



Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iași
Facultatea de Geografie și Geologie
Școala Doctorală de Geștiințe



Școala Doctorală de Geștiințe

**Geochimia și mineralogia sedimentelor de râu din
bazinul Bistricioarei - sectorul dintre
Capu Corbului și Grințieș**

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. Ovidiu Gabriel IANCU

Student-doctorand:

Marius Cristian SANDU

2022

Cuprins

Introducere	1
1. Geologia bazinului hidrografic Bistricioara.....	3
1.1 Localizarea zonei studiate.....	3
1.2 Cadrul geologic al regiunii studiate.....	4
1.3 Aspecte metalogenetice	6
2. Probe și metode analitice	8
2.1 Prelevarea și pregătirea probelor.....	8
2.2 Metode analitice.....	9
2.2.1 Spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS)	9
2.2.2 Fluorescența de raze X (XRF).....	9
2.2.3 Spectrometria cu raze gamma	9
2.2.4 Difracția de raze X (XRD)	9
2.2.5 Spectroscopia Raman.....	9
2.2.6 Microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	10
2.2.7 Sondarea multiparametrică pentru determinarea parametrilor fizico - chimici ai apei (Smar Troll MP)	10
3. Rezultatele analizelor geochemice	11
3.1 Elemente minore	11
3.1.1 Metalele tranziționale (Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W).....	11
3.1.2 High field strength elements (Zr, Nb, Ta)	12
3.1.3 Metale alcaline și metale alcalino-pământoase (Li, Rb, Be, Sr, Ba).....	12
3.1.4 Metaloizi	13
3.1.5 Serii de dezintegrare ale U și Th legate de abundența Pb	13
3.2 Distribuția geochemică a Lantanidelor.....	13
3.3 Analiza statistică multivariată.....	16
4. Aspecte mineralogice	19
5. Parametrii fizico - chimici ai apelor de suprafață.....	26
5.1 Pârâul Primătar	26
5.2 Pârâul Grințieșul Mare.....	27
5.3 Pârâul Valea Seacă	27
5.4 Pârâul Barasău	28
5.5 Pârâul Prisăcani.....	28
5.6 Pârâul Bradu.....	28

5.7 Râul Bistricioara	29
6. Date privind radionuclizii și riscul radiologic din zona studiată.....	30
6.1 Radionuclizii și distribuția lor spațială	30
6.2 Riscul radiologic și evaluarea efectelor acestuia	32
6.2.1 Activitatea echivalentă a radiului (R_{eq})	32
6.2.2 Rata de doză gamma absorbită (D_R).....	32
6.2.3 Echivalentul de doză efectivă anuală (AEDE).....	33
6.2.4 Echivalentul de doză gonadală anuală (AGDE).....	34
6.2.5 Indicele de nivel reprezentativ (RLI).....	35
6.2.6 Indicele de risc extern (H_{ex}).....	35
6.2.7 Indicele de risc intern (H_{in})	36
7. Discuții și interpretări	37
7.1 Compararea concentrațiilor elementelor urmă din sedimentele de râu cu cele din crusta continentală superioară	37
7.2 Lantanidele (REE)	40
.....	42
7.3 Anomalia Eu și Ce.....	42
7.4 Sursa lantanidelor	43
7.5 Sursa elementelor minore	44
7.6 Corelarea elementelor minore	46
7.7 Fondul geochimic al elementelor minore si a lantanidelor	49
Concluzii	51
Referințe bibliografice.....	54

Introducere

Obiectivul principal al acestui studiu este *determinarea caracteristicilor geochemice și mineralogice ale sedimentelor de râu din perimetrul studiat, acordând o atenție deosebită lantanidelor, elementelor minore și radionuclizilor (^{238}U , ^{232}Th și ^{40}K)*. O parte din datele și rezultatele obținute au fost publicate în două articole din jurnale internaționale cotate Web of Science (Sandu et al., 2020; Sandu et al., 2021), fapt care întărește veridicitatea și originalitatea cercetărilor efectuate pe parcursul studiilor doctorale.

Prin acest studiu dorim să scoatem în evidență amprenta geochemică a lantanidelor și elementelor minore prezente în sedimentele de râu din bazinul hidrografic Bistricioara. Zona studiată include afluenții săi din partea nordică: Primătar, Grințieșul Mare, Bradul, Prisăcani, Barasău și Valea Seacă. Bazinul se află situat în Grupa Centrală a Carpaților Orientali, în Munții Bistriței.

Activitățile miniere care au avut loc în trecut în perimetrul acestui areal pot să reflecte compoziția geochemică a sedimentelor de râu, însă în prezent acestea nu mai funcționează.

Elementele imobile și pământurile rare pot fi concentrate în sedimentele de râu și pot fi utilizate ca indicatori ai sursei acestora (Taylor și Mc Lennan, 1985). Râurile luate în considerație în acest studiu traversează roci care conțin acumulări de minerale utile, precum sunt mineralizațiile de tip Paltin evidențiate în mai multe galerii miniere din trecut. Acestea conțin în special galenă și calcopirită, sulfuri, pământuri rare și depozite de uraniu (Ionescu, 1999).

Pe de altă parte, amprenta unor roci ultramafice, cum sunt serpentinitele, prezente în sedimentele din pârâul Prisăcani poate fi folosită pentru înțelegerea geologiei regiunii.

Depozitul Tulgheș-Grințieș, descoperit în 1963 are patru zone de mineralizare compuse dintr-una sau mai multe filoane cu mineralizare discontinuă (Dahlkamp, 2016) orientate N-S, iar o parte din aceste zăcămintele se regăsesc și în zona noastră de studiu (Figura 1). Depozitul Tulgheș-Grințieș este situat în micașisturile și cuarțitele feldspatice ale grupului de Bretila, din zona cristalino-mezozoică (Bejenaru și Cioloboc, 1993; Dahlkamp, 2016) și este considerat cel mai mare depozit de uraniu din țară. În urma investigațiilor geologice, acesta are galerii miniere în diferite stadii de conservare și există planuri de a începe aici o exploatare în viitor (Tofan et al., 2016).

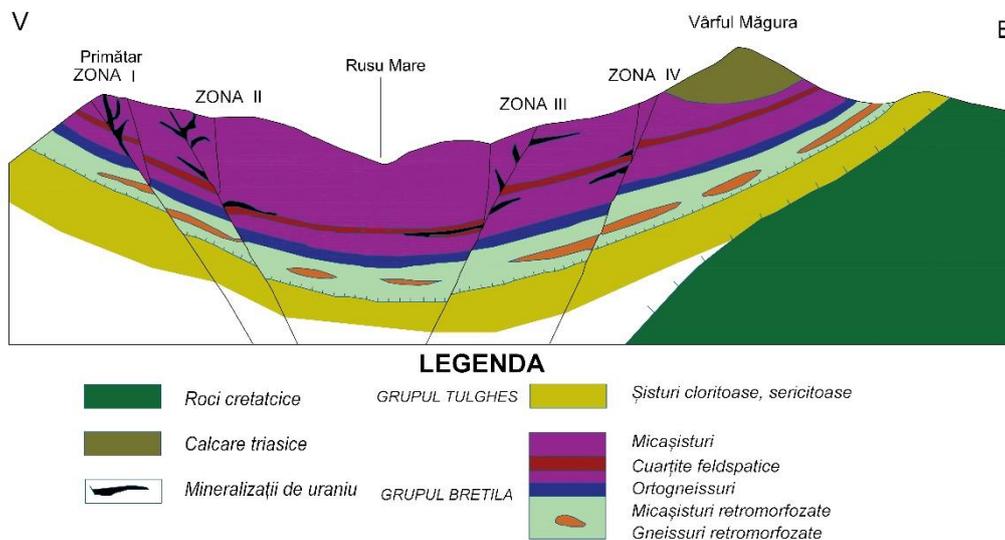


Figura 1. Secțiune geologică cu mineralizația de uraniu din zona Tulgheș-Grințieș (modificată după *Bejenaru și Cioloboc, 1993*).

Mediul poate prezenta radiații și radioactivitate din surse naturale deoarece radionuclizii care apar în mod natural, cum sunt ^{238}U , ^{232}Th și ^{40}K , sunt prezenți în crusta terestră. Aceștia li se adaugă radionuclizii artificiali, dezvoltăți ca urmare a proceselor antropice, precum testele cu arme nucleare, deversările radioactive din centralele nucleare sau din accidentele nucleare. Aceștia pot avea o influență semnificativă asupra concentrației de radionuclizi artificiali în sedimente, sol și atmosferă (Fallah et al., 2019).

În această lucrare tratăm, de asemenea, și radionuclizii prezenți în sedimentele aluvionare din principalii afluenți de stânga ai râului Bistricioara (Valea Seacă, Barasău, Prisăcani, Bradul, Primătar și Grințieșul Mare), situați între satele Capu Corbului și Grințieș, amplasate în Grupa Centrală a Carpaților Orientali, în Munții Bistriței. Cunoașterea concentrației și distribuției radionuclizilor de ^{238}U , ^{232}Th și ^{40}K este de un interes major în eventualitatea reluării activităților miniere.

Un alt obiectiv al acestei lucrări este reprezentat de investigarea impactului activităților miniere și cuantificarea concentrației radionuclizilor naturali: ^{238}U , ^{232}Th și ^{40}K din regiunea cercetată. Pe de altă parte, acest studiu are ca scop și evaluarea riscurilor radiologice asociate cu contaminarea sedimentelor de râu, prin calcularea unor parametri precum: activitatea echivalenței radiului (Ra_{eq}), rata de doză gamma absorbită (DR),

echivalentul de doză efectivă anuală (AEDE), echivalentul de doză gonadală anuală (AGDE), indicii de risc extern și intern (H_{ex} și H_{in}) și indicele de nivel reprezentativ (RLI).

1. Geologia bazinului hidrografic Bistricioara

1.1 Localizarea zonei studiate

Zona cercetată se situează în bazinul hidrografic al râului Bistricioara (sectorul cuprins între localitățile Capu Corbului și Grintieș) iar din punct de vedere fizico-geografic se regăsește în partea central-vestică a Carpaților Orientali (Figura 2).

Afluenții principali ai râului Bistricioara din zona studiată sunt: Valea Seacă, Barasău (cu afluentul Argintăria), Prisăcani, Bradul și Grintieșul Mare (cu afluentul Primătar). Din punct de vedere administrativ, zona studiată se poziționează în județele Harghita și Neamț

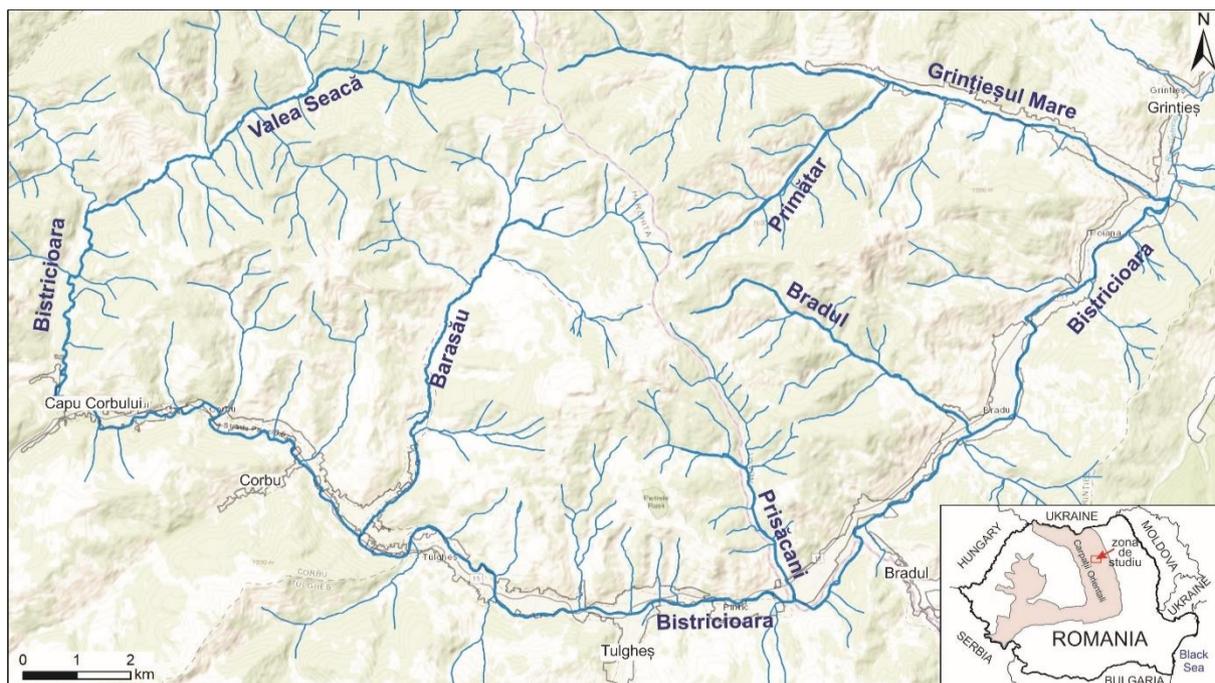


Figura 2. Poziția geografică a bazinului hidrografic Bistricioara și hidrologia acestuia.

Din punct de vedere climatic, bazinul Bistricioarei este influențat de o climă temperat continentală de tranziție. Râul Bistricioara are o lungime a cursului de 64 km și traversează județele Harghita și Neamț, având un regim hidrologic caracteristic râurilor de munte. Mediile multianuale ale temperaturii aerului au valori cuprinse între 0,5 - 3°C pe

culmile mai înalte, 4 - 6°C în depresiunile din nord și valori mai ridicate, de 6 - 7°C la vărsarea în râul Bistrița.

1.2 Cadrul geologic al regiunii studiate

Zona de studiu este situată în bazinul hidrografic Bistricioara care din punct de vedere geologic se află în două unități geologice cunoscute: zona cristalino-mezozoică în centru (sau

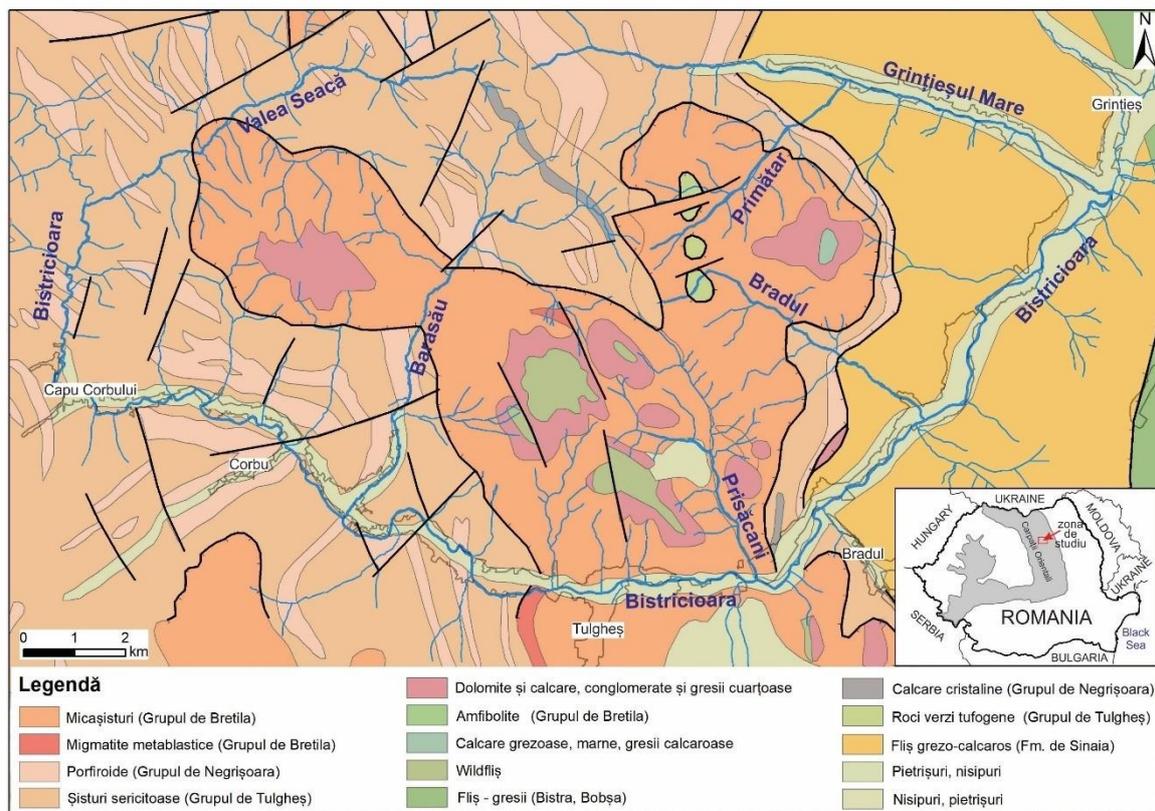


Figura 3. Harta geologică a zonei de studiu (modificată după [Alexandrescu et al., 1968](#)).

După [Mutihac et al., \(2004\)](#), Carpații Orientali, sunt alcătuiți din punct de vedere geostructural din mai multe zone care se dispun în lungul lanțului muntos. Astfel, de la vest la est se distinge zona cristalino-mezozoică, zona de fliș și zona de molasă. De asemenea, zona transcarpatică și cea a vulcanitelor neogene sunt incluse în aceste zone de structuri.

Șisturile cristaline ocupă cea mai mare suprafață a unității central est-carpatice și sunt diferențiate în șisturi cristaline pre-Hercinice, formate în urma proceselor de metamorfism din perioada Proterozoică, și șisturi cristaline hercinice ce s-au format în timpul ciclului Hercinic ([Mutihac et al., 2004](#)). În cadrul șisturilor cristaline pre-Hercinice se disting două grupe

distincte clasificate după gradul de metamorfism: grupa șisturilor cristaline mezometamorfice și grupa șisturilor cristaline epimetamorfice (Mutihac, 2010).

Socul metamorfic al zonei cristalino-mezozoice, acoperit predominant de roci sedimentare mezozoice (Munteanu și Tatu, 2003), este alcătuit din patru grupuri litostratigrafice principale: Bretila, Tulgheș, Negrișoara și Rebra, considerate a fi formate în Cambrianul târziu - Ordovician (Balintoni et al., 2014).

Grupul Bretila

Grupul Bretila este format în principal din ortogneise, frecvent cu structură augenă, metagranitoide (Hăghimaș și Mândra în Grupa Centrală a Carpaților Orientali), amfibolite, paragneise, cuarțite feldspatice și micașisturi (Balintoni et al., 2014).

Grupul de Tulgheș

Grupul de Tulgheș este format din șisturi cuarțito-muscovitice (sericitice), șisturi grafitoase, cuarțite albe și negre și un ansamblu sedimentar vulcanic riolitic (Balintoni et al., 2014). Acesta a fost împărțit de Vodă și Balintoni (1994) în 4 subunități, denumite de sus în jos: Arșița Rea (Tg4, natură fitilitică-cuarțitică), Leșu Ursului (Tg3, formațiune vulcano-sedimentară), Holdița (Tg2, de natură cuarțitic-grafitică) și Căboia (Tg1, de natură cuarțitică).

Grupul Negrișoara

Grupul Negrișoara cuprinde două formațiuni litologice distincte: (1) porfiroidul de Pietrosu Bistriței, care este o formațiune vulcano-sedimentară având în alcătuire atât roci intrusive, cât și roci extrusive precum dacite și riodacite cu intercalații de micașisturi (Munteanu și Tatu, 2003); (2) Formațiunea Pinu (Balintoni, 1997) care este compusă din gnaise pelitice, micașisturi, amfibolite, cuarțite și roci carbonatice (Munteanu și Tatu, 2003).

Grupul Rebra

Grupul Rebra a fost format într-un cadru tectonic marginal continental pasiv (Balintoni et al., 2014) și conține un strat grosier de micașisturi cu intercalații de calcare, dolomite, cuarțite și amfibolite. Spre partea de sus, apar intercalații de roci albe (cuarț-feldspatice). Majoritatea rocilor carbonatice din Grupul Rebra sunt concentrate în partea mediană și pot atinge grosimi de peste 100 de metri. În secvența pre-Alpină din zona cristalino - mezozoică a Carpaților Orientali, rocile din grupul Rebra sunt mai tinere decât celelalte datorită poziției lor inferioare și corespund condițiilor de presiune-temperatură mai ridicate.

La sud-vest de zona studiată se află **complexul intruziv alcalin Ditrău** (cunoscut și sub denumirea de masivul alcalin Ditrău) care traversează rocile metamorfice ale Carpaților Orientali în apropierea arcului vulcanic Neogen al Munților Harghita-Călimani ([Kräutner și Bindea, 1995](#)). Masivul vine în contact cu rocile soclului cristalin ale pânzei Bucovinice din Carpații Orientali ([Honour et al., 2018](#)).

