

IMPACTUL EXPLOATĂRII ȘI PRELUCRĂRII MINEREULUI DE SULF DIN MASIVUL CĂLIMANI ASUPRA CALITĂȚII AERULUI

Costică BRÂNDUȘ, Valeria DIȚOIU

Cuvinte cheie: minereu de sulf, poluanți, calitatea mediului
Key words: sulphur ore, pollution, air quality

The impact of sulphur ore exploitation and processing in the Călimani Massive on the air quality. The Călimani Massive, a representative volcanic system in the Eastern Carpathians, with a very attractive natural geographic landscape, has undergone in the last five decades one of the most brutal human intervention, motivated by the sulphur ore exploitation and processing.

The air and water quality, the soil and the vegetation have been seriously damaged, the detail morphology inside the „caldeira” has been modified, bringing about a quarry in Negoii Românesc, waste heaps, terracing and chamfers, dams and other hydrotechnical works.

The present paper analyses the impact of the mining activities on the air quality, the main polluting factors and their negative effects on the plant and animal life.

Contrastând cu frumusețea deosebită a peisajului geografic natural, în Masivul Călimani a avut loc, începând cu anii șaizeci ai secolului trecut, una din cele mai brutale intervenții umane, motivată de exploatarea minereului de sulf, cu urmări profund negative asupra reliefului, calității aerului și apelor, vegetației și solurilor, ce vor persista încă multe decenii. În prezentul articol ne vom referi, în context, la impactul asupra calității aerului, la modificările suferite și efectul asupra vieții vegetale și animale.

Munții Călimani, în ansamblul lor, reprezintă compartimentul nordic al celor mai tineri munți vulcanici din Carpații Orientali (Călimani – Gurghiu – Harghita), care după **Rădulescu** și **Borcoș** (1968) s-au edificat în cel de al III-lea ciclu, Panonian-Pliocen, al vulcanismului neogen din România.

Observațiile noastre au în vedere masivul propriu-zis al Călimanilor, respectiv zona lor centrală, cea mai înaltă, reprezentată prin „caldera” Călimani, delimitată de vârfuri ce depășesc 2000 m (Călimanul Cerbului, 2013 m; Căliman Izvor, 2032 m; Rețițiș, 2022 m; Negoii Unguresc, 2081 m; Pietrosul Călimanilor, 2100 m) și fragmente de suprafețe structurale, slab înclinate către est, sud și vest.

După **Seghedi** (1982 și 1987), Munții Călimani au una din cele mai complexe structuri vulcanice, clădindu-se succesiv în trei stadii – **stratovulcanic**, **intruziv** și **efuziv** – între care cel mai important, **stadiul stratovulcanic**, s-a caracterizat printr-o primă fază **explozivă precalderă**, o a doua **efuzivă precalderă** și o a treia **efuziv-exploziv postcalderă**, rezultând o structură petrografică complexă, alcătuită dominant din andezite cu piroxeni și hornblendă, andezite bazaltice (bazaltoide), piroclastite și aglomerate vulcanice.

Un moment important al acestui stadiu l-a constituit formarea calderei, prin așa-numitul „collaps”, descris ca o prăbușire a suportului magmatic din dreptul principalelor centre de erupție, cum au fost Căliman Izvor, Voevodeasa, Rețițiș, Pietrosul Călimanilor, ca urmare a reducerii presiunii din rezervorul magmatic prin expulzarea unui mare volum de magmă, estimat la 10 km³ (**Seghedi**, 1987). Importantă a fost și punerea în loc, după faza postcalderă, a unor mici aparate vulcanice în interiorul calderei, ca Negoii Românesc, Dumitrețul, Iancul, Zăpodia, alcătuite din andezite, andezite bazaltice, bazalte și piroclastite.

