în terminologia explorării-exploatării. Tipuri de depozite de deșeuri provenite din exploatarea resurselor naturale.

Capitolul II. Poluarea naturală versus poluarea antropică cauzată de activitatea de exploatare - prelucrare și extracție a resurselor naturale.

Capitolul III. Resursele naturale feroase și neferoase.

Capitolul IV. Resursele naturale caustobiolitice.

Capitolul V. Mineralurgia resurselor naturale feroase și neferoase. Tehnici de remediere a zonelor afectate.

Capitolul VI. Mineralurgia resurselor naturale caustobiolitice. Tehnici de remediere a zonelor afectate.

Introducere

Cursul este destinat studenților din cadrul programului de studii universitare de master Managementul Resurselor Naturale al Facultății de Ecologie și Protecția Mediului.

a. Date privind titularul de disciplină

Nume și prenume:	FELICIA BENCIU
E-mail:	feliciabenciu@gmail.com

b. Date despre disciplină

Anul de studiu:	II
Semestrul:	4

c. Obiectivele disciplinei

Obiectivul general al disciplinei	• Înțelegerea corectă a conceptelor majore din domeniul managementului resurselor naturale, în contextul mai larg al protecției mediului. • Înțelegerea importanței ecologiei pentru fundamentarea politicilor și strategiilor de protecția mediului
Obiectivele specifice	• Introducere în problemele de mediu datorate exploatării resurselor naturale și cunoașterea eventualelor scenarii ce pot provoca accidente de mediu. • Cunoașterea tehnicilor de remediere a zonelor afectate de exploatarea diverselor tipuri de resurse minerale.

d. Competențe acumulate după parcurgerea cursului

Competențe profesionale	• Cunoașterea, înțelegerea și utilizarea limbajului de specialitate; • Identificarea și utilizarea surselor de informații necesare pentru întocmirea aplicațiilor la noțiunile teoretice prezentate la curs. • Aplicarea noțiunilor teoretice în analiza studiilor de caz privind o eficiență gestionare a resurselor naturale în contextul dezvoltării durabile. • Exprimarea clară a unui punct de vedere în privința importanței resurselor naturale în contextul exploatării acestora la nivelul României, pentru categorii diverse de folosințe.
Competențe transversale	• Aplicarea tehnicilor de muncă eficientă în echipă multidisciplinară pe diverse paliere ierarhice.

e. Resurse și mijloace de lucru

Pentru o pregătire temeinică vă sugerăm să consultați bibliografia recomandată.

f. Structura cursului

Cursul de „Refacerea zonelor afectate de exploatarea resurselor minerale” este alcătuit din 6 capitole:

Capitolul I. Clasificarea resurselor naturale. Introducere în terminologia explorării-exploatării. Tipuri de depozite de deșeuri provenite din exploatarea resurselor naturale.

Capitolul II. Poluarea naturală versus poluarea antropică cauzată de activitatea de exploatare - prelucrare și extracție a resurselor naturale.

Capitolul III. Resursele naturale feroase și neferoase.

Capitolul IV. Resursele naturale caustobiolitice.

Capitolul V. Mineralurgia resurselor naturale feroase și neferoase. Tehnici de remediere a zonelor afectate.

Capitolul VI. Mineralurgia resurselor naturale caustobiolitice. Tehnici de remediere a zonelor afectate.

Cursul de „Refacerea zonelor afectate de exploatarea resurselor minerale” poate fi studiat atât în întregime, potrivit ordinii prestabilite a capitolelor, dar se poate și fragmenta în funcție de interesul propriu mai accentuat pentru anumite teme. Însă, în vederea susținerii examenului este obligatorie parcurgerea tuturor celor 8 capitole.

g. Evaluarea

Înainte de examen este indicat să parcurgeți din nou toată materia, cu atenție, durata estimată pentru această activitate fiind de aproximativ o săptămână.

Tip activitate	Criterii de evaluare	Metode de evaluare	Pondere din nota finală
Curs	Prezență la 50% din orele alocate cursului		10 %
Proiect	Prezență la 50% din orele alocate proiectelor Întocmirea și prezentarea unui proiect referitor la un studiu de caz	Prezentare studiu de caz	40 %
Evaluare finală	Nivelul de cunoaștere a noțiunilor prezentate la curs.	Examen scris	50 %
Modalitatea de notare (calificativ sau notă): - nota			
Standard minim de performanță: - nota 5 (cinci)			

Capitolul 1.

Clasificarea resurselor naturale. Introducere în terminologia explorării-exploatării. Tipuri de depozite de deșeuri provenite din exploatarea resurselor naturale.

Definirea termenilor. În general, nu se face distincție clară în ceea ce privește semnificația termenilor de *haldă de steril*, *haldă de util* și *iaz cu steril*. Pietraru, în 1982, folosește exclusiv termenul de haldă pentru toate tipurile de depozite de deșeuri, expunând detaliat doar problemele legate de partea constructivă a haldelor.

Însă pentru studiile de mediu este necesar să se facă distincție între cele trei tipuri de halde. Astfel, prin termenul de *haldă, de steril sau de util*, se înțelege materialul steril sau util extras din zăcământ prin procedee specifice și depozitat în imediata apropiere a sursei, fără ca acesta să fie prelucrat în vederea extragerii substanței minerale utile, iar prin termenul de *iaz cu steril* definim locul de depozitare a materialului steril rezultat în urma proceselor de preparare, în vederea extragerii substanței minerale utile. Această distincție este necesară întrucât există diferențe geochemice semnificative între cele trei tipuri de depozite.

Particularități geochemice ale haldelor de steril (iazurilor de decantare). Minereul extras din zăcămintele este concentrat în sectoarele de preparare cu scopul de a îndeplini condițiile cerute de industria metalurgică. Concentrarea minereurilor se realizează prin diverse metode, utilizând diferite substanțe chimice (flotanți, spumanti, dispersanți etc.) atât organice cât și anorganice. În cazul în care din minereu se recuperează aurul, se folosește cianurarea, metodă aplicată în foarte multe zone miniere din lume. Materialul “steril” rezultat în urma procesului de concentrare a minereului este refulat în iazurile de decantare. Folosim termenul de “steril” deoarece extracția substanței utile se face cu randament relativ scăzut, motiv pentru care o parte din substanțele minerale utile rămân nevalorificate. În funcție de situație, ulterior materialul “steril” poate fi reprocessat cu o tehnologie mai “avansată” în vederea extragerii unor elemente utile, de exemplu societatea australiano-română Aurul din Baia Mare reprocesează printre altele materialul din iazurile vechi pentru extragerea aurului sau chiar extragerea unor elemente diferite de cele pentru care s-a realizat exploatarea minei (de exemplu minele din complexul Witwatersrand din sud-vestul regiunii Transvaal, Africa de Sud, au fost exploatate, mai întâi pentru aur iar ulterior pentru uraniu). Sterilul rezultat în urma procesului de extracție a substanței minerale utile, cu foarte puține excepții, are influențe negative asupra calității mediului. În unele cazuri, materialul steril este utilizat în industria materialelor de construcții sau în alte scopuri.

Amplasarea iazurilor de decantare. Iazurile pentru depozitarea deșeurilor rezultate din industria minieră pot fi clasificate după amplasament în (Pietraru, 1982,)-figura 1:

- halde de șes
- halde de albie
- halde de carieră
- halde de văi

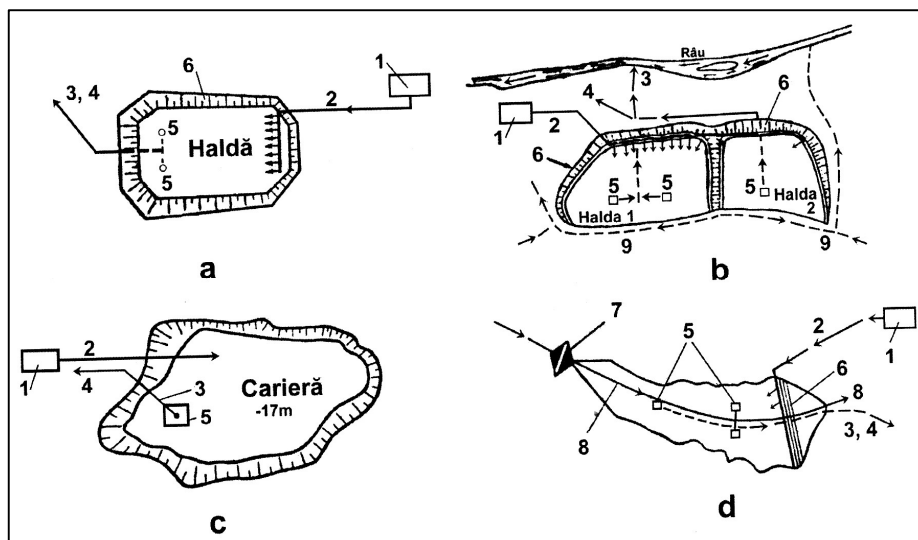


FIGURA 1- Tipuri de iazuri (după Pietraru, 1982). a) iazuri de șes; b) iazuri de albie; c) iazuri de carieră; d) iazuri de vale. 1-uzina de preparare; 2-conductă de refulare, 3-conductă de evacuare a apei decanta-te, 4-conductă de retur la sursă, 5-puțuri de captare, 6-diguri de formare a iazurilor, 7-baraj de reținere a apei pluviale din bazinul hidrografic superi-or a iazului, 8-conductă de evacuare a acestor ape, 9-canale de gardă pentru ape pluviale.

Construcția iazurilor de decantare. Alegerea tipului de iaz pentru depozitarea materialului steril se face ținând cont de configurația terenului și de mărimea exploatării miniere.

Taluzul iazurilor trebuie realizat din materiale impermeabile, respectiv argile sau diferite materiale sintetice. Se construiesc mai multe strate distincte din materiale impermeabile, între care sunt introduse drenuri pentru colectarea exfiltrațiilor. Pentru mărirea siguranței de exploatare, în perimetrul iazului sunt realizate puțuri pentru monitorizarea calității apei subterane din apropierea iazului. Această monitorizare trebuie făcută regulat atât pe perioada de funcționare a iazului cât și după încetarea funcționării acestuia.

Alimentarea iazurilor cu materialul steril se face printr-un circuit hidrotehnic (figura 2) care poate fi realizat în două moduri cu circuit deschis sau cu circuit închis. Metoda circuitului închis are avantajul că poluarea rețelei hidrografice este mult diminuată, dar este folosită în foarte puține cazuri la noi în țară.

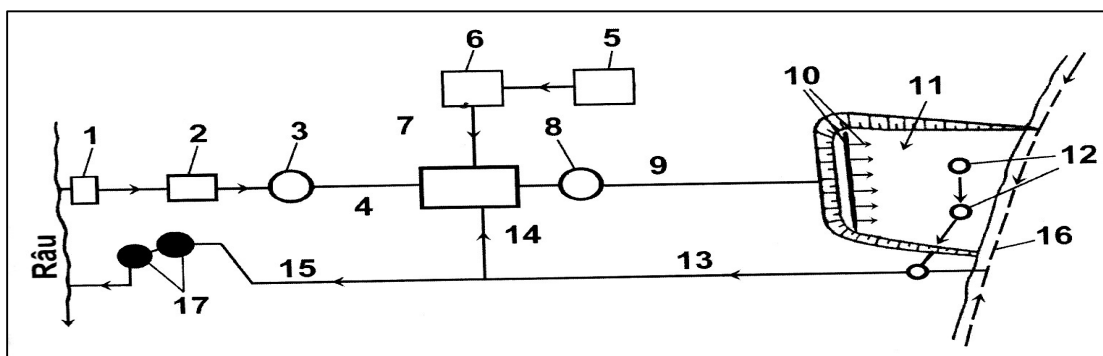


FIGURA 2- Schema circuitului hidro-tehnic al unui iaz de decantare (după Pietraru, 1982). 1-captare de apă, 2-stație de tratare, 3-stație de pompare, 4-conductă de refulare a apei, 5-uzina de preparare, 6-instalații pentru transportul sterilului, 7-bazin de amestec apa-steril, 8-stație de pompare a șlamului, 9 și 10-conducte de refulare și distribuție a șlamului, 11-iaz, 12-puțuri de evacuare a apei decantate, 13-conductă de evacuare a apei decantate și pluviale, 14-transport spre stația de pompare, 15-transport spre râu, 16-emisar, 17-stația de tratare.

În circuitul deschis (Pietraru, 1982), apa folosită la transportul materialului steril, după decantare (+/- tratare chimică) este evacuată în rețeaua hidrografică locală împreună cu apele pluviale. În cazul circuitului închis (Pietraru, 1982) apa este folosită la transportul materialului steril, după decantare +/- tratare chimică, este recircuitată spre uzina producătoare a sterilului, unde pierderile de completează cu apă (în general, pierderile sunt de 10-15 % și se datorează neetanșeității conductelor, evaporări, infiltrațiilor etc.) și reintră în circuit pentru a fi amestecată cu materialul steril.

Fluxuri geochimice în iazurile de decantare. Datorită multitudinii factorilor care intervin în procesele care se desfășoară în iazuri, geochimia acestora este mai complexă decât a haldelor. Sursa de alimentare a iazului (figura 3) o constituie conducta de refulare a materialului steril. Compozițional, materialul steril este alcătuit din:

- material steril (cuarț, feldspați, carbonați etc.)
- sulfuri (pirită, calcopirită, sfalerit, galenă etc.)
- substanțe chimice (cu rol de floclanți, spumanți, dispersanți, cianuri etc.) cum sunt (după Pietraru, 1982):

*phosfocresol

*flotanol

*xantat de sodiu

*sulfat de zinc sau cupru

*cianură de sodiu

*ulei de pin

- apă

Precipitațiile și în unele cazuri curgerile de la suprafață, contribuie cu cantități variabile de apă la volumul total din iaz. O parte din apa iazului se pierde prin evaporare și prin exfiltrații prin taluzul iazului, la baza iazului sau pe frontul acestuia și acești efluenți provoacă poluarea apelor de suprafață și a celor subterane.

Materialul steril refulat în iaz se va sedimenta lent. Inițial se vor depune (în cazul existenței unei pături de apă) particolele mai grele și implicit mai mari, urmând în final depunerea particolelor mai fine. În acest fel se realizează o stratificație granulometrică care duce la apariția unor nivele discontinui de strate argiloase cu permeabilitate scăzută intercalate nivelelor mai grosiere, permeabile. Stratele impermeabile pot conduce la acumularea locală a unor lentile de apă sau pot realiza apariția unor curenți de difuzie orizontali.