Flișul carpatic din zona studiată este reprezentat de Formațiunea de Sinaia, cunoscută în literatură sub denumirea de „Straturile Sinaiei” și este mai dezvoltată în partea de vest a pânzei de Ceahlău și are ocazional o lățime de 7-8 km ([Alexandrescu et al., 1968](#)). Flișul este calcaros și este reprezentat de calcare marnoase, gresii calcaroase, marne, marne siltice. Formațiunea de Sinaia prezintă frecvent diaclaze pline cu calcit și zone de șistuoșitate ([Săndulescu și Dimitrescu, 2004](#)).

Formațiunea de Wildfliș este formată din argile nisipoase fără stratificări care au în masa lor fragmente din diferite tipuri de roci precum cuarț, calcar, tuf, șisturi cristaline. La diferite niveluri, există unele intercalări de breccii calcaroase și conglomerate ([Alexandrescu et al., 1968](#)).

1.3 Aspecte metalogenetice

Cele mai importante zăcăminte din zona de studiu sunt cele de uraniu care apar în micașiturile și cuarțitele feldspatice ale grupul Bretila. Mineralizația primară de uraniu a zăcămintului Tulgheș-Grințieș este constituită din uraninit și este strâns asociată cu materia bituminoasă.

Grupul de Tulgheș este cunoscut că găzduiește cele mai mari zăcăminte exploatabile de mangan din România. De asemenea, în grupul de Tulgheș s-au mai exploatat zăcăminte polimetalice de Pb, Zn, Cu, pirită, precum și baritină ([Iancu și Kovacs, 2010](#)).

Pe pârâul Barasău, în aval de pârâul Linia (Galeria 7), a fost descoperită o mineralizație plumbo zinciferă cantonată în șisturi cloritoase. Acestea aparțin metalogenezei alpine și sunt cunoscute și sub denumirea de mineralizații de tip Paltin ([Ionescu, 1999](#)).

În partea de amonte a pârâului Primătar, în rocile grupului de Tulgheș, traversate de falia Muntele Lupului - Primătar, apar slabe mineralizări de sulfuri comune și pământuri rare ([Ionescu, 1999](#)).

Pe pârâul Bradul, afluentul drept al râului Bistricioara, există un corp mineralizat de roci porfirice (porfiroidul de Mândra) care se extinde până la Valea Seacă - Runculeț și conține galenă și sfalerit (Ionescu, 1999).

Litogrupul Rebra are importanță economică datorită prezenței mineralizațiilor de Pb-Zn cantonate în rocile carbonatice, cum ar fi cele din Munții Rodnei unde aceste mineralizații pot fi diseminate în rocile carbonatice sau pot apărea ca pirită masivă.

2. Probe și metode analitice

2.1 Prelevarea și pregătirea probelor

Pe timpul campaniilor de teren au fost prelevate 83 de probe de sediment de râu de-a lungul râului Bistricioara și ai afluenților săi (Figura 4). Rețeaua de probare a fost stabilită pe baza accesibilității. Fiecare probă de sediment de râu a fost colectată din cel puțin cinci puncte de probare, acoperind o suprafață de aproximativ 40m² din albia râului.

Pentru fiecare probă s-a prelevat aproximativ 2 kg de sediment, materialul fiind depozitat în pungi de tipul ziplock. Punctele de probare au fost localizate folosindu-se un GPS. Sistemul de coordonate folosit a fost WGS84. În fiecare punct de probare s-au determinat și parametrii fizico-chimici ai apei: temperatura (°C), conductivitatea (μS/cm), salinitatea (PSU), total solide dizolvate - TDS (ppt), pH, potențialul redox sau potențialul de oxido-reducere - ORP (mV) și oxigenul dizolvat - DO (mg/l).

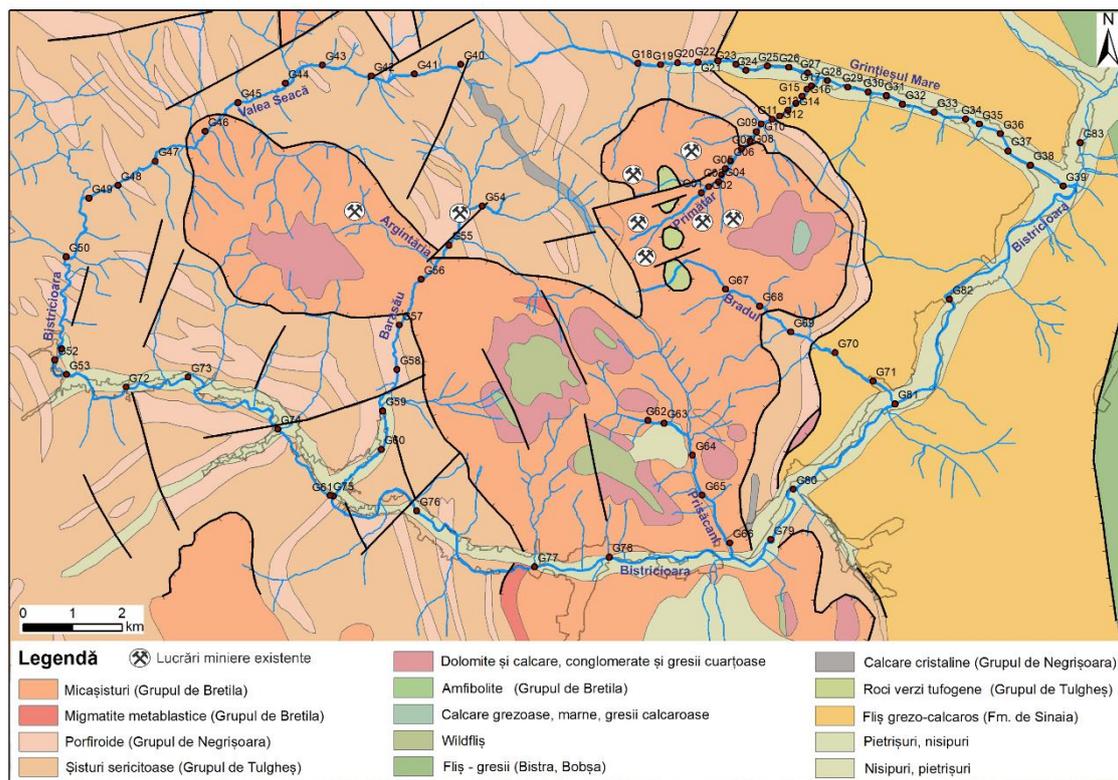


Figura 4. Poziția probelor de sediment prelevate în timpul campaniei de teren din bazinul hidrografic Bistricioara.

2.2 Metode analitice

2.2.1 Spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS)

Analiza chimică elementară pentru Ti, V, Cr, Co, Zn, Li, Be, Rb, Sr, Y, Sc, Zr, Nb, Sb, Ba, Ta, W, Pb, U, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu a fost realizată folosindu-se un analizor ICP-MS Agilent, seria 7700 în configurație standard. Analizele ICP-MS au fost realizate în laboratorul de analize fizico-chimice din cadrul Cernesim (Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași).

2.2.2 Fluorescența de raze X (XRF)

Analiza câtorva elemente minore (Ni, Cu, Mo, As, Th) s-a realizat folosindu-se un spectrometru de fluorescență cu raze X cu dispersie energetică, tip Benchtop, model Panalytical Epsilon1. Analizele XRF au fost efectuate în laboratorul de Geochimie al companiei Geolog International B.V., Milano (Italia).

2.2.3 Spectrometria cu raze gamma

Concentrația de radionuclizi naturali a fost determinată prin utilizarea spectrometriei cu raze gamma cu detector de înaltă puritate de germaniu (HPGe) în laboratorul de Radiometrie și Raze X din cadrul Institutului de Geologie al României.

2.2.4 Difracția de raze X (XRD)

Spectrele de difracție ale radiațiilor au fost înregistrate cu un difractometru Shimadzu LabX XRD-6000. Determinările mineralogice prin metoda difracției cu raze X (powder) au fost realizate la Facultatea de Fizică a Universității "Alexandru Ioan Cuza" din Iași.

2.2.5 Spectroscopia Raman

Spectrele Raman au fost obținute utilizându-se un spectrometru Raman, model Horiba Jobin-Yvon RPA-HE 532 cu un sistem multicanal răcit cu aer (-70°C) prevăzut cu un detector CCD. Ca sursa de excitare, spectrometrul Raman folosește un laser Nd-Yag 532 nm cu o putere nominală de 100mW. Determinările mineralogice prin spectrometrie Raman s-au efectuat la Facultatea de Geografie și Geologie, departamentul de Geologie, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași.

2.2.6 Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Analiza microscopică a fost efectuată folosindu-se un microscop electronic de baleiaj (SEM, Quanta 45 FEG) echipat cu un detector de spectroscopie dispersivă (EDS). Analizele microscopice de baleiaj au fost realizate la Universitatea de Științele Vieții "Ion Ionescu de la Brad" din Iași.

2.2.7 Sondarea multiparametrică pentru determinarea parametrilor fizico - chimici ai apei (Smar Troll MP)

Parametrii fizio - chimici ai apei au fost determinați cu sonda multiparametrică SmarTroll MP (in-situ) prevăzută cu senzor de adâncime, presiune a apei, presiune atmosferică, senzor de conductivitate cu o acuratețe de $\pm 0,5\%$, senzor optic pentru oxigen dizolvat cu o acuratețe de $\pm 0,1$ mg/l, senzor pentru potențialul redox (ORP) cu o acuratețe de $\pm 5,0$ mV, senzor pentru pH cu o acuratețe de $\pm 0,1$ unități de pH de la 0 la 12 unități de pH, senzor de temperatură cu o acuratețe de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

3. Rezultatele analizelor geochimice

3.1 Elemente minore

3.1.1 Metalele tranzitionale (Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W)

Concentrațiile medii ale Ti din probele analizate de sediment de râu prezintă o variabilitate ridicată. Cele mai mici concentrații medii se află în sedimentele albiilor pâraurilor Prisăcani și Primătar, și nu depășesc $4610 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pe pâraurile Bradul și Bistricioara, concentrațiile medii de Ti sunt aproape similare, fiind aproximativ $5000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. O ușoară creștere a concentrației de Ti a fost observată în sedimentele albiilor Grințieșului Mare și Valea Seacă. Cea mai mare concentrație medie de Ti a fost detectată în albia pâraului Barasău ($8420,79 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Pentru V, concentrațiile medii din sedimentele de râu sunt mai mici în Grințieșul Mare, Bistricioara, Primătar și Valea Seacă (nu depășesc $123 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) și mai mari pe pâraurile Bradul, Barasău și Prisăcani, mai ales în amonte, unde depășesc $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Pentru alte elemente, cum ar fi Cr, concentrațiile medii sunt mai mici pe pâraul Grințieșul Mare ($<41 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) și mai mari în sedimentele de pe pâraul Prisăcani, în special în amonte, unde ajung la $218 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Similar cu Cr, în ceea ce privește distribuția concentrației, Co are cea mai mică concentrație medie în sedimentele de pe pâraul Grințieșul Mare iar cea mai mare concentrație în sedimentele pâraului Prisăcani. Tendințe similare cu cele prezentate de elementele Co și Cr sunt și pentru Ni, cu cea mai mare concentrație în amonte, în sedimentele de pe pâraul Prisăcani unde ajunge la $109,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Pentru Cu, concentrațiile medii au cele mai mici valori în Valea Seacă, Barasău, Grințieșul Mare și Bistricioara, în timp ce concentrațiile cele mai ridicate au fost înregistrate în amonte de Prisăcani, cu valori de $56,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pentru sedimentele albiei Bradul și Primătar, o creștere în concentrațiile de Cu a fost observată comparativ cu sedimentele de râu de pe celelalte pârauri, dar fără a depăși $39 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Cele mai mici concentrații medii pentru Zn se găsesc în sedimentele de pe pâraul Grințieșul Mare ($104,28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), cu concentrații medii similare în Primătar, Bradul și

Bistricioara ($115 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) și concentrații ușor mai ridicate în sedimentele de pe pâraurile Valea Seaca, Barasău și Prisăcani unde ajung la $123 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Concentrațiile medii de Mo sunt relativ scăzute în zona studiată. O ușoară creștere a concentrației de Mo se observă în amonte pe pâraurile Primătar, Grințieșul Mare și Barasău și în aval pe pâraul Prisăcani, fără a depăși $3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Similar cu Mo, W are valori ale concentrațiilor medii foarte scăzute în zona studiată, în general sub $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, cu excepția probei G09 de pe pâraul Primătar, care prezintă cea mai mare concentrație ($7,64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

3.1.2 High field strength elements (Zr, Nb, Ta)

Concentrațiile medii ale Zr, în sedimentele de râu din zona studiată, așa cum se poate vedea și în Anexa 1, prezintă variații mai mari. Cea mai mică concentrație medie este în sedimentele pâraurilor Grințieșul Mare, iar cea mai mare concentrație medie a fost înregistrată pe pâraurile Barasău, Prisăcani și Bradul. Cea mai mare concentrație de Zr a fost întâlnită în sedimentele pâraului Barasău, în proba G55 ($250,44 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Sedimentele pâraurilor Barasău, Bradul și Prisăcani au cele mai mari concentrații medii de Nb, concentrația maximă fiind de $27,88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ în proba G55 de pe pâraul Barasău. Pe alte pârauri, concentrația medie de Nb este în general scăzută, cu cea mai mică valoare în sedimentele de pe pâraul Grințieșul Mare, care nu depășește $14 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

De asemenea, pentru Nb, în mod similar cu Ta, cea mai mare concentrație medie a fost observată în sedimentele de pe pâraul Barasău cu cea mai mare concentrație în proba G55 ($2,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Pe celelalte pârauri, Ta urmează o tendință similară cu cea a Nb.

3.1.3 Metale alcaline și metale alcalino-pământoase (Li, Rb, Be, Sr, Ba)

Datele obținute în prezentul studiu indică o tendință similară pentru Li și Rb, cu cea mai mică concentrație medie în sedimentele de pe pâraurile Grințieșul Mare, Valea Seacă, Barasău, Prisăcani și Bistricioara. O ușoară creșterea a fost observată în sedimentele de pe pâraurile Primătar și Bradul.

Pentru Be, cele mai mici concentrații apar în sedimentele de pe pâraurile Grințieșul Mare, Valea Seacă și Prisăcani. Pe celelalte pârauri concentrațiile de Be fiind mai ridicate. Concentrația maximă de Be a fost observată în sedimentele de pe pâraul Barasău ($4,23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ în proba G54).

Sedimentele de pe pârâurile Grințieșul Mare, Valea Seacă, Barasău și Bistricioara au concentrații scăzute de Sr, în timp ce în sedimentele de pe pârâurile Prisăcani, Bradul și Primătar au valori medii ale concentrațiilor mult mai ridicate.

Pe de altă parte, concentrația medie de Ba este mai mică în sedimentele de pe pârâurile Grințieșul Mare, Barasău și Prisăcani. Concentrațiile medii de Ba cu valori mai mari de $500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, au fost întâlnite în sedimentele de pe pârâurile Primătar, Valea Seacă, Bradul și Bistricioara.

3.1.4 Metaloizi

Dintre metaloizii investigați, As are concentrația medie cea mai mare în sedimentele de pe pârâul Valea Seacă, cu cea mai mare concentrație în proba G40 ($24,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Cea mai mică concentrație medie de As se află în sedimentele de pe pârâul Prisăcani, cu valori mai mici de $8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Pentru Sb s-au determinat concentrații medii scăzute, care nu depășesc $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, cu excepția unei ușoare creșteri în sedimentele de pe pârâul Barasău unde atinge valoarea maximă de $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

3.1.5 Seriile de dezintegrare ale U și Th legate de abundența Pb

Așa cum era de așteptat, concentrația medie a U este mai mare în sedimentele de pe pârâul Primătar, unde în amonte ajunge la $8,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Mai mult, o creștere a concentrației de U a fost observată în amonte, în sedimentele de pe pârâul Grințieșul Mare și pe pârâul Bradul.

Pe de altă parte, concentrațiile de Th sunt mai mari în sedimentele de pe pârâul Valea Seacă și sedimentele de pe pârâul Barasău unde în amonte atinge $17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Pentru Pb, cele mai mari concentrații au fost observate în amonte pe pârâul Primătar, pe pârâurile Valea Seacă și Barasău și cea mai mică medie concentrația în sedimentele de pe pârâul Prisăcani.

3.2 Distribuția geochimică a Lantanidelor

În probele sedimentelor de râu din zona de studiu suma lantanidelor ușoare (ΣLREE) pare a fi mai abundentă în comparație cu suma lantanidelor grele (ΣHREE), cu un raport mediu $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ de 11,49.

Suma lantanidelor din sedimentele de râu variază de la $93,29 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ la $225,76 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ cu o valoare medie de $149,83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 5).

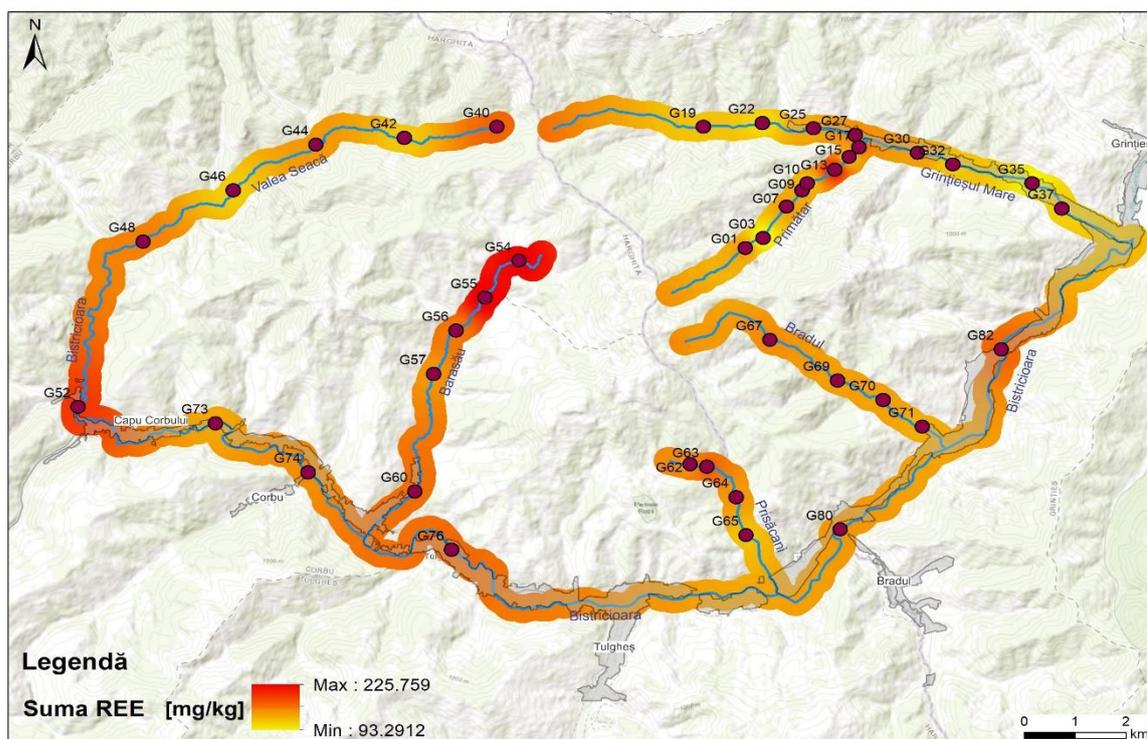


Figura 5. Harta distribuției Sumei REE.

Suma lantanidelor ușoare variază de la $84,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ până la $210,58 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ cu o medie de $137,84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 6).

Suma lantanidelor grele variază de la $8,97 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ la $18,32 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ cu o medie de $11,99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Figura 7).