După încetarea vulcanismului, probabil în Pliocenul superior, rețeaua hidrografică (Neagra Șarului și afluenții) a determinat lărgirea calderei la diametrul de astăzi (circa 10 km), a dat actuala configurație și direcție a interfluviilor, densitatea și adâncimea fragmentării, valoarea ridicată a pantelor. Condițiile climatice din Pleistocen și Holocen, predominant

periglaciare, sunt răspunzătoare de relieful de detaliu din interiorul calderei și de pe suprafețele structurale care o mărginesc, reprezentat prin câmpuri de blocuri (active sau fosilizate), trepte structurale de altiplanatie, martori reziduali izolați, solifluxiuni, tasări etc. De asemenea, sunt răspunzătoare și de procesele de deplasare în masă, cu intensități foarte diferite, mai ales pe suprafețele de versant defrișate. După anii '60, în Negoitul Românesc și bazinele hidrografice ale pâraielor Rețițiș și Dumitrețul, urmare intervenției umane, mare extindere și variație au formele de tipul treptelor și excavațiilor, haldelor și taluzărilor, barajelor sau altor lucrări hidrotehnice (fig. 1).



Fig. 1. Incinta exploatării miniere

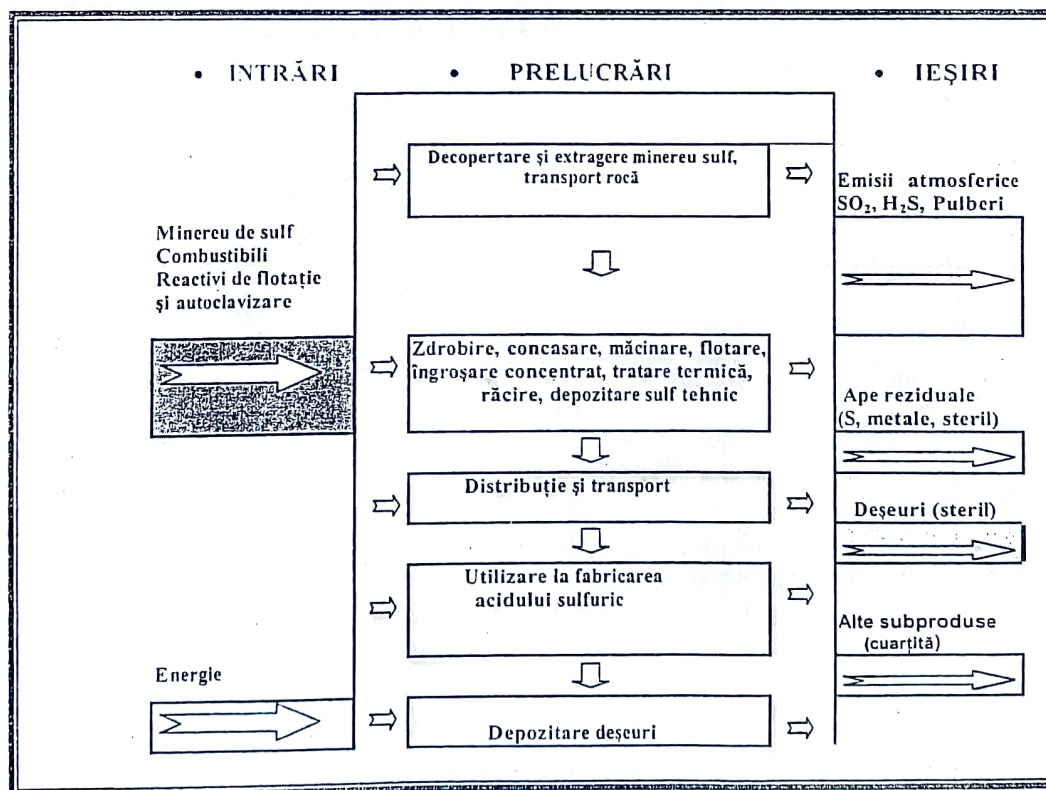
Prezența sulfului a fost menționată în Călimani încă din secolul al XIX-lea, iar primele lucrări miniere (un puț de 200-300 m în Rețițiș și o galerie de 300 m) s-au efectuat în 1905. În Negoiiu Românesc (1889 m), care a devenit principalul areal de exploatare, sulful a fost omologat și evaluat începând cu anul 1965 (E. Butnaru), iar din 1970 lucrările de exploatare au luat mare amploare, formându-se o carieră de mari dimensiuni, ce a coborât cu câțiva metri însăși altitudinea inițială a vârfului.