În cadrul iazurilor se poate distinge o zonalitate verticală și una orizontală. Astfel, în partea superioară a iazului, de obicei pe o adâncime de 0,5 m este o zonă de oxidație, sub care se localizează zone de concentrare a mineralelor secundare. Poziția ultimei zone este variabilă, în funcție de condițiile de exploatare a iazului, de construcția acestuia etc. În timpul exploatării iazului, zona de oxidație de obicei oscilează foarte puțin, însă după intrarea în regim de conservare a iazului, zona de oxidație se va deplasa spre interior.

Metoda convențională de alimentare a iazului (alimentare marginală) determină formarea pe orizontală a unor zone asemănătoare cu cele din depozitele bazinale. La margine, aproape de zona de debușare a materialului steril refulat, se depun particulele grosiere în timp ce spre centru se depun particulele din ce în ce mai fine. În acest fel se realizează o neomogenitate a materialului din iaz, ceea ce produce gradienti hidraulici diferiți pe aria iazului, cele mai afectate fiind baza și frontul iazului. Gradientii hidraulici ridicați permit o mai ușoară circulație a soluțiilor prin aceste zone și deci realizarea unor exfiltrații.

Materialul steril conține cantități variabile de metale sub formă de sulfuri, care nu au putut fi separate din minereu, datorită limitărilor tehnologiei de flotare utilizată. Prin alterare, sulfurile din iazuri determină creșterea concentrației de metale în apele decantate. În instalațiile de tratare a apelor decantate din iazuri, în majoritatea cazurilor, se folosește carbonat sau hidroxid de calciu pentru corectarea pH-lui acestor ape. Odată cu crearea unui pH neutru, concentrația de metale din ape scade foarte mult. O tratare necontrolată, prin adăugarea unor cantități masive de neutralizatori, conduce la apariția “apelor albe” care pot fi dăunătoare mediului ca și apele netratate (Fytas și Hadjigeorgiu, 1995).

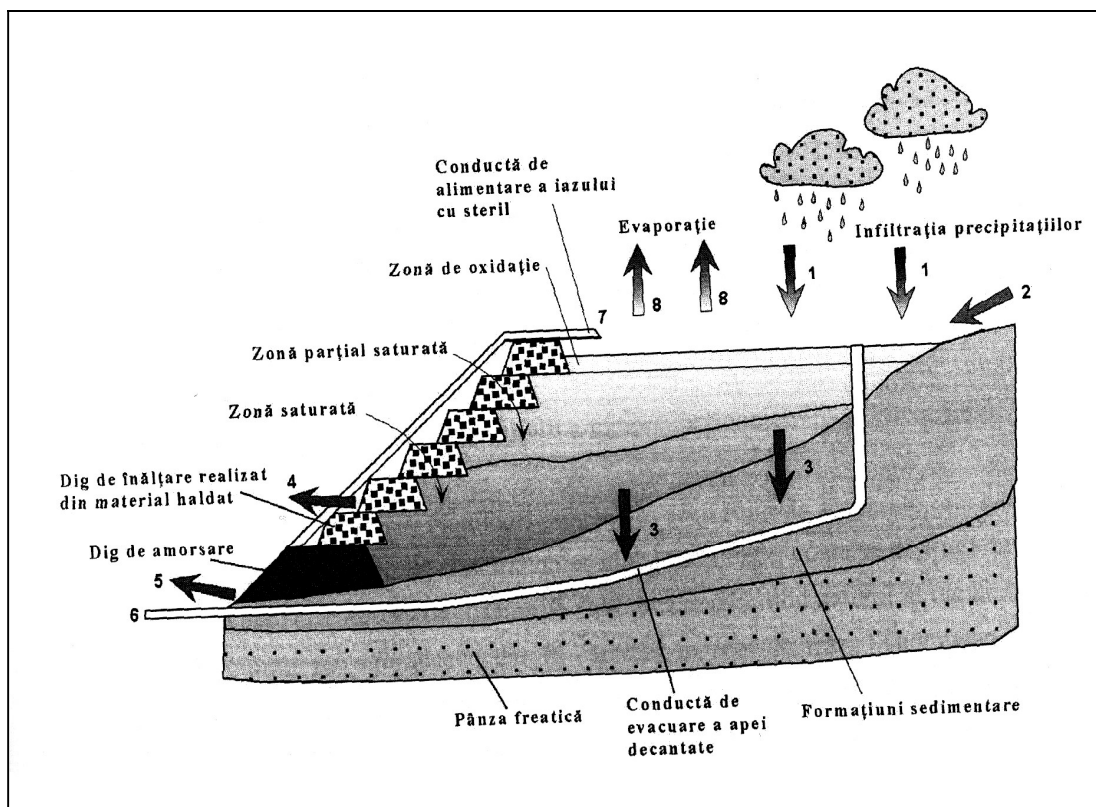


FIGURA 3-Reprezentarea schematică a fluxurilor geochimice în iazuri(după Forray, 2002). 1-infiltrația precipitațiilor, 2-scurgeri de suprafață, 3-exfiltrații prin taluzul iazului, 4-exfiltrații în frontul taluzului, 5-exfiltrații la baza taluzului, 6-conductă de evacuare a apelor limpezite, 7-conductă de alimentare a iazului.

Apele din iazuri, netratate sau parțial tratate chimic, sunt deversate în râuri. În cazul iazurilor aflate în funcțiune, se efectuează o tratare sumară a apelor decantate. Când spunem sumară, ne referim la caracterul chimic al apei rezultate în urma tratamentului chimic. În cazul iazurilor aflate în conservare sau care sunt închise, efluenții rezultați din iaz nu sunt tratați. Precipitațiile pot mobiliza atât metale cât și combinații chimice solubile rămase în steril în urma procesului de concentrare a minereului, contaminând cursurile de apa, solul sau pânza freatică.

Unul dintre cei mai dăunători poluanți ai sectorului de preparare este cianura. Datorită gradului mare de toxicitate, cianura, chiar în cantități mici, poate să distrugă fauna acvatică a râurilor în care este deversată. Cianurile sunt prezente în mod natural în biosferă sub formă de compuși simpli sau complecși, dar în cantități extrem de mici (Thompson, 1996). Pentru descompunerea cianurilor au fost elaborate mai multe metode chimice sau biologice. Metoda de tratare INCO SO_2 / aer pentru descompunerea cianurilor este larg utilizată în SUA. Eficiența metodelor de descompunere a cianurilor este în jur de 95-99 %, în funcție de metoda utilizată (Sides, 1995). Au fost identificate bacterii care pot de asemenea utiliza ionul cian în procesele lor metabolice (Knowles, 1976) și care pot fi folosite la tratarea apelor reziduale cu conținut de cianură.

Aceste bacterii au fost utilizate cu succes la tratarea apelor care conțin cianuri de către Pettet și Mills (1956) și Thompson (1996).



Bibliografie recomandată

F., Benciu, (2007) Poluarea cu metale grele, Editura didactică și pedagogică, București

Capitolul 2.

Poluarea naturală versus poluarea antropică cauzată de activitatea de exploatare - prelucrare și extracție a resurselor naturale.

Procesele magmatice și metamorfice care au loc în scoarța terestră conduc la formarea unor minerale care sunt stabile doar în cazul în care se păstrează în anumite limite, condițiile termobarice existente în timpul formării lor. Lucrările miniere aduc în contact mediul exterior cu mineralizația, contact care va conduce la o puternică transformare a mineralelor. În noile condiții, parageniza de minerale se va transforma într-o altă parageniză care este stabilă în noile condiții termodinamice.

Procesele de transformări de fază care se desfășoară în halde și iazurile de decantare sunt oarecum similare cu cele care se desfășoară în condiții naturale, dar spre deosebire de acestea intervin o serie de factori care pot modifica într-o măsură mai mare sau mai mică procesele de transformare.

Matematic se poate scrie, pe baza legii echilibrelor de mase, o reacție de tipul (White, 1997) :



Factorii de control termodinamici ai proceselor de transformare de faza ale mineralelor din iazurile de decantare. Există foarte mulți factori care influențează procesele de transformare ale mineralelor. Acești factori se pot manifesta aditiv (prin însumarea factorilor, procesele de alterare se intensifică) sau substractiv (un factor inhibă acțiunea unui alt factor). Din acensură cauzeă, ansamblul de fenomene care modelează reacțiile de alterare este complex. În continuare vor fi prezentați factorii cei mai importanți care determină sau influențează procesele de transformare chimică petrecute în halde și iazurile de decantare.

Temperatura. Efectul temperaturii asupra proceselor de alterare este dat de temperatura medie anuală a aerului, de variația sezonieră precum și de gradientul termic existent în haldă sau iaz. Temperatura are o influență semnificativă asupra ratei de solubilizare a silicaților (Blum și Stillings, 1995) și a sulfurilor. Influența temperaturii asupra ratei de solubilizare are caracter exponențial. Cea mai simplă exprimare a efectului temperaturii asupra reacțiilor chimice este dată de legea lui Arrhenius (White, 1995):

$$k_j / k_j^0 = e^{[E_a / R (1/T_0 - 1/T)]}$$

unde: k_j – rata la temperatura T

k_j^0 – rata la temperatura T_0

E_a – energia de activare (kJ/mol)

R – constanta gazelor (8,31451 J / Kmol)

T – temperatura absolută (K)

În diagrama următoare se observă variația energiei de activare a caolinului cu temperatura (după Brady și Carroll, 1994):

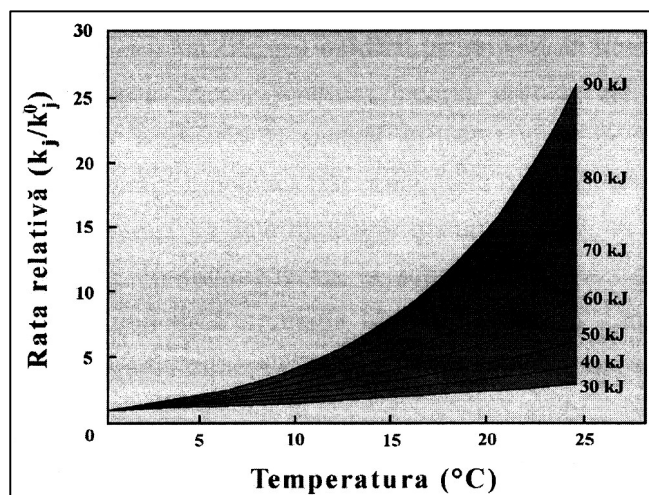


Fig. 1 -Variația E_a a caolinului cu temperatura (după Brady și Carroll, 1994)

Mai mulți autori au propus folosirea termenului de energie de activare aparentă (E_{app}) în locul energiei de activare (E_a), deoarece uzual această energie este calculată pentru toată reacția și nu pentru reacțiile elementare descrise de către teoria clasică a stărilor tranzitorii.

Așa cum se observă, creșterea energiei de activare a reacției amplifică efectul pe care îl are temperatura asupra ratei de disoluție a mineralelor. Energia de activare E_a pentru mineralele silicatică are valori cuprinse între 30 și 90 kJ/mol (Knauss și Wolery, 1986; Brady și Carroll, 1994). Această valoare nu este constantă pentru un mineral, ea poate varia atât datorită neomogenității compoziționale, a defectelor de rețea, cât și datorită chimismului soluțiilor etc. Se poate observa că dependența disoluției caolinului de temperatură este mai mare la un pH bazic. În jurul unui pH neutru influența temperaturii este extrem de scăzută.

În anumite condiții (care depind în mare măsură de geometria haldelor, de circulația aerului și a apei, de activitatea bacteriilor etc.), prin reacții de oxidare, sulfurile din halde sau iazuri de decantare pot genera căldură (reacții exoterme) ceea ce duce la creșterea temperaturii până la zeci de grade (Pantelis și Ritchie, 1991 și 1992).

La mina de fosfați din Maardu (Estonia) cantonată în șisturi cu conținuturi ridicate în carbon organic și pirită, Puura et al. (1999) au observat „combustia” piritei datorită oxidării rapide și generarea de temperaturi de peste 1000°C, temperaturi la care pirita se transformă în hematit iar sulful în sulfatați și SO₂. Acest exemplu ilustrează rolul important (care depinde de gradul de cristalinitate a sulfurilor, de granulometria acestora, de fluxul de oxigen etc.) se realizează o reacție în lanț datorită oxidării piritei care conduce la creșterea temperaturii, iar aceasta va conduce la intensificarea oxidării piritei care la rândul ei duce în continuare la degajarea de căldură. Acest fenomen poartă numele de *autoaprinderea zăcămintului*. Fenomenul este caracteristic în special pentru minele de cărbune, dar se întâlnește și în zăcămintele de sulfuri polimetalice.

Variația sezonieră a temperaturii va determina apariția unor cicluri cu diferite grade de intensitate a reacțiilor de oxidare. În timpul iernii, la suprafața iazurilor se formează o zonă înghețată care împiedică circulația liberă a aerului și a apei, reducând în acest fel oxidarea sulfurilor și a altor minerale; în schimb apa din pori se va suprasatura cu diferiți compuși solubili.

Temperatura este de asemenea un parametru care influențează activitatea microorganismelor. Nu este singurul parametru care influențează rata înmulțirii lor dar determină genul și specia predominantă (Nordstrom și Southam, 1997).

Astfel din punct de vedere termic, bacteriile pot fi împărțite în:

- psichrofile – temperatura optimă de dezvoltare la 10-15°C
- mesofile – temperatura optimă de dezvoltare la 30°C
- termofile – temperatura optimă de dezvoltare la 50-60°C
- hipertermofile – temperatura optimă de dezvoltare mai mare de 80°C

Această împărțire are mai mult un caracter formal, deoarece foarte multe specii manifestă adaptări la diferite medii. Datorită ratei de înmulțire ridicate, descendenții se pot adapta destul de rapid noilor condiții, rezultând în acest fel indivizi specifici numiți „varietăți” (strain). Un exemplu tipic îl reprezintă specia *Thiobacillus ferrooxidans* care are multe varietăți atât psichrofile cât și mesofile.

Efectul pe care îl are temperatura asupra alterării fizice a materialului din halde se poate împărți în:

- acțiunea înghețului și a dezghețului (fenomenul de gelivatie)
- acțiunea variației zilnice a temperaturii.

Fenomenul de gelivatie se manifestă prin înghețul și dezghețul apei din porii materialului. Prin îngheț, apa își modifică volumul cu 9 % (Papp și Kummel, 1992). Mărirea de volum va exercita o presiune mare asupra pereților porilor sau ai fisurilor, care prin repetare, va duce în cele

din urmă la fragmentarea materialului. Acest fenomen se manifestă intens în timpul primăverii și mai puțin în timpul iernii.

Cel de-al doilea fenomen, variația zilnică a temperaturii, are efecte mult mai reduse. Datorită diferenței de dilatare termică a mineralelor (între mineralele leucocrate și melanocrate) în roci se generează tensiuni care în timp conduc la fragmentare, acest fenomen fiind mai intens la rocile macrogranulare care conțin atât minerale melanocrate cât și leucocrate.

