

UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI

FACULTATEA DE GEOGRAFIE ȘI GEOLOGIE
ȘCOALA DOCTORALĂ DE GEOȘTIINȚE



***Distribuția geochimică a elementelor chimice și
mineralogia sedimentelor din bazinul râului Săsar***

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. DAMIAN Gheorghe Ștefan

Student-doctorand:

Bereș Ioan Liviu

Cuprins

INTRODUCERE	1
1. ASPECTE FIZICO-GEOGRAFICE	6
2. PREZENTAREA GEOLOGICĂ A BAZINULUI RÂULUI SĂSAR.....	9
2.1.Descrierea geologică a bazinului hidrografic al râului Săsar.....	9
2.2. Principalele mineralizații din zona de studiu	11
2.3. Surse de poluare aflate în zona de studiu.....	13
3. METODOLOGIA DE LUCRU ȘI METODELE ANALITICE	14
3.1. Prelevarea și pregătirea probelor	14
3.2. Tehnici analitice.....	15
4. GRANULOMETRIA SEDIMENTELOR DIN BAZINUL RÂULUI SĂSAR	16
5. MINERALOGIA SEDIMENTELOR DIN BAZINUL RÂULUI SĂSAR.....	18
5.1. Aurul nativ	18
5.2. Sulfuri	20
5.3. Oxizi de fier și titan	21
5.4. Fosfați	25
5.5. Silicați	25
5.6. Componenti minerali antropici sau zguri metalurgice.....	28
6. GEOCHIMIA SEDIMENTELOR DIN BAZINUL RÂULUI SĂSAR	30
6.1. Geochimia elementelor majore	30
6.2.Geochimia elementelor minore.....	33
6.3.Geochimia elementelor toxice și potențial toxice.....	36
6.4. Geochimia pământurilor rare	40
6.5. Evaluarea poluării sedimentelor din bazinul râului Săsar.....	44
7. CONCLUZII.....	46
BIBLIOGRAFIE	51

INTRODUCERE

Geochimia și mineralogia sedimentelor din râuri și bazine hidrografice depinde în principal de caracteristicile fizice, chimice, geologice și biologice, de procesele și activitățile umane și, de climă. Chimismul apelor naturale poate fi atribuit reacțiilor dintre apă și roca de bază, iar procesele naturale, agricole și mineritul duc la variații ale chimismului sedimentelor. Metalele grele pot pătrunde în mediul acvatic atât din surse naturale, cât și din surse antropice (Yasami et al., 2019).

Pentru zonele cu activitate minieră extractivă sau metalurgică istorică sau actuală, poluarea cu metale grele ar trebui să fie o problemă prioritară ce trebuie rezolvată (Li et al. 2017). Activitățile antropice cum ar fi extracția, concentrarea și topirea minereurilor metalice au produs cantități mari de deșeuri miniere ce conțin o serie de metale grele. Aceste deșeuri miniere se pot dispersa mai ușor și mai rapid în mediu decât minereurile datorită dimensiunilor mai reduse (Csavina et al., 2011). În multe zone, deșeurile au fost transportate de către factorii de mediu, rezultând o contaminare pe un areal mai mare cu metale grele (Kim et al., 2014). Mineralele grele sunt eliberate în imediata apropiere (atmosfera, sol, sedimente) a sursei din care provin, provocând efecte negative asupra factorilor de mediu și a ecosistemelor (Fu et al., 2016).

Acumularea de metale grele în sedimente reprezintă un pericol persistent pentru sistemele acvatice și mediul natural. Când sunt eliberate din sedimente, metalele grele constituie o amenințare atât pentru flora și fauna acvatică, cât și pentru culturile agricole în care se pot acumula din apa folosită la irigații (Lee et al., 2019). În funcție de originea lor, unele dintre metalele grele acumulate în sedimente s-au dovedit a fi periculoase chiar și atunci când sunt prezente în cantități mici (Nguyen et al., 2020). Deci, este foarte important să se definească și să se analizeze indici care să descrie calitatea sedimentelor pentru a se putea evalua riscul de contaminare și toxicitate legat de prezența metalelor grele în mediul acvatic (Jaskuła et al., 2020).

Având în vedere sursele complexe ale metalelor grele, analiza componentelor principale se aplică, de obicei, pentru a distinge aportul surselor naturale și antropice (Szolnoki et al., 2013). Mai mult, unele studii au constatat că analizele statistice multivariate reprezintă o metodă eficientă de a aprecia relația dintre variabile (Dragovic et al., 2008).

Regiunea minieră Baia Mare este foarte cunoscută la nivel național și internațional atât pentru geologia sa, cât și pentru activitatea extractivă bogată și pentru multitudinea de minerale întâlnite în această zonă. Unele dintre cele mai importante exploatare miniere din cadrul regiunii miniere Baia Mare sunt cantonate în bazinul hidrografic al râului Săsar. Activitatea minieră nu s-a rezumat doar la partea extractivă, ci a fost una complexă, cu toate etapele procesării minereului până la obținerea metalelor și altor produse conexe.

Efectele negative ale industriei miniere se pot observa și azi, la peste 16 ani de la închiderea minelor din zonă. Majoritatea surselor de poluare sunt reprezentate de halde de steril, iazuri de decantare, depozite de deșeuri de la procesarea concentratului de minereu,

ape de mină și alte activități industriale. Sedimentele râului Săsar reflectă gradul de contaminare al bazinului hidrografic pe care îl drenează. Studiul acestor sedimente ne poate oferi o imagine de ansamblu asupra stadiului actual al contaminării în zona minieră Baia Mare. Mai mult, se pot identifica sursele de contaminare, atât cele naturale, cât și cele antropice.

Cel mai bun indicator al poluării este sănătatea ecosistemelor din zona afectată, astfel, pe baza rezultatelor obținute se poate face o evaluare a acestora și a efectelor contaminării asupra sănătății umane.

Pentru bazinul râului Săsar nu a fost realizat până acum un studiu complex al mineralogiei sedimentelor de râu și al efectelor posibile asupra populației a concentrațiilor elementelor toxice și potențial toxice din sedimente, și acest lucru a fost un deziderat al autorului ce a cântărit foarte mult în alegerea temei.

O noutate pentru bazinul minier Baia Mare este chiar studiul complex al sedimentelor râului Săsar, acesta fiind primul de acest fel pentru zona vizată. Studiul sedimentelor din punct de vedere geochimic și mineralogic se realizează pe baza analizelor fizico-chimice a probelor recoltate din bazinul râului Săsar. În prospectarea geologică se folosesc studiile geochimice pentru identificarea zonelor mineralizate și înțelegerea geologiei locale. De altfel, aceste studii geochimice se pot folosi și la evaluarea impactului asupra mediului.

La nivel internațional se pune accent tot mai mare pe studiile geochimice pentru a putea realiza o cunoaștere cât mai amănunțită a zonelor care prezintă o contaminare ridicată. Există programe de realizare a acestor studii la nivelul Europei și se realizează hărți ale distribuției elementelor chimice analizate (Salminen et al., 2005).

Prin acest studiu se contribuie la cunoașterea geochimiei și mineralogiei arealului studiat și la dezvoltarea continuă a bazelor de date cu zonele contaminate din Europa și din lume. Totodată, se va evidenția starea de sănătate a ecosistemului râului Săsar și a eventualelor surse de poluare a acestuia. Se pot contura chiar idei ale unor posibile surse de minerale exploatabile la nivel de hobby sau economic. Astfel, importanța studiului de față este evidentă și necesară pentru a completa informațiile cu privire la zona minieră Baia Mare.

Vor fi primele rezultate de acest fel pentru arealul de studiu și vor avea o importanță deosebită pentru cercetările din domeniu, deoarece vor reprezenta un punct de plecare și comparație în viitoarele studii.

Caracterul interdisciplinar al lucrării este dat de îmbinarea mai multor domenii și discipline, pornind de la chimie, matematică, mineralogie, geologie și mergând până la protecția mediului și statistică. Toate concură la realizarea unui studiu complex al zonei vizate și ajută la interpretarea și punerea în valoare a rezultatelor.

Zona minieră Baia Mare a fost intens studiată din punct de vedere al activității miniere, geologic și mineralogic. Primele consemnări asupra mineritului în zonă au fost semnalate în anul 1141, iar despre geologia zonei se amintește fugar prima dată în a doua jumătate a secolului al XVIII-lea, dar doar în secolul al XIX-lea apar lucrări despre mineralele întâlnite în zăcămintele exploatare (Manilici et. al., 1965). O pleiadă de articole

despre mineralogia și geologia zonei au fost publicate în ultimii zeci de ani, făcând din zona minieră Baia Mare un renume mondial. Tot aici s-au descris pentru prima dată în lume un număr de 9 minerale, ultimul dintre acestea, baïamareite, fiind aprobat de IMA în 2023.

Din punct de vedere al cercetării poluării, s-au realizat numeroase studii de determinare a contaminării solurilor în zona Baia Mare de-a lungul anilor. Și factorii biotici au fost analizați de către diferiți cercetători, dar nu s-a realizat un studiu detaliat al sedimentelor de râu. Iazurile de decantare a sterilului de mină din apropierea orașului Baia Mare au fost studiate de către Modoi et al. (2011) care a evidențiat impactul asupra mediului a acestora.

Două probe din sedimentele din râul Săsar și șase probe din râul Lăpuș, amonte și aval de confluența cu râul Săsar, au fost prelevate (Damian et al., 2022) cu ocazia realizării unui studiu internațional ce viza identificarea unor puncte comune în realizarea unui program de monitorizare a bazinului Tisei superioare, ce s-a concretizat prin publicarea mai multor articole științifice (SIMONA - Sediment-quality Information, Monitoring and Assessment System to support transnational cooperation for joint Danube Basin water management).

Un studiu realizat în bazinul minier Baia Mare, care a urmărit investigarea efectelor geologice și biologice ale drenajului acid al apelor de mină asupra pârâului Turț, județul Satu Mare, a fost realizat de către Nagy-Korodi et al. în anul 2011, și a demonstrat prezența unor concentrații mari de metale în sedimente.

S-au realizat studii ale zonei superioare a bazinului râului Lăpuș, afluentul râului Săsar, începând cu anul 2013, concretizate în lucrări științifice și două teze de doctorat. Efectele activității miniere asupra solurilor din zona minieră Băiuț-Văratec au fost revelate de către Chira et al. (2014) prin evidențierea arealelor de distribuție a metalelor grele. Dorotan et al. (2015) a întreprins un studiu care prezintă acumularea de metale grele în solurile și sedimentele aluviale ale râului Lăpuș, în bazinul superior al acestuia.

Ipoteze

- Sedimentele bazinului hidrografic al râului Săsar conțin o cantitate mare de elemente chimice considerate poluante ce provin de la activitatea minieră desfășurată în arealul de studiu până în anul 2007.
- Există un fond natural de poluare care poate fi mai mare în unele zone datorită compoziției mineralogice a rocilor sau a apropierii de suprafață a unor zăcămintele.
- Distribuția elementelor chimice este influențată de distanța de la sursele de proveniență și de acumularea acestora în sedimentele de râu.
- Calcularea unor indici de poluare pe baza analizelor chimice pot oferi informații cu privire la gradul de contaminare.

Teza fundamentală

Influența mineritului asupra geochimiei și mineralogiei bazinului hidrografic al râului Săsar, cu implicații asupra mediului înconjurător și a sănătății populației.

Scopul principal

Obiectivul principal al prezentului studiu este de a determina gradul de contaminare al sedimentelor din bazinul hidrografic al râului Săsar cu evidențierea posibilelor surse de contaminare și efectele acestora asupra mediului înconjurător și a sănătății populației.