Asupra originii sulfului din Călimani au fost emise mai multe ipoteze. Pentru sulful din Negoiiu Românesc acceptată este aceea că pe seama unui complex petrografic andezitic (cu amfiboli, piroxeni, biotit și cuarț) de piroclastite, puternic transformate hidrotermal (argilizări, caolinizări, cloritizări), din care a rezultat o așa-zisă **rocă albă silicioasă**, s-a suprapus o activitate postvulcanică solfatariană. Sulful nativ rezultat are o impregnație difuză sau în cuiburi în masa rocii, în corpuri de zăcământ lentiliforme cu lungimi și grosimi de sute de metri, conținutul de sulf variind în limite largi, în plan orizontal și vertical. La partea superioară a zăcământului se află și impregnații limonitice.

Determinările efectuate de ICM Cluj-Napoca (1977-1991), menționate de **Valeria Dițoiu** (2002)¹, au evidențiat în minereul de sulf din Negoiiu Românesc următoarele componente mai importante: **silice** (cuarț, calcedonie) 51-80 %, **sulf** 9,8-42 %, **mică** 3,9-9,3 %, **caolin** 2,5-17 %, **limonit** 3,83-9,60 %, **pirită** 1-17 % etc.

În vederea cuantificării impactului asupra ecosistemelor, în general, și a arealului analizat, în special, se impune cunoașterea **ciclului de viață a sulfului**. Metoda permite cuantificarea consumurilor de energie și materii prime și impactul acestora asupra mediului, în fazele reprezentative ale desfășurării procesului pentru obținerea unui produs. Analiza ciclului de viață este o metodă relativ nouă, care a apărut ca răspuns la grija societății pentru menținerea calității factorilor de mediu și la obligația instituțiilor guvernamentale de a pune sub control fenomenul de poluare antropică.

Tabel 1. Ciclul de viață a sulfului de natură vulcanică



¹ Valeria Dițoiu (2002), „Contribuții privind stabilirea impactului produs de activitățile miniere asupra ecosistemelor din zona Călimani”, teză de doctorat, Iași.

Ciclul de viață a sulfului, pornind de la exploatarea minereului de natură vulcanică, prepararea, transportul acestuia la utilizatori și emisiile de produși secundari și deșeuri, este prezentat în tabel 1.

Analiza ciclului de viață a unui produs constă în cuantificarea intrărilor și ieșirilor pentru sistemul produsului respectiv de-a lungul ciclului de viață. Astfel, cuantificarea intrărilor de materii prime și energie și a ieșirilor pentru emisii în aer, în apă și deșeuri, de-a lungul ciclului de viață pentru obținerea unei tone de sulf tehnic este prezentată în tabelul 2.

Tabel 2. Modul de estimare a ciclului de viață pentru producerea unei tone sulf tehnic de concentrație 80-95 % la Exploatarea Minieră Călimani

• INTRĂRI		• IEȘIRI	
1. INTRĂRI MATERII PRIME	kg/1000 kg	1. PRODUSE PRINCIPALE	kg
Minereu de sulf	10000	1. Sulf de la flotație de conc. 50-60 %	2500
II. INTRĂRI MATERII PRIME AUXILIARE	G/1000 KG	2. Sulf tehnic de la autoclave de concentrație 80-97 %	1000
1. Silicat de sodiu	1,8	II. PRODUS SECUNDAR:	
2. Var	1,6	Cuartită feruginoasă	500
3. Petrol	180	III. DATE DE MEDIU	
4. Alcool hexilic	80	3.1. Emisii în atmosferă:	Kg/1000 kg
5. Tripolifosfat de sodiu	80	3.1.1. Dioxid de sulf	35
6. Carbonat de sodiu	80	3.1.2. Hidrogen sulfurat	4,2
	Kg/1000 kg	3.1.3. Pulberi	20
1. Păcură	400	3.1.4. Dioxid de carbon	396
2. Combustibil lichid ușor	60	3.1.5. Dioxid de azot	1,9
3. Motorină pentru transport	20	3.2 Emisii în ape:	kg/1000 kg
		3.2.1. Fier	25
		3.2.2. Sulfați	187
		3.2.3. Suspensii	259
		3.2.4. Zinc	1
		3,2,5, Mangan	0,5
		3.2.6. Sulfuri	14
		3.2.7. Cupru	0,3
		3.3. Emisii pe sol	M ³ /1000 kg
		Steril	2000