Intensitatea fenomenului este influențată și de rata variației temperaturii. Din această cauză, fenomenul este mult mai intens în zona ecuatorială, unde pe lângă temperaturile ridicate din timpul zilei urmează scăderea bruscă a temperaturii după apusul soarelui.

Apa meteorica. Alterarea chimică a mineralelor este puternic influențată de cantitatea de apă în care are loc reacția chimică, cantitate ce depinde de precipitații, de intensitatea și sezonabilitatea acestora, precum și de curgerea de suprafață, de infiltrație și de fenomene de evaporare (White, 1995). Cantitatea de apă disponibilă pentru reacțiile chimice este dată de fluxul meteoric net, și anume (Walder și Chavez, 1995):

$$\text{Fluxul meteoric net} = (\text{precipitații} + \text{topirea zăpezilor}) - (\text{curgerea de suprafață} + \text{evaporația})$$

Pentru a realiza o alterare chimică pronunțată este nevoie de îndepărtarea produșilor de reacție care rezultă în urma reacțiilor chimice. Spălarea produșilor de reacție are loc în perioadele cu precipitații. S-a observat că în timpul topirii zăpezilor se înregistrează cele mai mari concentrații de sulfatați ai metalelor dizolvate în efluenții proveniți din halde și iazuri de decantare (Herbert, 1995; fide Lin și Herbert, 1997). Acest fenomen se datorează timpului de contact mult mai mare dintre mineralele din haldă sau iaz și soluția din pori care treptat devine suprasaturată. La topirea zăpezilor apa porilor este eliminată prin spălare, iar efluenții generați vor avea concentrații mari de metale și alte substanțe dizolvate, în special sulfatați. Alternanța perioadelor umede cu cele uscate favorizează alterarea chimică a mineralelor. În aceste perioade, datorită precipitațiilor frecvente, levigarea soluțiilor din pori se face înainte ca acestea să ajungă la limita de saturație.

În iazurile care sunt acoperite permanent cu o pătură de apă, cantitatea de oxigen din iaz este redusă, ceea ce va conduce la o diminuare a oxidării sulfurilor. În vederea diminuării oxidării sulfurilor se optează pentru depozitarea materialului steril provenit din industria minieră în lacuri (Pedersen et al., 1993).

Oxigenul atmosferic. Oxidarea sulfurilor este controlată de rata transportului de oxigen (Blowes et al., 1991; Pantelis și Ritchie, 1991 și 1992).

Diminuarea oxidării sulfurilor se poate realiza prin limitarea pătrunderii fazei gazoase în materialul depozitat, în special a O_2 , cu ajutorul unor bariere introduse între atmosferă și materialul depozitat. Metode eficiente de prevenire a oxidării sulfurilor au fost prezentate de Jambor et al., 2000.

În cazul depozitării materialului steril în lacuri, sulfurile sunt izolate de oxigenul atmosferic printr-o pătură de apă. Cantitatea de oxigen dizolvat în apă este de aproximativ 9mg / l sau 250 μmol / l (8 mg / l) la 25°C și 1 atm. Concentrația oxigenului dizolvat variază cu temperatura și cu presiunea. În intervalul de temperatură cuprins între 0 și 30°C concentrația oxigenului dizolvat scade la jumătate (White, 1998).

Prin oxidare, la suprafața sulfurilor se formează o peliculă cu minerale secundare care vor reduce difuzia oxigenului spre interiorul mineralului. În acest fel rata oxidării se modifică. Rata difuziei oxigenului prin pătura de minerale secundare (oxi-hidroxisulfați de fier, oxi-sulfați, hidroxisulfați, oxihidrozozi de fier) formate la suprafața sulfurilor, în special în cazul piritei, controlează rata oxidării acestora. Gradul de oxidare al sulfurilor descrește în timp, odată cu creșterea grosimii păturii de produs oxidat din jurul sulfurii (Davis și Ritchie, 1986).

Davis și Ritchie au elaborat studii care modelează procesele de oxidare a sulfurilor în halde și iazuri, folosind metoda peliculei. Acești autori au observat că rata oxidării este influențată de pelicula de produse de oxidare, deși alterarea continuă să rămână ridicată. Pentru a fi eficientă, pelicula trebuie să reducă rata oxidării sub cea observată în alterările produse în condiții naturale (Jambor et al., 2000).

Pentru reducerea oxidării sulfurilor s-au imaginat diferite metode de tratare a materialului steril. Metoda peliculei de protecție, utilizează diferite materiale care creează la suprafața sulfurilor o pătură de solubilitate scăzută într-un domeniu larg de Eh și pH. Una dintre pelicule poate fi fosfatul de fier (Huang și Evangelon, 1994). Prezența ionului fosfat poate inhiba oxidarea piritei prin crearea unui înveliș de fosfat de fier (Evangelon, 1995).

Oxidarea sulfurilor este intensă la suprafața iazului și scade cu adâncimea, datorită scăderii concentrației de oxigen. Blowes et al., 1991, au măsurat concentrația de O_2 din pori în iazul Heath Steele, observând scăderea concentrației oxigenului de la valoarea atmosferică, 21%, la mai puțin de 0,1% în primii 20 cm. Scăderea cantității de oxigen este atribuită proceselor de oxidare care consumă oxigenul (Lin, 1997). Oxigenul poate fi consumat de asemenea de activitatea bacteriană sau de agenții reducători de natură anorganică. Intensitatea alterării sulfurilor descrește cu adâncimea odată cu scăderea concentrației de oxigen (McGregor et al., 1998).

Se consideră că în iazurile acoperite de o pătură de apă, pentru oxidarea piritei la adâncimea de 1,5 m, este necesară o perioadă de timp de câteva sute de mii de ani (Schuring et al., 1997). În cazul haldelor și iazurilor, transportul oxigenului este controlat de fenomene de difuzie pe verticală,

iar transportul gazelor rezultate în urma oxidării, este probabil controlat de convecția indusă de mișcarea aerului din zonă. Circulația oxigenului și a gazelor este ușurată de granulația mare a materialului depozitat.

În cazul depozitelor cu suprafață întinsă și volum mare de material depozitat, transportul oxigenului este realizat prin coinvecție termică, Cathles 1994, datorită căldurii degajate de activitatea de oxidare a bacteriilor. În cazul depozitelor cu volum redus, acest fenomen nu va produce un gradient termic semnificativ pentru a induce o convecție termică prin depozit (Lin și Herbert, 1997).

Alți factori. Materialul rezultat în urma extracției din zăcământ se prezintă sub forma unor fragmente cu dimensiuni variabile, de ordinul mm până la ordinul decimetrilor. Fragmentarea materialului mărește foarte mult suprafața specifică și în acest fel se produce o alterare mult mai rapidă a materialului extras. Toate studiile recente asupra oxidării sulfurilor indică o proporționalitate între rata reacției de oxidare și suprafața efectivă a sulfurii (Nicholson, 1994).

Rezidența în porii materialului depozitat un timp mai îndelungat va determina suprasaturarea apei, compușii formați putând să precipite. Sărurile pot exercita presiuni asupra pereților porilor și fisurilor. Cristalizarea compușilor formați în porii materialului depozitat poate contribui la dezagregare.

Prezența impurităților poate schimba de asemenea rata disoluției mineralelor (Brantley și Chen, 1995). Petrovich (1981) a arătat că mineralele zdrobite au reactivitate ridicată în zonele marginale, care se dizolvă preferențial.

Un alt factor care influențează reactivitatea mineralelor este precipitarea compușilor secundari pe suprafața mineralului alterat sau pe suprafața mineralelor din vecinătate.

Particularitățile geologice ale zăcămintelor în general, precum și litologia rocilor gazdă respectiv tipul mineralelor gangă în particular, influențează chimismul efluenților rezultați în urma alterării mineralelor.

Pumlee și al., 1993, consideră că abundența în zăcământ a piritei și a altor sulfuri eliberatoare de protoni în timpul alterării, alături de capacitatea tampon a mineralelor de gangă și a rocii gazdă sunt principalii factori care determină chimismul efluenților. Acești factori interacționează și formează scenarii variate, specifice pentru fiecare zăcământ.

Soluțiile care vin în contact cu materialul depozitat în halde și iazuri au o compoziție chimică variată. Compoziția chimică a apelor respective este determinată de caracteristicile apelor de precipitație, de acumulările care au loc în timpul curgerilor de suprafață, respectiv de compoziția apelor utilizate la transportul hidraulic al materialului steril.

Soluțiile folosite la transportul hidraulic al materialului steril, provenit de la uzinele de preparare, conțin foarte multe săruri dizolvate și o serie de compuși organici. Aceste soluții cu tăria ionică ridicată influențează gradul de solubilizare al mineralelor.

În cazul în care în soluții sunt prezenți compuși care au caracter puternic oxidant pentru anumite metale, se realizează o creștere a solubilizării fazei minerale care conține respectivul metal. De exemplu în hidrometalurgie, clorura ferică este utilizată ca oxidant puternic pentru extragerea metalelor. În același fel, prezența ionului Fe^{3+} poate să crească rata disoluției sulfurilor (solubilitatea sulfatilor de Fe^{2+} este mai mare).

În procesele de alterare ale sulfurilor, fenomenele biochimice au rol deosebit de important. Rolul activității bacteriene în alterarea mineralelor a fost recunoscută de foarte mulți autori (Bryner și Jamenson, 1958; Robertson, 1996; Banks et al., 1997; Edwards et al., 1998). O sinteză asupra interacțiunii dintre minerale și bacterii a fost publicată de Banfield și Nealson, 1997.

Dintre bacterii, cea mai comună în apele de mină este *Thiobacillus ferrooxidans* (Razzell și Trussell, 1963; Stumm și Morgan, 1981; Szabo, 1989; Nordstrom și Southam, 1997). Bacteria amintită utilizează energia obținută din utilizarea fierului bivalent la fier trivalent, reacție care contribuie la reducerea bioxidului de carbon (Szabo, 1989).

Sursele de poluare în zonele miniere. Activitățile miniere, aproape fără excepții, produc perturbații semnificative asupra mediului (Popescu și Saru, 1997; Forray și Hallbauer, 2000). Principalele sectoare miniere care contribuie la poluare sunt:

- sectorul extractiv
- sectorul de preparare
- sectorul metalurgic

Întrucât obiectul de studiu al acetui referat sunt primele două sectoare, în continuare vom dezbate, mai pe larg, problemele implicate de activitatea minieră în aceste sectoare.

Poluarea mediului de catre sectorul extractiv. Sectorul extractiv reprezintă unul dintre cele mai poluante sectoare ale activității miniere, principalele căi prin care se realizează poluarea mediului fiind prezentate în schema următoare (figura 8).

Lucrările miniere conduc la un contact direct între mediul exterior și mineralizație, ceea ce va produce o puternică transformare a mineralelor din zăcământ. Agenții principali de alterare sunt aerul și apa, care pătrund în mod natural pe sistemele de fisuri și falii sau în condiții create de sistemul de aeraj, precum și prin fluxul tehnologic de extracție.

Oxidarea sulfurilor și în special a piritei se realizează prin reacții exoterme. Pe măsura creșterii temperaturii are loc o intensificare a procesului de oxidare (viteza de reacție), în aceste condiții temperatura putând atinge 45-70°C.

Minereul extras din zăcămintele (minerale utile și sterile) este depozitat în general în două halde din apropierea galeriei de acces în mină sau în apropierea puțului de extracție. Timpul de rezidență a minereului în halde este de ordinul zilelor sau chiar săptămânilor. În acest interval de timp, sub influența oxigenului și a apei, continuă procesul de oxidare a sulfurilor început în subteran.