Obiective

- Să se determine concentrațiile de elemente majore și minore din sedimentele râului Săsar pe baza analizelor chimice
- Să se realizeze distribuția spațială a elementelor pe baza rezultatelor analizelor chimice
- Să se realizeze studiul mineralelor grele pe baza analizelor mineralogice
- Să se determine sursa de proveniență a metalelor grele pe baza studiului mineralogic al acestora
- Să se coreleze activitatea minieră cu concentrația metalelor grele din sedimente pe baza interpretării analizelor fizico-chimice
- Să se realizeze distribuția geochimică a elementelor chimice din sedimentele râului Săsar pe baza analizelor chimice
- Să se evalueze gradul de contaminare pe baza indicilor de poluare

S-a realizat o analiză din perspectivă diacronică și holistică a elementelor de noutate cu privire la tema aleasă și s-a încercat integrarea acestora în conceperea unei metodologii de lucru care să îmbine obiectivele asumate cu mijloacele și instrumentele de lucru actuale și disponibile .

Pentru a se putea efectua un studiu complex și cât mai detaliat, este necesară utilizarea unor tehnici analitice adecvate, a căror rezultate să satisfacă cerințele cea mai exigente. Se vor utiliza tehnici analitice fizice, cum ar separarea gravimetrică a materialului recoltat, analize granulometrice, analiza la microscopul electronic, la lupa binoculară, la microsonda electronică, MicroRaman și difracție de raze X. Ca și analize chimice se va realiza analiza probelor cu ajutorul tehnici ICP-MS, care este cea mai folosită în studiul compoziției chimice a sedimentelor.

Pentru început se va realiza o prezentare în detaliu a mineralogiei arealului studiat, iar caracterizarea mineralogică se așteaptă să aducă rezultate deosebite, întrucât se vor utiliza tehnici moderne de analiză.

Rezultatele vor detalia compoziția elementelor majore, minore, a elementelor toxice și potențial toxice și a pământurilor rare, care nu a mai fost prezentată până acum în bazinul râului Săsar, și vor oferi o viziune mai amplă asupra acestora. Se vizează realizarea distribuției geochimice a elementelor chimice din arealul de studiu pe baza analizelor chimice.

În urma prelucrării statistice a rezultatelor analizelor chimice se vor putea emite concluzii cu privire la posibilele surse ale elementelor chimice analizate, iar pe baza calcului indicatorilor geochimici sunt de așteptat să se obțină rezultate privind gradul de poluare al sedimentelor de râu și al efectelor asupra sănătății umane.

Pentru atingerea obiectivelor, conținutul tezei de doctorat este structurat în 7 capitole principale:

În Capitolul I intitulat „ASPECTE FIZICO-GEOGRAFICE” sunt prezentate date geografice (relief, hidrologie, climă, soluri și utilizarea terenurilor) despre arealul studiat.

În Capitolul II intitulat „PREZENTAREA GEOLOGICĂ A BAZINULUI RÂULUI SĂSAR” este prezentat cadrul geologic general al zonei studiate și datele din literatura de specialitate referitoare la acest aspect.

Capitolul III cu titlul „METODOLOGIA DE LUCRU ȘI METODELE ANALITICE” prezintă succesiunea etapelor în vederea realizării obiectivelor propuse, fiind descrise etapa de teren, etapa de laborator și tehnicile analitice aplicate.

Capitolul IV cu titlul „GRANULOMETRIA SEDIMENTELOR DIN BAZINUL RÂULUI SĂSAR” prezintă o analiză a granulometriei sedimentelor din bazinul râului Săsar.

Capitolul V cu titlul „MINERALOGIA SEDIMENTELOR DIN BAZINUL RÂULUI SĂSAR” detaliază descrierea mineralogică a sedimentelor de râu din bazinul hidrografic al râului Săsar.

Capitolul VI cu titlul „GEOCHIMIA SEDIMENTELOR DIN BAZINUL RÂULUI SĂSAR” prezintă detalierea geochimiei elementelor majore, a celor minore, a elementelor toxice și potențial toxice și a pământurilor rare, precum și modul de calcul al indicilor de poluare și semnificația acestora.

Capitolul VII cu titlul „DISCUȚII” prezintă principalele comentarii care demonstrează originalitatea conținutului tezei de doctorat.

Capitolul cu titlul „CONCLUZII” care sintetizează principalele rezultate și noutăți științifice ale tezei de doctorat.

S-a facilitat accesul la instrumente și tehnică de analiză datorită eforturilor combinate ale Universității „Al. I. Cuza” din Iași, membrilor comisiei de îndrumare, a coordonatorului științific și astfel s-au realizat toate analizele propuse în Proiectul de Cercetare Științifică.

În primul rând doresc să-mi exprim cea mai profundă recunoștință conducătorului de doctorat, prof. univ. dr. Gheorghe DAMIAN, pentru răbdarea și înțelegerea de care a dat dovadă, precum și pentru îndrumarea științifică deosebită pe care mi-a acordat-o pe tot parcursul elaborării acestei teze de doctorat. De asemenea, doresc să adresez sincere mulțumiri d-lui. conf. univ. dr. Ionuț APOPEI și d-lui conf. univ. dr. Andrei BUZATU pentru sprijinul, coordonare și pentru sugestiile importante oferite pe durata studiului.

Le adresez mulțumiri membrilor comisiei de îndrumare, prof. univ. dr. Dan STUMBEA, conf. univ. dr. Ionuț APOPEI, conf. univ. dr. Andrei BUZATU pentru ajutorul și sugestiile oferite în realizarea tezei.

Doresc să mulțumesc d-lui șef lucr. dr. ing. Gheorghe IEPURE pentru ajutorul oferit de-a lungul perioadei de elaborare a tezei de doctorat.

Vreau să adresez sincere mulțumiri familiei care m-a sprijinit pe întreaga perioadă a tezei de doctorat.

1. ASPECTE FIZICO-GEOGRAFICE

Zona studiată corespunde limitelor bazinului hidrografic al râului Săsar și este situată în nord-vestul județului Maramureș (Figura 1.1). Râul Săsar are o orientare est-vest și străbate localitățile Baia Sprie, Tăuții de Sus și Baia Mare, fiind unul dintre principalele cursuri de apă din această regiune.

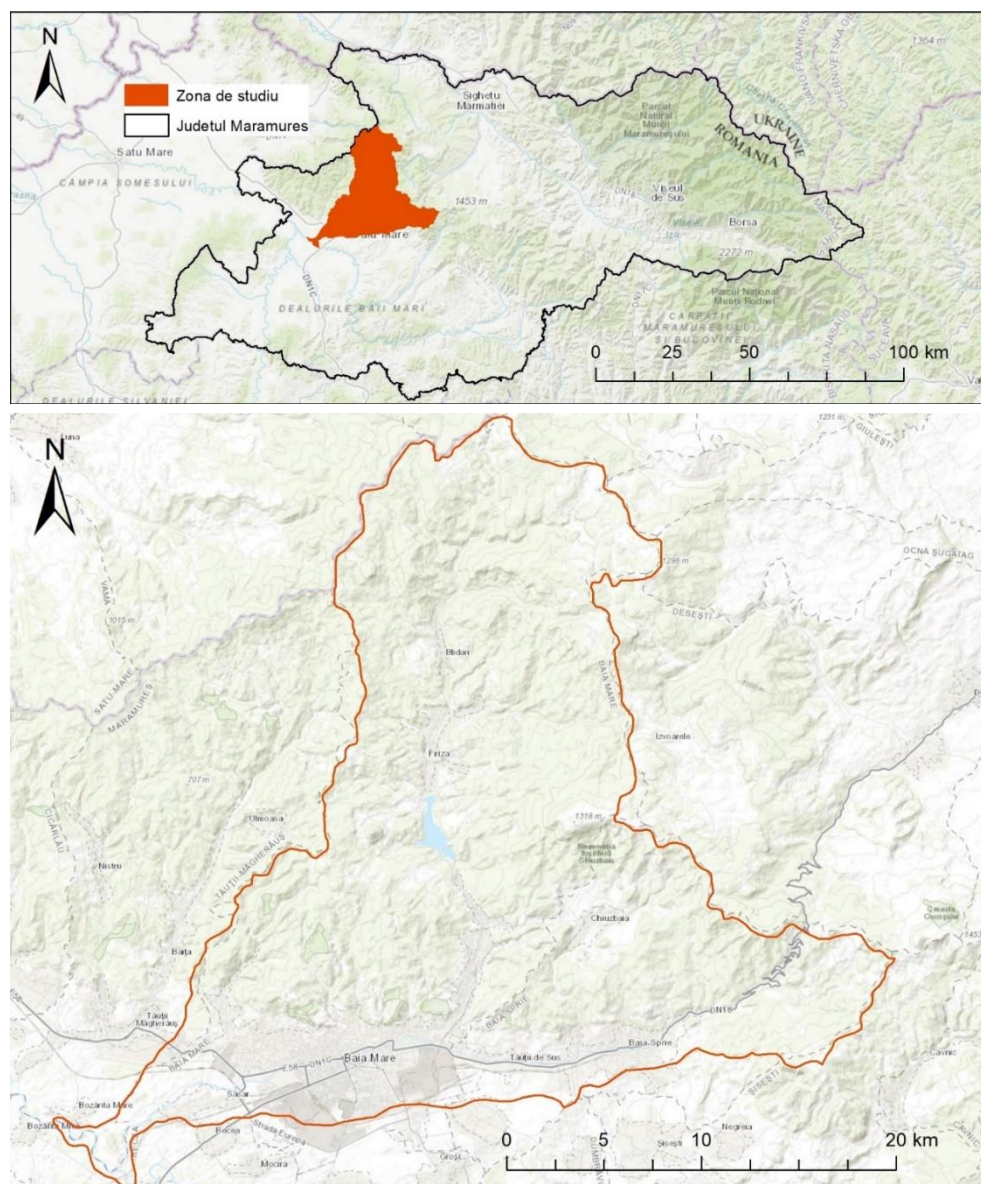


Figura 1.1. Localizarea zonei de studiu și limitele acesteia

Arealul este definit de trei mari unități de relief:

a) **Munții Igriș** se extind de la Pasul Huta până la Pasul Gutin și includ subunități precum Platoul Izvoarele sau Munții Pietroasa, cu altitudini semnificative (Vf. Pietroasa – 1200 m, Muntele Mic – 1012 m). Abrupturile de 100-400 m sunt rezultatul acumulărilor succesive de lave din timpul activității vulcanilor Igriș, Rotunda și Pleșca (Mac, Budai,

1992). La sud, Munceii Băii Mari formează o zonă de tranziție, cu altitudini ce nu depășesc 900 m (maxim 825 m).

b) **Munții Gutâi**, localizați între Pasul Gutin și Pasul Neteda, sunt caracterizați de un relief vulcanic masiv, cu platouri la ~1000 m altitudine și vârfuri proeminente precum Gutâiul Mare (1445 m), Gutâiul Doamnei (1417 m) și Secătura (1392 m). Forme reziduale spectaculoase, precum Creasta Cocoșului sau Laba de Iepure, sunt rezultatul eroziunii periglaciare (Posea et al., 1980). Măgurile vulcanice Mogoșa-Cava completează peisajul, atingând altitudini de peste 1200 m.

c) **Depresiunea Baia Mare** este delimitată de lanțurile muntoase Igriș-Gutâi și de înălțimile cristaline Codru-Prisaca-Preluca. Relieful este dominat de fâșii piemontane, câmpii de terasă și lunci aluvionare extinse, în special în zona inferioară a râului Săsar. Depozitele cuaternare stratificate formează baza reliefului colinar și de câmpie (Posea, 1962), conferind depresiunii un rol de zonă de tranziție între munte și câmpie.