Interesantă este și cunoașterea fluxului tehnologic al activității miniere din Masivul Călimani, care cuprinde:

a. Decopertarea zăcămintului și extragerea minereului de sulf prin evacuare, cu următoarele activități: derocarea minereului cu ajutorul explozivilor; apropierea materialului cu ajutorul buldozerului; încărcarea și transportul minereului la uzina de preparare, respectiv a sterilului și decopertei la halda de steril; haldarea dirijată prin împingere cu buldozerul a materialului.

b. Prepararea mecanică a minereului prin flotare, cu următoarele etape: zdrobirea minereului cu sulf; concasarea minereului; măcinarea umedă și clasarea minereului; flotarea minereului în suspensie apoasă; îngroșarea materialului fluid;

c. tratarea termică a concentratului de sulf; depozitarea, răcirea și expedierea sulfului tehnic; evacuarea și depunerea sterilului la iazul de decantare.

- d. Depozitare.
e. Expediere.

Impactul asupra atmosferei are în vedere două aspecte: – determinarea condițiilor de evacuare a efluenților (pulberi, gaze) în atmosferă și – estimarea riscului de poluare accentuată a mediului înconjurător. De asemenea, cunoașterea fenomenului de poluare implică analiza **emisie** (surselor de poluare a atmosferei), **transmisiei** (parametrii atmosferei care determină transportul și difuzia poluanților evacuați în aer), **imisie** (valori și distribuție spațială) și **efectelor** (alterarea sănătății umane, factorilor biotici și abiotici ai mediului).

În tabelele de mai jos (3, 4) este redat inventarul emisiilor atmosferice rezultate în zona minieră a Călimanilor.

Tab. 3. Caracteristicile surselor de poluare a atmosferei din arealul Exploatării Miniere Călimani

Sursa de poluare (Instalația)	Debit gaze evacuate (m ³ /h)	Temp gaze (°C)	Poluant	Concentr. poluant (mg/m ³)	Debit poluant (g/s)	Înălțime de emisie (m)	Diametru de emisie (m)	CMA emisii conform Ord. MAPPM 462/1993
I. Preparare sulf								
1.1. Zdrobire minereu (buncăre cu cicloane)	5000	20	Pulberi	32	6	5	4,5	50
	5000	20	Dioxid de sulf	7,4	0,4	5	4,5	500
	5000	20	Hidrogen sulfurat	15,2	0,6	5	4,5	5
1.2. Măcinare minereu (buncăre cu cicloane)	3000	20	Pulberi	45	6	5	4,0	50
	3000	20	Dioxid de sulf	5	0,3	5	4,0	500
	3000	20	Hidrogen sulfurat	7	0,3	5	4,0	5
1.3. Tratare termică (autoclavă degazare)	24.524	408	Dioxid de sulf	Dioxid de sulf	0,13	5	0,2	50
	24.524	408	Hidrogen sulfurat	40	5,36	5	0,2	5
II. Centrala termică:	31.500	180	Dioxid de sulf	4.000	35	25,5	1,3	1700
	31.500	180	Pulberi	70	8	25,5	1,3	50

Tab. 4. Concentrațiile noxelor gazoase măsurate pe platforma industrială

Nr. crt.	Loc de prelevare	SO ₂ (mg/m ³)			H ₂ S (mg/m ³)			Pulberi sedimentabile (g/m ² /lună)		
		Med.	Min.	Max.	Med.	Min.	Max.	Med.	Min.	Max.
1.	Platformă zdrobire minereu în concasor	7,2	3,45	11,3	10	20,3	16,2	48	12	69
2.	Platformă măcinare minereu	3,2	0,5	5,05	8,5	5,12	10,0	68	9	102
3.	Tratare termică:									
3.1.	Platformă autoclave	2,3	0,5	3,8	26,2	3,4	42,5	16,3	6	26
3.2.	Ventilator autoclave	0,95	0,3	2,2	19,6	1,0	19,6	-	-	-
3.3.	Platformă depozit sulf tehnic	0,75	0,15	1,4	19,75	5,0	26,0	-	-	-
3.4.	Platformă îngroșător steril	1,9	0,9	3,4	15,3	2,5	30	-	-	-
4.	Halde de steril	8,8	1,9	14,6	-	-	-	62	16	106