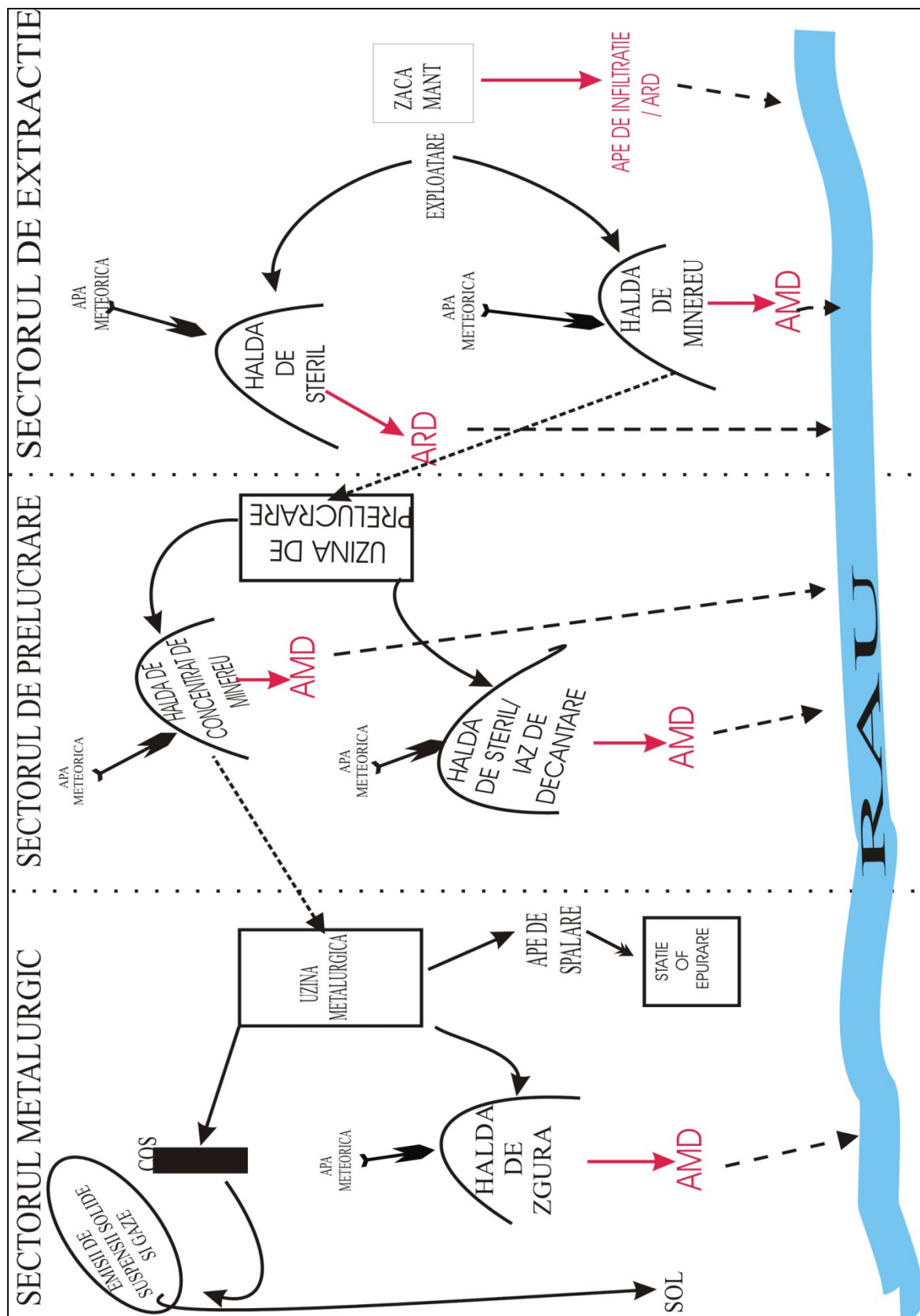
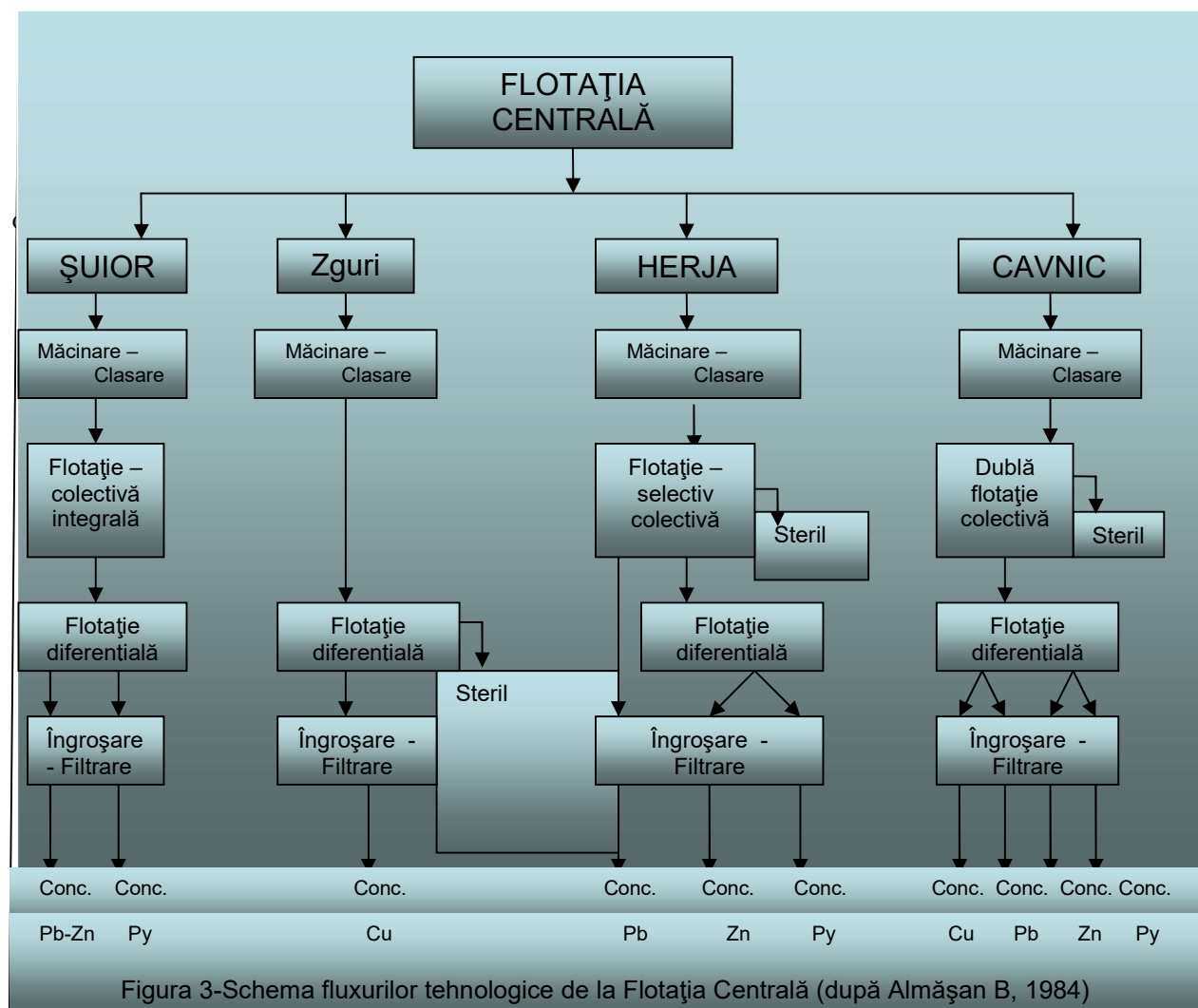


Figura 2 - Schema agenților poluanți datorati industriei miniere

Poluarea mediului in sectoarele de preparare. Minereul extras din zăcămintele este concentrat în sectoarele de preparare cu scopul de a îndeplini condițiile cerute de industria metalurgică. Concentrarea minereului se realizează prin diverse metode, utilizând diferite substanțe chimice (flotați, spumanti), atât organice cât și anorganice. În cazul minereurilor aurifere se folosește adesea metoda cianurării, tehnologie aplicată în foarte multe zone miniere din lume. În aceste cazuri cianurile ajung în iazurile de decantare pentru materialul steril iar de acolo în cursurile de apă, în sol și în apele freatice.



Substanțele chimice utilizate în procesul de flotare se recircuitează doar parțial, restul fiind deversat în rețeaua hidrografică. Materialul steril rezultat în urma procesului de concentrare a minereului este refulat în iazurile de decantare. Acest material steril conține cantități variabile de metale (sub formă de sulfuri) care nu au putut fi separate din minereu datorită limitelor procesului tehnologic de flotare utilizat. În iazuri, prin procese de alterare, sulfurile vor duce la creșterea concentrației de metale în apele decantate. În instalațiile de tratare a apelor decantate din iazuri se

folosește carbonat sau hidroxid de calciu cu scopul de a corecta pH-ul acid. Odată cu crearea unui pH neutru (~ 7), concentrația de metale din ape va scădea foarte mult, O tratare necontrolată, prin adăugarea unor cantități masive de neutralizatori, conduce la apariția “apelor albe” care pot fi de asemenea dăunătoare mediului, ca și apele netratate (Fytas și Hadjigeorgiuiu, 1995).

Apele din iazuri, netratate sau parțial tratate chimic, sunt deversate în râuri. În cazul iazurilor aflate în funcțiune, are loc o tratare sumară a apelor decantate, respectiv este modificat caracterul chimic al apei rezultate în urma tratamentului chimic. În unele cazuri tratarea apelor se face necorespunzător.

Precipitațiile pot mobiliza atât metale cât și alte combinații chimice solubile rămase în steril în urma procesului de concentrare a minereului, contaminând cursurile de apă, solul și pânza freatică.

Unul dintre cei mai dăunători poluanți ai sectorului de preparare este cianura de sodiu. Chiar prezentă în cantități mici, datorită gradului ridicat de toxicitate, cianura poate distruge fauna acvatică a râurilor în care este deversată. Cianurile sunt prezente în mod natural în biosferă sub formă de compuși simpli sau complecși, dar în cantități extrem de mici (Thompson, 1996). Pentru descompunerea cianurilor au fost elaborate mai multe metode chimice sau biologice. Metoda de tratare INCO cu SO_2 /aer pentru descompunerea cianurilor este larg utilizată în SUA. Eficiența metodelor de descompunere a cianurilor este în jur de 95-99%, în funcție de metoda utilizată (Sides, 1995). Au fost identificate bacterii care pot utiliza de asemenea ionul cian în procesele lor metabolice (Knowles, 1976) și care pot fi implicate în tratarea apelor reziduale cu conținut de cianuri. Aceste bacterii au fost utilizate cu succes la tratarea apelor care conțin cianuri de către Pettet și Mills (1956).



Bibliografie recomandată

Almășan B., (1984) – Exploatarea zăcămintelor minerale din România, Vol II, Ed. Tehnică, București.

F., Benciu, (2007) Poluarea cu metale grele, Editura didactică și pedagogică, București

W.M., White, (1995) Chemical Weathering Rates of Silicates Minerals in Soils. Mineralogical Society of America, Washington

W. M., White, (1998) Reaction at the Earth's Surface: Weathering, Soils, an Stream Chemistry, www.geo.cornell.edu/geology/classes/Chapters.HTML Ithaca, NY

Capitolul 3.

Resursele naturale feroase si neferoase

Tehnologii de prelucrare a minereurilor neferoase si neferoase. Procesele care au loc la prelucrarea pirometalurgică sau hidrometalurgică a minereurilor și concentratelor sulfuroase – oxidarea sulfurilor, topirea cu formarea de mată, convertizarea matelor, solubilizarea (leșierea) etc. – sunt bazate pe proprietățile fizico-chimice ale compușilor metalelor cu sulful și pe reacțiile chimice care se desfășoară în sistemul metal-sulf-oxigen.

Obținerea metalelor prin reducerea directă a sulfurilor, pe cale industrială, nu este posibilă; de asemenea, reducerea cu hidrogen întâmpină dificultăți mari, excepție făcând obținerea antimonului și a bismutului. De obicei, prelucrarea sulfurilor se realizează în două moduri, după cum concentratul sau minereul este mai mult sau mai puțin bogat în metalul util.

Metoda pe cale uscată. Prelucrarea pirometalurgică a minereurilor , prevede ca operație principală topirea pentru mată, aceasta fiind o topitură de sulfuri care conține metalul principal sub formă de sulfură și care se separă de zgură în stare lichidă pe baza diferenței dintre greutatea specifice. În cadrul procedeelor pirometalurgice, diferitele procese care au loc se realizează la temperaturi înalte și de multe ori cu topirea completă sau parțială a materialului: prăjirea, aglomerarea, topirea, afînarea termică.

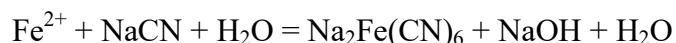
Temperatura se asigură prin arderea unor combustibili sau prin oxidarea unor elemente care urmează să fie prelucrat. Uneori, căldura reacțiilor chimice exotermice, specifice procesului metalurgic propriu-zis, are un rol important în desfășurarea acestor procese.

Metoda pe cale umedă. Procedelee hidrometalurgice se desfășoară la temperaturi joase, procesele având loc în soluții apoase (acide sau alcaline), la presiune constantă sau variabilă. În cadrul procedeelor hidrometalurgice, pentru extracția metalului se utilizează diferite procese, cum ar fi: solubilizarea (leșierea), cementarea (înlocuirea unui metal mai electropozitiv cu unul mai electronegativ), hidroliza – separare bazată pe reacția dintre ionii apei și sărurile solubile ale unor metale.

Pentru accelerarea reacțiilor chimice, tratarea minereurilor în cadrul acestor procedee se face adesea cu soluții apoase ale reactivilor chimici, când reacțiile chimice decurg rapid din cauza mobilității substanțelor dizolvate.

Cianurarea este singurul procedeu hidrometalurgic de recuperare a aurului din materiile prime minerale. Aceasta pentru că aurul ca element chimic are afinitate maximă pentru electroni și are reactivitatea chimică cea mai redusă. Din cauza aceasta sunt puțini reactivi chimici capabili să dizolve aurul. Solvenții cei mai folosiți sunt cianurile alcaline.

Viteza de dizolvare a aurului depinde la început liniar de concentrația cianurii, apoi mai lent până la atingerea concentrației de 0,25%, după care începe să scadă. Minereurile supuse cianurării conțin cantități diferite de alte metale precum: Fe, Cu, Zn, As, Sb, Te, ce reacționează cu soluțiile de cianură, impurificându-le și ducând în final la consum sporit de reactiv. Dintre metalele din sistem capabile să consume cianura, fierul se găsește în cantitatea cea mai mare. El reacționează cu cianura conform reacției:



Din cauza degajării de hidrogen care fixează oxigenul din soluție, fierul mărește consumul de reactiv și reduce viteza cianurării. De asemenea, produsele de alterație ale piritei reacționează energetic cu cianura fiind un consumator de cianură la leșierea minereurilor aurifere.

Cuprul este frecvent întâlnit în minereurile aurifere fie sub formă de cupru nativ, de sulfuri primare sau secundare sau în minereurile oxidate sub formă de carbonați, oxizi, etc.

Cele mai multe din aceste combinații reacționează cu soluțiile de cianură, ducând, ducând la pierderi însemnate de reactiv.

Mineralele de stibiu și produșii lor de alterație creează dificultăți în cianurare, Combinațiile stibiului sunt puternic reducătoare și consumă oxigenul din soluție cu formarea de stibiați, reducând viteza de dizolvare a aurului și argintului.

Blenda, întâlnită mai ales în minereurile polimetalice aurifere nu reacționează aproape deloc cu soluțiile de cianură. în stare parțial oxidată aceasta formează cu cianura o combinație complexă de forma $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$.

Galena din aceleși tip de minereu se dizolvă foarte puțin și foarte încet în soluțiile de cianură.

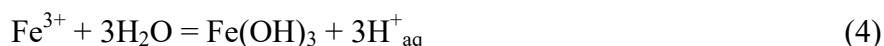
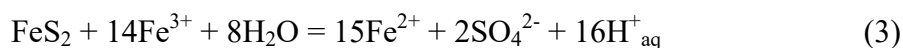
Cinabrul nu se dizolvă în cianuri, în schimb seleniurile se dizolvă foarte ușor, ducând la formarea de selenocianuri. Telurul se dizolvă mai greu decât seleniul și rezultă Na_2Te .

Procese de transformare ale sulfurilor metalice (Fe, Cu, Pb, Zn). Sulfurile reprezintă minerale cu capacitate mare de alterare și deci cu implicații majore în fenomenele generale de poluare în zonele miniere, respectiv în generarea mediilor acide. Compușii secundari formați prin alterarea acestor minerale vor influența puternic migrarea elementelor metalice și a altor ioni. Dintre sulfuri, cele de fier – pirita, marcasita și pirotina – sunt cele mai importante.

Procese de transformare a piritei și marcasitei. Pirita (FeS_2), sulfura de fier cristalizată în sistemul cubic, este cea mai comună și mai răspândită dintre sulfuri și ea joacă un rol important în fenomenele geochimice care se desfășoară în partea superioară a scoarței terestre. Pentru domeniul sedimentar și hidrotermal de temperatură scăzută este importantă și marcasita (FeS_2), cristalizată în sistemul rombic. Sulfurile de fier de tipul FeS_2 constituie principala sursă pentru obținerea acidului sulfuric.