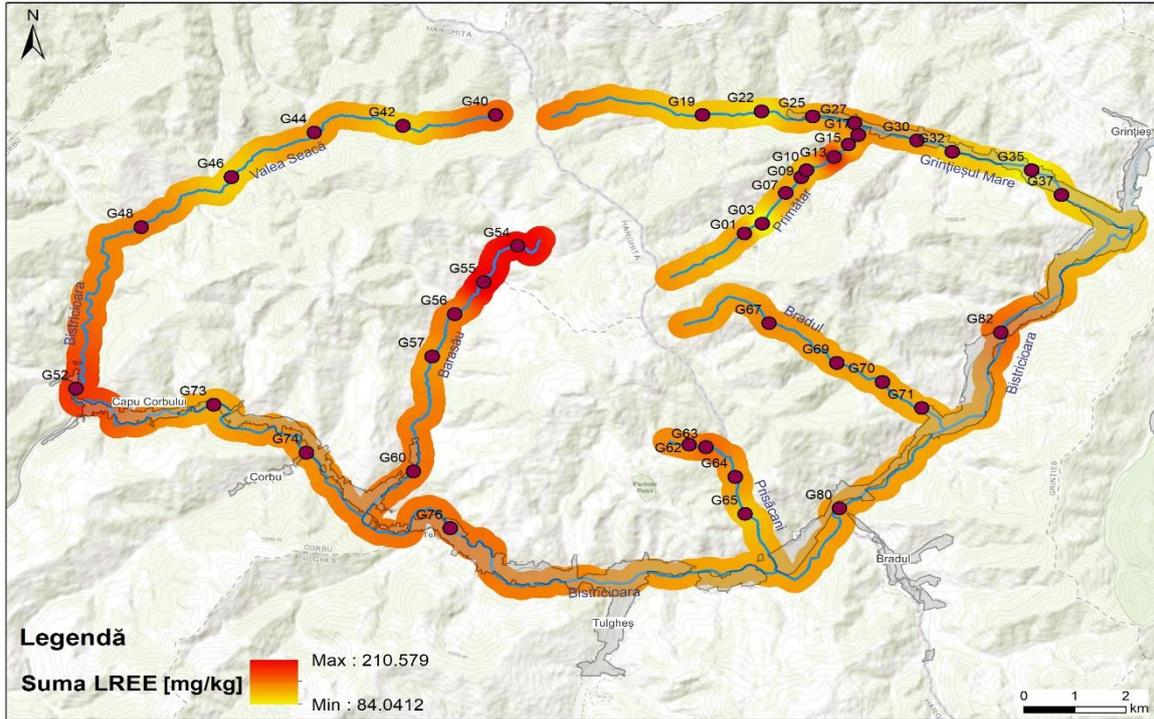


Figura 6. Harta distribuției lantanidelor ușoare (LREE).

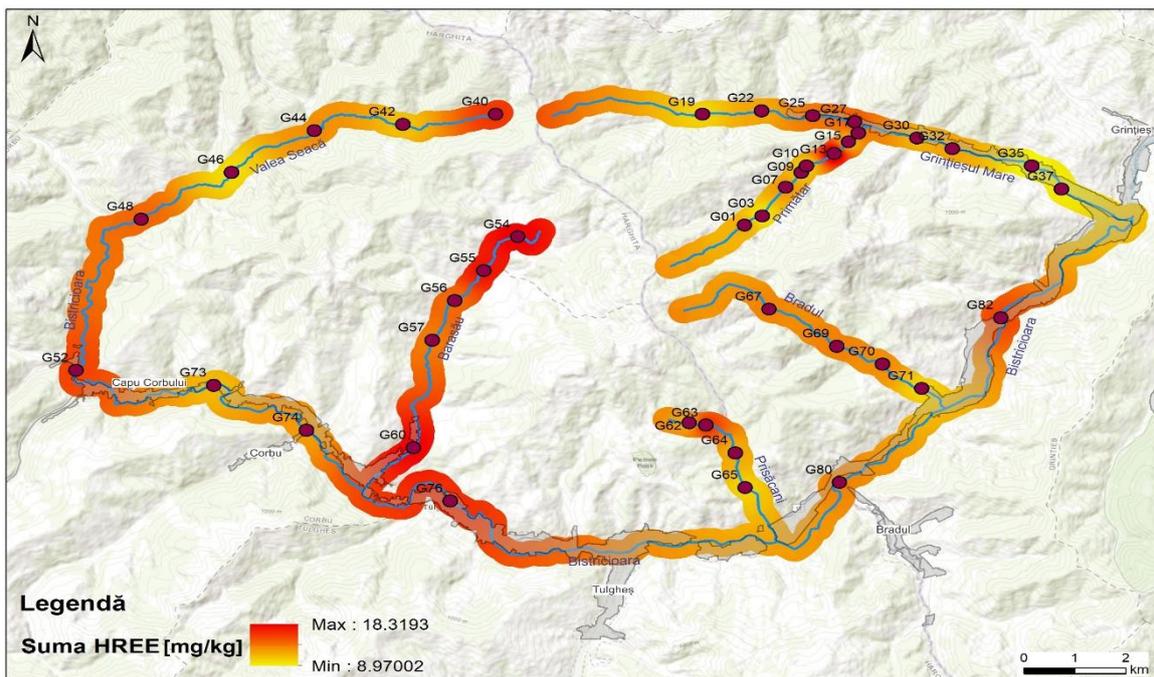


Figura 7. Harta distribuției lantanidelor grele (HREE).

Distribuția lantanidelor în bazinul Bistrițioara și afluenții săi prezintă o variație destul de distinctă. În sedimentele de pe afluentul Barasău s-a întâlnit cea mai mare

concentrație medie de ΣREE ($184,99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), în timp ce sedimentele pârâului Grințieșul Mare au cea mai scăzută concentrație medie de ΣREE ($128 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Pe pârâul Primătar, afluent al râului Grințieșul Mare, concentrația medie a lantanidelor (ΣREE) este de $144 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pârâurile Prisăcani și Bradul au $149,99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și, respectiv, $145 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ drept concentrație medie a ΣREE . Râul Bistricioara are o concentrație medie a ΣREE de $157,16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Sedimentele pârâului Barasău au cea mai mare concentrație medie a ΣLREE ($170,65 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) și a ΣHREE ($14,34 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), în timp ce, cea mai mică concentrație a ΣLREE ($117,62 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) și ΣHREE ($10,94 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) se află în sedimentele de pe pârâul Grințieșul Mare.

3.3 Analiza statistică multivariată

Analiza componentelor principale (PCA) a fost aplicată unui număr de 40 probe de sedimente caracterizate prin 35 de variabile. Factorii de rotație Varimax ([Kaiser, 1958](#)) au fost aplicați pentru a extrage 6 factori cu valori proprii >1 iar rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 1.

Luând în considerare doar valorile mai mari de 0,41, primul factor este definit de variabilele Nb, Ta, Th și toate REE, ceea ce explică 46,55% din variabilitatea totală.

Al doilea factor este reprezentat de Ni, Cr, Co și explică 12,68% din variabilitatea totală. Al treilea factor este definit de variabilele Ba, Zn, Rb și Be și explică 11,39% din variabilitatea totală.

U, Pb, W și Sc sunt variabilele celui de-al patrulea factor, explicând 4,35% din variabilitatea totală. Primii patru factori explică 74,98% din varianța totală. Cel de-al cincilea factor este reprezentat de Zr, Li și Sr cu 3,95% din variabilitate și al șaselea factor este reprezentat doar de Mo, explicând 3,22 % din varianța totală.

Lantanidele, Y, Nb și Ta sunt relativ imobile la suprafață și pot fi găsite în minerale care sunt rezistente la diferite procese chimice și de dezagregare ([Winterburn, 2015](#)). Multe minerale, cum ar fi ca rutilul, casiteritul, ilmenitul și wolframitul pot avea Nb și Ta în compoziția lor ([Hîrtoșanu et al., 2015](#)). Pe de altă parte, aproape toate mineralele de pământuri rare care conțin Nb, Ta, REE (Y), apar ca filoane produse în fazele hidrotermale târzii ([Hîrtoșanu et al., 2013](#)).

O creștere a concentrației a oxizilor principali, cum ar fi TiO₂, corelat cu cel mai mare conținut în REE, Y, Nb și Ta întâlnite în sedimentele de pe Barasău, indică prezența mineralelor grele. De asemenea, pe pârâurile Barasău și Valea Seacă a fost descrisă prezența mineralizației de tip Paltin (Ionescu,1999). Acest tip de mineralizație este legată de cea asociată genetic cu masivul alcalin Ditrău (Gyula, 1998).

Al doilea factor, reprezentat de elementele Ni, Cr, Co și V, reflectă în mod clar semnătura ultramafică în sedimentele de râu. Rocile ultramafice sunt roci sub-silicioase, bogate în Mg, asociate de obicei cu complexe ofiolitice și pot fi clasificate ca peridotite, piroxenite și serpentinite (echivalentul metamorfic) (Kelepertzis et al., 2013). Vanadiul este un element foarte compatibil în structura magnetitului și împreună cu altele elemente din grupul platinei (PGE) și Cr este limitat la corpurile ultramafice și mafice mari (Cawthorn et al., 2005). Sedimentele din pârâul Prisăcani sunt îmbogățite în Cr și alte elemente asociate, cum ar fi Ni și Co.

Tabelul 1. Datele analizei componentelor principale.

Elemente	Componenta 1	Componenta 2	Componenta 3	Componenta 4	Componenta 5	Componenta 6
Y	0,94	0,08	0,02	-0,12	0,06	-0,06
La	0,92	0,13	0,25	0,09	0,06	-0,05
Er	0,91	0,08	0,15	-0,02	-0,00	0,06
Pr	0,91	0,05	0,24	0,15	0,09	-0,01
Ho	0,90	0,22	0,05	0,05	0,09	0,06
Lu	0,89	-0,03	-0,00	0,14	-0,02	0,05
Nd	0,88	0,10	0,27	0,13	0,13	-0,01
Th	0,88	-0,05	0,10	-0,00	-0,22	-0,00
Tb	0,87	0,20	-0,04	0,11	0,07	0,15
Dy	0,86	0,02	0,14	0,04	0,06	0,04
Tm	0,85	-0,19	0,16	-0,07	0,00	0,01
Ce	0,83	0,21	0,20	0,05	0,31	-0,07
Yb	0,82	0,01	-0,01	-0,16	0,21	-0,11
Ta	0,82	-0,14	0,10	0,15	0,33	0,03
Sb	0,80	-0,20	-0,24	-0,05	-0,01	0,00
Gd	0,78	0,33	0,25	0,21	-0,01	-0,04
Sm	0,74	0,33	0,16	0,20	0,06	0,04
Nb	0,70	0,10	0,02	-0,02	0,59	-0,05
Eu	0,67	0,39	0,24	0,03	0,09	0,15
Ni	-0,03	0,93	-0,15	-0,14	0,04	0,14
Cr	0,05	0,92	-0,05	-0,05	0,18	0,10
Co	0,44	0,78	0,05	-0,15	0,10	0,02
V	0,42	0,62	0,51	0,01	0,13	0,13
Ba	0,08	-0,17	0,82	0,29	0,14	-0,08
Zn	0,31	0,41	0,69	0,01	-0,12	0,08
Rb	0,30	-0,20	0,62	0,37	0,39	0,10
Be	0,23	-0,48	0,49	-0,00	0,33	0,15
U	-0,27	-0,18	0,23	0,72	0,13	0,39
Pb	0,31	-0,17	0,20	0,70	-0,01	-0,08
W	-0,09	-0,06	-0,00	0,69	0,13	-0,35
Sc	0,23	0,05	0,05	0,66	-0,06	0,39
Zr	0,47	0,35	0,09	0,06	0,73	-0,08
Li	0,08	0,13	0,28	0,47	0,57	0,27
Sr	-0,34	0,50	0,21	0,05	0,55	0,242
Mo	0,01	0,27	0,02	0,04	0,09	0,846
Total	16,29	4,43	3,98	1,52	1,38	1,12
Varianța totală %	46,55	12,68	11,39	4,35	3,95	3,22

Variația cum %	46,55	59,23	70,63	74,98	78,94	82,17
----------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

În al treilea factor sunt incluse elemente ca Rb, Ba, Be (elemente litofile cu rază ionică mare) și Zn. Pentru Rb se știe deja că nu își formează propriile minerale, dar poate apărea totuși în cantități notabile în minerale de K, cum ar fi feldspatul potasic și biotitul (Murariu et al., 2008). Rb și Ba sunt elemente litofile și sunt cunoscute pentru capacitatea lor de a înlocui potasiul, în special în feldspat (El Bouseily și El Sokkary, 1975). Muscovitul, poate fi un mineral gazdă important pentru Be și de asemenea pentru Ba și Rb. De asemenea, biotitul și amfibolul au cantități moderate de Be, concentrația fiind dependentă de condițiile metamorfice și de metasomatism (Domanik et al., 1993). Pe de altă parte, Zn nu are legătură cu compoziția micii, dar poate totuși fi legat de unele mineralizații polimetalice găzduite în rocile metamorfice din zona investigată. Analiza XRD și analiza compoziției chimice a sedimentelor de râu indică prezența moscovitului, biotitului și feldspatului în toate probele de sediment din zona studiată.

Al patrulea component include U, Pb, W și Sc. Prezența uraniului este legată de zăcământul de uraniu Tulgheș - Grințieș, având ca mineralizație primară uraninitul și fiind strâns asociată cu materie bituminoasă. Unele minerale asociate, cum ar fi arsenopirita, calcopirita, galena, marcasitul, pirita și sfaleritul pot de asemenea să apară. Mineralele de gangă ale acestor zăcăminte sunt reprezentate de calcit, dolomit, ankerit și siderit (Bejenaru și Cioloboc, 1993; Dahlkamp, 2016). Uraninitul nu este un oxid de uraniu pur și poate conține impurități precum REE, Y, Pb, Ca. Pb este principala impuritate în uraninitele vechi (Janeczek și Ewing, 1992). În general, scandiul nu este corelat cu REE și Y în acest studiu, dar are o corelație destul de bună cu uraniul comparativ cu alte elemente chimice. Acest lucru poate indica asocierea sa cu U, în special în sedimentele din pârâul Primătar, care au cel mai mare conținut de uraniu și respectiv cel mai mare conținut de scandiu în acest studiu. Pe de

altă parte, W este slab corelat doar cu U și Pb și nu are nicio corelație cu alte elemente investigate în studiul de față.

În al cincilea factor, Zr este cunoscut ca element imobil, folosit frecvent pentru clasificarea tectonică a rocilor alterate sau metamorfice care au la origine o sursă magmatică (Rubin et al., 1993). Sr, ca element litofil cu rază ionică mare (LIL), este în general considerat a fi mobil în timpul metamorfismului. Datele obținute în acest studiu au arătat că Sr prezintă o corelație relativ bună cu Zr comparativ cu alte elemente și are probabil aceeași sursă. De asemenea o asociere geochemică comună a Zr cu Li poate fi găsită în roci granitice și pegmatitice (Komov et al., 1994).

4. Aspecte mineralogice

Analiza XRD evidențiază compoziția mineralogică a 21 de probe de sediment de râu de pe râul Bistricioara și afluenții săi. Analiza mineralogică semicantitativă determinată cu ajutorul softului X-Powder este prezentată în Tabelul 2. Următoarele minerale principale au fost identificate în sedimentele de râu din zona studiată: cuarț, feldspat, mică (biotit și muscovit), clorit, calcit și dolomit.

Concentrația de cuarț, așa cum este prezentată în Tabelul 2, variază în sedimentele de râu din zona studiată. Pârâurile Prisăcani și Bradul au un conținut mai mic de cuarț comparativ cu celelalte pârâuri și râul Bistricioara.

Feldspatul potasic a fost găsit în sedimentele de râu din zona de studiu și, în general, are o concentrație aproape liniară, cu excepția probei G57, unde cantitatea de feldspat este mai mare comparativ cu celelalte probe de sediment.

Conținutul de muscovit variază foarte mult, cu valori mai mari în sedimentele pârâurilor Bradul, Primătar și Grințieșul Mare.

Pe baza analizelor XRD au fost detectate calcitul și dolomitul în sedimentele din albia pârâului Prisăcani, ele fiind legate de semnătura rocilor carbonatice triasice care aflorează pe pârâul Prisăcani.

Două probe de granați de pe pârâul Primătar și Barasău (în aval de confluența cu pârâul Argintăria) au fost selectate cu ajutorul lupei binoculare (Figura 8) și au fost analizate prin difracție de raze X.

Din datele XRF, reiese că granații de pe pârâul Primătar sunt constituiți din: almandin (68,70%), pirop (26,41%), grossular (1,99%), spessartin (2,90%), în timp ce granații de pe pârâul Barasău sunt constituiți din: almandin (58,51%), pirop (21,89%),

grossular (17,10%), spessartin (2,49%). Granații analizați în aceasta studiu provin din rocile din grupului Bretila, traversate de pârâurile Primătar și Barasău.

Tabelul 2. Analiza mineralogică a sedimentelor de râu din zona de studiu prin difracție de raze X (XRD).

Proba	Râu / Pârâu	Tipul de mineralizație	Roca gazdă	Grupul litostratigrafic	Minerale principale (%)							
					Cuarț	Feldspat	Biotit	Muscovit -Ilit	Clorit	Calcit	Dolomit	
G01	Primătar	- mineralizație de uraniu (filoninan)	- micașist, feldspat cuarțitic	Grupul Bretila	32	24	5,5	33,9	4,6			
G07					23,9	3,3	6,7	41,8	4,3			
G13		- mineralizații epigenetice cu sulfuri comune și pământuri rare	- șist cuarțito muscovitic	Grupul de Tulgheș	31,5	27,6	3,6	27,2	10,1			
G17					25,6	16,4	8,8	44,5	4,7			
G19	Grințiesul	- mineralizație de uraniu (filonian)	- șist cuarțito muscovitic	Grupul de Tulgheș	26	25,4	6,3	36,6	5,7			
G30	Mare				25,5	23,2	7,3	36,8	7,2			
G40	Valea Seacă	- Pb-Zn (filonian)	- porfiroide de mineralizații de tip Paltin	Grupul de Tulgheș	25,7	17,4	6	37,8	13,1			
G44					25	29,5	4,6	30,5	10,4			
G48			- mineralizații sedimentare Fe-Mn	- cuarțite negre, șisturi carbonatice	Grupul de Tulgheș	24,9	28,3	5,5	33,1	8,2		
G52						34	30,9	2,9	25,8	6,4		
G55	Barasău	- Pb-Zn (filonian)	-porfiroide de mineralizații de tip Paltin	Grupul de Tulgheș	32,3	17,5	4,4	35,2	10,6			
G57					22,1	44,2	3,1	24,4	6,2			
G60			- mineralizații vulcano-sedimentare (hematit și magnetit)	-șisturi verzi	Grupul de Tulgheș	28,3	29,6	4,8	29,4	7,9		
G63	Prisăcani	- mineralizații de uraniu	- micașist, cuarțite feldspatice	Grupul Bretila	24,5	23,4	5,4	32,5	4,6	5,8	3,8	
G67	Bradul				25,4	22	7,3	42,1	3,2			
G69			- mineralizații de uraniu	- micașist, cuarțite feldspatice	Grupul Bretila	23,4	23,2	7,7	41,2	4,4		
G71						23,2	27,4	5,5	39,5	4,4		
G73	Bistricioara				31	27,9	3,6	27,4	10,1			
G76					33,3	24,2	5	29,8	7,7			
G80					29,3	35,7	3,9	25,6	5,5			
G82					25,6	27,1	6,1	35,3	5,9			

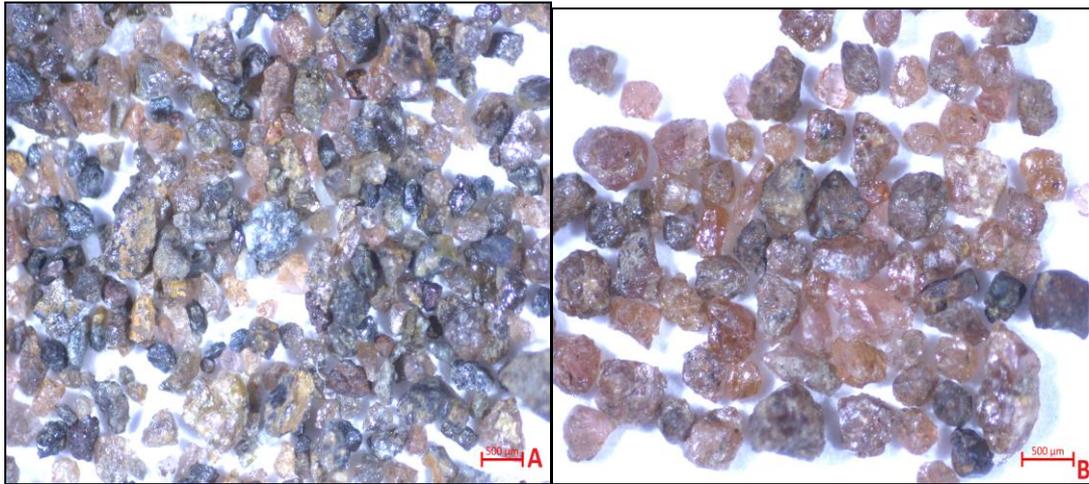


Figura 8. Probe de granați de pe pârâul Primătar (A) și de pe pârâul Barasău (B).