Din tabelul nr. 4, reiese că la fazele de *tratare termică* (autoclavizare) rezultă cele mai însemnate cantități de noxe gazoase pe întreg fluxul tehnologic. O parte din cantitatea de hidrogen sulfurat ce ia naștere în autoclavă este absorbită de sulful lichid, formându-se polisulfuri, care la ieșirea din autoclavă precum și în depozitul de sulf degajă hidrogen sulfurat. Cantitatea cea mai mare de hidrogen sulfurat ce ia naștere în autoclavă se găsește fie în stare liberă, ca hidrogen sulfurat dizolvat, fie adsorbit pe suprafața fazei solide poroase și legat sub formă de săruri solubile sau greu solubile. O altă parte din hidrogenul sulfurat este evacuată din autoclavă sub formă gazoasă, atât la purjarea cât și la degazarea autoclavelor de steril.

În literatura de specialitate se arată că la *o tonă de sulf* produs în autoclavă se formează în medie *3 kg hidrogen sulfurat*. La circa 10.000 t/an sulf tehnic produs ar rezulta circa 30 tone/an hidrogen sulfurat numai de la autoclavizare, care ulterior, prin neutralizarea acestuia în instalația de purificare a noxelor în procent de circa 50 %, ar fi emise în atmosferă circa 15 tone/an.

Conform aceluiași tabel măsurătorile de dioxid de sulf și pulberi sedimentabile de pe cele circa *100 ha cât au haldele de stocare a sterilului*, ce conțin circa 9 % sulf, au înregistrat valorile cele mai mari datorită condițiilor meteorologice prielnice: viteza mare a vântului provoacă ridicarea în atmosferă a particulelor de minereu în intervalele cu vreme uscată, măbind considerabil suprafața de reacție, dar în același timp asigură o dispersie rapidă a poluanților gazoși. În urma unor reacții fotochimice de oxidare a sulfului se formează cantități însemnate de dioxid de sulf, care este dispersat în atmosferă.

Dacă se iau în considerare cele circa *100 ha ocupate cu steril* ca sursă de suprafață, **dioxidul de sulf** format prin procese fotochimice poate fi estimat la un debit de **0,000625 g/m²/s SO₂** pe haldele Puturosu și Pinu și **0,00015 g/m²/s** pe grupul de halde Ilva-Dumitreleu. Prin determinările de laborator s-a obținut pe haldă o concentrație medie de 8,8 mg/m³ SO₂ la înălțimea de 1,5 m față de sol (prelevările s-au făcut atât pe cer înnoțat, cât și senin).

În estimarea debitului s-au luat în considerare datele meteorologice de la stația Rețitiș, care arată o valoare medie anuală a razei incidente de 100 kcal/cm²/an. S-a ținut seama și de faptul că zăpada este prezentă circa 8 luni/an, așa încât astfel de reacții fotochimice au loc în special în anotimpul călduros (circa 100 zile/an).

În ceea ce privește cantitățile de particule solide eliminate în atmosferă, în tabelul de mai sus se constată că acestea provin din toate etapele procesului tehnologic, în concentrații semnificative. În cazul acesta, vântul este principalul element implicat în poluarea și depoluarea atmosferei. Vitezele mari ale vântului provoacă ridicarea în atmosferă a particulelor de minereu în intervalele cu vreme uscată, măbind considerabil suprafața de reacție, dar în același timp asigură o dispersie rapidă a poluanților gazoși.

În cadrul exploatărilor miniere din Masivul Călimani, un factor poluant a fost și centrala termică, care a folosit drept combustibil păcura, cu un consum estimat la 25.000 t/an.