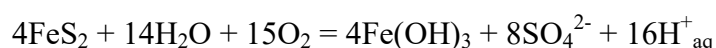
În zonele miniere, oxidarea FeS_2 conduce la formarea apelor cu pH acid și cu concentrații mari de metale dizolvate care generează numeroase probleme pentru mediu (Sullivan și Yelton, 1988 ; Gray, 1997 ; Nilsen și Banks, 1997 ; Schuring et al., 1997 ; Shaw et al., 1998 ; Puura et al., 1999 ; Iribar et al., 2000). Oxidarea piritei și a marcasitei este un proces complex care implică diferiți reactanți, în condiții variate de mediu și care dau naștere la diferite minerale secundare. Alterarea este influențată de gradul de cristalinitate și de mărimea cristalelor. Barnes și Romberger (1968) stabilesc că pirita mai slab cristalizată este mai susceptibilă la alterare decât pirita bine cristalizată. Datele modelărilor realizate de Kolonin et al., 1999, indică faptul că pentru o variație mică a pH-ului, în intervalul 3,1-3,3 aria suprafeței piritei supusă oxidației determină creșterea semnificativă a concentrației ionilor de Fe^{2+} și SO_4^{2-} în soluție.

Reacțiile, în formă simplificată, care au loc în cazul oxidării piritei, figura 1, sunt (Singer și Stumm, 1970 ; Bierens și Hann, 1991 ; Banks et al., 1997) :



Prin reacția dintre pirită, apă și oxigen, (1), ionii Fe^{2+} , SO_4^{2-} și H^+ . O parte din ionii de hydrogen rezultați sunt utilizați în reacția de oxidare a fierului bivalent la fier trivalent, (2). În continuare ionul feric participă ca acceptor de electron în reacțiile de oxidare ale piritei, (3), sau în reacții de hidroliză, (4).

Reacția care reunește cele patru ecuații prezentate mai sus poate fi scrisă sub forma (Banks et al., 1997) :



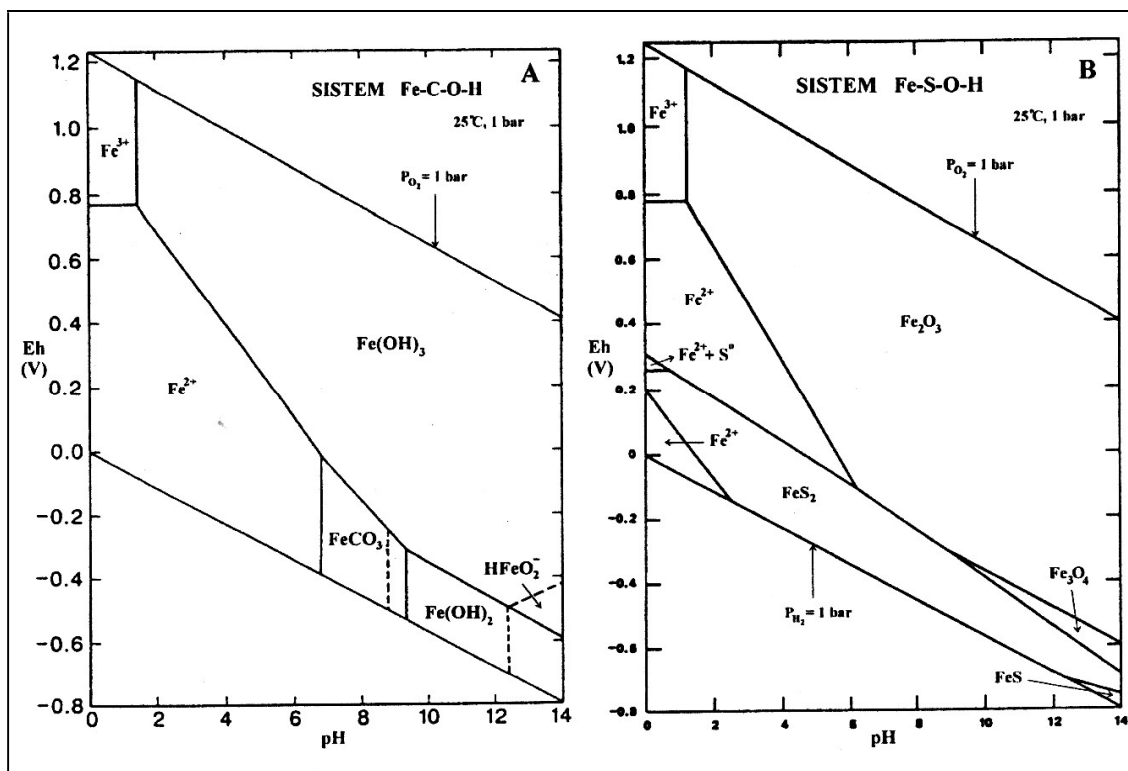


FIGURA 1- Diagrame Pourbaix la t, p normale pentru sist. (A) Fe-C-O-H, (B) Fe-S-O-H, (după Brookins, 1998).

Prin alterarea piritei și a altor sulfuri de tipul MS_2 , apele de mină devin acide, având concentrații ridicate de ioni de hidrogen, sulfat, metale dizolvate și hidroxid feric. Oxidarea ionului de fier bivalent la ionul trivalent, (2), este o reacție care se produce foarte încet (Stinger și Stumm, 1968 ; fide Kolonin et al., 1999) la un pH mai mic de 4 în timp ce reacția descrisă de ecuația (4) are loc cu viteză mare. Datorită reacției lente de trecere a Fe^{2+} la Fe^{3+} în soluții acide, la o presiune parțială a oxigenului de 0,2 atm, raportul Fe^{2+} / Fe^{3+} este foarte ridicat deși mediul este puternic oxidant (Kolonin, 1999). Acest raport este controlat nu numai de oxigenul dizolvat ci și de cinetica reacțiilor și de activitatea bacteriilor (Nordstrom, 1982).

Fierul trivalent este un oxidant puternic care determină oxidarea piritei într-un ritm de zece ori mai rapid decât oxigenul (Nordstrom, 1982) ; solubilitatea ionului feric crește cu descreșterea pH-ului, de aici rezultă că oxidarea sulfurilor de către fierul trivalent devine importantă la pH acid. Studiul lui Sullivan și Yelton, 1988, a relevat că la un pH mai mic de 6, activitatea ionului feric este controlată de fazele sulfatice și deci ecuația (3) scrisă de Stumm și Morgan, 1981, nu are loc la un pH mai mic de 6.

Diagrama Pourbaix, pentru sistemul Fe-C-O-H, figura 1, indică un câmp foarte larg de stabilitate a $Fe(OH)_3$ care în prezența sulfurului din sistem este transformat în hematit, Fe_2O_3 . Cinetica transformării hidroxidului de fier amorf în hematit este foarte lentă (Brookins, 1988). Prezența sulfurului în sistem va determina înlocuirea câmpului Fe^{2+} în cea mai mare parte și a $FeCO_3$ cu pirită. Chiar și în cazul în care activitatea sulfurului în sistem este foarte scăzută, există un mic

câmp de stabilitate pentru pirită, fapt ce demonstrează răspândirea largă a acestui mineral în diferite medii (Brookins, 1988).

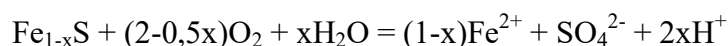
Calcululele termodinamice realizate pentru stabilirea pH-ului la care hidroxidul de feric coloidal precipită contrazic aparent diagrama prezentată de Brookins (1988) pentru sistemul Fe-S-O-H. De fapt, transformarea hidroxidului feric în hematit are loc cu viteză mică. Este necesar să precizăm faptul că diagramele Eh-pH reflectă câmpurile de stabilitate a mineralelor, ionilor și nu tin seama de cinetica reacțiilor (care se pot desfășura mai rapid sau mai lent).

Procese de transformare a pirotinei. Formula generală a pirotinei este Fe_{1-x}S unde x poate varia între 0-0,125 adică $\text{FeS}-\text{Fe}_7\text{S}_8$. Deficiența de Fe^{2+} și prezența de Fe^{3+} în structură este considerată a fi răspunzătoare pentru reactivitatea ridicată a acestui mineral (Pratt et al., 1994 ; Knipe et al., 1995). Rata oxidării pirotinei este de 20-100 de ori mai mare decât a piritei, această diferență fiind controlată de structura cristalină. Din această cauză, în halde, pirotina este mult mai alterată decât pirită.

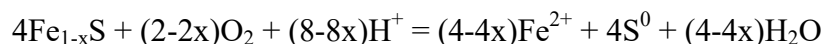
Pe difractograma a pirotinei picul caracteristic este $d = 2,074 \text{ \AA}$ urmat de un umăr (Lin, 1997). Picul principal apare la $2\theta = 43,6^\circ$ iar picul care realizează umărul la $2\theta = 43,74^\circ$ ($d = 2,068 \text{ \AA}$). Aceasta pledează pentru un amestec de structuri, monoclinică și hexagonală. Pirotina hexagonală prezintă un singur pic la $2\theta = 43,6^\circ$ (Arnold și Richen, 1962).

Suprafața cristalelor de pirotină prezintă reactivități diferite, chiar pe același tip de față în funcție de zonele cristalografice diferențiate de simetrie. La pirotină apar atât zone monoclinice cât și hexagonale (Arnold, 1967).

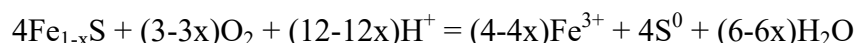
Oxidarea pirotinei (Shaw et al., 1998) se desfășoară conform reacției :



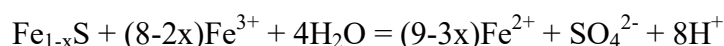
În această reacție Shaw și colaboratorii nu figurează prezența fierului trivalent, deoarece el se găsește în cantitate mică. În cazul în care reacția de oxidare a pirotinei nu se desfășoară complet, se formează sulf nativ conform reacțiilor :



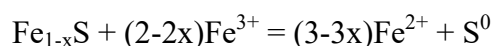
sau



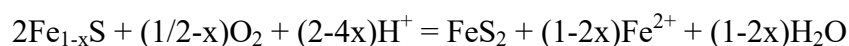
Fierul trivalent format prin alterarea pirotinei poate să accelereze alterarea (fenomen de autoalterare) acesteia conform ecuației (Shaw, 1998):



sau când reacția se desfășoară incomplete:



În procesul de alterare a pirotinei, Shaw et al., 1998, au observat formarea marcasitei conform reacției :



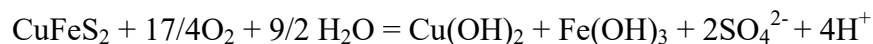
Marcasita formată va fi metastabilă în prezența oxigenului și va oxida.

Procese de transformare a calcopiritei. Calcopirita (CuFeS_2) este foarte fracvent întâlnită în zăcămintele hidrotermale cuprifere ca mineral masiv sau sub formă de incluziuni în sfalerit. Datorită conținutului de fier, acest mineral este ușor alterabil în cazul bacteriilor *Thiobacillus* sp. Cuprul este un element destul de mobil datorită sărurilor solubile pe care le formează.

Diagrama Eh-pH pentru o soluție ce conține Cu (10^{-6}M), S (10^{-3}M) și C (10^{-3}M) la temperatura de 25°C indică prezența ionului Cu^{2+} în domeniul acid până la un pH de aproximativ 6,3, figura 2. Peste această valoare se formează malachit până aproape de $\text{pH} = 11$ (Brookins, 1998).

Autorul diagramei prezentate mai sus nu figurează hidroxidul de cupru ($\text{Cu}(\text{OH})_2$); compusul menționat este însă figurat în diagrama sistemului Cu-O-H la un pH mai mare de 4 (Papp și Kummel, 1992).

Jennigs et al., 2000, au folosit apă oxigenată pentru studiul solubilizării calcopiritei. Ei consideră că în condiții naturale oxidarea calcopiritei se desfășoară după ecuația:



Conform ecuației de mai sus, prin oxidarea unui mol de calcopirită se generează 4 moli de H^+ . La un pH acid, conform calculelor termodinamice, se formează sulfat de cupru care reacționează cu calcopirita conform ecuațiilor:

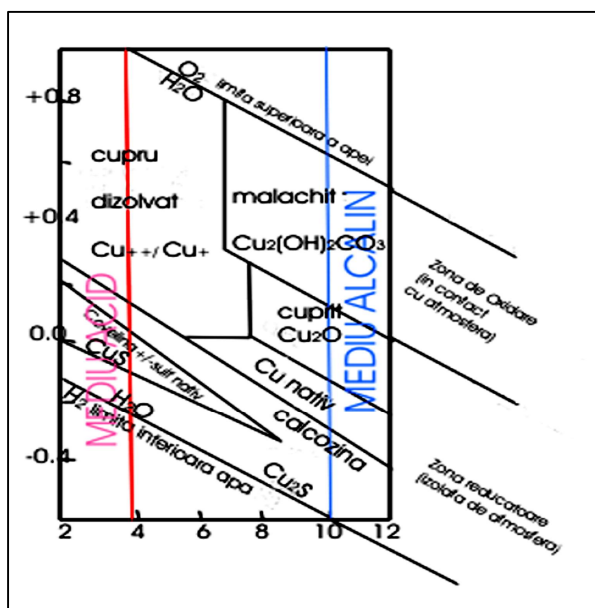
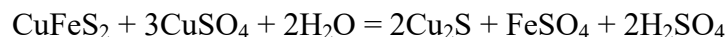
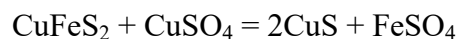
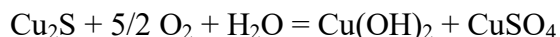
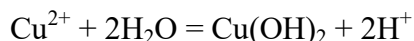


FIGURA 2-Diagrama Eh-pH, c.n., pentru sistemul Cu-S-O-H₂O (după Garrels și Christ, 1965, cu completări).

Experimentele realizate prin oxidare rapidă cu apă oxigenată (Jennings et al., 2000) au arătat că alterarea calcozinei (Cu_2S) nu duce la formarea de ape acide. Reacția de Oxidare a acestui mineral decurge astfel:

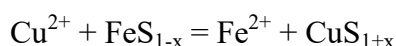


la un pH apropiat de valoarea neutră, ionul Cu^{2+} va hidroliza conform reacției:

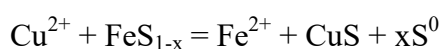


Fără a se forma CuSO_4 (Jennings, 2000).

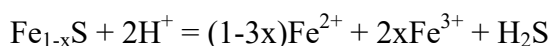
Blowwes și Jambor, 1990, au observat prezența covelinei în zona de oxidație a iazului Waite Amulet (Quebec, Canada). În această zonă Cu^{2+} substituie Fe^{2+} din pirotină după ecuația:



sau

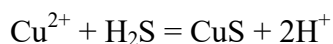


Ahonen și Tuovinen, 1992, și Holmström et al., 1999, au menționat formarea covelinei pe suprafața pirotinei. Ahonen și Tuovinen, 1994, au realizat un experiment de bisoluție a unui material format din sulfuri complexe și au observat producerea hidrogenului sulfurat în cazul unei disoluții realizate în mediu anaerob cu pH-ul cuprins între 2,5 și 4 după următoarea reacție:



unde valoarea lui x este cuprinsă între 0 și 0,12.