Prezența mineralelor accesorii din zona studiată este evidențiată printr-o serie de metode analitice precum: spectroscopia Raman, microscopia electronică de baleiaj (SEM), microscopia optică și difractometria cu raze X. Astfel, în sedimentele de râu din perimetrul studiat au fost identificate următoarele minerale accesorii, prezente în Tabelul 3.

Analizele efectuate cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj SEM EDX pe proba G01 de pe pârâul Primătar (Figura 9) evidențiază prezența granaților.

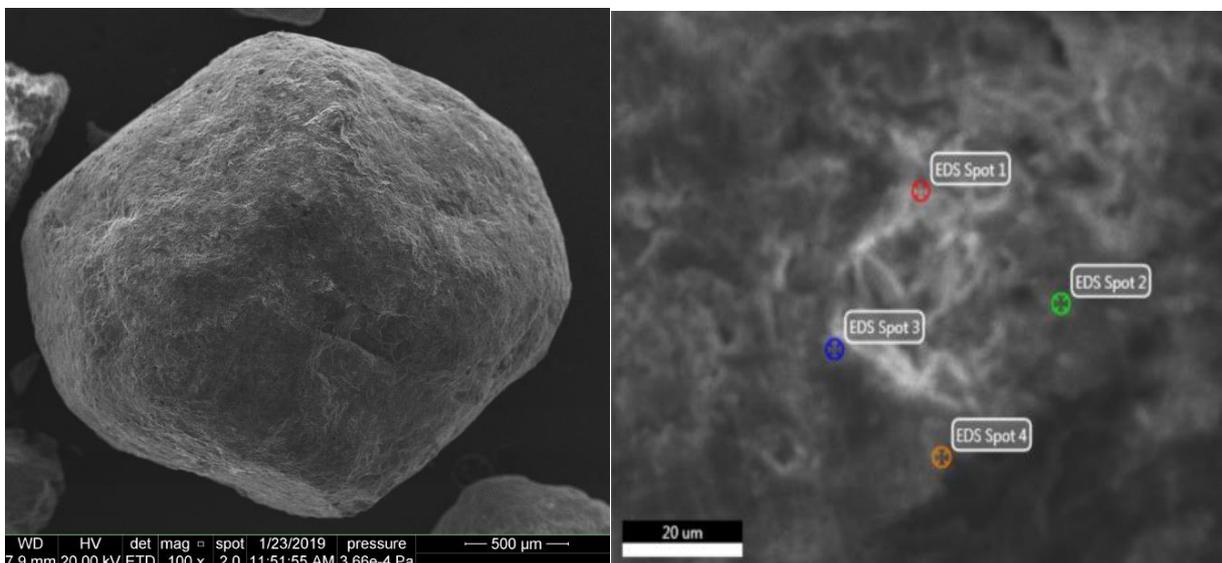


Figura 9. Analiza SEM EDX efectuată pe granat (proba G01).

Tabelul 3. Analiza mineralogică (minerale accesorii) a sedimentelor de râu din zona de studiu.

Proba	Râu / Pârâu	Tipul de mineralizație	Roca gazdă	Grupul litostratigrafic	Minerale Accesorii										
					Granat	Magnetit	Apatit	Titanit	Lizardit	Pirită	Sillimanit	Diopsid	Anatas		
G01	Primătar	- mineralizație de uraniu (filonian) - mineralizații epigenetice cu sulfuri comune și pământuri rare	- micașist, feldspat cuarțitic - șist cuarțito muscovitic	Grupul Bretila	X							X	X		
G07					X								X		
G13				X											
G17						Grupul de Tulgheș									
G19	Grințiesul	- mineralizație de uraniu (filonian)	- șist cuarțito muscovitic	Grupul de Tulgheș											
G30	Mare														
G40	Valea Seacă	- Pb-Zn (filonian) mineralizații de tip Paltin - mineralizații sedimentare Fe-Mn	- porfiroide de Mândra - cuarțite negre, șisturi carbonatice	Grupul de Tulgheș								X			
G44									X						
G48															
G52						Grupul de Tulgheș	X	X							
G55	Barasău	- Pb-Zn (filonian) mineralizații de tip Paltin - mineralizații vulcano-sedimentare (hematit și magnetit)	-porfiroide de Mândra -șisturi verzi	Grupul de Tulgheș	X	X									
G57						X	X	X			X				
G60						Grupul de Tulgheș									
							X	X				X			
G62	Prisăcani	-mineralizații de uraniu	-micașist, cuarțite feldspatice	Grupul Bretila	X						X				
G63									X	X					
G67	Bradul	-mineralizații de uraniu	- micașist, cuarțite feldspatice	Grupul Bretila	X										
G69															
G71															

Prezența magnetitului este evidentă în sedimentele din albia pârâului Barasău datorită mineralizațiilor vulcano - sedimentare de hematit și magnetit din șisturile verzi ale grupului de Tulgheș (Ionescu, 1999). Magnetitul este prezent în sedimentele din Valea Seacă, preponderent în aval, după confluența cu pârâul Paltin.

În proba G056, analiza chimică EDX, prin conținutul ridicat de Fe a confirmat prezența magnetitului (Figura 10).

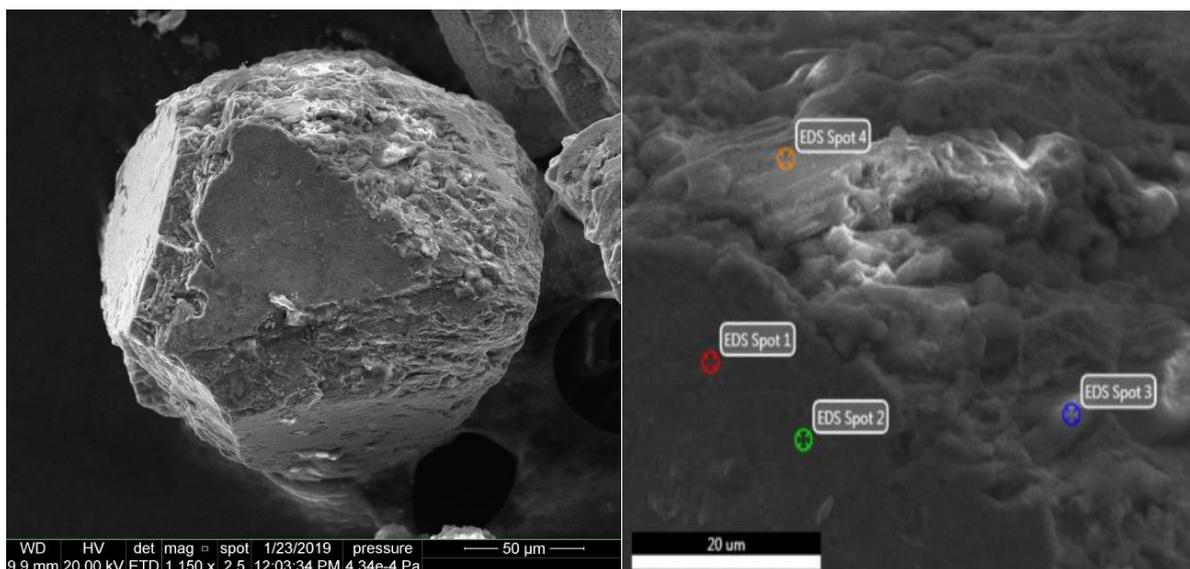


Figura 10. Analiza SEM EDX efectuată pe magnetit (proba G056).

În sedimentele de pe pârâul Valea Seacă, sillimanitul a fost identificat în proba G48 prin analiza SEM EDX. Analiza SEM EDX pe proba G048 (Figura 11) arată concentrații de Al_2O_3 de 50%, SiO_2 45%, K_2O 1,6%, Fe_2O_3 2,5%, CaO 0,7%, MgO 1,2%. Prezența Al_2O_3 în concentrații mari și habitusul lung prismatic sugerează că acest mineral ar putea fi sillimanit (Al_2SiO_5).

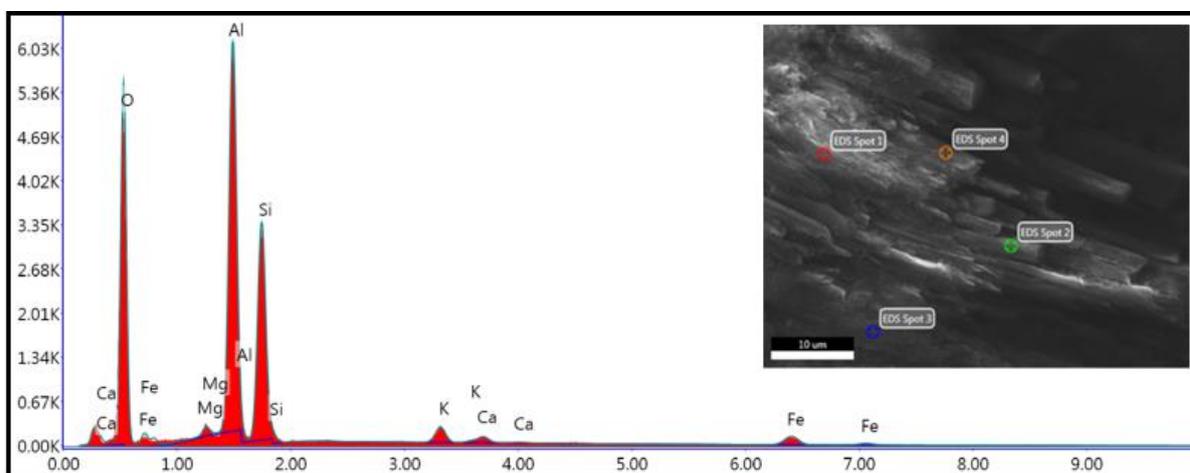


Figura 11. Analiza SEM EDX efectuată pe sillimanit (proba G48).

Tot din proba G63 a fost selectată o probă de mono mineral care a fost supusă analizei XRD și în cadrul căreia a fost identificat lizarditul (Figura 12).

Analiza XRD a fost corelată cu analizele XRF din proba G63, unde au apărut valori foarte ridicate de MgO (27%), dar și valori ridicate ale cromului (1312 ppm) și nichelului (1348 ppm). Acestea pot indica prezența rocilor ultramafice în sedimentele analizate.

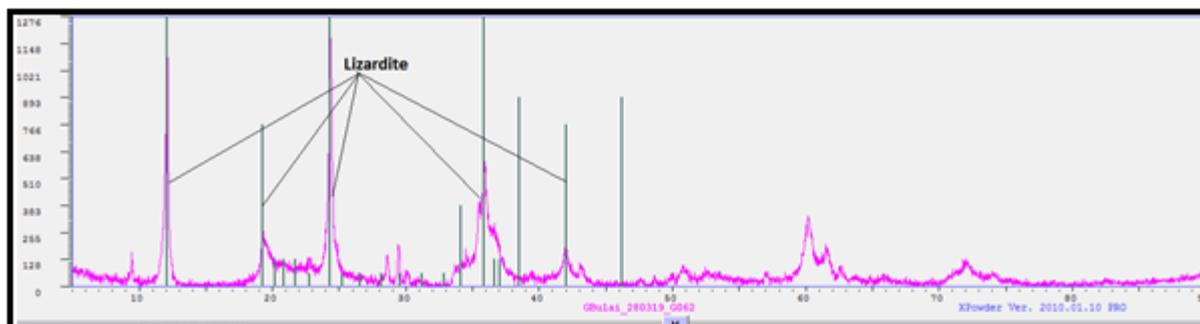


Figura 12. Diffractograma analizei selective pe monomineral proba G63.

De asemenea, pe proba G63 s-a făcut o secțiune subțire (Figura 13), care a confirmat prezența mineralelor din grupa serpentinitelor în sedimentele de râu de pe pârâul Prisăcani.

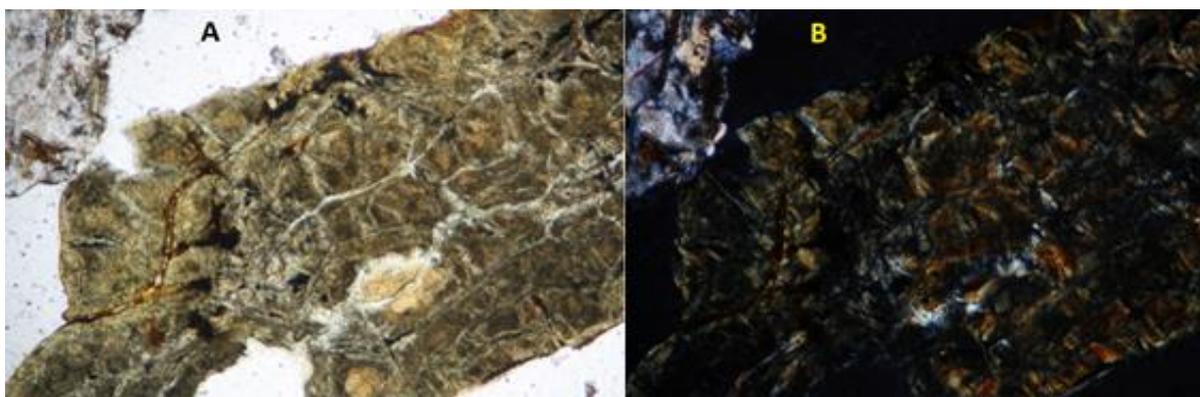


Figura 13. Serpentinit în secțiune subțire (proba G063) A = NII și B = N+.

Cantități mai însemnate de pirită în sedimentele de râu au fost găsite în proba G56 de pe pârâul Barasău. Interpretarea diffractogramei rezultate în urma analizei XRD confirmă prezența piritei în aceasta probă (Figura 14).

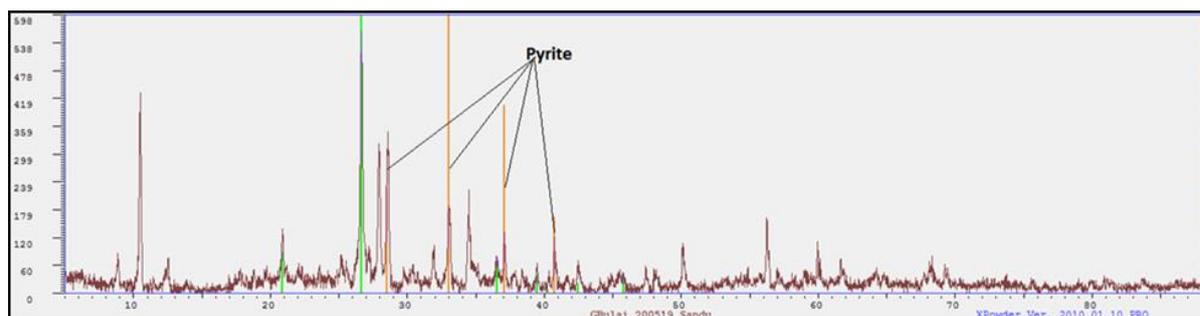


Figura 14. Diffractograma analizei selective pe monomineral (pirită) - proba G56.

5. Parametrii fizico - chimici ai apelor de suprafață

Atât pentru apele de suprafață cât și pentru apele subterane se folosesc anumiți indicatori pentru determinarea calității apei. Indicatorii folosiți în acest scop sunt indicatori fizici (temperatură, pH, total solide dizolvate, conductivitate) cât și indicatori ai regimului de oxigen (oxigen dizolvat și potențialul redox-ORP).

Determinarea parametrilor fizico - chimici ai apei (totalul solidelor dizolvate, pH-ul) din acest studiu a dus la o mai bună cunoașterea a gradului de poluare (antropică și geogenă). De asemenea, potențialul redox, la rândul lui influențat de pH, joacă un rol important în mobilitatea elementelor chimice, în special a celor cu stări de oxidare multiple.

Perioada în care s-au prelevat probele de sediment și în care s-a efectuat analiza apei a fost diferită. Probele de pe pârâul Primărar și cele de pe pârâul Grințieșul Mare au fost prelevate la sfârșitul lunii octombrie 2017. Probele de pe celelalte pârâuri și de pe râul Bistricioara au fost prelevate în luna iunie 2018.

5.1 Pârâul Primătar

Pârâul Primătar, afluent al pârâului Grințieșul Mare, se caracterizează prin variații mici ale temperaturii apei, 7 - 8°C în toate punctele de probare. pH-ul apei are valori cuprinse între 8,02 și 8,34, cu o medie de 8,19 iar oxigenul dizolvat este cuprins între 9,6 și 10,2 mg/l, valori caracteristice râurilor de munte.

Conductivitatea, salinitatea și solidele dizolvate prezintă valori mai scăzute în zona din amonte și valori ușor mai ridicate în aval, în apropierea confluenței cu pârâul Grințieșul Mare. Conductivitatea are valori cuprinse între 154 și 239 $\mu\text{S}/\text{cm}$, cu o medie de 204 $\mu\text{S}/\text{cm}$, salinitatea variază de la 110 mg/l la 165mg/l, cu valori medii de 142 mg/l, iar TDS are valori cuprinse între 152 și 226 mg/l, cu o medie de 196mg/l.

Creșterea mai accentuată a acestor parametri fizico -chimici ai apei în zona de aval poate fi pusă și pe seama factorilor antropici.

Potențialul redox (Figura 42) pe Pârâul Primătar are variații relativ mici, cu valori pozitive cuprinse între 63 și 79 mV, cu o medie de 67 mV, indicând proprietăți ușor oxidante ale apei.

5.2 Pârâul Grințieșul Mare

Temperatura apei pe pârâul Grințieșul Mare variază de la 8 la 11°C, având valori mai scăzute în amonte și valori mai ridicate în aval, la vărsarea în râul Bistricioara.

pH-ul apei are valori cuprinse între 7,85 și 8,47, iar oxigenul dizolvat are valori relativ constante, fiind cuprins între 9 și 10 mg/l.

În ceea ce privește conductivitatea, salinitatea și solidele dizolvate, acestea au valori scăzute în amonte (media conductivității fiind de 103 $\mu\text{S}/\text{cm}$, media salinității de 69 mg/l și media solidelor dizolvate de 95 mg/l), și valori mai ridicate în apropierea confluenței cu pârâul Primătar, continuând să crească odată cu apropierea de zona de vărsare în râul Bistricioara, unde media conductivității este de 218 $\mu\text{S}/\text{cm}$, media salinității având o valoare de 144 mg/l și cea a solidelor dizolvate de 196 mg/l. Această creștere a valorilor parametrilor fizico - chimici este influențată în mare măsură de activitățile antropice desfășurate în zona de aval a pârâului Grințieșul Mare.

Potențialul redox măsurat pe pârâul Grințieșul Mare) este cuprins între 61 și 85 mV și are o variație relativ redusă pe întreg cursul apei.

5.3 Pârâul Valea Seacă

Temperatura apei pe pârâul Valea Seacă variază de la 12 la 15°C, valori mai scăzute înregistrându-se în amonte, ceea ce este tipic râurilor de munte. pH- ul apei are valori cuprinse între 7,6 și 8,2, iar oxigenul dizolvat este cuprins între 7,6 și 8,8.

Conductivitatea, salinitatea și solidele dizolvate pe pârâul Valea Seacă prezintă valori mai scăzute în amonte și valori mai ridicate în aval.

Valorile conductivității variază de la 75 la 148 $\mu\text{S}/\text{cm}$, cu o medie de 121 $\mu\text{S}/\text{cm}$, salinitatea fiind cuprinsă între 44 și 82 mg/l, cu o medie de 68 mg/l, iar solidele dizolvate au valori cuprinse între 62 și 112 mg/l, cu o medie de 94 mg/l.

Potențialul redox variază relativ puțin pe pârâul Valea Seacă și este cuprins între 130 și 174 mV, cu o medie de 156 mV.

5.4 Pârâul Barasău

Temperatura apei pe pârâul Barasău a fost relativ constantă în momentul prelevării probelor, în jur de 12°C, iar pH-ul apei a variat între 8,2 și 8,4. Valorile oxigenului dizolvat au fost cuprinse între 8,8 și 9,6 mg/l.

Conductivitatea, salinitatea și solidele dizolvate au valori mai scăzute în amonte, acestea crescând ușor spre aval. Conductivitatea are valori cuprinse între 129 și 186 $\mu\text{S}/\text{cm}$, salinitatea variază de la 83 la 117 mg/l, iar solidele dizolvate sunt cuprinse între 114 și 160 mg/l.

Potențialul redox măsurat pe pârâul Barasău are valori pozitive și este cuprins între 106 și 137 mV având o variație relativ redusă pe întreg cursul apei.