Dintre poluanții atmosferei, **hidrogenul sulfurat** este unul dintre cei mai nocivi. În prezența apei este convertit în acid sulfuric. Nu mai puțin nociv este **dioxidul de sulf**, care, în funcție de concentrație, afectează vegetația spontană de rășinoase și fagacee. Nocive sunt și **trioxidul de sulf**, ca și **particulele solide și lichide**, provenite de la decopertare, transport și depozitare a minereului, măcinare și solidificare a sulfului.

Hidrogenul sulfurat (acid sulfhidric sau sulfura de dihidrogen) este un gaz incolor, cu miros caracteristic de ouă stricate, mai greu decât aerul ($d = 1,54 \text{ g/l}$), solubil în apă (solubilitatea la 20°C este 2,67 vol. H₂S în 1 vol. H₂O). El arde în aer formând vapori de apă și dioxid de sulf, iar dacă oxigenul este în cantitate insuficientă se separă sulf elementar (Surpățeanu, 1999).

În atmosferă, în prezența apei, hidrogenul sulfurat este convertit la acid sulfuric, sub influența oxigenului atmosferic și a radiațiilor solare (Mureșan, 1997). Hidrogenul sulfurat are proprietăți reducătoare. El reacționează puternic cu unii oxidanți, uneori până la explozii (de

Exemplu, cu acidul azotic). Hidrogenul sulfurat anhidru nu exercită o acțiune corosivă asupra metalelor, dar la umiditate mare este corosiv.

Hidrogenul sulfurat prezent în atmosferă este foarte toxic, în special pentru om. Concentrațiile maxime admise prin Normele republicane de protecția muncii sunt de 15 mg/m^3 pentru 30 minute și 10 mg/m^3 (probe medii pe 24 ore). Conform STAS 12574 – 1987 concentrațiile maxime admise pentru zone protejate sunt de $0,015 \text{ mg/m}^3$ pentru probe de 30 minute și $0,008 \text{ mg/m}^3$ pentru probe medii de 24 ore.

Mirosul devine perceptibil la $0,0355 \text{ mg/m}^3$. La concentrații mai mari de 284 mg/m^3 mirosul neplăcut apare mai puțin intens și chiar dispare, deoarece hidrogenul sulfurat paralizează terminațiile nervoase olfactive.

Concentrația letală este de 1000 mg/m^3 aer (Cotrău, 1991). Hidrogenul sulfurat pătrunde în organism în special pe căile respiratorii și accidental transcutanant și digestiv. Produsul este rapid oxidat și eliminat în special prin căile intestinale și urinare. Pe lângă o acțiune iritantă asupra parenchimului pulmonar, hidrogenul sulfurat are o acțiune toxică generală, blocând procesul de oxido-reducere din organism. Intoxicațiile acute se manifestă prin iritație oculară, tulburări nervoase, tulburări pulmonare și gastrointestinale. Din literatura de specialitate reiese că hidrogenul sulfurat persistă în atmosferă **48 ore**, după care este oxidat în condiții fotochimice în dioxid de sulf (Duca, Macoveanu, 1999).

Dioxidul de sulf este un gaz incolor, cu miros înăbușitor, nu arde și nu întreține arderea. Are densitatea $2,93 \text{ g/l}$. Este solubil în apă ($10,5 \text{ g SO}_2$ în 100 g apă), iar soluția formată are caracter acid. În atmosferă, dioxidul de sulf poate suferi reacții omogene în fază gazoasă, oxidări fotochimice, reacții radicalice și reacții eterogene (catalitice sau necatalitice) pe suprafețele unor particule solide sau picături lichide, conducând la formarea trioxidului de sulf, acid sulfuric, acid sulfinic – RSOOH . Timpul mediu de existență a dioxidului de sulf în aer este de 6,2 zile (Mureșan, 1997).