Formarea covelinei în acest caz poate fi explicată prin reacția de schimb cationic care se desfășoară conform ecuației:

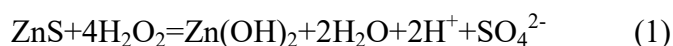


Soluțiile rezultate din alterarea calcopiritei conțin concentrații ridicate de sulfat de cupru care prin evaporare duc la cristalizarea calcantitului ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), formându-se mase compacte pămâtoase sau cristale foarte fine, cu habitus tabular. Extrem de rar, asociat cu producerea de alterare a calcopiritei se poate întâlni sulfurul nativ (Jambor et al., 2000). Acest fenomen apare în cazul în care procesul de alterare nu se desfășoară complet.

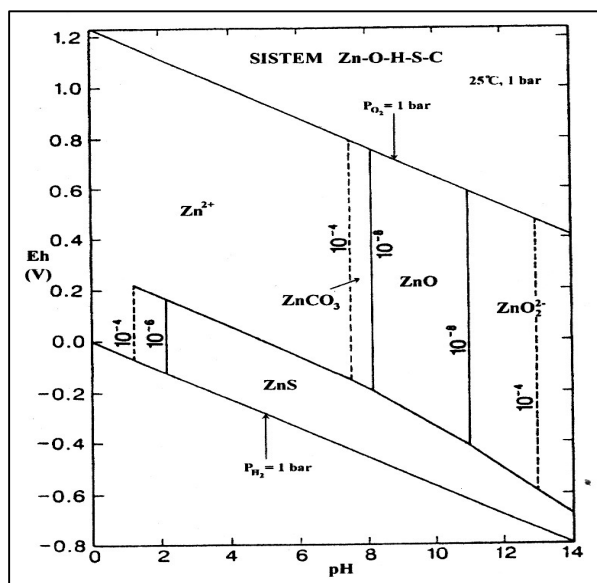
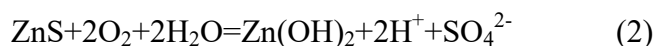
Compuși comuni care se găsesc în efluenții proveniți de la haldele și iazurile de decantare – goethit $\text{FeO}(\text{OH})$, jarosit, etc. – pot reduce activitatea ionilor de cupru din soluție prin fenomene de sorbție. Koonen, 1993, studiind adsorția diferitelor metale pe suprafața goethitului a ajuns la concluzia că la un pH neutru ionii de cupru sunt adsorbiți 100% pe suprafața acestuia. Cuprul de asemenea poate coprecipita sau poate fi adsorbit de jarosit (McGregor et al., 1998) și goethit.

Procese de transformare a blendei/ sfaleritului. Sfaleritul (ZnS) este un mineral important pentru metalurgie. El cristalizează în sistemul cubic, iar zincul poate fi înlocuit izomorf cu fier în diferite proporții. Lin, 1997, a determinat concentrații de fier în sfalerit de 5%. Înlocuirea izomorfă a zincului cu fier poate fi exprimată prin următoarea formulă chimică $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$. În afară de fier

sfaleritul poate să conțină și cadmiu, 0,1 – 0,6%, ca element minor (Brehler, 1978; Benvenuti et al., 2000), conținut confirmat și de corelațiile foarte bune existente între Zn și Cd (Walder și Chavez, 1995). Conținutul de fier al sfaleritului influențează solubilizarea sa. Alterarea sulfurilor cu apă oxigenată, experiență realizată de Jennings et al., 2000, a arătat că sfaleritul este o sulfură generatoare de aciditate. În acest experiment pH-ul soluției rezultate din alterarea sfaleritului nu a prezentat diferențe semnificative (folosind teste statistice în care probabilitatea este mai mare de 95%) față de soluțiile rezultate din alterarea mineralelor care nu generează aciditate (baritină, gips, anhidrit etc); în schimb măsurată prin titrare a fost mai mare. Autorii consideră că efectul tampon observat în intervalul de pH cuprins între 4-5 este datorat prezenței ionului de zinc și formării hidroxidului de zinc, conform ecuației:



pentru reacția formată în condiții naturale ei au propus următoarea ecuație:



1998, au observat coprecipitarea și absorbția zincului de către goethit și de asemenea coprecipitarea cu jarosit, în cantități mai mici. În precipitatele de hidroxid de fier de la mina Bottino, Benvenuti et al. 2000 au determinat concentrații de zinc de 20%. Studiul lui Kooner, 1993, arată că la un pH neutru, 50% Zn^{2+} este disponibil pentru transport în soluție în timp ce aproape 100% Pb și Cu au fost adsorbiți pe suprafața goethitului.

Procese de transformare a galenei. Sulfura de plumb, galena, (PbS) este un mineral comun în zăcămintele hidrotermale. În industria minieră, galena este exploatată pentru plumb și pentru majoritatea cazurilor pentru argint, care este prezent în galenă sub formă de element urmă.

Majoritatea sulfurilor, carbonaților, sulfatilor și hidroxizilor de plumb au o solubilitate scăzută și din această cauză migrarea acestui element sub formă de ion liber se limitează la zona din apropierea sursei. Particulele aflate în suspensie în apa râurilor vor avea un rol important pentru transportul plumbului pe o distanță mai mare față de sursa primară. Plumbul este adsorbit puternic de particulele de oxihidroxid de mangan aflate în suspensie în apele râurilor (Balistrieri și Murray, 1986; Paalman și van der Weijden, 1997). În afară de absorbția pe suprafața particulelor aflate în suspensie, migrarea plumbului poate fi influențată și de substanțe organice cu rol de liganzi cu care acesta realizează complecși solubili.

Migrarea pe distanță redusă a ionului liber Pb^{2+} este ilustrată și de diagrama Eh-pH, pentru o soluție apoasă conținând Pb^{2+} (10^{-6} și 10^{-8}), S (10^{-6}) și C (10^{-3}), figura 4.

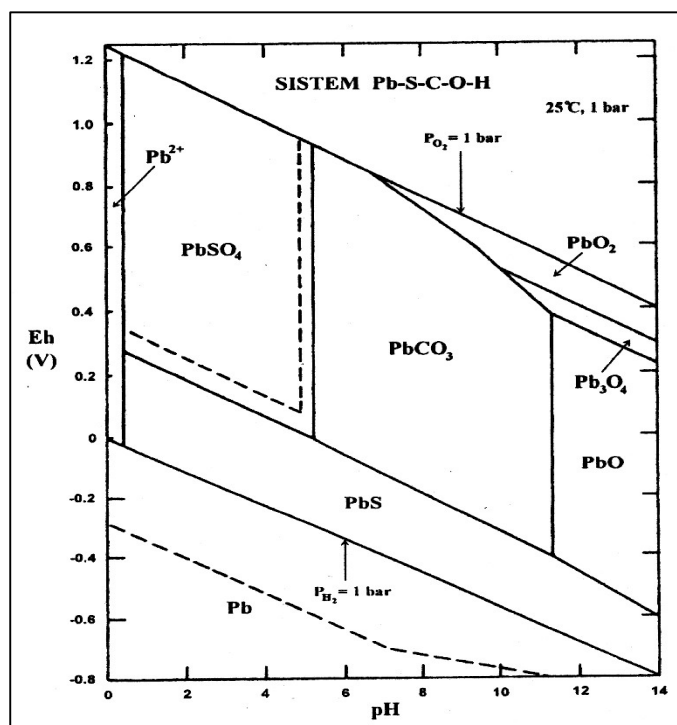
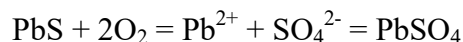
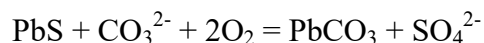


Figura 4-Diagrama Pourbaix pentru sistemul Pb-S-C-O-H, c.n.(după Brookins, 1998).

Din diagrama prezentată se observă că la un pH mai mic de 0,4 în soluție este prezent ionul de Pb^{2+} , urmat de formarea anglezitului ($PbSO_4$) care are solubilitate scăzută și conduce la precipitarea acestuia la un pH cuprins între 0,4 – 5, conform reacției:



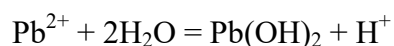
În intervalul de pH= 5 – 11, se formează carbonatul de plumb $PbCO_3$, ceruzit, după următoarea ecuație:



În condițiile în care concentrația ionilor CO_3^{2-} și SO_4^{2-} este scăzută, domeniul de stabilitate a Pb^{2+} este mai mare (Brookins, 1988). Calculele termodinamice pentru o soluție apoasă având o concentrație a Pb^{2+} de 1mg/l, în absența ionului SO_4^{2-} și CO_3^{2-} , se confirmă activitatea ridicată a ionului liber de plumb până în apropierea pH-ului neutru.

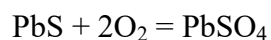
Alterarea sulfurilor din halde și iazuri de decantare duce inevitabil la formarea unor cantități foarte mari de SO_4^{2-} , deoarece la pH mai mare de 2 sulfurul este prezent în soluție predominant sub forma ionului SO_4^{2-} . Din această cauză în foarte puține cazuri activitatea ionului Pb^{2+} în soluții este ridicată.

În domeniul acid, prin alterarea galenei, se formează anglezit. Acest mineral are produsul de solubilitate (K_{sp}) de valoarea 10-7,79, ceea ce indică o solubilitate scăzută. formarea $PbSO_4$ va împiedica hidroliza ionului Pb^{2+} în urma căreia să se producă mediu acid conform ecuației (Jennings et al., 2000):



Formarea $PbSO_4$ va reduce activitatea ionului de plumb astfel încât, în apropierea domeniului bazic (peste valoarea pH-ului de 7,5) va exista o cantitate mică de plumb liber pentru a forma $Pb(OH)_2$ și astfel nu se generează ioni de hidrogen, conform reacției de mai sus.

Conform datelor lui Jennings et al., 2000, reacția de alterare a galenei în medii naturale se desfășoară după ecuația:



Rimstidt et al., 1994, sunt de părere că în cazul unor medii cu pH acid, în jur de 2, în prezența Fe^{3+} , $PbSO_4$ nu se formează; în aceste condiții reacția de alterare decurge după ecuația:



Reacțiile chimice care se desfășoară în decursul alterării sulfurilor sunt mult mai complexe decât rezultă din reacțiile chimice prezentate de diferiți autori și depind în mare măsură de condițiile de mediu, de prezența diferiților ioni în soluție precum și a diferitelor minerale care pot juca un rol tampon pentru soluțiile acide. În literatura de specialitate sunt puține lucrări care studiază în detaliu reacțiile care se produc, aducând alte argumente termodinamice cât și experimentale. În cazul în care între soluția din pori și minerale nu se stabilesc condiții de echilibru, reacțiile chimice sunt

controlate mai ales cinetic. Reacțiile din natură se desfășoară atât în condiții de echilibru cât și în condiții de dezechilibru. Combinația acestor două tipuri de reacții și suprapunerea peste acestea a transformărilor produse de bacterii complică foarte mult mersul reacțiilor, Unii autori (Taylor et al., 1984; Meses et al., 1987) consideră că alterarea abiotică a sulfurilor are un rol minor comparativ cu alterarea produsă de bacterii.

Eforturile depuse pentru elucidarea proceselor de alterare se fac atât prin studiul efectiv al reacțiilor la nivel molecular sau de suprafață cât și în domeniul biotic, pentru stabilirea tipurilor de legături existente între bacterii și minerale.

Cunoștințele acumulate până în prezent ne permit să aproximăm reacțiile produse la suprafața scoarței; este însă o chestiune de timp până când vor fi înțelese cu adevărat mecanismele reacțiilor care au loc în natură.



Bibliografie recomandată

- F., Benciu, (2007) Poluarea cu metale grele, Editura didactică și pedagogică, București
- Garrels R.M., Christ Ch.L., (1965) – Solutions, minerals and equilibria. A Harper International Student Reprint, New York, Evenston, Londra.
- W. M., White, (1998) Reaction at the Earth's Surface: Weathering, Soils, and Stream Chemistry, www.geo.cornell.edu/geology/classes/Chapters.HTML Ithaca, NY
- W.M., White, (1998) Solutions and Thermodynamics of Multicomponent System. Geochemistry, www.geo.cornell.edu/geology/classes/Chapters.HTML Ithaca, NY

Capitolul 4.

Resursele naturale caustobiolitice

Rocile caustobiolitice sunt roci de origine sedimentara organice, constituie resursele/ rezervele de combustibili fosili. Se gasesc in toate cele trei stari de agregare:

- gazoasa, constituite din rezervele de gaze naturale (CO_2 , CH_4 – C_4H_{10})
- lichida, resursele de petrol/ titei
- solida, carbunii.

Depozitele de roci caustobiolitice fluide, gazele naturale si petrolul, s-au format de-a lungul timpului geologic cantonate in roci sedimentare cu porozitate mare, denumite „roci mama”. Aceste roci datorita particularitatilor geochimice si fizice, constituie roci rezervor care in spatiile interclastice acumuleaza fluidul (gaz sau lichid/ gaze sau petrol). Dintre aceste roci fac parte: sisturile, calcarul-dolomitul, gresiile, nisipurile. Aceste rezervoare au avut necesara prezenta in partea superioara a unor roci cu particularitati geochimice diferite de roca gazda sau mama, si anume de roci impermeabile care sa poata asigura atat conditiile anoxice pentru formarea rocilor caustobiolitice, cat si imposibilitatea migrarii acestora spre suprafata pamantului. Aceste roci capcana sunt cele care au in compozitie, in proportie variabile, minerale argiloase: argile, marne, etc.

Petrolul sau titeiul. Din punct de vedere chimic petrolul sau țiteiul este un compus natural complex, format din hidrocarburi gazoase și solide dizolvate în hidrocarburi lichide.

Din punct de vedere geologic petrolul brut este o rocă sedimentară, caustobiolitică (gr. *haustos*=care arde, *bios*=viață, *lithos*=piatră).

Prin identificare, în petrolul brut, a unor compuși organici numiți fitoporfirine și zooporfirine, care au luat naștere prin degradarea clorofilei și respectiv a hemoglobinei, s-a ajuns la concluzia că țiteiul are origine mixtă, vegetală și animală. Acești compuși mai sunt denumiți și termometre geologice, deoarece prezența acestora indică adâncimea maximă de formare a zăcămintelor petrolifere.

Porfirinele respective se descompun peste temperatura de 200°C , de aceea se poate concluziona faptul că petrolul brut se găsește în scoarța terestră până la adâncimea maximă de 6600 m.

Hidrocarburile existente în petrolul brut sunt alcani, ciclalcani și aromatice, alături de cantități mici (<1%) de compuși cu oxigen (acizi naftenici), compuși cu sulf (mercaptani, tiofen) și compuși cu azot (compuși heterociclici).