5.5 Pârâul Prisăcani

Temperatura apei pe pârâul Prisăcani este în medie de 16°C, valorile mai ridicate datorându-se temperaturii mai ridicate a aerului în momentul analizei. pH-ul este în medie de 8 în partea din amonte a pârâului și mai ridicat, ușor alcalin, în partea din aval (8,6). Oxigenul dizolvat este cuprins între 8 și 8,2 mg/l.

Conductivitatea, salinitatea și solidele dizolvate pe pârâul Prisăcani au valori relativ ridicate comparativ cu celelalte pârâuri, conductivitatea depășind ușor 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ în partea din amonte, în aval având în medie de 360 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Salinitatea este în medie de 222 mg/l, de asemenea cu valori mai ridicate în amonte iar solidele dizolvate sunt corelate cu ceilalți parametrii, având în medie 296 mg/l.

Valorile ridicate a acestor parametrii pe pârâul Prisăcani se datorează prezenței rocilor calcaroase în substratul geologic în special în partea din amonte a pârâului.

Potențialul redox are valori relativ constante în probele analizate având o medie de 8,13 mg/l.

5.6 Pârâul Bradu

În momentul analizelor fizice a apei, temperatura pe pârâul Bradu a fost în medie de 16°C, valorile pH-ului fiind cuprinse între 8,3 și 8,5, iar media oxigenului dizolvat de 8,2 mg/l.

Conductivitatea, salinitatea și solidele dizolvate au în general aceeași tendință cu cea a celorlalte pârâuri investigate, valori mai scăzute în amonte și valori relativ mai ridicate în aval. Conductivitatea are valori cuprinse între 179 și 246 360 $\mu\text{S}/\text{cm}$, salinitatea este cuprinsă între 103 și 135 mg/l, iar solidele dizolvate între 141 și 183 mg/l.

În ceea ce privește potențialul redox, pârâul Bradu se caracterizează prin valori relativ constante a ORP-ului în punctele de probare (148 mV în medie), excepție făcând proba G69 cu o valoare de 101 mV.

5.7 Râul Bistricioara

Râul Bistricioara, primind atât afluenți de stânga, o parte din ei prezențați mai sus cât și afluenți de dreapta, se caracterizează prin valori medii ale temperaturii apei de 16°C. În acest caz pH-ul este cuprins între 7,5 și 8,5, iar oxigenul dizolvat are valori cuprinse între 7,7 și 9,4 mg/l.

Conductivitatea, salinitatea și solidele dizolvate variază în punctele de probare de pe râul Bistricioara și are valori cuprinse între 198 și 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pentru conductivitate, 109 - 147 mg/l pentru salinitate și 148 - 200 mg/l pentru solidele dizolvate.

Potențialul redox este mult mai ridicat înspre amonte și scade gradual spre aval. Valorile ORP-ului sunt cuprinse între 80 și 216 mV

6. Date privind radionuclizii și riscul radiologic din zona studiată

6.1 Radionuclizii și distribuția lor spațială

Concentrațiile medii ale activității ^{238}U , ^{232}Th și ^{40}K pentru probele de sediment de râu din zona de studiu sunt prezentate în Tabelul 4. În toate probele concentrațiile de activitate au fost în următoarea ordine: $^{40}\text{K} > ^{232}\text{Th} > ^{238}\text{U}$.

Tabelul 4. Concentrația de radionuclizi pentru probele de sedimente de râu analizate

Nr. probă	Pârâu	^{238}U	^{232}Th	^{40}K	Ra_{eq}	Nr. probă	Pârâu	^{238}U	^{232}Th	^{40}K	Ra_{eq}
[Bq·kg ⁻¹]						[Bq·kg ⁻¹]					
01		25,69	36,99	62,60	83,40	40		16,30	42,79	829,45	141,36
02		19,88	38,37	97,03	82,22	41		33,96	55,42	1142,45	201,18
03		21,61	4,55	112,68	36,79	42		49,52	67,15	1245,74	241,47
04		19,02	35,48	169,02	82,78	43		45,08	57,41	870,14	194,17
05		25,94	39,10	200,32	97,27	44	Valea	43,35	59,60	619,74	176,30
06		20,38	41,57	100,16	87,54	45	Seacă	34,33	45,15	528,97	139,62
07		13,71	33,05	140,85	71,81	46		37,79	54,65	669,82	167,51
08		20,38	30,61	231,62	81,99	47		36,80	57,33	619,74	166,50
09	Primătar	42,24	57,81	266,05	145,40	48		41,13	61,87	838,84	194,20
10		13,71	29,27	359,95	83,28	49		33,22	57,29	816,93	178,04
11		12,10	32,56	482,02	95,78	54		39,03	36,74	359,95	119,28
12		15,19	32,93	62,60	67,10	55		33,84	36,54	619,74	133,81
13		12,84	30,61	100,16	64,33	56		24,45	35,65	309,87	99,29
14		10,50	25,78	532,10	88,34	57	Barasău	19,02	32,28	203,45	80,84
15		51,75	57,29	660,43	184,52	58		20,38	34,39	669,82	121,13
16		38,53	56,88	366,21	148,07	59		21,98	36,99	616,61	122,35
17		36,80	53,63	795,02	174,71	60		21,49	39,06	272,31	98,31
18		31,62	45,15	297,35	119,07	61		22,97	37,03	773,11	135,45
19		31,37	47,30	197,19	114,19	62		26,31	43,36	356,82	115,79
20		24,82	39,10	356,82	108,21	63		26,55	45,23	829,45	155,10
21		26,43	38,81	629,13	130,38	64	Prisăcani	37,79	54,61	557,14	158,78
22		25,19	35,65	306,74	99,79	65		26,43	41,17	488,28	122,90
23		56,32	63,54	491,41	185,02	66		24,82	45,68	528,97	130,87
24		26,06	35,04	356,82	103,64	67		38,04	55,42	654,17	167,66
25		28,65	37,19	350,56	108,83	68		36,93	36,99	773,11	149,35
26		25,44	36,05	1004,73	154,36	69	Bradul	30,75	32,93	528,97	118,57
27	Grințieșul	28,53	36,46	823,19	144,05	70		34,09	35,28	619,74	132,26
28	Mare	24,45	31,22	303,61	92,48	71		27,05	39,10	801,28	144,65
29		25,07	32,72	557,14	114,77						
30		21,49	34,39	888,92	139,11						
31		24,45	32,44	413,16	102,65						
32		20,38	35,12	1010,99	148,44						
33		14,94	33,09	353,69	89,49						
34		16,67	34,31	766,85	124,78						
35		26,06	36,38	823,19	141,46						
36		23,09	36,91	1004,73	153,23						

37	18,15	42,43	262,92	99,07
38	20,38	41,05	272,31	100,04
39	20,87	37,56	406,90	105,91

În ceea ce privește distribuția ^{238}U (Figura 15 a), concentrații mai mari au fost identificate la probele colectate de pe pârâul Valea Seacă, care traversează în cea mai mare parte șisturi cuarțito-muscovitice ce aparțin Grupului de Tulgheș.

Concentrații foarte mari pot fi găsite în probele de pe pârâurile Prisăcani, Bradul, Primătar și Grințieșul Mare, în timp ce valori mai mici au fost observate în probele de pe pârâul Barasău (în care predomină rocile verzi și șisturi micacee), precum și în partea din aval a pârâului Grințieșul Mare, care traversează flysch-ul reprezentat de pietrișuri, nisipuri și calcare.

În cazul ^{232}Th , au fost determinate valori mai mari pentru sedimentele de pe pârâul Valea Seacă (Figura 15 b), valori mai ridicate fiind întâlnite și în probele de pe pârâul Prisăcani, probele de pe pârâurile Barasău, Bradul și Grințieșul Mare, în aval de confluența sa cu pârâul Primătar.

Pentru ^{40}K , cele mai mari valori au fost determinate pentru probele din zona din amonte a pârâului Valea Seacă, așa cum a fost și în cazul U și Th.

Cele mai mici valori au fost determinate pentru probele prelevate de pe pârâul Primătar și zona din amonte a pârâului Grințieșul Mare (Figura 15 c), zone pentru care în literatura de specialitate (Ionescu, 1999) a fost raportată o activitate de explorare minieră în

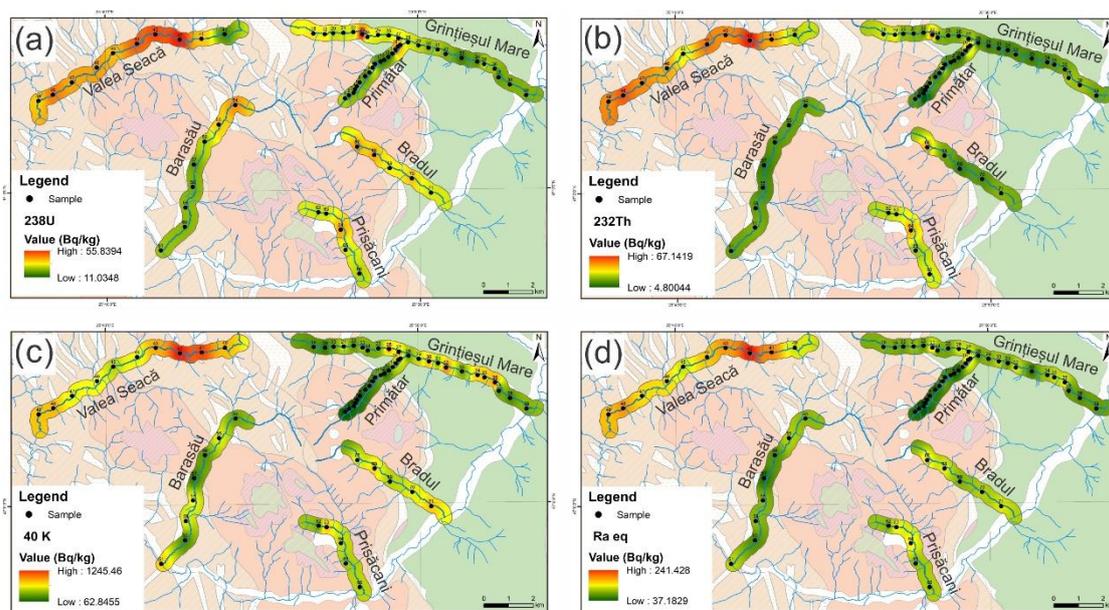


Figura 15. Harta distribuției radionuclizilor în zona studiată: (a) U; (b) Th; (c) K; (d) Ra_{eq} .

trecut. În sedimentele de pe pârâul Grintieșul Mare se pot observa valori mai mari ale ^{40}K în zona din aval, în apropierea confluenței cu râul Primătar.

R_{eq} prezintă o distribuție în perimetrele analizate care este foarte similară cu cea a ^{232}Th (Figura 15 d).

Concentrația medie a radionuclizilor din sedimentele de râu variază foarte mult și este influențată de condițiile geologice. De asemenea, factorul antropic, cum ar fi practicarea mineritului într-o manieră defectuoasă și evacuarea deșeurilor radiologice, poate influența concentrația de radionuclizi în sedimentele de râu.

6.2 Riscul radiologic și evaluarea efectelor acestuia

6.2.1 Activitatea echivalentă a radiului (R_{eq})

R_{eq} este un index folosit pentru a descrie ieșirea radiației gamma din diferite amestecuri de radionuclizi dintr-un material (Tufail, 2012) fiind folosit în mod obișnuit pentru a compara concentrațiile de activitate ale materialelor de construcție care conțin U, Th și K (Farai și Ademola, 2005).

R_{eq} poate fi calculat folosind următoarea ecuație:

$$R_{\text{eq}} = A_{\text{U}} + 1,43A_{\text{Th}} + 0,077A_{\text{K}} [\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}]$$

unde A_{U} , A_{Th} și A_{K} sunt activitățile specifice ale ^{238}U , ^{232}Th și ^{40}K și, se presupune că $370 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ^{238}U sau $259 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ^{232}Th sau $4810 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ^{40}K produc aceeași rată de doză gamma. Doza maximă permisă pentru populație este de $370 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Beretka și Mathew, 1985).

6.2.2 Rata de doză gamma absorbită (D_{R})

Rata de doză absorbită (D_{R}) poate fi definită ca o cantitate de energie provenită din radiațiile ionizante absorbite per unitate de masă pe unitatea de timp a materiei și, depinde de concentrația activității specifice naturale a radionuclizilor naturali: ^{238}U , ^{232}Th și ^{40}K (Ravisankar et al., 2015).

Conform datelor publicate de Comitetul Științific al Națiunilor Unite privind Efectele Radiației Atomice = United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation -UNSCEAR (2000), rata de doză gamma absorbită (D_{R}) datorată razelor gamma

terestre din aer, la 1 m deasupra solului, fost calculată pentru radionuclizii naturali (^{238}U , ^{232}Th și ^{40}K). Factorii de conversie utilizați pentru a converti concentrația activității radionuclizilor (^{238}U , ^{232}Th și ^{40}K) în debitul de doză în $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ (greutate uscată) sunt: $0,462 \text{ nGy}\cdot\text{h}^{-1}$ pentru ^{238}U , $0,604 \text{ nGy}\cdot\text{h}^{-1}$ pentru ^{232}Th și $0,042 \text{ nGy}\cdot\text{h}^{-1}$ pentru ^{40}K .

Cunoscând valorile factorilor de conversie, D_R poate fi calculată pe baza următoarei ecuații (UNSCEAR, 2000):

$$D_R = 0,462A_U + 0,604A_{Th} + 0,042A_K \text{ [nGy h}^{-1}\text{]}$$

unde A_U , A_{Th} și A_K sunt activitățile specifice ale ^{238}U , ^{232}Th și respectiv ^{40}K ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Valorile ratei de doză gama absorbită (D_R) calculate pentru probele de sediment de râu sunt cuprinse între $17,46$ și $115,76 \text{ nGy}\cdot\text{h}^{-1}$, cu o medie de $59,34 \text{ nGy}\cdot\text{h}^{-1}$ care este mai mică decât rata medie a dozei gamma absorbite la nivel mondial de $84 \text{ nGy}\cdot\text{h}^{-1}$ (UNSCEAR, 2000).

În perimetrul studiat, remarcăm o creștere ușoară a D_R pentru sedimentele de pe pârâul Valea Seacă ($77,01 \text{ nGy}\cdot\text{h}^{-1}$ în medie), ce poate fi legată de prezența sulfurilor și mineralizațiilor de pământuri rare, precum și o ușoară creștere a D_R pe pârâurile Prisăcani și Bradul (Figura 16 c), în medie $64,09 \text{ nGy}\cdot\text{h}^{-1}$, respectiv $66,14 \text{ nGy}\cdot\text{h}^{-1}$. Acest lucru poate fi legat de prezența mineralizațiilor de uraniu.

În probele prelevate de pe celelalte pârâuri, concentrațiile de D_R sunt scăzute, având o medie de $45,19 \text{ nGy}\cdot\text{h}^{-1}$ pe pârâul Primătar, $57,55 \text{ nGy}\cdot\text{h}^{-1}$ pe pârâul Grințieșul Mare și $53,60 \text{ nGy}\cdot\text{h}^{-1}$ pe pârâul Barasău.

6.2.3 Echivalentul de doză efectivă anuală (AEDE)

Rata anuală de doză efectivă este calculată folosind datele din UNSCEAR (2000), și aceasta ia în considerare coeficientul de conversie din doza absorbită în aer ($0,7 \text{ SvGy}^{-1}$) și factorul de ocupare din aer liber (0,2).

Prin urmare, rata anuală de doză efectivă în mSvy^{-1} a fost calculată cu ajutorul următoarelor formule (UNSCEAR, 2000):

$$AEDE = D_R(\text{nGy h}^{-1}) * 8760 \text{ h} * 0,2 * 0,7 \text{ SvGy}^{-1} * 10^{-6}$$

$$AEDE = D_R * 0,00123 [\text{mSvy}^{-1}]$$

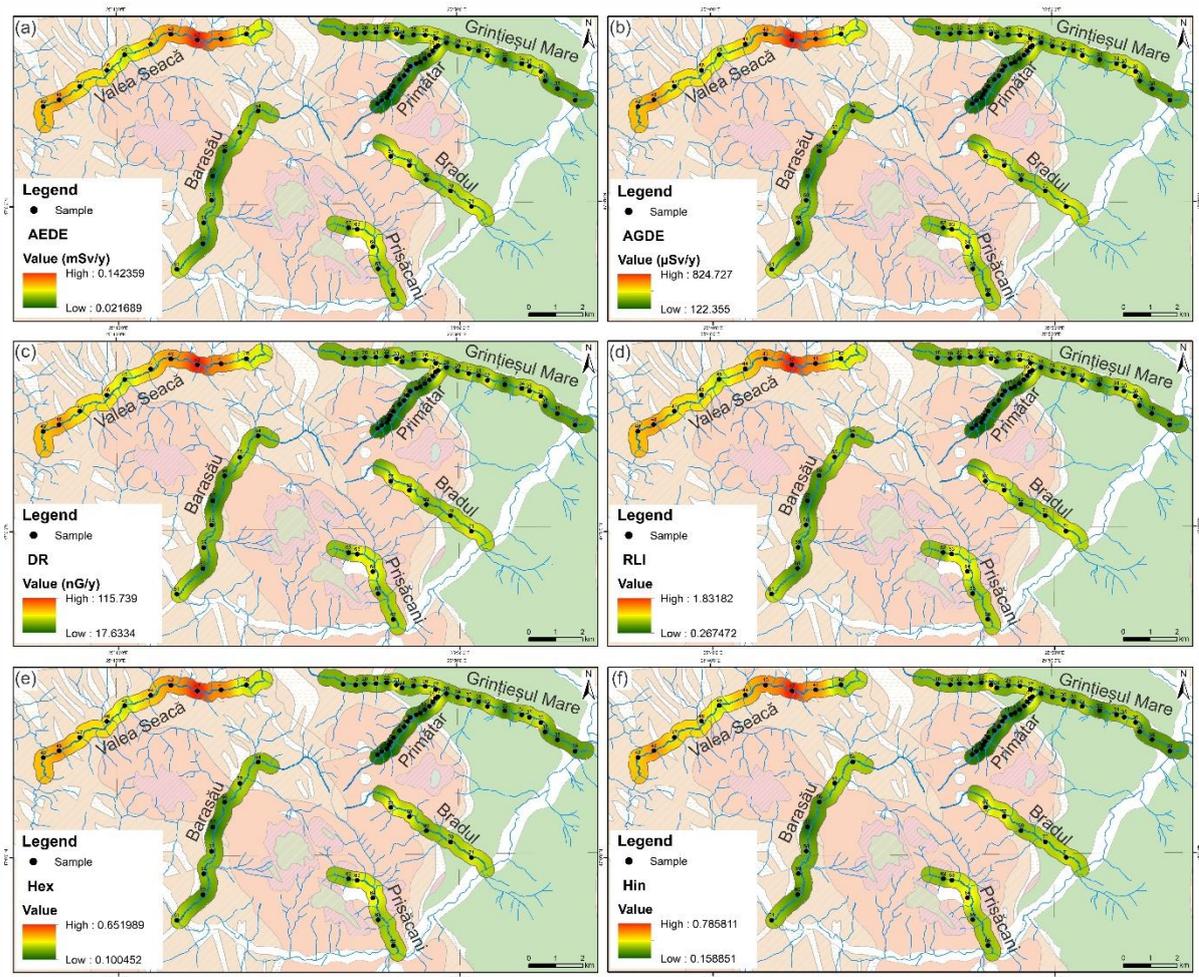


Figura 16. Distribuția parametrilor de risc radiologic din zona de studiu: AEDE (a), AGDE (b), DR (c), RLI (d), H_{ex} (e) și H_{in} (f).

Echivalentul de doză efectivă anuală (AEDE) înregistrează valori cuprinse între 0,02 și $0,14 \text{ mSv}^{-1}$, cu o medie de $0,07 \text{ mSv}^{-1}$, care este mai mică decât media mondială. Prin comparație, doza efectivă anuală este de aproximativ $0,46 \text{ mSv}^{-1}$ (UNSCEAR, 1993). Cele mai mari valori s-au găsit în sedimentele prelevate de pe pârâul Valea Seacă (Figura 16 a), cu o medie de $0,10 \text{ mSv}^{-1}$.

6.2.4 Echivalentul de doză gonadală anuală (AGDE)

Echivalentul anual de doză gonadală (AGDE) este doza anuală primită de organele de reproducere (gonade), măduva osoasă și celulele de la suprafața osoasă (UNSCEAR, 1998).