Dioxidul de sulf este iritant datorită acidului sulfuros format în contact cu mucoasele umede și corosiv datorită acidului sulfuric (rezultat prin oxidarea parțială a dioxidului de sulf la trioxid de sulf care cu apă trece în acid sulfuric). Are influențe dăunătoare atât asupra omului, cât și asupra florei și faunei terestre și acvatice. Concentrațiile maxime admise prin Normele Republicane de protecția muncii sunt de 15 mg/m^3 la 30 minute și 10 mg/m^3 la 24 ore. Concentrațiile maxime admise ale dioxidului de sulf pentru zone protejate, conform STAS 12574 – 1987, sunt: $0,25 \text{ mg/m}^3$ pentru probe de 30 minute, $0,1 \text{ mg/m}^3$ pentru probe medii de 24 ore și $0,06 \text{ mg/m}^3$ pentru medii anuale. Pragul inferior de evaluare pentru protecția sănătății oamenilor stabilit prin Directiva UE 30/1999/EC este de $0,05 \text{ mg/m}^3$, valoarea limită pentru o oră este de $0,35 \text{ mg/m}^3$, pentru 24 ore 125 mg/m^3 și valoarea limită anuală pentru protecția ecosistemelor de $0,02 \text{ mg/m}^3$. Concentrația letală este de 1500 mg/m^3 (Cotrău, 1991).

Acțiunea toxică principală pentru om este aceea de iritant, în special a căilor respiratorii superioare. Acționează asupra organelor hematopoetică (măduva osoasă, splină), favorizând formarea metemoglobinei și dereglând metabolismul glucidelor. Concentrațiile mari provoacă bronșite acute, dispnee, iritarea ochilor, gastrite, confuzie mintală, halucinații. După absorbție, dioxidul de sulf determină acidoza metabolică și scade rezerva alcalină din sânge.

Dioxidul de sulf are o influență dăunătoare asupra vegetației prin modificări morfopatologice, ireversibile la arbori: atrofierea creșterilor (creșterile în înălțime, diametru și volum scad), apariția clorozelor și necrozelor, rădăcirea frunzișului și, în final, moartea arborilor. Reacționează cu picăturile de apă de pe frunzele plantelor, iar acidul sulfuros format reacționează cu magneziul din clorofilă ($\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5\text{N}_4\text{Mg}$ – clorofila a și $\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{O}_6\text{N}_4\text{Mg}$ – clorofila b) distrugându-o, iar procesul de fotosinteză nu mai are loc (Beral, Zapan, 1977). De asemenea, dioxidul de sulf produce precipitarea taninurilor și plasmoliza celulelor, fenomene însoțite și de paralizarea sistemului de închidere și deschidere a stomatelor (Smeykal, 1982). Efectele nocive ale dioxidului de sulf asupra plantelor se manifestă prin îngălbenirea parțială a țesuturilor din frunze (cloroză), sau distrugerea țesuturilor din frunze (necroză). În concentrații

mici produce în principal inhibarea creșterii, iar după intensificarea poluării apar leziuni grave și ireversibile. *Rășinoasele* prezintă decolorări începând cu vârful acelor, limitele dintre țesuturile necrozate și cele sănătoase fiind pronunțate. La *larice* necrozele sunt de culoare galben pal. La *pin* și *molid*, acele mai în vârstă sunt mai puternic vătămate decât cele de un an. Clorozele sunt de culoare galbenă și galben-verzuie, având dimensiuni variabile, cu direcția de înaintare de la vârf spre bază. Pe ace au forma de inele subțiri sau late. Necrozele sunt de culoare galbenă și brună-roșiatică, cu diferite nuanțe, și înaintază de obicei de la vârf spre bază, ocupând întreaga suprafață a acelor (Smeykal, 1982). La *fag* și *carpen*, clorozele, de culoare verde-gălbuie până la gălbuie, înaintază începând de la margine și vârf spre baza frunzei, unde se localizează sub formă de pete și dungii între nervuri. Necrozele de culoare galbenă, galbenă-brună, roșie aprinsă și diferite nuanțe de culoare brună apar sub forme și mărimi variabile, de la puncte mici până la porțiuni care pot ocupa întreaga frunză. Frunzele se deformează, devin ondulate și bombate din cauza țesuturilor uscate (Smeykal, 1982).

Trioxidul de sulf se formează prin oxidarea SO_2 , dar nu reprezintă decât $1/80 - 1/40$ din acesta (Mureșan, 1997). În atmosferă, sub acțiunea oxigenului atmosferic și a radiațiilor solare, reacționează imediat cu apa, formând acid sulfuric și contribuind la formarea ploilor acide.