Țițeiul din unele zăcămintele conține în proporție mai mare alcani cu catene liniare (țițeiuri parafinoase), iar în altele predomină izoalcanii, cicloalcanii și hidrocarburile aromatice (țițeiuri asfaltoase sau naftenice). În țiței nu se găsesc hidrocarburi nesaturate (alchene sau acetilene).

Atât titeiul, cât și gazele naturale, se exploatează prin metoda forării, adică după perforarea straturilor de rocă capcană, se introduce fluidul de foraj, astfel încât pe baza principiului vaselor comunicante, crescând presiunea în interiorul rocii gazdă sau mamă, fluidul va ieși spre suprafața cu presiune, putând fi astfel valorificat industrial. Acolo unde au loc fisuri sau fracturi ale rocii capcană, aparute natural sau accidental, fluidele respective vor ieși la suprafața, unde în prezența aerului atmosferic și al temperaturilor mari se pot autoaprinde (“Focul viu” – jud. Buzău) sau nu, dacă există condiții de umiditate (“Vulcanii noroioși” – jud. Buzău).

Carbunii, roci caustobiolitice solide, se exploatează similar rocilor feroase și neferoase, rezultând halde de steril în urma exploatării acestora. Problema acestor roci este aceea că prin condițiile anoxice în procesul de formare, împreună cu carbunii, s-au format și cristale de pirita care impregnează straturile respective, astfel că prin folosirea carbunilor ca și combustibili fosili, prin ardere se va forma și SO_2 . Procesul de îndepărtare a sulfurii de fier (pirita-marcasita-pirostina) este mult prea costisitor pentru a fi folosit în prelucrarea carbunilor. Astfel, se va ajunge ca în haldele de steril rezultate prin exploatarea rezervelor de carbuni, în situații similare de acidifiere a apelor de suprafață ca la exploatarea resurselor feroase și neferoase.



Bibliografie recomandată

Benciu Felicia, *Chimia Mediului*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 2007

Benciu Felicia, *Chimia Mediului*, Editura ProUniversitaria, 2012

Capitolul 5.

Mineralurgia resurselor naturale feroase si neferoase. Tehnici de remediere a zonelor afectate.

Contaminarea solului, plantelor și a apei subterane este influențată de o multitudine de factori. Dintre aceștia, cei mai importanți sunt :

- natura rocii
- pH-ul solului
- cantitatea de material organic a solului
- capacitatea de schimb cationic a solului
- activitatea minieră care a produs împrăștierea contaminării
- poluarea datorată prelucrării
- clima din zona de depozitare a materialului « steril »

Gradul de migrare a metalelor în sol este determinat de natura fizică și chimică a solului și poate fi semnificativ atenuat de prezența mineralelor argiloase. De exemplu, mineralele argiloase reduc migrarea Pb. Migrarea laterală apare, în special, datorită combinării acțiunii eoliene și fluviale.

Iazurile de decantare deservește industriile minieră, chimică, termoelectrică precum și unele procese tehnologice de preparare a unor materii prime. Din punct de vedere funcțional, ele reprezintă un gen de delte artificiale, cu mai multe puncte de deversare a turburelii, amestecul de steril și apă (Florea et al., 1994).

Independent de industria pe care o deservește, iazurile de decantare, în marea lor majoritate, reprezintă un agent poluant al mediului înconjurător (solul, apa subterană, aerul).

Din punct de vedere al conținutului, poluarea produsă de iazurile de decantare este atât chimică, cât și fizică ; evident, poluarea chimică în comparație cu cea fizică are efecte asupra mediului mult mai dăunătoare. Astfel, suspensiile solide conținute în apa limpezită care se deversează în rețeaua hidrografică, prin depășirea normelor admise sau praful ridicat de vânt, de pe iazurile de decantare, reprezintă forme ale poluării fizice, însă efectele lor asupra mediului nu sunt atât de dăunătoare în comparație cu poluării chimice.

Unele gaze nocive pot proveni direct din minereu, conservate chiar din timpul formării acestuia sau printr-o migrație ulterioară în crusta terestră. Aceasta ar fi o primă sursă de poluanți. O a doua sursă o reprezintă substanțele chimice adăugate în procesul tehnologic de la uzinele de preparare, unele dintre ele fiind foarte nocive. Menționez în acest sens cianura de sodiu, folosită la

minereurile aurifere. O parte din aceste substanțe chimice ajung și în sedimentele din iazurile de decantare, deși cea mai mare parte a substanțelor chimice folosite în uzinele de preparare, trec în concentrate.

O a treia sursă de poluare se formează chiar în sedimentele iazurilor de decantare în care au loc o serie de reacții chimice cu formare de minerale secundare noi, care în cele mai multe cazuri au proprietăți nocive.

Poluarea produsă de iazurile de decantare este mult mai activă în timpul funcționării acestora, în comparație cu efectele din perioada de conservare. Apele de precipitații infiltrându-se în sedimentele iazului, le va purifica în timp, prin levigare, devenind astfel inofensive din punct de vedere chimic.

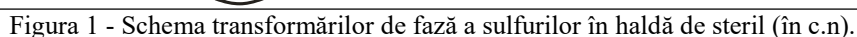
Studiile efectuate în diverse țări, asupra ariilor cu mine vechi, au arătat că asociațiile naturale de multi-elemente și contaminarea cu acestea, în ariile miniere și în zonele de prelucrare sunt dominate de minerale sulfidice. Asociațiile tipice de minerale urmă găsite sunt :

- în zonele miniere Pb – Zn – Cd – Ag – As – Sb – Hg
- în zonele de prelucrare Pb – Zn – Cd – Sb – As.

Aceste rezultate indică faptul că în adiție cu Pb – Zn – Cd contaminarea solului cu Ag – Sb – As este favorizată de minele vechi de plumb. Se observă de asemeni o contaminare intensă mai mare decât a levigării naturale a rocilor mineralizate, din cauza activității miniere, sortării și stocării mineralelor din zăcământ.

Împrăștierea poluării, în special cu Pb, se produce mai ales în perioada de exploatare masivă a zonei. De asemeni, o sursă potențială pentru împrăștierea metalelor în aceste zone, include dispersia materialului steril în apă, vânt, împrăștierea la transport, etc.

Așa cum s-a observat mineralele secundare provin din transformarea din silicaților și mineralor metalice, conținute în materialul steril haldat. Mediul acid, prezența O₂ și suprafața mare de contact a materialului steril, au creat condiții optime pentru transformarea mineralelor primare în faze minerale secundare metastabile și stabile. Astfel s-a realizat o schemă a transformărilor de fază care se desfășoară într-o haldă de steril, rolul principal ocupându-l sulfurile (fig 1).



38

Prin coroborarea datelor, ei au concluzionat că în haldele bogate în sulfuri metalice, pH-ul haldei de steril devine acid, ca urmare faza minerală de fier secundară, predominantă este jarositul, fenomenul de adsorbție fiind prezent prin capturarea ionilor de Pb, în timp ce la haldele bogate în minerale carbonatice, pH-ul haldei de steril devine apropiat de neutru, aici faza minerală de fier secundară, predominantă fiind de tipul HOF cu ioni de Pb adsorbiți, în concentrație mai mare decât în primul caz.

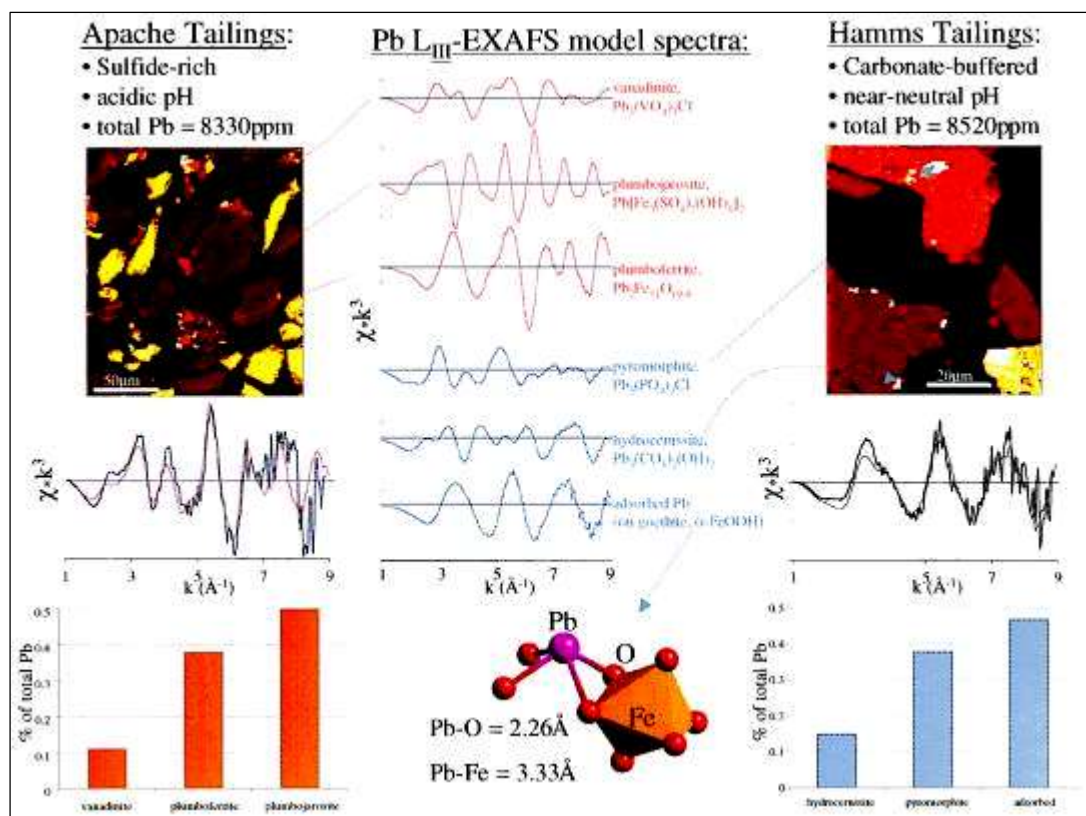


Figura 2 - Compararea rezultatelor spectrelor EXAFS pe probele ce aparțin celor două halde de steril Apache și Hamms, zona Leadville

Pe baza spectrelor XRD, Brown a propus un model al tipului de legătură a ionilor de Pb, realizat prin chemosorbție, aceștia preferând legătura Pb – O (din HOF), în defavoarea legăturii Pb – Fe, datorită stabilității mai mici a acesteia decât prima (lungimea legăturii este mai mică în primul caz, iar diferența de electronegativitate este tot în favoarea ei).

Brown a continuat cercetările și-n cazul altor metale grele ca Se, As, etc, ajungând la concluzia că și comportamentul acestora este asemănător cu ionii de Pb, oricum s-a observat că cca 50% din conținutul total în metale grele se adsoarbe, restul rămânând în soluție sub formă de anioni sau cationi.

Am prezentat acest model datorită similitudinilor fazelor minerale identificate microscopic de Brown, cu cele identificate prin studiul de cercetare realizat la această teză.

În ceea ce privește prezența unor faze minerale, acestea concordă cu rezultatele obținute de Petrulian ș.a. (1959), din studiul mineralelor hipergene și a condițiilor experimentale de obținere a acestora; astfel că:

- Mineralele: calcozină, covelină, anglezit și HOF (faza minerală propusă de Petrulian este limonitul) pot fi considerate exclusiv exogene, ele fiind obținute în condiții de laborator (în studiul mai sus amintit). Fazele minerale: marcasita și goethitul, identificate la microscop ca fiind secundare, de asemenea, pot fi considerate exogene, deci stabile în aceste condiții.
- În timpul transformărilor de fază secundare, ce-au făcut obiectul acestui studiu, am observat circulația descendentă a unor ape oxidante, care în contact cu sulfurile, le-au transformat într-o primă fază în sulfați solubili de Fe, Cu, Zn, Pb (acesta este mai puțin solubil), care prin reacție cu mineralele primare, au precipitat ca minerale supergene (în primul rând anglezitul, datorită mobilității scăzute a ionului de Pb).

Haldele de steril aduc modificări însemnate în peisaj, acestea luând dimensiunile unor coline. Dezagregarea materialului steril depozitat, reprezintă un factor de poluare a apei, depinzând de natura rocilor, metalele și acidul sulfuric reprezentând principalele substanțe poluante.

Deoarece plantele cresc foarte greu în condiții acide, acizii degajați încetinesc ritmul de regenerare a vegetației. Scurgerea apelor acide poluează apele de suprafață și subterane, omoară viața acvatică în lacuri și ape curgătoare și contaminează resursele de apă.

Deversările de reziduri și chimicale în apele curgătoare sau chiar infiltrările acestora în apele freactice au provocat adesea dispariția faunei din multe râuri, acestea nu mai transportă ape curate, ci curenți cu reziduri urât și mirositoare

O strategie obișnuită de depozitare este acoperirea cu o pătură protectoare de sol a haldelor ; însă unele substanțe rezultate în urma procesului de preparare sunt foarte toxice și necesită tratamente speciale.

După cum s-a observat, pH-ul apelor de suprafață din zona afectată de haldele de steril se situează în domeniul 4,5 – 5,8, ceea ce denotă condiții acide spre slab acide. Acest mediu acid favorizează dizolvarea mineralelor metalice și trecerea în soluție a ionilor metalelor grele toxice: Pb, Cu, Zn, Cd, As, Hg; timpul de rezidență a acestora, sub formă de ioni, este dependent de evoluția pH-ului; așa cum s-a observat la confluența cu alte râuri neafectate, unde pH-ul virează spre neutru, astfel că la punctele de confluență se formează „cruste de ocră”. Cantitatea mare de ioni de metale grele dizolvate în apă este indicată și de formarea acestor cruste de ocră, în unele cazuri chiar la exfiltrațiile de la baza haldelor unde din cauza concentrațiilor foarte mari, vor precipita HOF, aceștia adsorbînd preferențial metalele grele din soluție. Totuși, numai până la 50 % din cantitatea de metale grele sunt scoase din soluție prin fenomenul de adsorbție (Brown et al, 1999).

Pentru combaterea acidității apelor acide (AMD), Gallagher ș.a. (1999) au realizat un sistem de tratament al acestora cu hidroxid de magneziu ($\text{Mg}(\text{OH})_2$); în prezența lui, pH-ul apelor virează spre neutru, iar metalele grele toxice precipită sub formă de săruri greu solubile. În urma tratamentului respectiv s-a obținut o creștere a pH-ului apelor de suprafață din zona aferentă haldelor de steril, ajungându-se la $\text{pH} = 6,7 - 7,2$. Problema este că formarea acestor ape acide este un proces continuu, ele fiind generate în urma interacțiunii apelor, în prezența O_2 , cu mineralele metalice remanente în haldele de steril, fiind deci necesar un tratament sistematic al acestor ape.