Echivalentul de doză gonadală anuală (AGDE) datorată activității radionuclizilor (^{238}U , ^{232}Th și ^{40}K) a fost calculat folosind următoarea formulă (Mamont-Ciesla et al., 1982):

$$AGDE = 3,09A_U + 4,18A_{Th} + 0,314A_K [\mu\text{Svy}^{-1}]$$

unde A_U , A_{Th} și A_K sunt activitățile specifice ale ^{238}U , ^{232}Th și respectiv ^{40}K ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$).

În probele de sediment, Echivalentul de doză gonadală anuală (AGDE) variază între 121,17 și 824,88 μSvy^{-1} , cu o medie de 418,86 μSvy^{-1} , care este mai mare decât media mondială UNSCEAR (de 300 μSvy^{-1}). Cea mai mare medie a AGDE a fost găsită în probele prelevate de pe pârâul Valea Seacă (605,21 μSvy^{-1}) și cea mai mică medie în probele de sediment de pe pârâul Primătar (316,78 μSvy^{-1}), așa cum se poate observa în Figura 16 b.

6.2.5 Indicele de nivel reprezentativ (RLI)

Indicele de nivel reprezentativ (RLI) poate fi utilizat pentru estimarea nivelului de pericol de radiații gama care este asociat în sedimente cu radionuclizii naturali cum ar fi ^{238}U , ^{232}Th și ^{40}K (Ravisankar et al., 2015) și a fost evaluat folosind următoarea ecuație (Alam et al, 1999):

$$RLI = (1: 150 A_U) + (1: 100A_{Th}) + (1: 1500A_K)$$

unde A_U , A_{Th} și A_K sunt activitățile specifice ale ^{238}U , ^{232}Th și respectiv ^{40}K ($\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$). Indicele de nivel reprezentativ (RLI) ar trebui să fie sub 1 pentru a se păstra scăzut nivelul de radioactivitate.

În zona studiată, Indicele de nivel reprezentativ (RLI) variază de la 0,26 la 1,35, cu o medie de 0,71 în sedimentele de pe pârâul Primătar. În probele de pe pârâul Grințieșul Mare, RLI este cuprins între 0,66 și 1,33, cu o medie de 0,92, care este aproape de limita admisă care este 1 (Alam et al, 1999). Pe pârâul Barasău, RLI este cuprins între 0,58 și 1,03.

Cele mai ridicate valori ale RLI au fost determinate în sedimentele de pe pârâul Valea Seacă (Figura 16 d), de la 1,03 la 1,83 cu o medie de 1,35.

6.2.6 Indicele de risc extern (H_{ex})

Indicele de risc extern (H_{ex}) reprezintă expunerea la radiația externă asociată cu radiațiile gamma (Tholkappian et al, 2018) și este folosit pentru estimarea și evaluarea potențialului de pericol radiologic produs de radionuclizii prezenți în sedimente. Indicele de risc extern poate fi calculat folosind ecuația (Beretka și Mathew, 1985; Ravisankar et al., 2015):

$$H_{ex} = (A_U : 370\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}) + (A_{Th} : 259\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}) + (A_K : 4810\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1})$$

unde A_U , A_{Th} și A_K sunt activitățile specifice ale ^{238}U , ^{232}Th și respectiv ^{40}K ($Bq \cdot kg^{-1}$). Valoarea indicelui de pericol extern trebuie să fie subunitară.

Valorile indicelui de risc extern (H_{ex}) din acest studiu sunt cuprinse între 0,09 și 0,65 în probele prelevate (Figura 16 e), fiind deci subunitare și acest lucru sugerează că pericolul de radiații externe este nesemnificativ.

6.2.7 Indicele de risc intern (H_{in})

Indicele de risc intern (H_{in}) este definit ca fiind expunerea internă la radon și produsele acestuia. Expunerea internă la radon este foarte periculoasă pentru organele respiratorii. Indicele de risc intern (H_{in}) poate fi calculat folosind ecuația (Beretka și Mathew, 1985; Ravisankar et al, 2015):

$$H_{in} = (A_U : 185Bq \cdot kg^{-1}) + (A_{Th} : 259Bq \cdot kg^{-1}) + (A_K : 4810Bq \cdot kg^{-1})$$

unde A_U , A_{Th} și A_K sunt activitățile specifice ale ^{238}U , ^{232}Th și respectiv ^{40}K ($Bq \cdot kg^{-1}$).

Indicele de risc intern (H_{in}), calculat pentru sedimentele de râu (Figura 16 f) variază de la 0,15 la 0,78 în sedimentele de râu din zona de studiu, cu o medie de 0,41, care este mai mică decât 1 (limita acceptabilă).

7. Discuții și interpretări

7.1 Compararea concentrațiilor elementelor urmă din sedimentele de râu cu cele din crusta continentală superioară

Geologia bazinului Bistricioarei constă predominant din roci metamorfice și, într-o proporție mai mică, din roci sedimentare. O comparație între compoziția elementelor minore a râului Bistricioara și a afluenților săi și mediile din crusta continentală superioară (UCC) așa cum sunt rezumate de [Rudnick și Gao \(2003\)](#) este prezentată în Figura 17.

Concentrațiile medii pentru elementele identificate în studiul nostru au fost comparate cu cele ale mediilor sedimentelor din unele râurilor europene (Figura 17 h). După cum se poate observa, în general, tendințele sunt similare cu excepția Zr care are valori medii mai ridicate în sedimentele din râurile europene. Probele investigate în lucrarea de față par a fi mai îmbogățite în V, Rb și Be și săracite în Cr, Zr și W comparativ cu media sedimentelor din râurile europene ([Salminen et al., 2005](#)).

Modelul normalizat al UCC pentru elementele minore indică faptul că sedimentele sunt săracite în Ni și Cr în râul Bistricioara și afluenții săi, cu excepția sedimentelor din albia pârâului Prisăcani unde, spre deosebire de celelalte pârâuri, există o evidentă anomalie pozitivă pentru Ni și Cr (Figura 17 e). Această îmbogățire a Cr și Ni se datorează prezenței rocilor ultramafice în sedimentele de râu. Rocile ultramafice sunt mai susceptibile la procesele chimice și pot elibera local cantități semnificative de crom și nichel ([Cocker, 1998](#)). O îmbogățire a U pe pârâul Primătar în comparație cu valorile UCC (Figura 17 a) ar putea fi rezultatul indus de existența unei surse din zonele apropiate (un număr important de zone miniere din zonă). Cea mai mare valoare pentru U, de $8,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, este în proba G01 colectată în apropierea unei foste mine de explorare a uraniului. Cu toate acestea, în celelalte sedimente de râu, U are în general valori apropiate de media UCC. Totuși, se observă o ușoară îmbogățire în U pentru sedimentele din albia pârâului Bradul (Figura 69 f), care s-ar putea datora și prezenței zăcămintelor de uraniu din apropierea acestui pârâu.

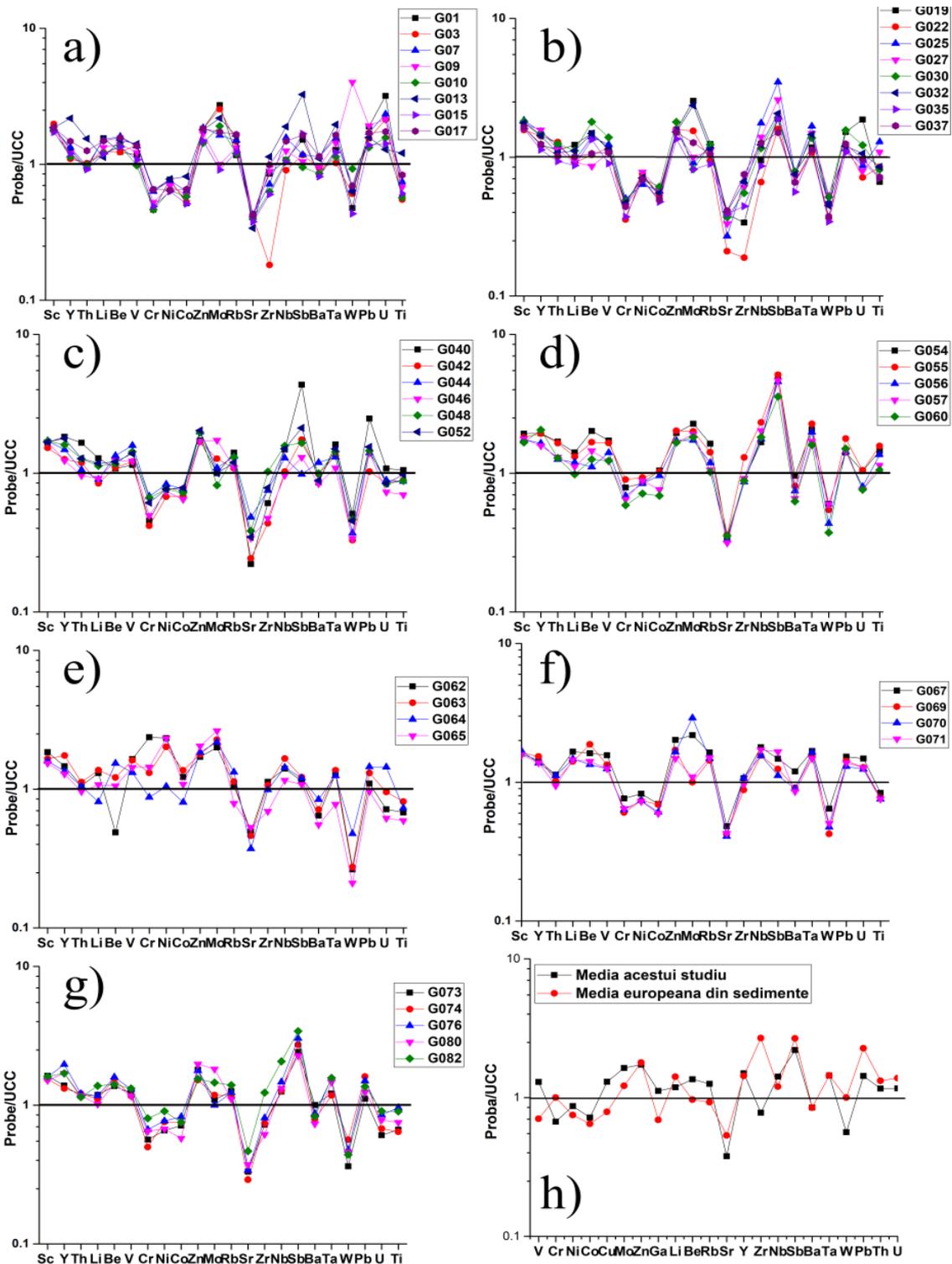


Figura 17. Elementele minore din sedimentele de râu din zona studiată, normalizate la valorile medii ale crustei continentale superioare și ale valorilor medii ale râurilor din Europa. a) pârâul Primătar; b) pârâul Grințieșul Mare; c) pârâul Valea Seacă; d) pârâul Barasău; e) pârâul Prisăcani; f) pârâul Bradul; g) pârâul Bistricioara; h) valoarea medie din râurile studiate versus valorile medii din râurile Europei

Concentrații mai scăzute de W sunt evidente în toate pârâurile, cu excepția pârâului Primătar în care apare o anomalie de W în proba G09.

În toate probele de sediment analizate, Sb pare să fie îmbogățit în comparație cu UCC, mai ales în sedimentele de pe pârâurile Bistricioara, Grințieșul Mare, Barasău, și Valea Seacă (proba G40).

Pentru Pb și Zn a fost observată o îmbogățire în raport cu UCC pentru majoritatea probelor de sedimente investigate. Îmbogățiri mai mari în Pb sunt notate în sedimentele din pârâul Valea Seacă (proba G40). Conținuturile de Zn sunt în general mai ridicate în sedimentele din pârâurile Valea Seacă și Barasău, aceasta datorându-se prezenței mineralizațiilor de tip Paltin.

Spre deosebire de celelalte metale alcaline, Li are repulsie la intrarea în structura feldspatului (Gyula, 1998). În studiul de față, media concentrației Li este de aproximativ $24,91 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, ceea ce este similar cu concentrația medie din UCC care este de $24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Rudnick și Gao, 2003). O îmbogățire cu Li a sedimentelor de râu a fost observată pe pârâurile Primătar ($28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) și Bradul ($31,49 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Creșterea ușoară a concentrației de Li în probele de pe pârâurile Primătar și Bradul poate fi legată de mărirea concentrației de muscovit din aceste sedimente de râu. Augmentarea conținutului de muscovit se datorează prezenței micașturilor din Grupul Bretila (Ionescu, 1999; Balintoni et al., 2014), acestea fiind străbătute de pârâurile Bradul și Primătar.

În toate probele de sedimente de râu, concentrația medie a Rb este de $105,51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, ceea ce este semnificativ mai mare decât concentrația medie a UCC ($84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Rudnick și Gao, 2003). Cele mai mari concentrații de Rb se întâlnesc în sedimentele pârâului Bradul ($127,11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) și în amonte, în sedimentele pârâului Primătar ($117,19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). În mod similar, precum Li, Rb este asociat cu micașturile din Grupul Bretila.

Elementele solubile, care includ Sr și Ba, sunt în concentrații reduse în sedimentele de râu studiate comparativ cu UCC, ca urmare a mobilității lor mari în timpul interacțiunii apă-rocă. Sărăcirea în Sr poate sugera și concentrații mai mici de feldspați plagioclazi în sursa de proveniență a sedimentelor (Anupam et al., 2013).

7.2 Lantanidele (REE)

Probele de sedimente de râu din zona studiată au un conținut de lantanide puțin mai mare (în medie ΣREE $149,37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) decât crusta continentală superioară (UCC), care are un conținut mediu de ΣREE de $146,37 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și mai mic decât Post Archean Australian Shale (PAAS), care are în medie ΣREE de $183 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Taylor și McLennan, 1985; 1995).

Metoda normalizării lantanidelor la chondrite (Taylor și McLennan, 1985), folosită în general pentru caracterizare și comparare cu roca sursă, pentru sedimentele din râul Bistricioara și de pe afluenții săi este prezentată în Figura 18.

În general, toate probele de sedimente de râu prezintă un aspect destul de similar, caracterizat prin îmbogățirea în lantanide ușoare (LREE) și o anomalie negativă a Eu. Lantanidele ușoare (LREE) au concentrații mai ridicate comparativ cu lantanidele grele (HREE). De la Gd la Ho tendința este descendentă, urmată de o ușoară îmbogățire până la Yb și, în final, o ușoară scădere a Lu.

Rapoartele normalizate la condrite dintre La și Yb au o medie de 8,52 ($\text{La}_N/\text{Yb}_N = 8,52$), fiind mai mici decât în cazul UCC, pentru care valoarea este de 9,21 (Taylor și McLennan, 1995). Lantanidele din probele de sedimente de râu de pe pârâul Primătar au o fracționare mai mare ($\text{La}_N/\text{Yb}_N = 9,07$) comparativ cu probele de sedimente din râul Bistricioara unde raportul $\text{La}_N/\text{Yb}_N = 7,6$, prezentă o fracționare mai mică. Celelalte pârâuri din zona studiată (Grințieșul Mare, Valea Seacă, Barasău, Prisăcani și Bradul) au raportul La_N/Yb_N cuprins între 8,4 și 8,6.

Pe de altă parte, în ceea ce privește fracționarea lantanidelor ușoare (LREE) raportul (La_N/Sm_N) are o medie de 4,18 fiind destul de similar cu cel al UCC (4,19), (Taylor și McLennan, 1995). Cea mai mare fracționare a LREE se întâlnește în sedimentele din Valea Seacă ($\text{La}_N/\text{Sm}_N = 4,31$) în timp ce valoarea cea mai scăzută este pe pârâul Prisăcani ($\text{La}_N/\text{Sm}_N = 4,1$).

Raportul fracționării lantanidelor grele (Gd_N/Yb_N) are o medie de 1,47, puțin mai mare decât cea a UCC (1,39). Cea mai mare valoare a raportului Gd_N/Yb_N se întâlnește în sedimentele de pe pârâurile Primătar și Prisăcani (1,6), iar cea mai mică valoare se găsește în sedimentele de pe râul Bistricioara (1,19).

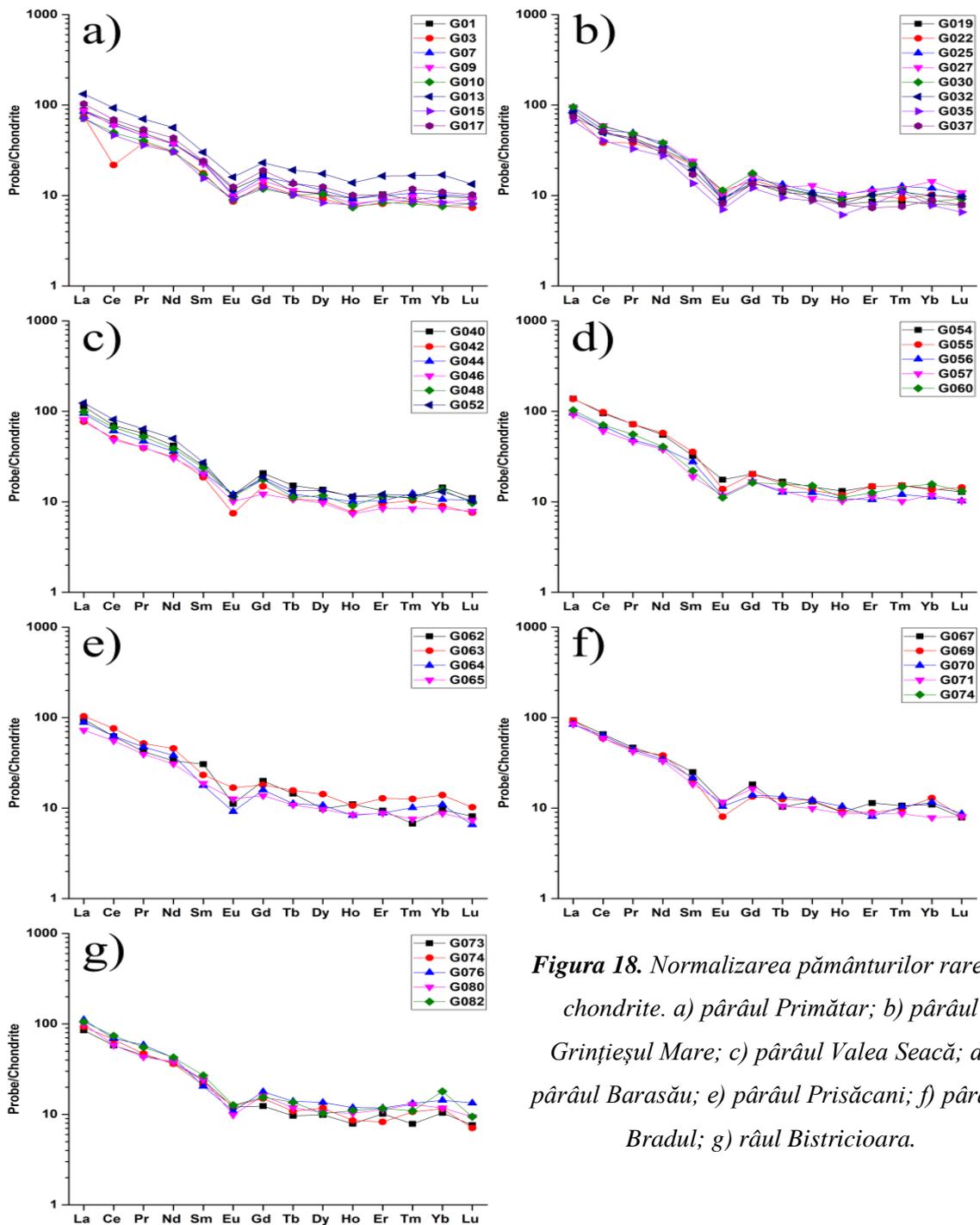


Figura 18. Normalizarea pământurilor rare la chondrite. a) pârâul Primătar; b) pârâul Grințieșul Mare; c) pârâul Valea Seacă; d) pârâul Barasău; e) pârâul Prisăcani; f) pârâul Bradul; g) râul Bistricioara.

7.3 Anomalia Eu și Ce

Anomalia europiului este definită de raportul Eu/Eu^* , cu Eu atribuit concentrației europiului și Eu^* alocat valorii care se obține la poziția Eu calculată prin interpolarea în linie dreaptă între punctele trasate pentru Sm și Gd. În mod similar, pentru anomalia ceriului se utilizează raportul Ce/Ce^* , unde Ce reprezintă concentrația de ceriu iar Ce^* arată valoarea care se

obține la poziția ceriului prin interpolare în linie dreaptă între punctele trasate pentru La și Pr (Henderson, 1984).