Trioxidul de sulf este un compus foarte toxic, care la mamifere atacă sistemul nervos, irită căile respiratorii și distruge țesuturile plantelor. Provoacă pagube și prin distrugerea unor materiale de construcție, unele costisitoare, cum ar fi pigmentii cu plumb, cupru metalic sau argint.

Particulele solide și lichide din atmosferă provin în special de la decopertare, transportul și măcinarea minereului și solidificarea sulfului. Acestea sunt formate atât din particule solide ce conțin silicați, metale, sulf etc., cât și din aerosoli de acid sulfuric și sulfati.

Particulele de dimensiuni mai mari de $10 \mu\text{m}$ sedimentează repede, iar cele care au dimensiuni cuprinse între $0,1-10 \mu\text{m}$ sunt cele mai importante, fiind implicate în mecanismul de formare a norilor și precipitațiilor. Particulele afectează organismele care vin în contact cu atmosfera poluantă: cele de dimensiuni mai mari sunt oprite în cavitatea nazală, iar cele mici ajung în plămâni, componenții solubili fiind transportați spre alte organe, unde pot declanșa procese maligne.

Particulele joacă un rol important și în producerea unor fenomene atmosferice. Ceața conține particule cu dimensiuni între 7 și $15 \mu\text{m}$ (Mureșan, 1997). Ceața slabă conține $50-100$ particule/ cm^3 , în timp ce o ceață densă conține $500-600$ particule/ cm^3 .

Particulele favorizează condensarea apei, acționând ca niște nuclee de condensare. Ele pot fi cauza formării nebulozității pronunțate și a precipitațiilor frecvente din zonele industriale. Unele particule adsorb gaze corozive ca dioxidul de sulf, hidrogenul sulfurat, acidul sulfuros și acidul sulfuric care, depuse pe frunzele plantelor, împiedică fotosinteza sau le distrug. De asemenea, acestea pot avea efecte corozive asupra unor materiale de construcție, asupra unor sculpturi, opere de artă sau clădiri vechi.

Conform STAS 12574/87, concentrațiile maxime admise pentru pulberi în suspensie sunt de $0,5 \text{ mg/m}^3$ pentru 30 minute, $0,15 \text{ mg/m}^3$ pentru 24 ore și $0,075 \text{ mg/m}^3$ pentru o perioadă de 1 an. Pulberile sedimentabile au valoarea limită de $17 \text{ g/m}^2/\text{lună}$. Normativele stabilite conform Directivei UE prevăd limite doar pentru particule cu dimensiuni sub $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}), și anume de $0,05 \text{ mg/m}^3$ la 24 ore și $0,04 \text{ mg/m}^3$ anual.

BIBLIOGRAFIE

- Beral, E., Zapan, M. (1977), *Chimie anorganică*, Edit. Tehnică, București.
- Bojoi, I., Brânduș, C. (1984), *Influențe antropice asupra modelării reliefului Masivului Călimani*”, Stud și Cercet. geol., geofiz., geogr., seria Geografie, tom XXXI, București.
- Cotrău, M. colab. (1991), *Toxicologie*, Edit. Did. și Ped., București.
- Ichim, I. (1972-1973), *Problema teraselor de crioplaneție din Masivul Călimani*, Lucr. St. „Stejarul”, Geol.-Geogr.
- Mureșan, Liliana (1997), *Chimie ecologică*, Univ. „Babeș Bolyai” Cluj Napoca.
- Rădulescu, D., Borcoș, M. (1968), *Vedere de ansamblu asupra desfășurării vulcanismului neogen în România*, An. Com. Stat. Geol., vol. XXXVI, București.
- Seghedi, I. (1982), *Contribuții la studiul petrologic al Calderei Călimani*, Dări de seamă ale ședințelor Inst. Geol. și Geof., vol. LXVII (1979-1980).
- Seghedi, I. (1987), *Studiul petrologic al Calderei Călimani*, Rezumat teză de doctorat, Univ. București.
- Smeykal, G. (1982), *Pădurea și poluarea industrială*, Edit. Ceres, București.
- Surpățeanu, Mioara (1999), *Chimia mediului*, Univ. Tehn. „Gh. Asachi”, Iași.

Univ. „Ștefan cel Mare” Suceava
Agenția de Mediu Suceava