Climatul este temperat-continental cu influențe oceanice (tip Dfb conform Köppen-Beck et al., 2018). Precipitațiile medii anuale se situează în jurul valorii de 976 mm (stația Baia Mare, 216 m), crescând de la vest (600-700 mm) spre est (până la 1500 mm – Atlasul climatologic al R.S.R., 1966). Perioada mai-octombrie este caracterizată de frecvente ploi torențiale, iar stratul de zăpadă persistă în medie 109 zile/an.

Temperatura medie anuală variază între -2,4°C (ianuarie) și 19,9°C (iulie), cu o amplitudine medie de 21,4°C. În nordul depresiunii Baia Mare, inversiunile termice sunt frecvente, iar stratul de zăpadă scade la 50-75 de zile/an. În zonele montane (Igriș), se menține între 100-150 zile, cu temperaturi medii de 2-6°C și precipitații de până la 1200 mm/an.

Zona de studiu include un sector din cursul râului Lăpuș, care primește din dreapta râul Săsar - element central al analizei hidrografice. Bazinul acestuia are o suprafață totală de 306 km², cu o asimetrie hidrografică accentuată (273 km² pe dreapta, doar 38 km² pe stânga). Râul Săsar, cu o lungime de 31 km, izvorăște din Munții Gutâi (alt. 1000 m) și se varsă în râul Lăpuș la 154 m, având o pantă medie de 27‰ și un coeficient de sinuozitate de 1,13.

Principalii afluenți sunt:

- *Valea Chiuzbaia* (10 km, pantă 68‰, 20 km²),
- *Râul Firiza* (28 km, 33‰, 168,6 km²),
- *Valea Neagră* (7 km, 66‰),
- *Valea Pistruită* (6 km, 92‰),
- *Valea Jidovoia* (7 km, 62‰),
- *Valea Usturoi*, *Valea Roșie* și *Valea Borcut*, izvorând din Munceii Băii Mari.

Debitul mediu multianual al râului Săsar este de 6,04 m³/s, cu maxime în aprilie și decembrie, și un minim în septembrie (~1,95 m³/s – Dragotă, 2006). Râul Firiza contribuie cu un debit de 2,44 m³/s la Blidari și 4,20 m³/s în aval de confluența cu Valea Neagră. Lacul Strâmtori-Firiza, construit în 1964, joacă un rol esențial în protecția împotriva inundațiilor

și în alimentarea cu apă a municipiului Baia Mare.

Apele freatice sunt distribuite în straturi nisipoase–argiloase, cu niveluri cuprinse între –1,5 m și –5 m, în funcție de terasa fluvială. Curentul subteran este orientat spre vest, în direcția râului Săsar.

Zona cuprinde patru clase și șapte tipuri de soluri:

- *Protisoluri* – litosoluri și aluviosoluri, răspândite în partea nordică și în lunca Săsarului;
- *Cambisoluri* – eutricambosoluri și districambosoluri, dezvoltate pe versanți însoriți, în Munceii Băii Mari;
- *Luvisoluri* – preluvosoluri și luvosoluri, prezente în Depresiunea Baia Mare;
- *Andisoluri* – pe platouri înalte cu roci vulcanice alterate (1000–1800 m alt.).

Majoritatea terenurilor (aprox. 85%) sunt acoperite cu păduri și pășuni (Figura 1.2). Zonele urbane și agricole, amplasate în lunci și terase joase, reprezintă peste 10% din suprafață. Se remarcă și suprafețele afectate de activități miniere și metalurgice, care au lăsat urme vizibile în peisajul actual.

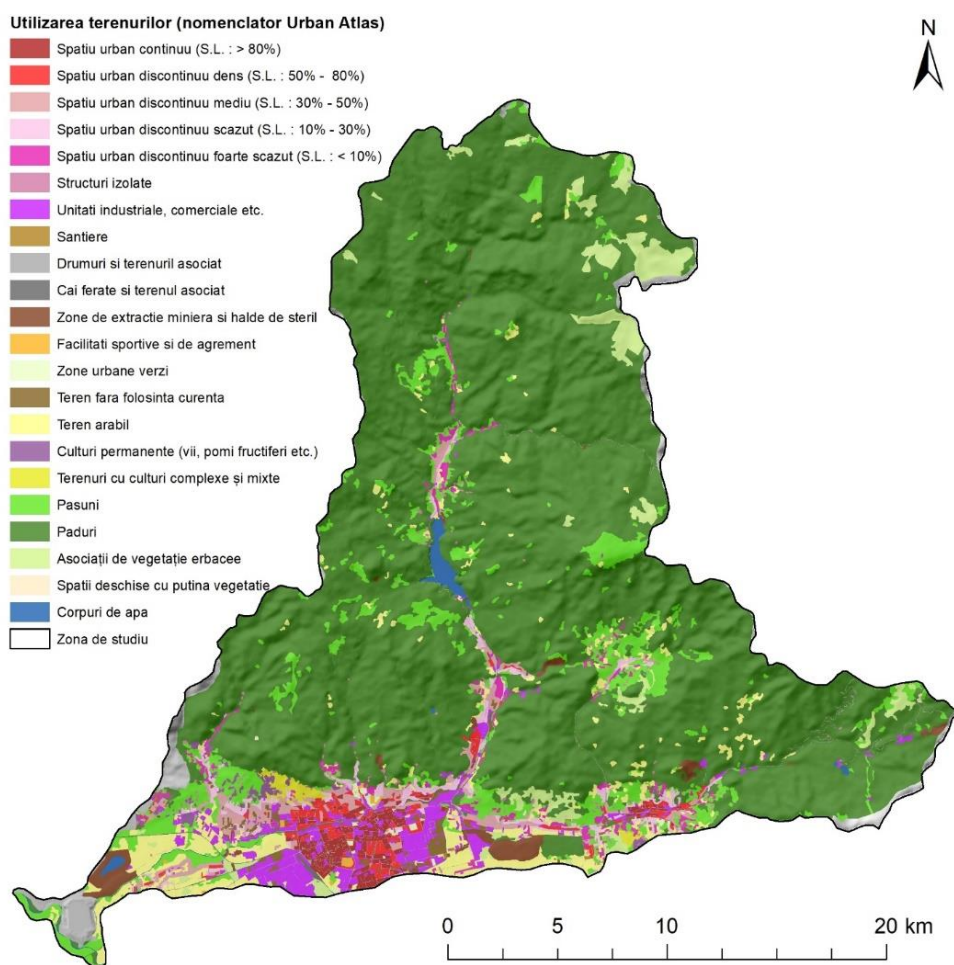


Figura 1.2. Harta utilizării terenurilor (extrasă din proiectul Urban Atlas al Agenției Copernicus, <https://land.copernicus.eu/local/urban-atlas/urban-atlas-2018>)

2. PREZENTAREA GEOLOGICĂ A BAZINULUI RÂULUI SĂSAR

Bazinul râului Săsar se plasează în zona central sudică a districtul metalogenetic Baia Mare din cadrul subprovinței asociate vulcanismului neogen din Carpații Orientali. Orientarea de ansamblu a districtului este E-V, atât a vulcanismului, cât și a metalogenezei, și este consecința acțiunii a fracturii crustale Dragoș-Vodă (Măldărescu și Popescu, 1980).

Zona neogen vulcanică Baia Mare separă trei bazine hidrografice principale: bazinul Maramureșului în nordul catenei, bazinul Oașului la vest de aceasta și bazinul Baia Mare în sudul acesteia (Mariaș, 2005).

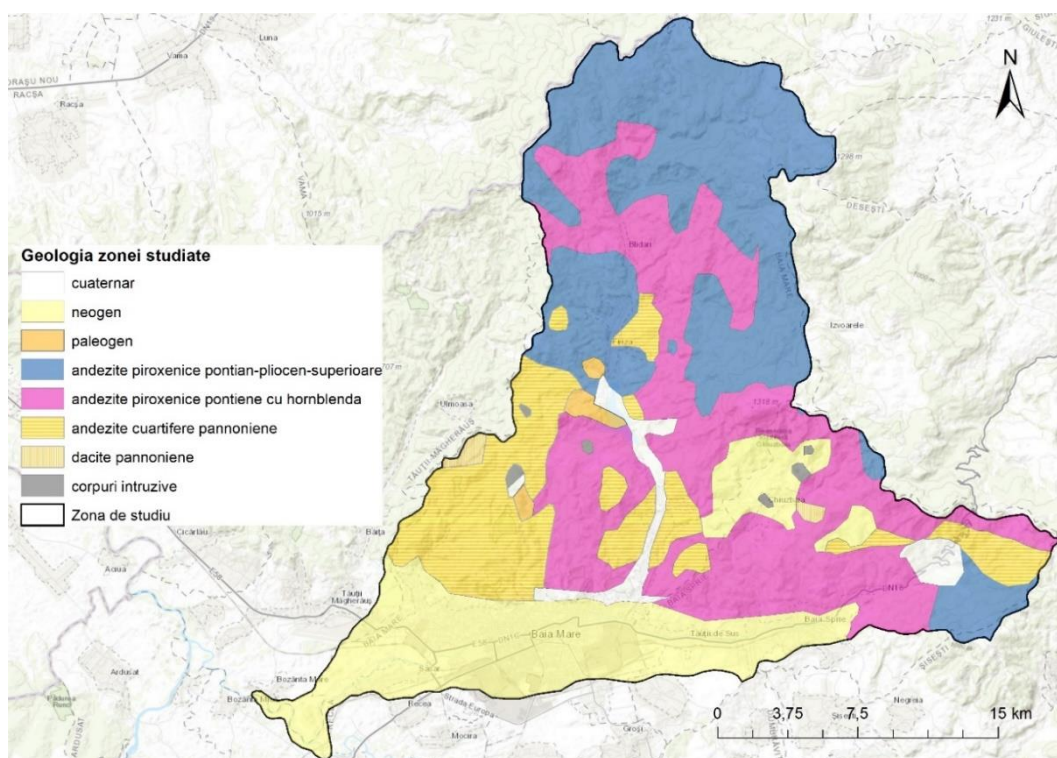


Figura 2.1. Harta geologică a arealului studiat

Zona Baia Mare include mineralizări de aur și metale comune, și reprezintă partea de NV a lanțului vulcanic al Neogenului din interiorul Munților Carpați de Est. Arcul vulcanic al Carpaților este produsul coliziunii continentale dintre plăcile africană și europeană (Săndulescu, 1984; Balintoni, 1997). Activitatea magmatică în Baia Mare este legată de intensificarea sistemului de extindere a Bazinului Transcarpatic (Seghedi și Downes, 2011).

2.1.Descrierea geologică a bazinului hidrografic al râului Săsar

Formațiunile geologie din bazinul râului Săsar sunt reprezentate prin roci magmatice neogene care constituie Munții vulcanici Igriș - Gutâi. Alături de roci

magmatice, apar formațiuni metamorfice și formațiuni sedimentare (Figura 2.1.).

Formațiunile metamorfice au fost puse în evidență în numeroase foraje efectuate pentru prospecțiuni geologice și hidrogeologice. Asemenea foraje sunt cele de la Apa Sărată și Valea Borcutului.

Forajul de pe valea Borcutului a interceptat, la 1200 m adâncime, roci metamorfice raportate la grupul de Someș (Borcoș et al., 1972a).