Estimările anomaliilor Eu și Ce sunt definite prin următoarele ecuații (Taylor și McLennan, 1985):

$$Eu/Eu^* = 2EuN/(SmN + GdN) \quad \text{eq. (1)}$$

$$Ce/Ce^* = 2CeN/(LaN + PrN) \quad \text{eq. (2)}$$

Rapoartele Ce/Ce* au valori cuprinse între 0,38 și 0,98, , cu o medie de 0,86. Cea mai mică valoare a anomaliilor ceriului (0,38) este în proba G03, pe pârâul Primătar. Cele mai mari valori ale anomaliilor Ce s-au întâlnit pe pârâul Prisăcani, în probele G63 și G65 cu valori de 0,97, respectiv 0,98.

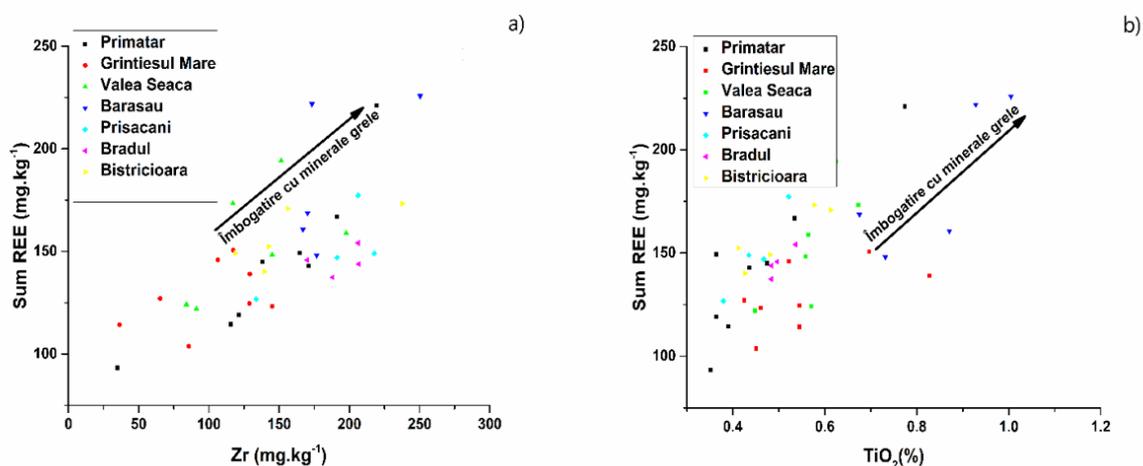
Toate probele de pământuri rare normalizate la chondrite din zona de studiu prezintă o anomalie negativă a Eu și au raportul (Eu/Eu*)_N cuprins între 0,44 și 0,81, fiind caracteristică rocilor crustei continentale superioare (Taylor și McLennan, 1985).

Anomaliile mai scăzute ale ceriului (media Ce/Ce* = 0,87) din probele de sedimente de râu, cu excepția probei G38 (Ce/Ce* = 0,38) sugerează că alterarea chimică a sedimentelor nu a fost semnificativă (Bhuiyan et al., 2011).

7.4 Sursa lantanidelor

În mod normal, lantanidele sunt insolubile și prezente în concentrații foarte mici în apele râurilor. Ivirea lor în sedimentele de râu reflectă chimismul principalei surse de proveniență a sedimentelor. Diagramele binare ΣREE vs Zr (Figura 19 a) și ΣREE vs TiO₂ (Figura 19 b) reflectă prezența mineralelor grele în sedimentele de râu din zona studiată.

Diagrama Σ REE vs. Zr arată că mineralele grele sunt mai concentrate în sedimentele de pe pârâurile Barasău, Bradul, Prisăcani și din râul Bistricioara și mai puțin concentrate în



sedimentele de pe pârâurile Primătar și Grintieșul Mare. Mai mult, graficul Σ REE vs TiO_2 arată în mod clar o îmbogățire în minerale grele a sedimentelor de pe pârâul Barasău comparativ cu celelalte. În plus, prezența cuarțului în sedimentele de râu poate dilua concentrația de pământuri rare (Rollinson, 1993).

Figura 19. Variabilitatea lantanidelor: a) Σ REE vs. Zr; b) Σ REE vs. TiO_2 .

7.5 Sursa elementelor minore

Raportul Nb/Ta în sedimentele de râu din zona studiată variază așa cum se arată în Anexa 1. Valori mai mici decât cele specifice pentru UCC, de 13,3 după Rudnick și Gao (2003) se găsesc în sedimentele de pe pârâurile Primătar, Grintieșul Mare și Valea Seacă (12,13, 11,63 și, respectiv, 12,57), în timp ce valori apropiate sau mai mari decât UCC se găsesc în sedimentele de pe pârâurile Bradul, Barasău și râul Bistricioara (13,99, 13,47, și respectiv 14,08).

Cea mai mare valoare a raportului Nb/Ta se întâlnește în sedimentele din pârâul Prisăcani (19,90). În general, raportul Nb/Ta este subcondritic, cu excepția probelor G65 de pe pârâul Prisăcani și G82 de pe râul Bistricioara, unde ajunge la 19,9 și respectiv 17,60.

Asocierea geochimică strânsă a acestor elemente, reflectată de creșterea conținutului de Nb odată cu cea a Ta poate fi legată de prezența mineralelor de Ta și Nb precum rutilul niobian și fergusonitul în sedimentele de râu (Chandrajith et al., 2000; Rohana et al., 2000).

Scăderea raporturilor Th/Cr și Th/Co poate fi utilizat pentru a determina caracterul mafic și felsic al sedimentelor (Oni et al., 2014). Pentru probele de sedimente din pârâul

Prisăcani, scăderea raportului Th/Cr și a raportului Th/Co indică prezența sursei mafice în aceste sedimente. În schimb, o creștere a raporturilor Th/Cr și Th/Co în sedimentele de pe pârâul Grințieșul Mare (Figura 20) indică prezența unei surse magmatice felsice pentru aceste sedimente.

Mai mult, diagrama Cr/V vs Y/Ni (Figura 21) indică prezența rocilor ultramafice în sedimentele de pe pârâul Prisăcani.

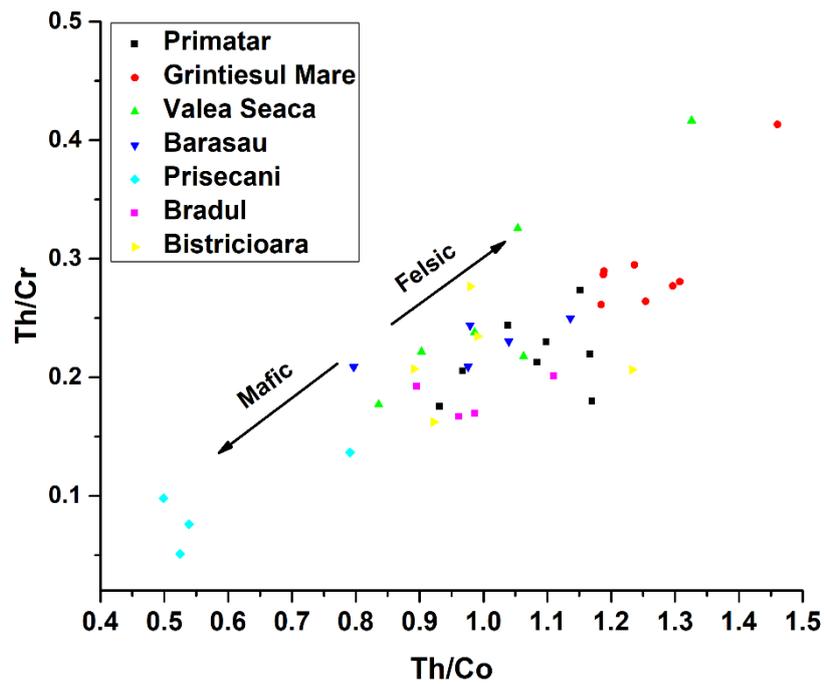


Figura 20. Discriminarea între caracterul mafic și felsic a probelor de sediment prin dependența dintre Th/Cr vs Th/Co.

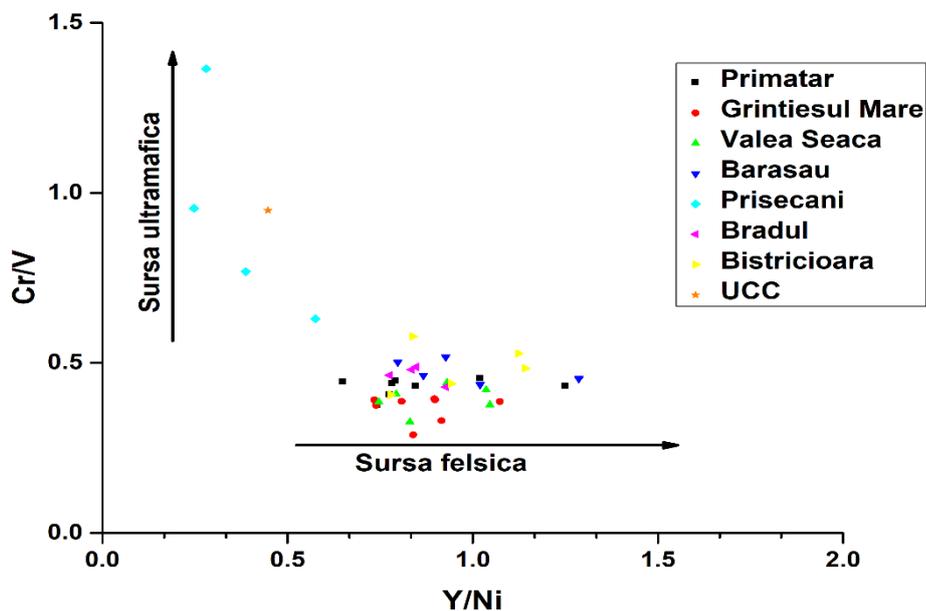


Figura 21. Variabilitatea distribuției Cr/V vs. Y/Ni cu impact în prezența rocilor ultramafice

7.6 Corelarea elementelor minore

Coeficienții de corelare pentru elementele minore din zona de studiu sunt prezentați în Tabelul 5. Se poate observa o corelație bună spre foarte bună între Nb și Ta ($r > 0.75$) în sedimentele de pe pârâurile Primătar, Grințieșul Mare, Valea Seaca și Prisăcani. O corelație pozitivă medie dintre Nb și Ta ($r = 0,68$) a fost observată la sedimentele de pe râul Bistricioara și o corelație pozitivă slabă între Nb și Ta, cu $r = 0,37$ și respectiv $r = 0,23$ a fost identificată în sedimentele de pe pârâurile Barasău și Bradul.

Rutilul este un mineral accesoriu în rocile metamorfice și principalul mineral gazdă pentru Nb, Ta și a altor elemente chimice din acest grup (elemente din grupa HFSE) (Meinhold, 2010). Mai mult, TiO_2 prezintă o corelație pozitivă puternică cu Ta ($r > 0,84$) în toate sedimentele de râu, cu excepția celor de pe pârâul Bradul ($r = 0,63$). TiO_2 se corelează foarte bine cu Nb în sedimentele de pe pârâurile Primătar, Grințieșul Mare și Prisăcani ($r > 0,76$), arătând o corelație pozitivă bună în sedimentele de pe pârâurile Valea Seacă, Bradul și râul Bistricioara ($r = 0,69$, $r = 0,66$ și, respectiv $r = 0,66$) și o corelație pozitivă slabă în sedimentele de pe pârâul Barasău ($r = 0,32$). O corelație bună între Ta, TiO_2 și Nb, sugerează prezența rutilului în sedimentele de râu analizate în acest studiu.

Ytriul, considerat element din grupul pământurilor rare, poate fi prezent în minerale accesorii precum zircon, granați și alte minerale, sau în minerale cu conținut ridicat în lantanide precum: monazit, xenotim, allanit, bastnasit, piroclor, etc (Gyula, 1998). Mai mult, unele minerale feromagneziene pot încorpora cantități semnificative de Y și Ti (Murad, 1978).

În sedimentele de pe pârâurile Primătar, Grințieșul Mare, Valea Seacă, Prisăcani și Bistricioara, Y are o corelație pozitivă bună spre foarte bună cu Ta și TiO_2 ($r > 0.70$). În sedimentele de pe pârâul Barasău, Y nu se corelează cu Ta, Nb și TiO_2 .

Tabelul 5. Coeficientul de corelare pentru elementele minore din zona de studiu.

Pârâu	Primătar	Grințieșul Mare	Valea Seacă	Barasău	Prisăcani	Bradul	Bistricioara	R ² global
Elemente corelate	Coeficientul R²							
Co vs. Cr	0,58	0,61	0,51	0,86	0,53	0,40	0,08	0,78
Co vs. Ni	0,28	0,10	0,67	0,65	0,74	0,66	0,52	0,78
Cr vs. Ni	0,35	-0,37	0,72	0,75	0,75	0,94	0,68	0,90
Nb vs. Ta	0,97	0,87	0,81	0,37	0,90	0,23	0,68	0,81
Nb vs. TiO ₂	0,93	0,76	0,69	0,32	0,98	0,66	0,66	0,68
Nb vs. Zr	0,76	0,81	0,83	0,88	0,78	0,39	0,96	0,82
Rb vs. Ba	0,92	0,95	0,23	0,98	0,97	0,90	0,43	0,79
Ta vs. TiO ₂	0,94	0,84	0,97	0,99	0,86	0,63	0,93	0,85
Ta vs. Y	0,89	0,76	0,89	0,10	0,70	-0,20	0,92	0,72
Th vs. TiO ₂	0,92	0,45	0,89	0,78	0,95	0,59	-0,05	0,79
Y vs. Th	0,92	0,69	0,79	0,46	0,90	-0,05	0,06	0,76
Y vs. TiO ₂	0,97	0,82	0,84	0,09	0,84	0,26	0,92	0,74
Zn vs. V	0,87	0,95	0,85	0,94	-0,61	0,94	-0,27	0,72
Zr vs. Ta	0,85	0,57	0,39	0,69	0,96	0,80	0,50	0,60
ΣREE vs. Nb	0,90	0,67	0,87	0,23	0,98	0,33	0,78	0,74
ΣREE vs. Ta	0,94	0,71	0,80	0,79	0,84	0,78	0,79	0,79
ΣREE vs. Zr	0,90	0,43	0,58	0,62	0,73	0,34	0,74	0,68
ΣREE vs. TiO ₂	0,92	0,57	0,76	0,80	0,95	0,91	0,89	0,71
Nb vs. Y	0,87	0,56	0,90	-0,04	0,89	-0,28	0,39	0,81

Similar cu pârâul Barasău, în sedimentele pârâului Bradul, Y are o corelație negativă slabă cu Ta și Nb și o corelație pozitivă slabă cu TiO₂. Acest fapt poate sugera că Y în sedimentele de pe pârâurile Barasău și Bradul este asociat mai degrabă cu minerale ale pământurilor rare decât cu mineralele accesorii. Pe de altă parte, Y prezintă o corelație pozitivă bună spre foarte bună cu Th în sedimentele de pe pârâurile Primătar, Grințieșul Mare, Valea Seacă și Prisăcani ($r > 0,69$), o corelație slabă în sedimentele de pe pârâul Barasău și nici o corelație în sedimentele din râul Bistricioara.

Zn și V prezintă o corelație pozitivă bună spre foarte bună ($r > 0,85$) în sedimentele de pe pâraurile Primătar, Grințieș, Valea Seacă, Barasău și Bradul iar asocierea lor poate fi legată de mineralizațiile prezente în rocile metamorfice din zona studiată (Ionescu, 1999). Magnetitul titanoferos poate fi o sursă de V și este asociat în mod obișnuit cu intruziunile mafice (Huang et al., 2015). Mai mult, în sedimentele de pe pâraul Prisăcani și râul Bistricioara, Zn se corelează negativ cu V, $r = -0.61$ și respectiv $r = -0.27$.

Ba și Rb sunt elemente litofile cu potențial ionic similar și au astfel o puternică corelație pozitivă ($r > 0.90$) în sedimentele de pe pâraurile Primătar, Grințieșul Mare, Barasău, Prisăcani și Bradul. Ba și Rb sunt cationi solubili și pot rămâne în soluție în timpul proceselor de dezagregare și transport. Ba și Rb pot înlocui sau pot fi atrași de K și Ca în mineralizații magmatice (Ranasinghe et al., 2005). În sedimentele de pe pâraurile Valea Seacă și Bistricioara, Ba și Rb au o slabă corelație pozitivă cu $r = 0,23$ și, respectiv, $r = 0,43$.

Zr prezintă o corelație pozitivă bună cu Nb ($r > 0,76$) în toate probele de sediment de râu din zona studiată, cu excepția probelor de sediment de pe pâraul Bradul unde are o corelație pozitivă slabă ($r = 0,39$). Mai mult, Zr și Ta au corelații pozitive în sedimentele de pe pâraurile Primătar, Barasău, Prisăcani și Bradul ($r > 0,69$) și corelații pozitive slabe în sedimentele de pe pâraurile Grințieșul Mare, Valea Seacă și râul Bistricioara. Acestea sunt legate de prezența lor în mineralele grele precum zirconul. Minerale ca rutilul, granatul, hornblenda, epidotul și titanitul pot avea Zr, Nb și Ta în compoziția lor ca elemente minore (Kohn et al., 2015; Rubatto, 2017).

Th prezintă o corelație pozitivă bună spre puternică cu TiO_2 în sedimentele de pe pâraurile Primătar, Valea Seacă, Barasău și Prisăcani ($r > 0,78$) sugerând clar o asociere a acestor elemente în probele de sediment de râu. O corelație pozitivă slabă a fost întâlnită și în probele de sediment de pe pâraurile Grințieșul Mare și Bradul ($r = 0,45$ și respectiv $r = 0,59$) ,nefiind observată vreo corelație în sedimentele din râul Bistricioara ($r = -0.05$).

Ni prezintă o corelație pozitivă bună spre puternică cu Cr ($r > 0,68$) și o corelație pozitivă moderată cu Co ($r > 0,51$) în toate sedimentele de râu din zona studiată, cu excepția probelor de sediment de pe pâraurile Primătar și Grințieșul Mare ($r = 0,35$ și, respectiv $r = -0,37$). În plus, abundența elementelor Cr și Ni în mineralele feromagneziene rezultate din serpentinite și-a lăsat amprenta în sedimentele de pe pâraul Prisăcani.

Co și Cr au o corelație puternică în sedimentele din pâraul Barasău ($r = 0,86$), o corelație slabă în probele de sedimente din celelalte pârauri și nicio corelație în sedimentele din râul Bistricioara.

Lantanidele prezintă în general o corelație bună spre puternică cu Nb, Ta, Zr, Ti și Th în toate sedimentele din zona studiată, cu excepția sedimentelor din pârâul Barasău unde REE este slab corelat cu Nb ($r = 0,23$). De asemenea în sedimentele de pe pârâul Bradul REE sunt slab corelate cu Nb ($r = 0,33$) și Zr ($r = 0,34$). Pe de altă parte, în sedimentele din râul Bistricioara nu există corelare între REE și Th.

7.7 Fondul geochimic al elementelor minore și a lantanidelor

Metoda folosită pentru calculul fondului geochimic pentru probele de sediment de râu din acest studiu este cea propusă de Reimann et al. (2005) folosindu-se următoarea ecuație:

$$\text{Fondul geochimic} = \text{Mediana} \pm 2\text{MAD}$$

unde, MAD reprezintă deviația absolută a medianei.

Pentru calculul fondului geochimic, probele care au depășit valorile Mediane \pm 2MAD au fost eliminate, media aritmetică a probelor rămase reprezentând fondul geochimic.

Pentru separarea valorilor de fond de anomaliile geochimice a fost introdusă noțiunea de "prag geochimic", acesta fiind limita superioară a fondului geochimic.

Pentru unele elemente cum ar fi : Li, Be, V, Zn, Rb, Nb, Sb, Ta, Pb, Cu, As, Mo și Th, valorile medii ale fondului geochimic depășesc pe cele ale UCC iar pentru unele elemente (Cr, Co, Sr, Zr, Ba, W, U, Ti și Ni) acestea au valori mai mici decât ale UCC ([Rudnick și Gao, 2003](#)).

Pentru unele elemente minore din acest studiu valorile depășesc pragul geochimic, aceste anomalii geochimice fiind puse pe seama prezenței unor mineralizații. Astfel, pe pârâul Primătar, uraniul depășește cu mult pragul geochimic, aceste valori mai ridicate fiind puse pe seama prezenței mineralizațiilor de uraniu descrise anterior. Tot pe acest pârâu se remarcă o ușoară depășire a pragului geochimic pentru Pb, aceasta fiind pusă de altfel tot pe seama prezenței acestor mineralizații. De menționat și anomalia de wolfram din proba G09, unde valoarea acestuia depășește de 6 ori pragul geochimic.