Poluarea apelor de suprafață are ca efect imediat poluarea solului cu metalele grele conținute și distrugerea florei și faunei prin percolarea apelor acide (AMD). Ca metodă de reabilitare, Gallagher ș.a. (1999), în urma unor experimente realizate în cadrul unui proiect internațional finanțat de Uniunea Europeană, au reușit revegetarea haldelor de steril (după o acoperire anterioară a acestora cu minerale argiloase de tipul bentonitelor) provenite dintr-o zonă minieră plumb-zinciferă, cu pâlcuri de copaci, din specii de pin și mesteacăn: *Betula pendula*, *Pinus contorta* și *Pinus sylvestris*; s-a observat că specia de mesteacăn are o rată de creștere și adaptare mai mare decât la speciile de pin.

O altă propunere economică, ușor realizabilă și sigură, este acoperirea haldelor de steril cu bariere semipermeabile pentru a împiedica percolarea și infiltrarea apelor de precipitații. Aceasta se poate realiza cu „schimbători de ioni” – compuși chimici naturali insolubili (minerale) sau sintetici (rășini sintetice), ce conțin cationi și/sau anioni înlocuibili.

Dintre schimbătorii de ioni naturali fac parte aluminosilicații (cationiți), între care mai importanți sunt:

- zeoliții: analcitul $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot \text{H}_2\text{O}$; natrolitul $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- filosilicații: montmorilonitul $\text{Al}_2[(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; beidleitul $\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_9(\text{OH})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Folosirea montmorilonitului sau a mineralelor argiloase din grupa smectitelor nu este recomandată, deoarece prin proprietatea acestora de a îngloba molecule de apă și de a gonfla, există pericolul unor alunecări de teren și deci a unor destabilizări ale haldelor respective. Excepție fac argilele de tipul illitului (1:1) și cele din grupa caolinului (2:1), care nu au capacitate de schimb cationic (CEC) și deci nu sunt expandabile (O'Neill P., 1993).

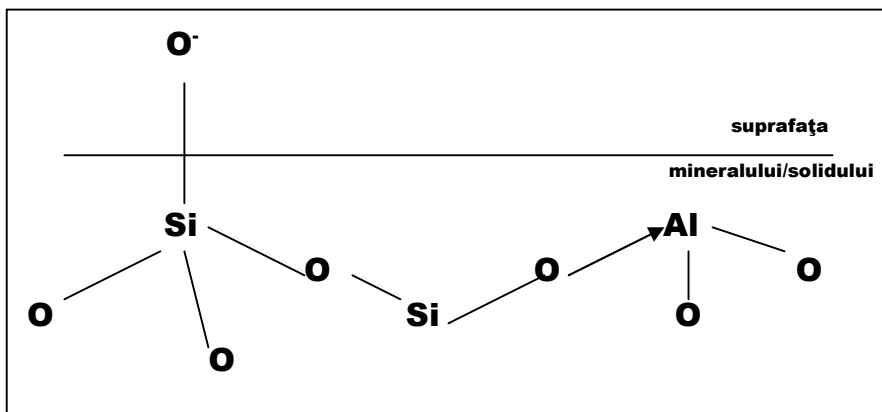


Figura 3 - Prezentarea grafică a ionizării schimbătorilor de ioni

În cazul zeoliților, rețeaua cristalină macromoleculară conține și legături ionice $\text{Si} - \text{O}^-\text{Na}^+$, ce pot ioniza (fig. 3) la contactul cu o soluție apoasă, astfel că cei care vor suferi procesul de schimb ionic vor fi cationii de Na^+ , care nu sunt agenți poluatori ai mediului.

Pe același principiu au fost obținute în laborator rășinile sintetice, folosite cu succes tot ca schimbători de ioni.



Bibliografie recomandată

- F., Benciu, (2007) Poluarea cu metale grele, Editura didactică și pedagogică, București
- Brown G.E., Foster A.L., Ostergren J.D., (1999) – Mineral surface and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective, Proc. Natl. Acad. Sci USA, 96, nr. 7.

Capitolul 6.

Mineralurgia resurselor naturale caustobiolitice. Tehnici de remediere a zonelor afectate de exploatarea zăcămintelor caustobiolitice.

Importanța fenomenului de biodegradare a fost semnalată pentru prima dată de Seyer și Chibnall, (1993) pe baza frecvenței ridicate a microorganismelor active din sol și a capacității de acumulare a unor hidrocarburi sintetizate de plante (cu $C_7H_{16} - C_{35}H_{72}$) sau a unor ceruri produse de insecte.

Degradarea microbiană a țițeiului în ecosistemele naturale reprezintă un caz particular al activității microorganismelor (bacterii hidrocarbonoclastice, Zarnea, 1994). Este un proces complex a cărui evoluție depinde de natura și de proporția relativă a diferiților constituenți din petrol, de natura comunităților de microorganisme caracteristice mediilor respective și de o serie de factori de mediu care influențează activitatea acestora.

Stadiul la care a ajuns la un moment dat solul este o consecință în primul rând a timpului care a trecut de la formarea sa. Microorganismele (bacterii, cianobacterii, levuri și specii de fungi) sunt cele care asigură circuitul continuu al elementelor majore și minore în natură; ele sunt cale ce pot scoate prin circuit geochimic elemente esențiale dezvoltării vieții. Prin analogie s-a observat că ele pot curăța un mediu poluat cu țiței prin degradarea naturală a hidrocarburilor.

Astfel, bacteriile anaerobe izolate din apele de zăcământ, dezvoltate în culturi, sunt capabile de reducerea sulfatilor, de descompunerea albuminei, a celulozei, a acidului lactic și acetic, etc, cu formare de compuși gazoși CH_4 , CO_2 , NH_3 , H_2 , N_2 și H_2S , iar altele pot cataliza oxidarea hidrocarburilor aromatice sau a celor parafinice.

Deși fenomenele de poluare cu țiței sunt frecvente în sol, ca și în ape dulci, atenția a fost îndreptată în primul rând în domeniul marin, unde au loc cele mai masive și impresionante deversări, provocând efecte brutale asupra organismelor și a mediului însuși.

Petrolul, se cunoaște că este un complex de hidrocarburi, care pot fi atacabile în diferite grade de microorganisme (Zarnea, 1994).

1. Frațiunea alifatică (saturată) reprezentată de alcani, izoalcani și cicloalcani. Moleculele liniare sunt cel mai ușor atacabile de microorganisme.
2. Frațiunea aromatică reprezentată de compuși similari benzenului; molecule mai greu atacabile.

3. Frațiunea asfaltică ce include compuși cu structură complexă; acestea sunt cel mai greu biodegradabile.

Este de menționat faptul că anual 3,2 milioane tone de petrol sunt eliminate pe diferite căi în oceane. Din punct de vedere ecologic există două tipuri de poluare și anume: eliminările lente (permanente), imperceptibile, la care se adaugă contaminările masive antropice, din rafinării de pe țărmul mării, din râuri contaminate, din emisari industriali sau urbani, etc. De asemenea, se adăunează scurgerile platformelor de extracție marină și mai ales descărcările în larg a apei de balast care antrenează țițeiul rezidual din tancurile petroliere ale navelor.

La poluarea atmosferică se adaugă anual rezidența (neîntoarcerea din atmosferă) a 600.000 tone hidrocarburi, existente inițial în zăcămintele care conțin compuși aromatici volatili (1400 tone/an benzopirena), în general cancerigeni și 50.000 tone/an „scurgeri naturale” prin fisuri și difuziune (Wilson și colab., 1974).

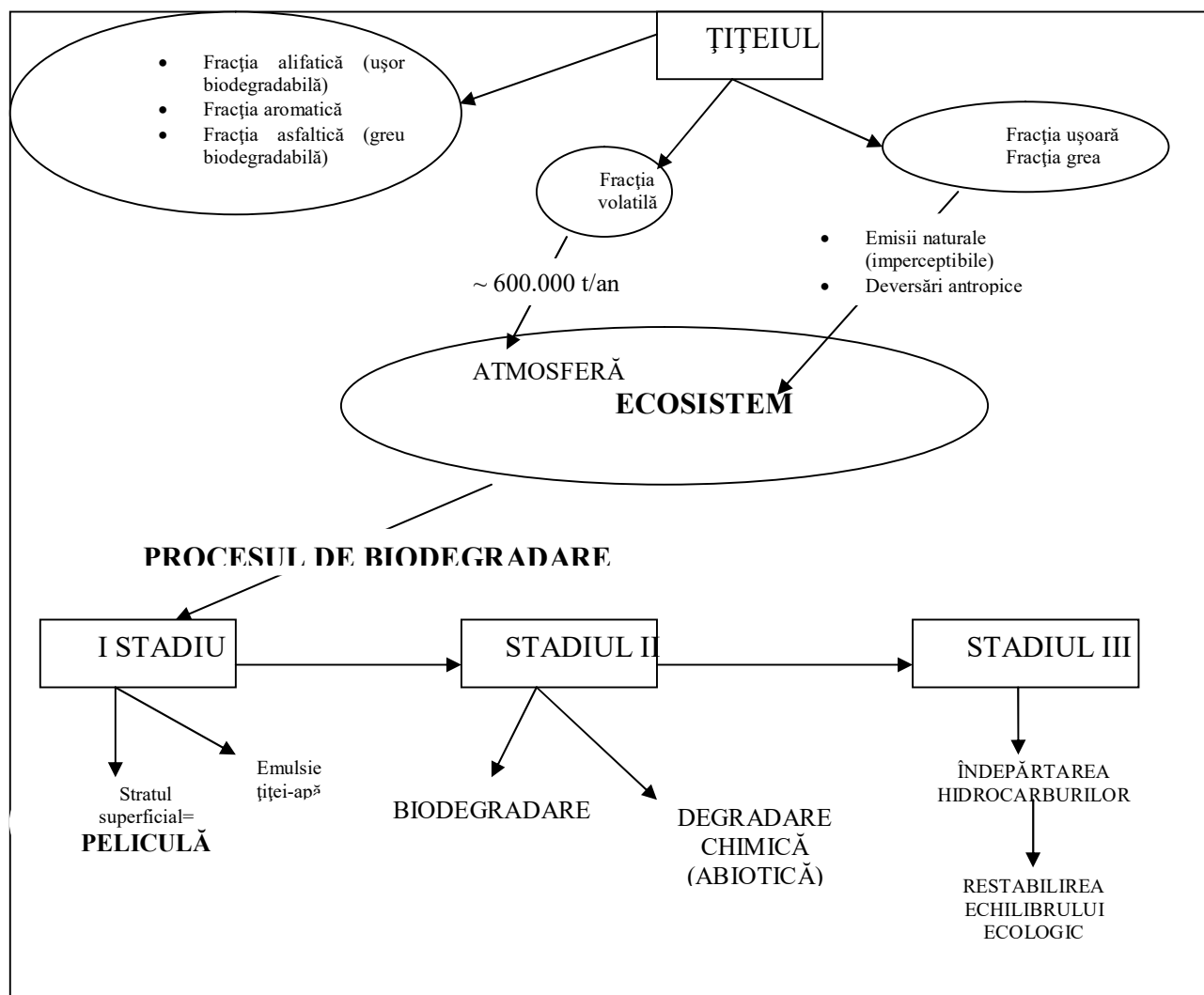
Procesul de degradare și restabilire a echilibrului ecologic se desfășoară în trei stadii.

- Primul stadiu, critic, cu durată variind de la câteva ore la câteva zile, corespunde expunerii rapide a țițeiului pe o suprafață mare a mediului marin, este asociat cu procese fizice (evaporare, dizolvare, amestecare) de prim ordin în evoluția procesului de biodegradare.

În acest stadiu, poluantul se separă în două moduri diferite fizico-chimice:

- stratul superficial, în care intră fracțiunile ușoare ce formează o peliculă lucioasă la suprafața apei. Ea are o multitudine de efecte negative, deoarece modifică dinamica valurilor, încetinește evaporarea și oxigenarea apei, reține poluanți chimici (detergenți, metale grele și chiar microorganisme). Sub acțiunea curenților atmosferici, se pot forma aerosoli ce pot fi purtați pe distanțe mari, după care se pot depune pe recolte;
 - țițeiul prezent în coloana de apă care este supus unui proces de emulsionare caracteristic ecosistemelor acvatice. Acesta are o importanță fundamentală în biodegradare, proces care se poate realiza sub două forme: întâi, emulsia ulei în apă care se produce la suprafață și este împrăștiată de valuri și curenții marini la distanțe mari și în al doilea rând, emulsia apei în ulei, reprezentat de formarea unei spume heterogene, care conține fracțiunea grea a țițeiului și o cantitate mare de apă (80%).
- Stadiul doi de degradare a hidrocarburilor se realizează pe două căi diferite:
 - biodegradarea se realizează în ecosistemele acvatice în special de către bacterii, cărora li se adaugă fungi și unele alge. De asemenea, și unele organisme animale (anelide, polichete) pot degrada o parte din hidrocarburile absorbite prin activarea unei enzime speciale;
 - degradarea chimică (abiotică) care se realizează prin fenomene de autooxidare și prin fotooxidare, respectiv prin fotoliză cu ajutorul radicalilor liberi, specii foarte reactive a

căror combinare va duce la formarea unor combinații complexe (polimeri, compuși aromatici oxidați, etc).



- Stadiul trei, de restabilire echilibrului ecologic are o durată variabilă, în funcție de intensitatea poluării și de condițiile în care a evoluat biodegradarea. Această fază corespunde unei biodegradări a majorității hidrocarburilor și prin urmare a îndepărtării lor din ecosistem.

Concluzii. Microorganismele care degradează hidrocarburile ajung la zeci de specii, dintre care cele cu eficiență mare sunt: bacterii, cianobacterii, levuri, fungi filamentoși și alge.

Factorii de mediu care influențează biodegradarea sunt: temperatura 25 – 37°C (cu dereglări în unele cazuri variația este de 1 – 60°C); salinitatea și presiunea hidrostatică; oxigenul (oxidarea a 3,5 g petrol necesită consumul a 1 g de O₂ și nutrienți, dintre care cei mai importanți sunt azotații și fosfații, ei asigurând biodegradarea când solubilitatea hidrocarburilor este mică). Adăugarea unor cantități adecvate de azotați și fosfați, sub formă de fertilizatori, exercită un rol stimulator asupra procesului de biodegradare a fracțiunii grele din țiței (Le Petit și N'Guyen, 1976).



Bibliografie recomandată

Benciu Felicia, Palade Gh., Olaru F., *The oil hydrocarbon biodegradation correlated with rehabilitation possibilities of a polluted ecosystem*, Romanian Journal of Mineral Deposits vol. 81, Inst. Geol. al României, București 2006.