Formațiuni sedimentare

Paleogen: depozitele prebadeniene (Eocen), identificate pe Valea Romană, în Depresiunea Chiuzbaia, zona Săsar și în orizonturile inferioare ale minei Herja (Nedelcu, 1970; Borcoș et al., 1973), sunt compuse din gresii, microconglomerate, argile și marne. Acestea au fost corelate cu pânza wildflyschului (Botiza), interceptată în foraje din Baia Sprie (Săndulescu, 1984).

Badenian: prezent pe arii restrânse în zona Chiuzbaia și confirmat prin foraje în perimetrul Săsar, constă din marne și argile cu intercalații tufacee.

Sarmațian: formațiunile sarmațiene, localizate în Chiuzbaia și Ulmoasa, sunt reprezentate prin depozite de argile și marne, cele mai dezvoltate fiind pe interfluviul Jidovia–Chiuzbaia și în orizonturile –2 și –4 ale minei Herja (Borcoș et al., 1973). Acestea sunt suprapuse, în Depresiunea Baia Mare, de formațiuni pannoniene (Ghiurcă, 1970).

Pannonian: predomină în centrul bazinului, pe Valea Chiuzbaia și Firiza, fiind constituit din nisipuri cu intercalări de marne, marne nisipoase și gresii micacee (Borcoș et al., 1973). În partea superioară se dezvoltă faciesuri mlăștinoase–cărbunoase (Tăuții de Sus), echivalente cu tufuri ponțiene cu impresiuni foliare (Macovei & Givulescu, 2006).

Cuaternar: în Depresiunea Baia Mare apar depozite continentale-lacustre (nisipuri și pietrișuri), iar pe interfluvii sunt prezente argile galbene loessoide.

Pleistocen: formează strate de nisipuri limonitice și argile verzui-vineții cu spărtură poligonală și concrețiuni carbonatice, dezvoltate între râurile Săsar și Lăpuș. Trecerea spre depozitele pliocene este marcată de un orizont de pietriș cimentat cu gel limonitic manganos.

Holocen: apare în luncile actuale ale râurilor sub formă de conuri de dejecție, glacisuri și grohotișuri (Mogoșa, nord Baia Mare), alcătuite din fragmente de roci eruptive, însoțite de depozite eluviale și deluviale.

Formațiuni magmatice

Activitatea magmatică din Munții Oaș–Gutâi a debutat în Badenian cu o fază acidă explozivă calco-alkalină (riolit–riodacit), continuând în Sarmațian–Pontian cu episoade de vulcanism intermediar, marcate de emisia andezitelor piroxenice și cuarțifere (Giușcă et al., 1973; Szakács et al., 2012; Edelstein et al., 1992).

Andezite piroxenice sarmațiene: aflorează local (Valea Băița, Valea Usturoi, Borcut), fiind în general acoperite de vulcanite mai recente. Rocile, frecvent hidrotermalizate, conțin fenocristale de plagioclaz, augit și hipersten (Borcoș et al., 1973a).

Dacite pannoniene: apar limitat pe Valea Ulmoasa, Băița și Bartoș, fiind caracterizate prin textură porfirică cu megacristale de cuarț și feldspați. Foraje în Dealul

Crucii confirmă corpuri de dacit la adâncimi de peste 700 m (Nedelcu et al., 1970).

Andezite cuarțifere pannoniene: domină partea central-sudică a masivului (tipurile Piscuiatu, Colbu, Highișa), constituind curgeri de lave, piroclastite și nivele volcano-sedimentare între Băița și Firiza. Hidrotermalizarea are caracter regional (Borcoș et al., 1973a).

Andezite piroxenice cu hornblendă (Jereapăn): răspândite în estul Văii Firiza și în zona Herja–Chiuzbaia, acoperă depozitele pannoniene și includ varietăți ca Breze, neafectate de alterare hidrotermală. Mineralogia este dominată de plagioclaz, augit, hipersten și hornblenda opacizată (Borcoș et al., 1973a; Damian, 2003).

Andezite piroxenice ponțiene–pliocene superioare: cele mai extinse ca areal, definesc creasta principală și versanții nordici ai masivului, fiind constituite din curgeri de lave și, subordonat, piroclastite. Rocile prezintă texturi porfirice, cu plagioclaz, augit și hipersten, iar în masă fundamentală apar microlite orientate fluidal (Borcoș et al., 1973c; Lang et al., 1973; Kovacs, 2002). constituie lave și subordonat piroclastite sau corpuri eruptive. Acestea din urmă sunt bine reprezentate în perimetrul minei Herja unde, la alcătuirea corpurilor eruptive participă și roci dioritice (Damian, 2003).

Andezite piroxenice pannonian superioare, constituie formațiunea cu răspândirea cea mai largă în cuprinsul munților Gutâi, ocupând aproape în totalitate partea nordică a masivului eruptiv și generând aspectele morfologice majore ale regiunii. Din creasta principală, curgerile de andezite piroxenice pliocen-superioare deversează și pe clina sudică, acoperind în zonele cele mai înalte produse vulcanice mai vechi (Borcoș et al., 1973a). Andezitele piroxenice ponțian-pliocen-superioare alcătuiesc aproape în totalitate curgeri de lave, nivele de piroclastite apar subordonat, în special la partea inferioară a structurii vulcanice. Corpuri eruptive concordante și discordante sunt prezente în special pe marginea de nord și est a masivului vulcanic.

Studiul microscopic arată că rocile sunt constituite dintr-un număr redus de componenți mineralogici, în principal din plagioclaz, augit și hipersten, (Lang et al., 1973; Kovacs, 2002). Sub microscop se disting: plagioclazul (adesea maclat) cu conținuturi în anortit ce variază în limite largi, augitul și hiperstenul. Sporadic apare hornblenda bazaltică, frecvent opacizată, uneori suferind procese de biotitizare. În compoziția masei fundamentale participă microlite de plagioclazi și piroxeni, minerale opace și uneori cuarțul și sticla vulcanică. Frecvent apar texturi fluidale ca urmare a orientării preferențiale a microlitelor de plagioclaz (Borcoș et al., 1973c).

2.2. Principalele mineralizații din zona de studiu

Săsar

Câmpul metalogenetic Săsar include o structură mineralizată complexă, alcătuită din mai multe grupe de filoane cu orientări variate (NNE–SSV și NNV–SSE), grupate în sistemele Sofia, Aurum, Adam–Veta, Valea Roșie, Wilhelm, Dealul Crucii, precum și în

stockwork-ul aurifer Borzaș.

- *Sofia* - reprezintă centrul zăcămintului și se remarcă prin mineralizație omogenă cu caracter auro-argentifer; mineralogia cuprinde în principal pirită, sfalerit, galenă, marcasită și aur nativ, cu localizări preferențiale de stibină și sulfosăruri de argint (Petrulian et al., 1960; Borcoș et al., 1972a,c).
- *Aurum* - este localizat în vestul aparatului vulcanic valea Toncii, cu mineralizații dezvoltate atât pe fractura principală cât și în breccii, sub formă de cuiburi și rețele de vinișoare. Sfaleritul și pirită sunt predominante, iar gangue este dominat de cuarț, adular și rodocrozit (Borcoș et al., 1972a).
- *Adam-Veta* - pe flancul vestic al aceleiași structuri, cuprinde filoane discontinue (Adam I, II și Veta), într-o aureolă hidrotermală comună cu Aurum și Borzaș. Mineralizația este bogată în pirită, cu prezențe subordonate de blendă, galenă și aur nativ.
- *Borzaș* - apare sub forma unui stock aurifer, constituit din andezite cuarțifere adularizate și silicificate. Pirită auriferă este predominantă, alături de aur, sfalerit, galenă, calcopirită și gangue de cuarț-adular (Gurău et al., 1970; Borcoș et al., 1972a).
- *Valea Roșie* - este asociat unui sistem de fracturi orientate N-S, dezvoltat în andezite cuarțifere și piroxenice sarmațiene. Mineralizația are caracter auro-argentifer, cu acumulări de pirită, sfalerit, galenă, tetraedrit și minerale supergene specifice, inclusiv gibbsit, diaspor, monsmendit și inesit (Borcoș et al., 1972a).
- *Wilhelm* - situat în dacitele hidrotermalizate ale Ulmoasei, prezintă mineralizații aurifere și argentifere distribuite în parageneză cu pirită, arsenopirită, tetraedrit și cuarț-adular (Borcoș et al., 1972c).
- *Dealul Crucii* - zăcămint cu o lungă istorie exploatativă, este alcătuit dintr-un filon principal (peste 1000 m lungime și până la 15 m grosime), dezvoltat în roci vulcanice și sedimentare (Cretacic-Pannonian). Mineralogia este bogată în sulfosăruri de plumb și antimoniu (andorit, jamesonit, semseyit, zinkenit), asociate cu cuarț cenușiu, calcit, galenă, sfalerit și alte sulfuri (Nedelcu et al., 1970; Ghițulescu, 1932).

Herja

Situat la marginea nord-estică a municipiului Baia Mare, zăcămintul este asociat cu andezitele piroxenice de tip Jereapăn și cu un corp subvulcanic constituit din cuarț-microdiorite și cuarț-micromonzonite porfirice (Damian, 2003). Mineralizația se prezintă exclusiv sub formă de filoane, localizate atât în corpul intruziv cât și în formațiunile sedimentare învecinate. Transformările hidrotermale (propilitizare, cloritizare, sericitizare, argilizare) preced formarea unei parageneze minerale extrem de diversificate, ce include sulfuri comune (pirita, pirotita, sfalerit, galenă), sulfosăruri complexe (stibnit, tetraedrit, andorit, semseyit) și minerale rare sau recent descoperite (freibergit, fülöppit, iordanit, aur nativ) (Borcoș et al., 1973c; Damian, 2003).

Baia Sprie

Zăcământul se dezvoltă la sudul masivului Gutâi, pe linia tectono-vulcanică Dragoș Vodă, într-un dyke de andezite piroxenice. Mineralizația este concentrată pe fracturi de contact și transversale, asociate proceselor hidrotermale zonale (cloritizare, adularizare, sericitizare, argilizare). Filonul Principal, localizat pe contactul nordic al dyke-ului, cuprinde o varietate de minerale metalice și de gangă (pirită, galenă, wolframit, stibină, arsenopirită, semseyit, proustite), dar și sulfosăruri de bismut (bismutină, cosalit, lillianit) (Borcoș et al., 1973c; Buzatu et al., 2015).

Șuior

Localizat la 25 km est de Baia Mare, pe același aliniament vulcano-tectonic, zăcământul este asociat unui corp de andezite piroxenice ponțiene alterate hidrotermal. Filonul Cremenea, corp mineralizat de mari dimensiuni (lungime ~800 m), prezintă mineralizație zonală verticală: auriferă în partea superioară și plumbo-zinciferă în zona inferioară. Parageneza include cuarț impregnat cu pirită, sfalerit, galenă, arsenopirită, calcopirită, tetraedrit și aur nativ, însoțite de sulfosăruri de bismut din seria galenă–matildit (Borcoș et al., 1973c; Damian et al., 2008).

2.3. Surse de poluare aflate în zona de studiu

În bazinul hidrografic al râului Săsar sunt numeroase surse de poluare, reprezentate de haldele de steril de mină, iazuri de decantare și uzine metalurgice. Haldele de steril de mină se regăsesc în perimetrele exploatărilor miniere din zonă și reflectă geologia zonei și mineralizațiile exploatate. În principal haldele conțin roca prin care s-au făcut lucrări miniere de deschidere a unor zăcăminte și porțiuni din filon care nu au avut un potențial economic. Acești constituenți ai haldelor au suferit și suferă alterări supergene și rezultă o diversitate foarte mare de produși secundari.