Pe pârurile Barasău și Valea Seacă prezența mineralizației de tip Paltin și a unor minerale grele și-au pus amprenta prin valori mai ridicate față de pragul geochimic pentru unele elemente (Zn, Ti, Ta, Nb, V, Ni, Co, As, etc) iar pe pârâul Prisăcani concentrațiile care

depășesc pragul geochimic pentru unele elemente (Ni, Cr, Co, Cu și V) sunt puse pe seama prezenței rocilor ultramafice în sedimente.

Fondul mediu geochimic al lantanidelor și pragul geochimic a acestora este prezentat în Anexa 2. Valorile fondului geochimic mediu sunt în general apropiate de cele ale UCC (Taylor și McLennan, 1985; Rudnick și Gao, 2003). Pragul geochimic al lantanidelor este depășit pe pârâul Primătar (proba G013) unde se remarcă o anomalie geochimică atât a lantanidelor ușoare cât și a celor grele.

De asemenea, în partea din aval a pârâului Valea Seacă (proba G052) apare o anomalie geochimică a lantanidelor ușoare iar în partea din amonte a pârâului Barasău (G054 și G055) pragul geochimic este depășit atât pentru lantanidele ușoare cât și pentru cele grele. În avalul pârâului Barasău (proba G060) este preponderent surmontat pragul geochimic pentru lantanidele grele.

Valori mai mari decât cele ale pragului geochimic se mai întâlnesc în partea din amonte a pârâului Prisăcani (probele G062 și G063) doar pentru lantanidele ușoare și în partea din aval a râului Bistricioara (probele G076 și probele G082).

Concluzii

Principalele concluzii ale acestui studiu sunt următoarele:

1. Îmbogățirea în unele elemente minore, cum ar fi Pb și Zn, comparativ cu crusta continentală superioară (UCC), în special în sedimentele din pâraurile Valea Seacă și Barasău, s-ar putea datora prezenței în aceste sedimente a mineralizațiilor de tip Paltin. Deși în literatura de specialitate mineralizația de tip Paltin este bine caracterizată în zăcăminte, aceasta este prima lucrare care arată prezența unor astfel de mineralizații în sedimentele de râu.

2. Prezența mineralelor grele în sedimentele pâraului Barasău a avut drept consecință o ușoară îmbogățire în Ti. Corelarea generală bună a Ti cu Nb și Ta sugerează asocierea geochemică a acestor elemente, precum prezența rutilului în sedimentele de râu din zona studiată.

3. Conținutul ridicat de Ni, Cr, Co și V, sugerează prezența rocilor ultramafice în sedimentele de pe pâraul Prisăcani. În plus, diagramele binare: Th/Cr vs. Th/Co și Cr/V vs. Y/Ni indică, de asemenea, semnătura ultramafică în aceste sedimente.

4. În zona investigată uraniul are concentrații apropiate de cele ale crustei continentale superioare, cu excepția sedimentelor din pâraul Primătar, unde îmbogățirea în acest element chimic se datorează prezenței zăcămintelor de uraniu din imediata apropiere.

5. Determinarea concentrațiilor lantanidelor prin analizele chimice ICPMS, compararea rezultatelor cu concentrațiile crustei continentale superioare și analiza acestora din punct de vedere geostatistic, aduce un grad de complexitate acestei lucrări, având în vedere importanța din punct de vedere economic a acestor elemente.

6. Atât pentru elementele minore cât și pentru lantanide s-a calculat fondul mediu geochimic și pragul geochimic în vederea identificării anomaliilor geochimice. De asemenea fondul geochimic din acest studiu s-a comparat cu valorile crustei continentale superioare.

7. O caracteristică principală a sedimentelor de râu din bazinul Bistricioarei, în ceea ce privește abundența lantanidelor, este îmbogățirea în lantanide ușoare (LREE) și sărăcirea în lantanide grele (HREE), media raportului $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ fiind de 11,49.

8. Din interpretarea hărților de distribuție a lantanidelor se conturează unele zone de interes în care apar anumite anomalii de maxim a lantanidelor comparativ cu valorile crustei continentale superioare. Astfel, pe pârâul Barasău, în majoritatea probelor analizate, concentrația lantanidelor (atât cele ușoare cât și cele grele) depășește media din crusta continentală superioară (UCC).

9. Ușoara îmbogățire în lantanide a sedimentelor studiate comparativ cu valorile UCC, în special în sedimentele de pe pârâul Barasău, indică prezența mineralelor grele în aceste sedimente. Acest aspect este evidențiat și de analiza statistică multivariată unde din analiza componentelor principale (PCA) reiese că primul factor este definit de variabilele Nb, Ta, Th și lantanide (incluzând și Y).

10. Luând în considerare importanța din punct de vedere economic a pământurilor rare, rezultatele acestui studiu ar putea fi un punct de plecare în atragerea în viitorul apropiat a interesului pentru continuarea explorării geochimice în Valea Barasăului.

11. În toate sedimentele de râu investigate, Eu și Ce prezintă anomalii negative aceasta fiind o caracteristică a rocilor crustei continentale superioare.

12. Materialul sedimentar din bazinul Bistricioarei, având ca sursă primară dezagregarea și descompunerea fizico-chimică a substratului geologic, a fost supus la diverse tipuri de investigații mineralogice.

Astfel, în urma analizelor XRD au fost identificate următoarele minerale principale: cuarț, feldspat, mică (biotit și muscovit), clorit, calcit și dolomit.

Mineralele accesorii identificate cu ajutorul analizelor XRD, SEM-EDX, Raman și microscopie optică din probele de sediment de râu sunt: granat, magentit, apatit, titanit, lizardit, pirită, sillimanit, diopsid, anatas

13. Totodată, s-au efectuat analize chimice complexe pe probele de granați. Analizele XRF ale granaților de pe pârâul Primătar au identificat prezența almandinului

(68,70 %), piropului (26,41 %), grossularului (1,99 %) și spessartinului (2,90 %) iar granații de pe pârâul Barasău au în compoziția lor almandin (58,51 %), pirop (21,89 %), grossular (17,10 %), spessartin (2,49 %). De asemenea, pe aceste probe de granați, prin analiza ICPMS, s-a determinat conținutul în elemente minore și lantanide. Acești granați ar proveni din dezagregarea unor roci care intră în componența grupului Bretila, traversate de pârâurile Primătar și Barasău.

14. Sillimanitul, considerat un marker de aureolă termică și metasomatică a fost identificat pe pârâul Valea Seacă și suspus analizei SEM-EDX.

15. Concentrațiile radionuclizilor prezenți în afluenții Bistricioarei, determinați prin analize gamma, au fost folosite pentru calcularea parametrilor riscului radiologic.

16. Doza anuală echivalentă gonadă (AGDE) depășește valorile medii mondiale pentru toate râurile, datorită prezenței mineralizațiilor de U și Th și a mineralelor bogate în K în sedimentele din albia râurilor.

17. RLI depășește limita în sedimentele de pe pârâurile Valea Seacă, Prisăcani și Bradul datorită contextului geologic, în timp ce ceilalți parametri radiologici nu indică riscuri potențiale asociate cu sedimentele de râu din zona studiată.

18. Activitatea radionuclizilor naturali: ^{238}U , ^{232}Th și ^{40}K evidențiază semnătura geochimică a geologiei regionale și se reflectă în variația concentrației medii de activitate.

19. În ciuda activităților miniere din trecut, Barasău, Primătar și Grințieșul Mare, au cea mai mică concentrație de ^{238}U și ^{232}Th , fapt care se poate datora solubilității și mobilității uraniului, precum și prezenței materiei organice care poate influența procesul de transport al uraniului în sedimentele de râu.

20. Pentru fiecare punct de probare s-au determinat și parametri fizico - chimici ai apei (temperatură, pH, total solide dizolvate, conductivitate, oxigen dizolvat și potențialul redox), aceștia fiind mai mult indicatori ai calității apelor. Apa, fiind o resursă importantă, cunoașterea valorilor și concentrațiilor acestor parametri poate fi folosită ca sursă de plecare în evaluarea nivelului de poluare a acestor ape.

Referințe bibliografice

1. Alam M.N., Miah M.M.H., Chowdhury M.I., Kamal M., Ghose S., Islam, M.N., Mustafa M.N., Miah, M.S.R. (1999) – Radiation dose estimation from the radioactivity analysis of lime and cement used in Bangladesh. *Journal of Environmental Radioactivity*, **42**(1), 77–85. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(98\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(98)00027-7).
2. Alexandrescu G., Mureșan G., Peltz S., Săndulescu M. (1968) – *Harta Geologică a României, Scara 1:200.000, Foaia Toplița, Notă explicativă*. București, Institutul Geologic Român.
3. Anupam S., Sensarma S., Kumar K., Khanna P.P., Saini N.K. (2013) – Mineralogy and geochemistry of the Mahi River sediments in tectonically active western India: Implications for Deccan large igneous province source, weathering and mobility of elements in a semi-arid climate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **104**, 63–83.
4. Balintoni I., Balica C., Ducea M.N., Hann H.P. (2014) – Peri-Gondwanan terranes in the Romanian Carpathians: A review of their spatial distribution, origin, provenance, and evolution. *Geoscience Frontiers*, **5**, 395–411.
5. Balintoni I. (1997) – *Geotectonica terenurilor metamorfice din România*. Ed. Carpatica, 176 p., Cluj Napoca.
6. Bejenaru C., Cioloboc D. (1993) – Uranium exploration and production in Romania: Case histories and prospects. IAEA-TECDOC-823, Recent developments in uranium resources and supply. *Proceedings of a Technical Committee meeting held in Viena, 24-28 May 1993*, 193-205.
7. Beretka J., Mathew P.J. (1985) – Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health Physics*, **48**(1), 87–95. <https://doi.org/10.1097/00004032-198501000-00007>.
8. Bhuiyan M.A.H., Rahman M.J.J., Dampare S.B., Suzuki S. (2011) – Provenance, tectonics and source weathering of modern fluvial sediments of the Brahmaputra-Jamuna River, Bangladesh: Inference from Geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, **111**, 113–137.
9. Cawthorn R.G., Barnes S.J., Ballhaus C., Malitch K.N. (2005) – Platinum Group Element, Chromium, and Vanadium Deposits in Mafic and Ultramafic Rocks. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 215–249.

10. Chandrajith R., Dissanayake C.B., Tobschall H.J. (2000) – The Stream Sediment Geochemistry of the Walawe Ganga Basin of Sri Lanka - Implications for Gondwana Mineralization. *Gondwana Research*, **3**(2), 189–204.
11. Cocker M.D. (1998) – *Distribution of selected elements in stream sediments, stream hydrogeochemistry, and geology of the Flint River basin, Georgia*. Bulletin, 129, 111 p., Atalanta.
12. Dahlkamp F.J. (2016) – *Uranium Deposits of the World Europe*. ISBN 978-3-540-78554-5, 800p.
13. Domanik K.J., Hervig R.L., Peacock S.M. (1993) – Beryllium and boron in subduction zone minerals: An ion microprobe study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 4997–5010.
14. El Bouseily A.M., El Sokkary A.A. (1975) – The relation between Rb, Ba and Sr in granitic rocks. *Chemical Geology*, **16**, 207–219.
15. Fallah M., Jahangiri S., Jannadeleh H., Kameli M.A. (2019) – Distribution and risk assessment of radionuclide and river sediments along the Arvand River, Iran. *Microchemical Journal*, **146**, 10190–1094.
16. Farai I.P., Ademola J.A. (2005) – Radium equivalent activity concentrations in concrete building blocks in eight cities in Southwestern Nigeria. *Journal of Environmental Radioactivity*, **79**(2), 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.05.016>.
17. Gyula J. (1998) – *Geologia Masivului Alkalin Ditrău*. 297p, Miercurea Ciuc, Romania.
18. Hirtopanu P., Jakab G., Andersen C., Fairhurst J. (2013) – Thorite, thortogummite and xenotime-(Y) occurrence in Ditrău alkaline intrusive massif, East Carpathians, Romania. *Proceed. Roman. Acad.*, Seria B, **15**, 111–132.
19. Hirtopanu P., Fairhurst R.J., Jakab G., Andersen C. (2015) – Niobian rutile and its associations at Jolotca, Ditrău alkaline intrusive massif, east Carpathians, Romania. *Proceed. Roman. Acad.*, Seria B, **17**, 39–55.
20. Henderson P. (1984) – *Developments in Geochemistry. Rare Earth Elements Geochemistry*. 510p. ISBN 0-444-41635 – 8.
21. Honour V.C., Goodenough K.M., Shaw R.A., Gabudianu I., Hirtopanu P. (2018) – REE mineralisation within the Ditrău Alkaline Complex, Romania: Interplay of magmatic and hydrothermal processes. *Lithos*, **314-315**, 360–381.
22. Huang F., Evans L., Glasuer S. (2015) – Vanadium: Global (bio)geochemistry. *Chemical Geology*, **417**, 68–89.
23. Iancu O.G., Kovacs M. (2010) – Ore deposits and other classic localities in the Eastern Carpathians: From metamorphics to volcanic. *Acta Mineralogica-Petrographica*, **19**, 1–55.
24. Ionescu L. (1999) – *Geological, mineralogical and petrological study of the Bilbor-Tulgheş area (Eastern Carpathians), with special regard to the Tulgheş Group*. Teză de doctorat. Iaşi, Romania. 231p.
25. Janeczek J., Ewing R.C., (1992) – Structural formula of uraninite. *Journal of Nuclear Materials*, **190**, 128–132.
26. Kaiser H.F. (1958) – The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika*, **23**, 187–200.
27. Kelepertzis E., Galanos E., Mitsis I. (2013) – Origin, mineral speciation and geochemical baseline mapping of Ni and Cr in agricultural topsoils of Thiva Valley (central Greece). *Journal of Geochemical Exploration*, **125**, 56–68.
28. Kräutner H.G., Bindea G. (1995) – The Ditrău alkaline intrusive complex and its Geological environment. *Institutul Geologic al Romaniei*, **77**(3), 18–44.

29. Kohn M.J., Corrie S.L., Markley C. (2015) – The fall and rise of metamorphic zircon. *American Mineralogist*, **100**, 897–908.
30. Komov I.L., Lukashev A.N., Koplus A.V. (1994) – *Geochemical Methods of Prospecting for non-metallic minerals*. ISBN 90-6764-179-0. 393.
31. Mamont-Ciesla K., Gwiazdowski B., Biernacka M., Zak A. (1982) – *Radioactivity of building materials in Poland*. În G. Vohra, K.C. Pillai, S. Sadavisan (Eds.), *Natural radiation environment*, Halsted Press, 551p.
32. Meinhold G. (2010) – Rutile and its applications in earth sciences. *Earth-Science Reviews*, **102**, 1–28.
33. Munteanu M., Tatu M. (2003) – The East-Carpathian Crystalline-Mesozoic Zone (Romania): Paleozoic Amalgamation of Gondwana - and East European Craton-derived Terranes. *Gondwana Research*, **6**(2), 185–196.
34. Murad E. (1978) – Yttrium and Zirconium as geochemical guide elements in soil and stream sediments sequences. *Journal of soil Sciences*, **29**, 219–223.
35. Murariu T., Răileanu M., Turbot C. (2008) – Rb/Ba ratio in K – minerals of the granitic pegmatites as a metallogenic indicator. *Romanian Journal of Mineral Deposits*, **83**, 101–104.
36. Mutihac V., Stratulat M.I., Fechet R.M. (2004) – *Geologia României*. Editura Didactică și Pedagogică, București.
37. Mutihac V. (2010) – *Geologia României în contextul geostructural central-est-european*. Editura Didactică și Pedagogică, București.
38. Oni S.O., Olatunji A.S., Ehinola O.A. (2014) – Determination of Provenance and Tectonic Settings of Niger Delta Clastic Facies Using Well-Y, Onshore Delta State, Nigeria. *Journal of Geochemistry*, ID 960139, 1–13.
39. Ranasinghe P.N., Dissanayake C.B., Rupasinghe M.S. (2005) – Application of geochemical ratios for delineating gem-bearing areas in high grade metamorphic terrains. *Applied Geochemistry*, **20**, 1489–1495.
40. Ravisankar R., Chandramohan J., Chandrasekaran A., Prince Prakash Jebakumar J., Vijayalakshmi I., Vijayagopal P., Venkatraman B. (2015) – Assessments of radioactivity concentration of natural radionuclides and radiological hazard indices in sediment samples from the East coast of Tamilnadu, India with statistical approach. *Marine Pollution Bulletin*, **97**(1–2), 419–430. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.058>.
41. Rohana C., Dissanayake C.B., Tobschall H.J. (2000) – The Stream Sediment Geochemistry of the Walawe Ganga Basin of Sri Lanka - Implications for Gondwana Mineralization. *Gondwana Research*, **3**(2), 189–204.
42. Rubatto D. (2017) – Zircon: The metamorphic mineral. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **83**, 261–295.
43. Rubin J., Henry C.D., Price J.G. (1993) – The mobility of zirconium and other "immobile" elements during hydrothermal alteration. *Chemical Geology*, **110**, 29–47.
44. Rudnick R.L., Gao S. (2003) – *Composition of the continental crust*. *Treatise Geochemistry*. 64p. ISBN:0-08-043751-6.
45. Sandu M.C., Iancu G.O., Chelariu C., Ion A., Balaban S.I., Scarlat A.A. (2020) – Radiological risk assessment and spatial distribution of naturally occurring radionuclides within riverbed sediments near uranium deposits: tulghes-Grinties, Eastern Carpathians (Romania). *Journal of Radiation Research and Applied Science*, **13**(1), 730–746. <https://doi.org/10.1080/16878507.2020.1838038>.
46. Salminen R., Batista M.J., Bidovec M., Demetriades A., De Vivo B., De Vos W., Duris M., Gilucis A., Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G.,

Klein P., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O'Connor P.J., Olsson S.Å., Ottesen R.-T., Petersell V., Plant J.A., Reeder S., Salpeteur I., Sandström H., Siewers U., Steenfelt A., Tarvainen T. (2005) – *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 - Background Information, Methodology and Maps*. ISBN 951-913-2.

47. Sandu M.C., Soroaga L.V., Balaban S.I., Chelariu C., Chiscan O., Iancu G.O., Arsene C., Olariu R.I. (2021) – Trace elements distribution in stream sediments of an abandoned U mining site in the Eastern Carpathians, Romania, with particular focus on REEs. *Geochemistry*, **81**(2), 125761. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2021.125761>.

48. Săndulescu M., Dimitrescu R. (2004) – *Geological structure of the Romanian Carpathians*. 32nd International Geological Congress, Florence-Italy, August 20-28, 52p.

49. Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) – *The Continental Crust; Its composition and evolution; an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Blackwell, Oxford. 312p.

50. Taylor S.R., McLennan S.M. (1995) – The Geochemical evolution of the continental crust. *Review Geophysics*, **33**, 241–265.

51. Tholkappian M., Chadrasekaran A., Ganesh D., Chadramohan J., Harikrishnan N., Ravisankar R. (2018) – Determination of radioactivity levels and radiation hazards in coastal sediment samples of Chennai Coast, Tamilnadu, India using Gamma Ray Spectrometry with Statistical Approach. *Journal of Radiation and Nuclear Applications*, **3**(3), 171–182. <https://doi.org/10.18576/jrna/030307>.

52. Tofan G.B., Niță A, Nimară C., Păcurar B.N. (2016) – The exploitation of the Tulgheș-Grințieș uranium deposits between benefits and controversy. *Studia UBB Geographia*, **61**(1), 105–114.

53. Tufail M. (2012) – Radium equivalent activity in the light of UNSCEAR report. *Environmental Monitoring and Assessment*, **184**(9), 5663–5667. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2370-6>

54. UNSCEAR. (1993) – *Ionizing radiation: Sources and effects of ionizing radiation*. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation.

55. UNSCEAR. (1998) – *Ionizing radiation: Sources and effects of ionizing radiation*. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Report to the General Assembly.

56. UNSCEAR. (2000) – *Sources and effect of ionizing radiation*. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Report to the General Assembly, with Scientific Annexes.

57. Vodă A., Balintoni I. (1994) – Corelări litostratigrafice în cristalinelul Carpaților Orientali. *Studia Univ. Babeș-Bolyai, Geologia*, **39**(1-2), 61–66.

58. Winterburn P. (2015) – *Exploration geochemistry: Principles and practices for the strategic commodities Nb, Ta, Zr, and rare earth elements*. În: Simandl G.J., Neetz M. (Eds.), *Symposium on Strategic and Critical Materials Proceedings*, 193–197, November 13-14, 2015, Victoria, British Columbia.