Iazurile de decantare conțin deșeuri provenite din valorificarea minereurilor din zona Baia Mare. Iazurile de decantare conțin o asociere de particule minerale cu dimensiuni reduse, sub 0,6mm. Toate iazurile de decantare sunt iazuri de tip șes. Materialele depuse în iazurile de decantare conțin metale grele și substanțe toxice (reactivi de flotație) periculoase pentru mediu.

În zona Baia Mare au existat două platforme metalurgice care au prelucrat cupru (Pheonix/Cuprom) până în anul 2009 și plumb (la Romplumb) până în anul 2012.

3. METODOLOGIA DE LUCRU ȘI METODELE ANALITICE

3.1. Prelevarea și pregătirea probelor

Un total de 40 de probe de sedimente au fost colectate din râul Săsar (RS) și din șase afluenți (Firiza – RF, Lăpuș – RL, Valea Borcutului – VB, Valea Chiuzbăii – VC, Valea Usturoi – VU și Valea Roșiei – VR). Prelevarea s-a realizat din curentul activ, la adâncimi de 5–25 cm, utilizând ustensile din oțel inoxidabil și plastic pentru a preveni contaminarea. Fiecare probă a fost compusă din 5–10 probe parțiale distribuite pe o distanță de ~10 m în aval și amonte de punctul selectat.

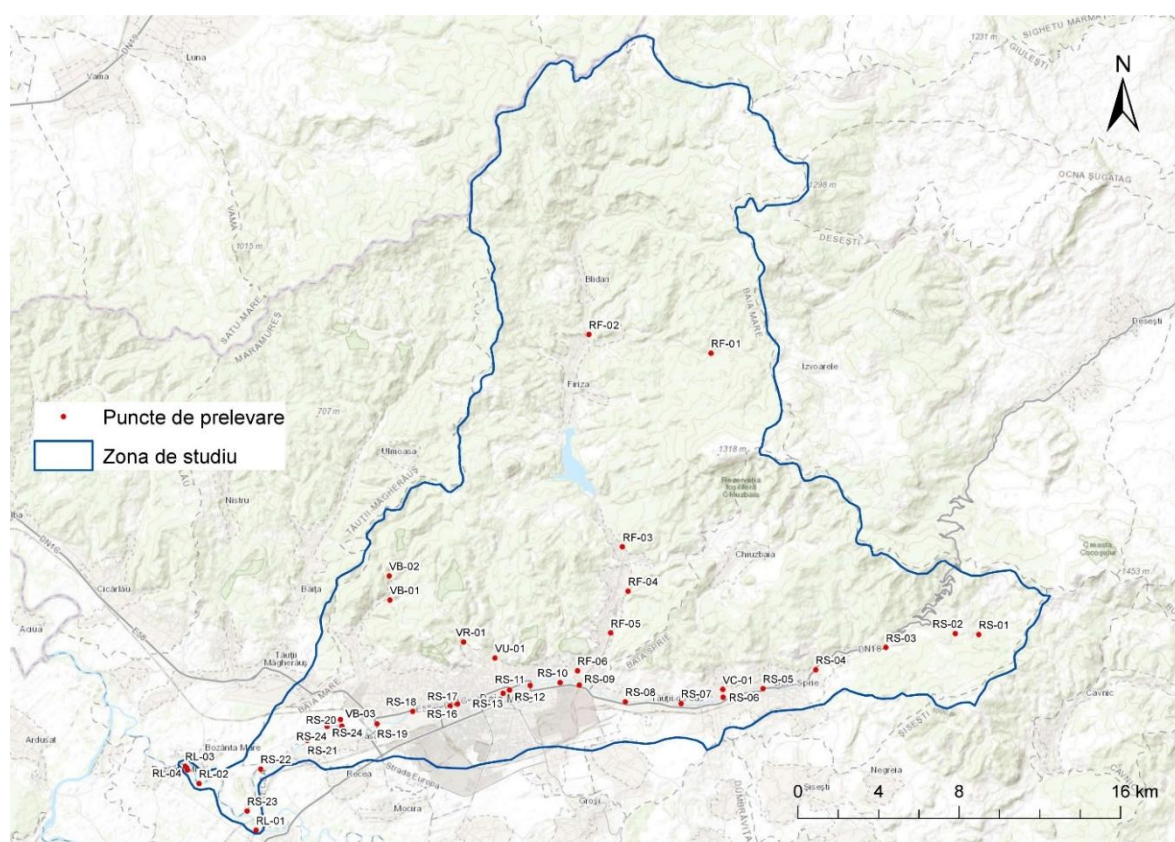


Figura 3.1. Punctele de prelevare ale probelor din sedimentele bazinului râului Săsar

După etichetare, probele (8-9 kg) au fost transportate la laborator, unde au fost împărțite după cum urmează: 3-3,5 kg pentru analize chimice și restul pentru determinări granulometrice și minerale grele. Probele chimice au fost uscate la temperatura camerei (≥ 48 h), apoi cernute, iar fracția $< 0,063$ mm a fost măcinată în mojar de agat. Din această fracție a fost folosită o cantitate de 5 g în vederea analizelor și trimisă către laboratoare specializate.

Având în vedere tendința metalelor grele de a se concentra în fracțiile fine (Yasami et al., 2019), a fost analizată exclusiv fracția < 63 μm , în conformitate cu „Sampling Strategy for Chemical Monitoring in Sediment” (CE, Document nr. 25).

Pentru determinarea mineralelor grele, s-a utilizat separarea gravitațională cu șaitrocul, obținându-se un concentrat din care o parte a fost prelucrată sub formă de secțiuni lustruite. Rețeaua de probare (Figura 3.1) a fost stabilită ținând cont de contextul geologic, petrografic și de sursele potențiale de poluare din arealul studiat.

3.2. Tehnici analitice

Determinări granulometrice

Analizele granulometrice au fost efectuate prin cernere uscată a probelor cântărite analitic, utilizând o suită de site standard. Sedimentele au fost repartizate în patru clase granulometrice:

- >2,0 mm – echivalent pietriș și bolovăniș
- 2–0,25 mm – nisip foarte grosier, grosier și mediu
- 0,25–0,063 mm – nisip fin și foarte fin
- <0,063 mm – silturi și fracțiunea argiloasă

Analize mineralogice

Compoziția mineralogică a fost determinată printr-o abordare combinată:

- Lupă binoculară: identificarea mineralelor primare (cuarț, feldspat, pirită etc.)
- Microscopie calcografică: observarea mineralelor grele în secțiuni lustruite,
- Difracție de raze X (XRD)
- Microsondă electronică (EMPA)
- Spectrometrie Micro-Raman:

Analize chimice

Determinările chimice au fost realizate prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS), în laboratorul ALS România (Roșia Montană). Probele au fost dizolvate în aqua regia (HCl:HNO₃ 3:1), cu validarea calității conform certificatului RM21169673 emis de ALS Global.

Procesarea datelor

Datele mineralogice și geochemice au fost interpretate cu diferite soft-uri dedicate (X-powder, Origin 8.5, XLStat, NCSS, și ArcGIS Desktop 10.2).

4. GRANULOMETRIA SEDIMENTELOR DIN BAZINUL RÂULUI SĂSAR

Distribuția sedimentelor de-a lungul unui sistem fluvial variază semnificativ între cursurile superior, mediu și inferior, în funcție de factori precum topografia, hidrodinamica, morfologia și climatul regional (Li et al., 2023b). În cursul superior, panta accentuată favorizează transportul rapid al sedimentelor grosiere, cu origine locală, în timp ce în cursul mediu scăderea gradientului determină o sortare crescută, prin aport adițional din afluenți și eroziune laterală (Rieuwerts et al., 2014). În aval, viteza de curgere scăzută permite depunerea fracțiunilor fine (nisip fin, silt, argilă), sursa sedimentelor devenind în general îndepărtată (Resongles et al., 2014).

Proximitatea față de iazuri de decantare influențează semnificativ compoziția sedimentară; sedimentele apropiate acestor structuri conțin proporții crescute de silt și fracțiune argiloasă (Alonso et al., 2020). Dimensiunea particulelor este un factor esențial în mobilitatea și capacitatea de reținere a contaminanților: fracția $<63 \mu\text{m}$ (silt + argilă) tinde să concentreze cele mai mari cantități de metale grele (Bouzekri et al., 2019), deși concentrații relevante pot apărea și în nisipurile grosiere ($>63 \mu\text{m}$) (Lin et al., 2003; Horowitz, 1991).

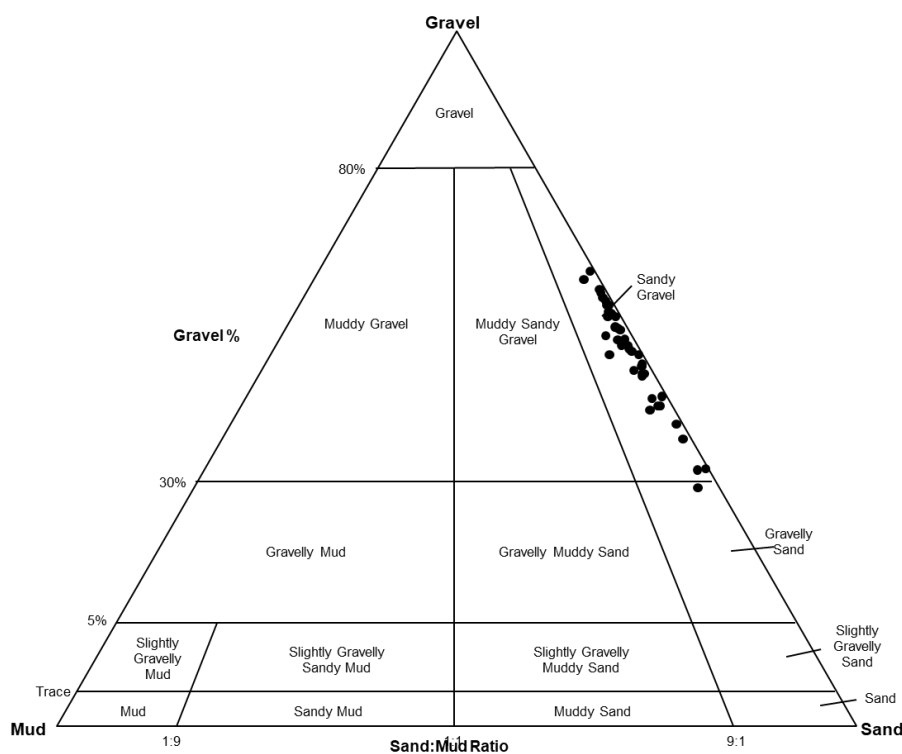


Figura 4.1. Clasificarea sedimentelor de râu după schema lui Folk (Folk, 1954)

Conform ghidurilor europene (EC 2009; 2010), fracția $<63 \mu\text{m}$ este recomandată pentru monitorizarea contaminării metalice, în timp ce fracția $<2 \text{ mm}$ este relevantă pentru contaminanți organici. Aceleași recomandări sunt reflectate în legislația națională (Ordinul

MMGA 161/2006), care stabilește standardele de calitate chimică raportate la fracția <63 μm .

În acest context, studiul de față analizează fracția <63 μm , întrucât permite comparabilitate cu standardele legislative naționale și europene, precum și o evaluare reprezentativă a contaminării sedimentare.

Clasificarea sedimentelor s-a realizat conform scalei Udden–Wentworth, utilizând patru clase granulometrice: >2 mm (pietriș, bolovăniș), 2–0,25 mm (nisip grosier), 0,25–0,063 mm (nisip fin) și <0,063 mm (silt, argilă). Analiza granulometrică a evidențiat o participare redusă a sedimentelor fine, rezultat explicabil prin pantele abrupte și curgerile rapide ale râurilor din arealul studiat.

Schema de clasificare Folk (Folk, 1954) a fost aleasă pentru a clasifica tipul de sedimente de râu, deoarece este recunoscută la nivel internațional și este folosită în studii sedimentologice aplicate pe scară largă. Pentru această clasificare s-au folosit trei clase granulometrice: cea peste 2 mm (asociată pietrișului), cea asociată nisipului (între 2 mm și 0,063 mm) și cea asociată siltului și argilei (sub 0,063 mm).

Realizând clasificarea sedimentelor după modelul lui Folk s-a obținut diagrama ternară (Figura 4.1.), din care reiese că sedimentele de râu analizate sunt încadrate în clasa pietriș nisipos. Se poate observa că se respectă același trend în tot bazinul râului Săsar, cu variații destul de mici în ceea ce privește proporția de pietriș și nisip.

5. MINERALOGIA SEDIMENTELOR DIN BAZINUL RÂULUI SĂSAR

Compoziția mineralogică a sedimentelor este influențată de compoziția mineralogică și petrografică a formațiunilor geologice din bazinul râului Săsar (Surour et al., 2003). De asemenea, compoziția mineralogică depinde de gradul de stabilitate sau de alterare a mineralelor, dar și de densitatea acestora.

Mineralogia sedimentelor este dominată de cuarț (53-67%), urmat de feldspat (10-12%), în timp ce mica reprezintă 6-8%, iar minerale argiloase 3-5%. Carbonații (calcit și dolomit) au fost identificați în procent de 3-4%. Piroxenii apar, de asemenea, în proporție redusă (3-5%), iar minerale grele (magnetit, ilmenit, rutil) apar în proporție de 3-5%. Apar și componenții de origine antropică în proporție de 4-6%, reprezentați prin fragmente de zguri metalurgice. Mai apar sulfuri, reprezentate în special prin pirită, calcopirită, sfalerit și galenă (1-2%). În cantități mici a fost identificat: aur nativ, granați, sfen, apatit și zircon.

5.1. Aurul nativ

Aurul aluvionar a fost identificat în sedimentele din Valea Roșie și în sectorul aval de confluența râului Lăpuș cu râul Săsar. Prezența acestuia este asociată atât cu surse primare (zăcămintele filoniene aurifere din zona superioară a Văii Roșii), cât și cu surse secundare, precum haldele de steril de mină (Nesterenko & Zhmodik, 2014; Lawrence et al., 2022). Istoric, aurul era exploatat din aluviunile Săsarului (cunoscut sub denumirea „Rivulus Dominarum”) încă din Evul Mediu (Bodiu et al., 1975).

În România, aur aluvionar a mai fost documentat în areale precum Pianu de Sus, râurile Nera, Argeș, Topolog și Strei (Balaban & Costea, 1999; Bedeleian & Bedeleian, 2001; Galcenco et al., 1995; Popa et al., 2006; Cristea-Stan et al., 2016).

Pe Valea Roșie, aurul se prezintă ca pepite submilimetrice (0,5–0,8 mm), cu aspect subrotunjit și angular (Figura 5.1.), asociate cu nisip grosier și, uneori, cimentate în limonit. Prezența striărilor paralele și formele neregulate indică o proveniență locală, prin dezagregarea mineralelor aurifere (ex. pirită) în mediu oxidant (Moufti, 2014). Analizele EDX indică o compoziție de tip Au–Ag, cu conținut de aur între 49,63–75,02% și argint 24,98–50,37%, susținând ipoteza unui transport hidraulic redus.

În aval de confluența Lăpuș–Săsar a fost identificată o pepită auriferă izolată (~1,5 mm), cu formă rotunjită și fațete plate (Figura 5.2. c., d.), caracteristici specifice pepitelor secundare transportate pe distanțe mari. Aceasta prezintă o puritate înaltă (99,14% Au), cu urme minore de Ag (0,13%) și Fe (0,73%) și nu prezintă fețe cristalografice sau striții - dovezi suplimentare ale transportului îndelungat (Moufti et al., 2014). Pepite cu caracteristici similare au fost raportate la Pianu de Sus (Popa et al., 2006).

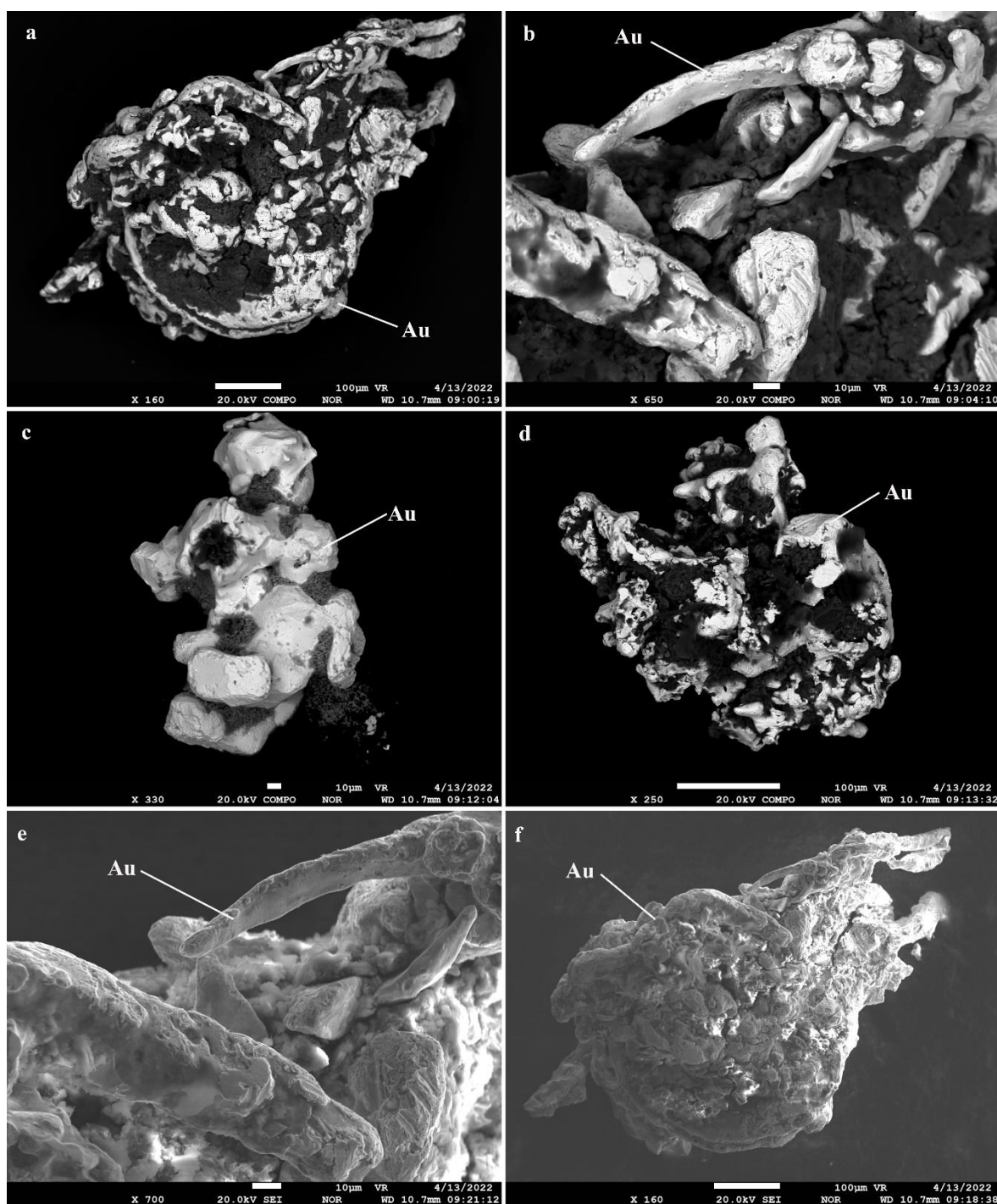


Figura 5.1. Imagini la microsonda electronică a granulelor de aur identificate în sedimentele din bazinul râului Săsar a. VR-1_f1; b. VR-1_f2; c. VR-1_f5; d. VR-1_f5; e. VR-1_f9; f. VR-1_f8 (*Au – aur*)

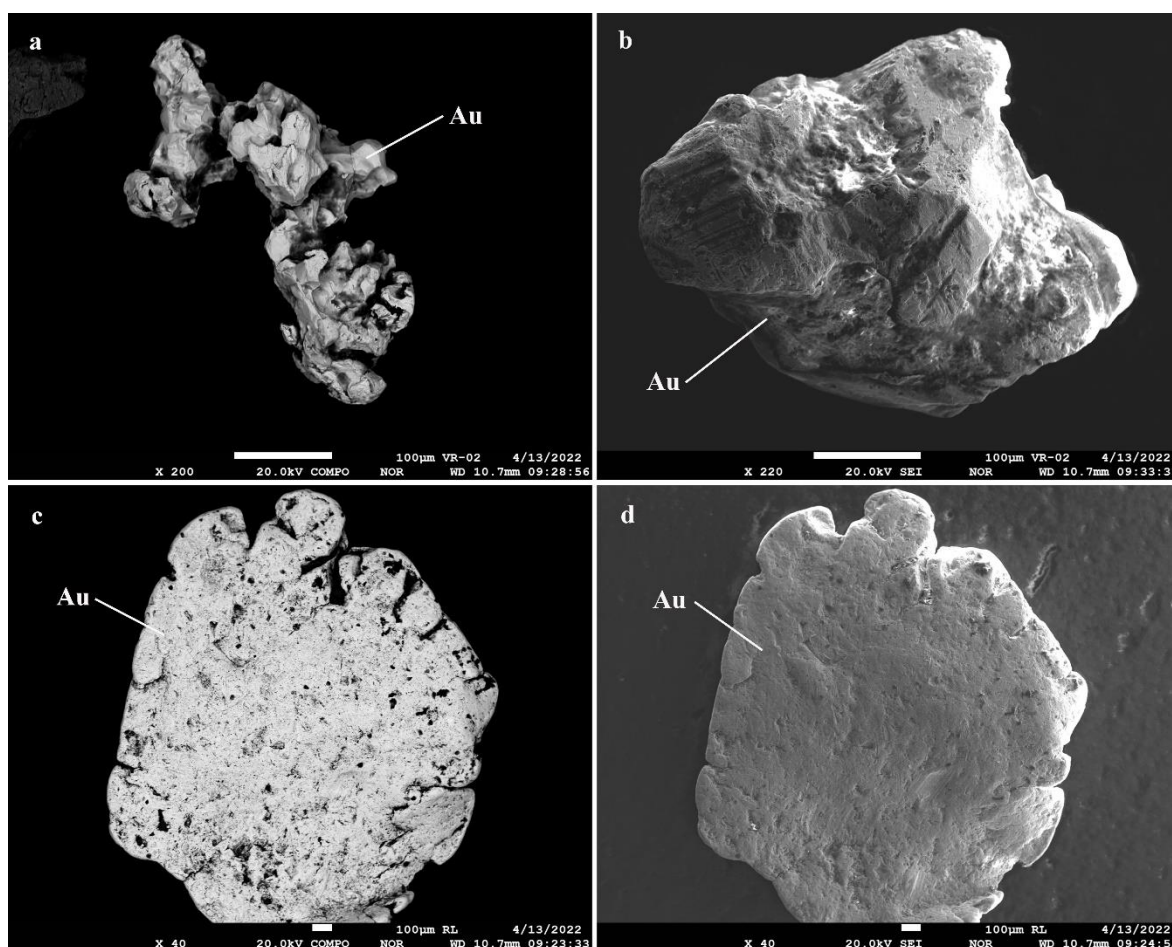


Figura 5.2. Imagini la microsonda electronică a granulelor de aur identificate în sedimentele din bazinul râului Săsar a. VR-2_f1; b. VR-2_f2; c. RL-2_f1; d. RL-02_f2 (*Au* – aur)

5.2. Sulfuri

Analiza microscopică a sedimentelor din râul Săsar relevă o abundență redusă de sulfuri, fenomen atribuit proceselor de alterare supergenă (hidratare–oxidare) și degradării mecanice în timpul transportului fluvial.

Pirita este sulful dominant, fiind prezentă atât în râul principal, cât și în afluenți (Firiza, Valea Roșie, Valea Borcutului), în special în concentrațiile de minerale grele. Se prezintă sub formă de granule <2 mm, angulare sau subrotunjite (Figura 5.3. a, b, c), în general nealterate – indicând o acumulare recentă. Uneori, pirita formează agregate idiomorfe și hipidiomorfe. Sursele probabile includ halde de steril din Șuior, Baia Sprie, Herja, Valea Roșie și Valea Borcutului. Fragmentele alterate prezintă pelicule subțiri, sugerând începuturi de alterare supergenă. Pirita protejată ca incluziune în magnetit poate rezista alterării și transportului fluvial.

Compoziția chimică a piritei, determinată prin microsondă electronică, indică prezența Cu, Ni, Co și Sb, care substituie fierul în structura rețelei minerale. Aceste elemente explică valorile măsurate în sedimentele din arealul studiat.

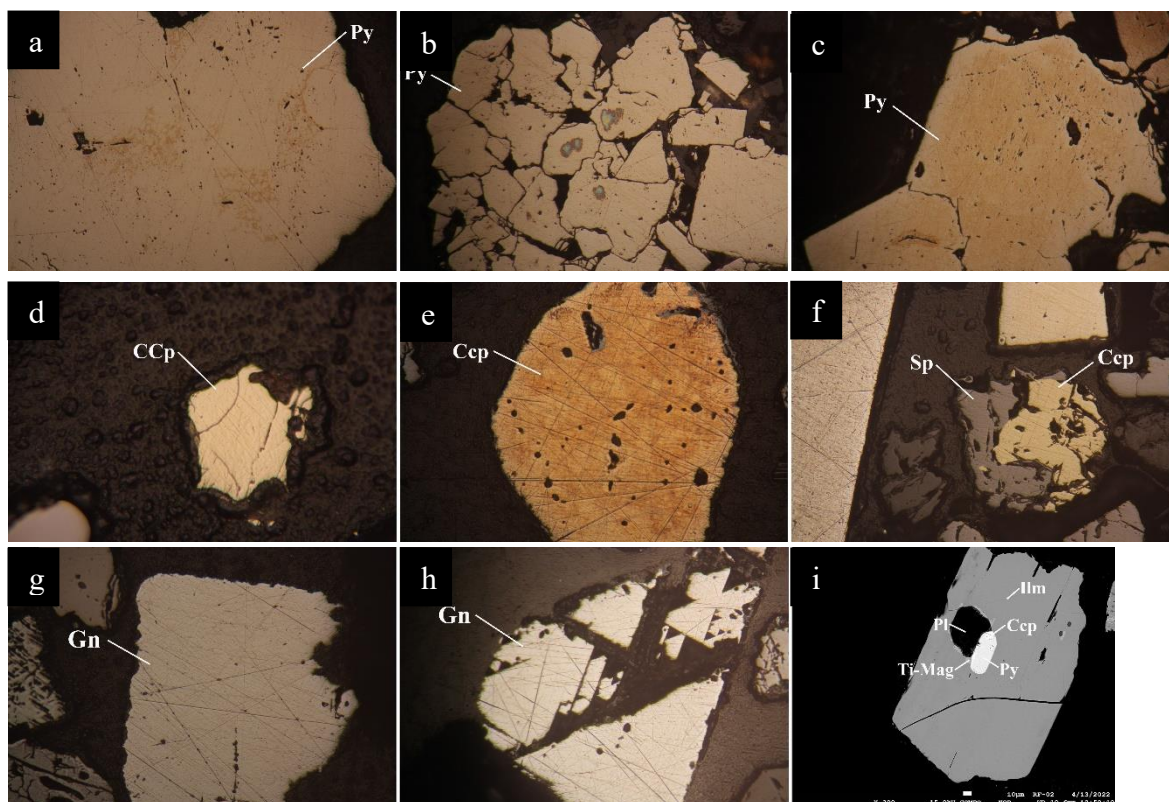


Figura 5.3. Imagini în lumină reflectată a (a, b, c., d., e., f., g., h.) și la microsonda electronică (i.) a sulfurilor identificate în sedimentele din bazinul râului Săsar a. RF-05-NEM_pirita_10x; b. RS-16_10x_pirita; c. VB-02_pirita_10x (Py – pirită); d. RS-06_10x_calcopirita corodată; e. RS-11_20x_calcopirita; f. RS-10_10x_sfalerit cu calcopirita (Ccp – calcopirita; Sp – sfalerit); g. RS-07_20x_galena; h. RS-14_20x_galena; i. RF-02NEM_f2 (Gn – galena; Ilm – ilmenit; Pl – plagioclaz; Ccp – calcopirită; Py – pirită; Ti-Mag – magnetit titanifer)

Calcopirita, mai puțin frecventă, apare sub formă de granule angulare submilimetrice, uneori corodate marginal sau oxidate superficial (Figura 5.3. d, e, f). Este asociată cu sfalerit nealterat, semnalând contaminări recente. Calcopirita mai apare sub formă de incluziuni micronice în pirită, magnetit, feldspați sau ilmenit.

Sfaleritul, rar identificat, este prezent în asociație cu calcopirita (Figura 5.3. f). Datorită susceptibilității la oxidare, formează compuși solubili și se conservă rar în medii fluviale oxidante.

Galena este prezentă sub formă de granule hipidiomorfe rezultate din fragmentarea haldelor din Herja și Baia Sprie (Figura 5.3. g, h, i). Alterarea galenei este vizibilă prin procese de substituție marginală cu anglezit, detectabil în zonele fisurate.

5.3. Oxizi de fier și titan

Magnetitul reprezintă principalul mineral opac concentrat în sedimentele din bazinul

râului Săsar, fiind întâlnit frecvent în fracția de nisip grosier sub formă de granule angulare și subangulare (Figura 5.4.). Pe lângă forma feriferă (FeFe_2O_4), analiza mineralogică evidențiază o gamă largă de varietăți care aparțin seriei spinelice: magnezioferit (MgFe_2O_4), franklinit (ZnFe_2O_4), jacobsit (MnFe_2O_4), trevorit (NiFe_2O_4), precum și ulvospinel (FeTiO_4). Diversitatea compozițională rezultă din înlocuiri izovalente și heterovalente în pozițiile octaedrice și tetraedrice ale rețelei cristaline (Tian et al., 2021; Deditius et al., 2018).

Compoziția chimică a magnetitului variază considerabil, înregistrând concentrații ridicate de TiO_2 (până la 21,67%), MgO (până la 11,28% într-o probă unică), Al_2O_3 (până la 6,33%) și niveluri mai reduse de MnO , V_2O_5 , SiO_2 , ZnO , NiO și CaO . Această variabilitate evidențiază existența varietăților titanifere și titanomagnetite, cu structură chimică complexă.

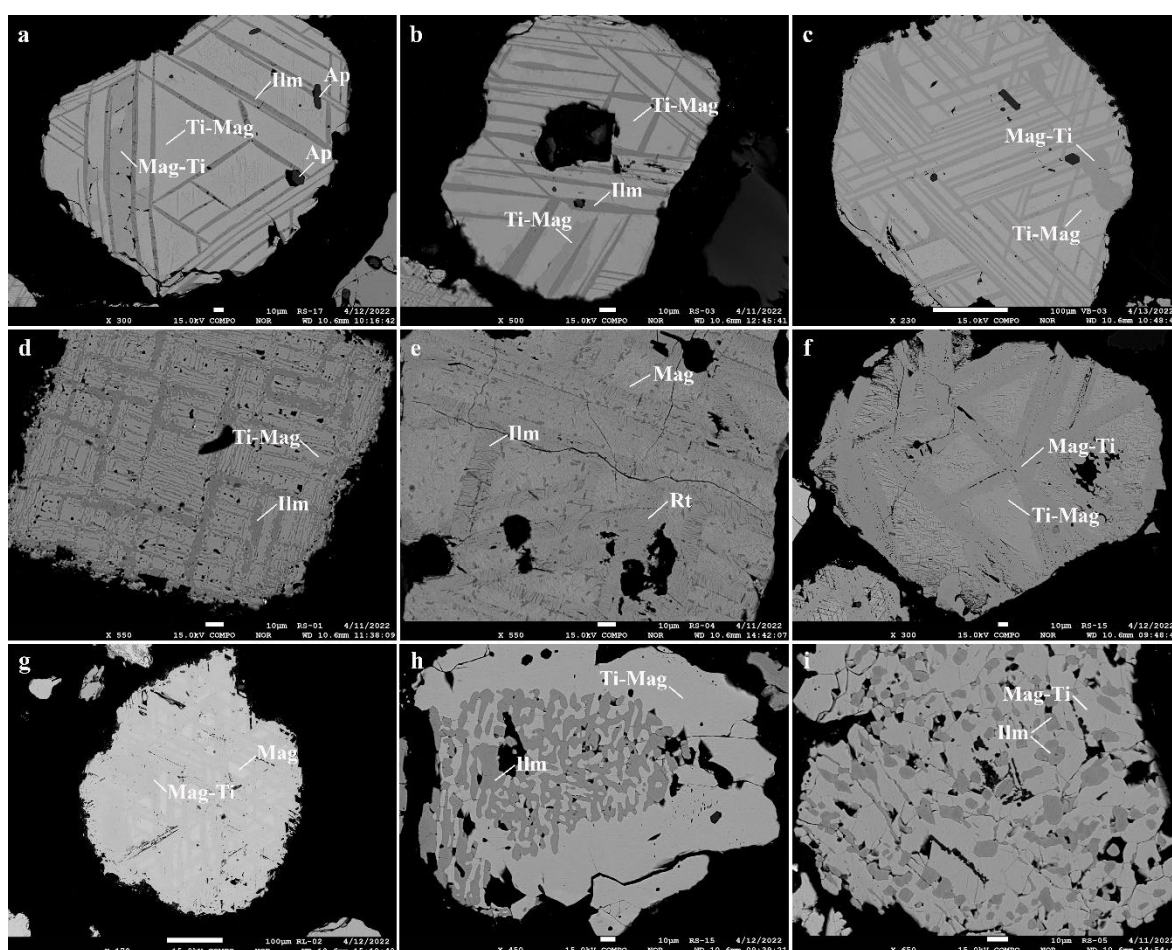


Figura 5.4. Imagini la microsonda electronică a oxizilor de fier și titan identificați în sedimentele din bazinul râului Săsar a. RS-17_f1; b. RS-03_f2; c. VB-03_f1; d. RS-01_f3; e. RS-04_f1; f. RS-15_f3; g. RL-02_f1; h. RS-15_f2; i. RS-05_f2 (*Mag-Ti* – titanomagnetit; *Ti-Mag* – magnetit titanifer; *Ilm* – ilmenit; *Ap* – apatit; *Rt* – rutil)

Identificarea mineralogică a magnetitului a fost confirmată prin difracție de raze X, pe baza reflexiilor caracteristice (ex. 2,5265 Å – plan (311)). Examinarea la microscop și

microsondă a evidențiat intercreșteri frecvente cu ilmenit, dispuse după fețele cristalografice ale magnetitului. În unele cazuri, lamelele de ilmenit conțin inserții de rutil, ceea ce sugerează un proces de cristalizare rapidă specific magmelor răcite brusc (Canil et al., 2016). De asemenea, au fost identificate incluziuni micronice de calcopirită și pirită, în special în granulele bine conservate.

Conversia compoziției chimice în termeni molari arată o proporție de magnetit ferifer cuprinsă între 34,73–93,95 mol%, în timp ce ulvospinelul este prezent în intervalul 1,28–38,86 mol%. Magnezioferitul domină într-o singură probă (56,47 mol%), fiind însoțit de spineli minori precum hercinit, galaxit și Mg–spinel în proporții modeste. Astfel, granulele de magnetit prezintă o puritate relativ scăzută, reflectând interacțiuni termodinamice complexe și un mediu de formare de natură magmatică.

Spectroscopia micro-Raman a evidențiat suprapuneri semnificative între magnetit, titanomagnetit și magnetit titanifer (Figura 5.5), cu benzi caracteristice la 664–672 cm^{-1} și 541 cm^{-1} (Shebanova & Lazor, 2003). În unele cazuri, cum ar fi proba RS-24, apariția hematitului în spectrul Raman este atribuită utilizării unei puteri laser ridicate. Deși literatura semnalează o posibilă influență a conținutului de Ti asupra intensității spectrale (Zinin et al., 2011), analizele efectuate nu au evidențiat variații notabile în funcție de acest parametru.

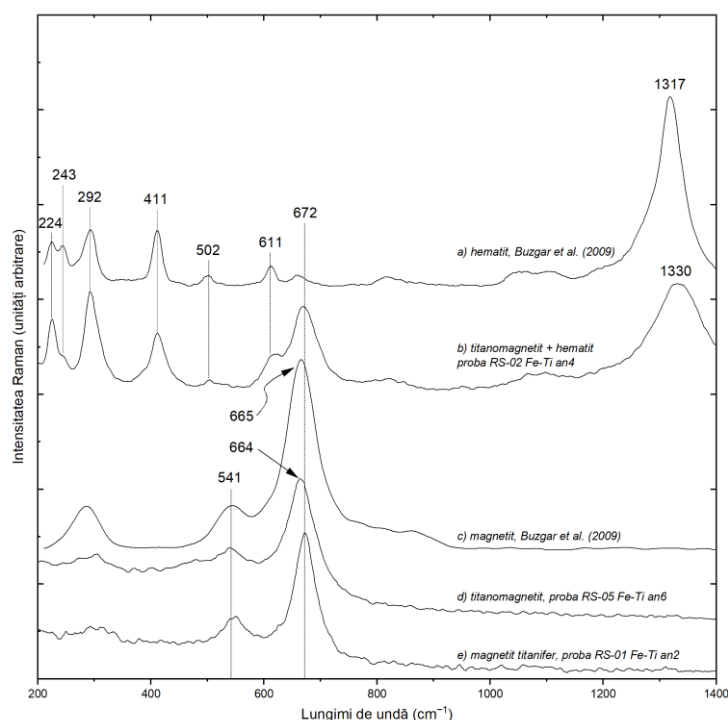


Figura 5.5. Spectrele Raman pentru: (a) etalon pentru hematit (Buzgar et al., 2009); (b) titanomagnetit + hematit proba RS-02 Fe-Ti an4; (c) etalon pentru magnetit (Buzgar et al., 2009); (d) titanomagnetit, proba RS-05 Fe-Ti an6; și (e) magnetit titanifer, proba RS-01 Fe-Ti an2.

Ilmenitul (FeTiO_3), principală sursă industrială pentru producerea TiO_2 (Elsner, 2010), a fost identificat în sedimente ca granule angulare sau subrotunjite, izolate sau în concreșteri cu magnetit titanifer și titanomagnetit. Rareori apare omogen, cu incluziuni de apatit, plagioclaz și pirită. Lamelele de ilmenit se dispun conform fețelor magnetitului, uneori substituite de rutil, ceea ce generează microfracturi (Wen et al., 2017). Aceste structuri apar prin oxide-exsoluție în contexte magmatice bogate în Ti și temperatură ridicată (Zarasvandi et al., 2023).

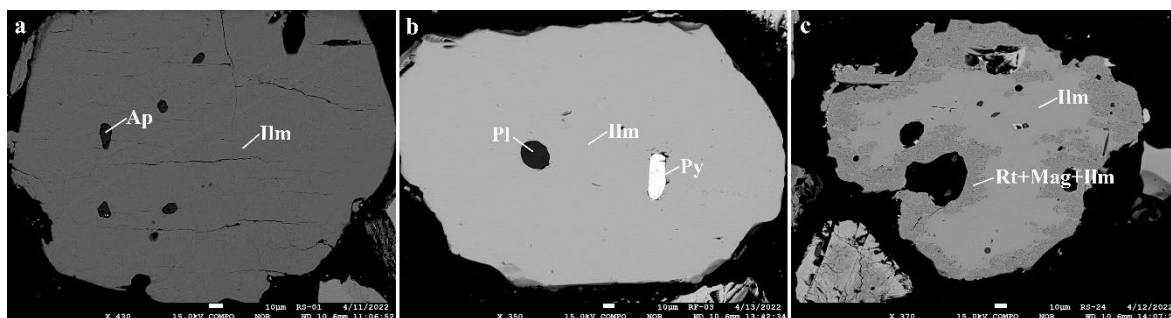


Figura 5.6. Imagini la microsonda electronică a ilmenitului identificat în sedimentele din bazinul râului Săsar a) RS-01_f2; b) RF-03MAG_f2; c) RS-24_f3; Ap – apatit (*Ilm* – ilmenit; *Pl* – plagioclaz; *Py* – pirită; *Rt+Mag+Ilm* – rutil+magnetit+ilmenit)

Difracția de raze X a evidențiat ilmenitul prin linii caracteristice (ex.: 2,76 Å), iar analiza la microsondă indică TiO_2 și FeO ca principalii componenți, alături de MnO , MgO , V_2O_5 și Al_2O_3 . Nivelurile reduse de TiO_2 și conținutul ridicat de Fe pot semnală contaminare cu magnetit/titanomagnetit sau prezența de hemo-ilmenit (Rahman et al., 2020).

Spectrul Raman prezintă benzi specifice la 680, 596, 449, 368, 328 și 253 cm^{-1} , conforme cu datele din literatură (Wang et al., 2004; Lafuente et al., 2015), susținând identificarea mineralului în sedimente.

Rutilul este prezent frecvent ca microincluziuni în ilmenit sau ca lamele fine orientate perpendicular pe cele de ilmenit din magnetit titanifer. Granulele libere, subrotunjite, apar rar, uneori conținând incluziuni de pirită sau ilmenit. Difracția de raze X a confirmat prezența rutilului prin reflexii caracteristice (3,238 Å, 2,5757 Å, 2,2097 Å, 1,6949 Å). Analizele microsondă indică TiO_2 ca component principal, cu FeO în proporții variabile (0,31–18,36%), posibil datorat incluziunilor de magnetit/ilmenit. Alte elemente substituente includ Mn, Mg, V, Al, Cr, Ca, Si și ocazional Zn. Spectrele Raman relevă benzi la 608, 441 și 234 cm^{-1} , concordante cu datele din literatură și distincte de cele ale anatasului (Buzgar et al., 2009; Maftai et al., 2020).

Hematitul a fost identificat sporadic, asociat cu magnetit titanifer și ilmenit. Difracția de raze X evidențiază linii specifice (ex. 2,69 Å, 1,84 Å), confirmând prezența mineralului. Compoziția chimică arată impurități de Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , MgO , V_2O_5 și SiO_2 , cu urme de MnO , NiO și ZnO . Spectrul Raman conține benzi caracteristice la 1318, 1105,

1054, 816, 661, 613, 502, 410, 292, 244 și 224 cm^{-1} (Wang et al., 2004; Buzgar et al., 2009), tipice fazei oxidice.

Oxi-hidroxiizii de fier, reprezentați de goethit și lepidocrocit, apar rar, formându-se prin alterarea piritei. Microscopul evidențiază mase xenomorfe, neomogene. Pe lângă FeO , se identifică și SiO_2 în proporții moderate; ceilalți oxizi sunt prezenți doar în concentrații subunitare.

5.4. Fosfați

Apatitul a fost identificat în cantități reduse în sedimentele râului Săsar, prin microsondă electronică, sub formă de incluziuni micronice în magnetit titanifer (Fig. 5.7 a, b, c, f) și ilmenit (Fig. 5.7 d, e).

Analiza chimică arată că principalii componenți sunt CaO și P_2O_5 , cu valori constante între probe. Cl și F apar în proporții similare în unele puncte, iar în altele F este dominant, ceea ce indică o varietate fluorapatitică. FeO este prezent în cantități mai mari comparativ cu alți oxizi minori. MnO și TiO_2 apar în concentrații apropiate, dar sub 1%, iar ceilalți componenți sunt fie foarte reduși, fie sub limita de detecție.

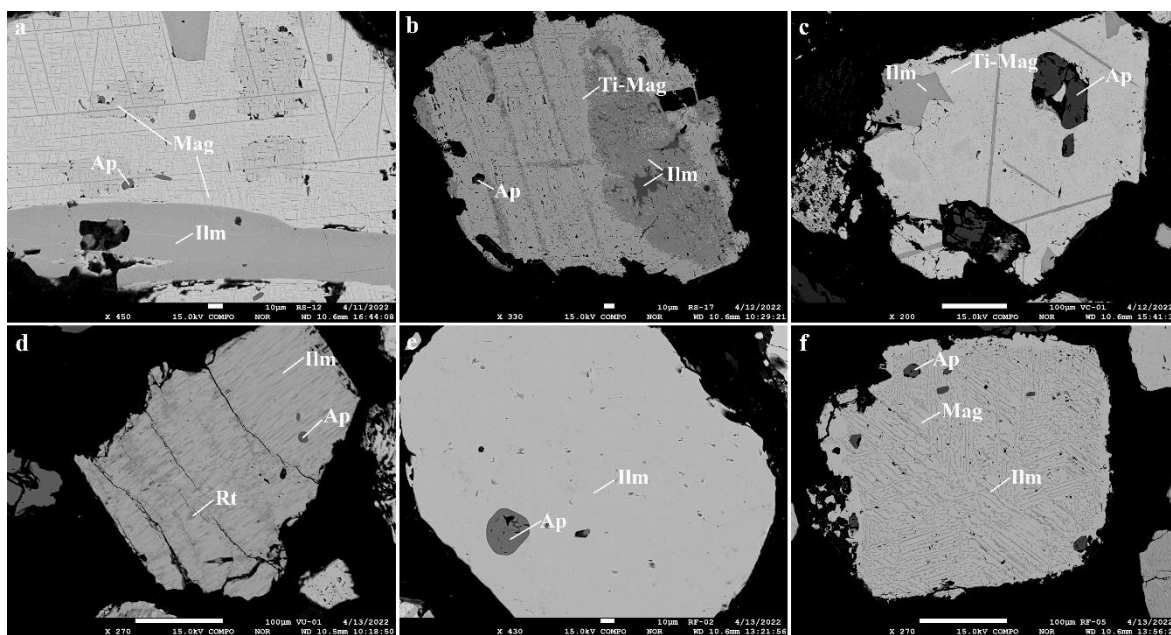


Figura 5.7. Imagini la microsonda electronică a apatitului identificat în sedimentele din bazinul râului Săsar a) RS-12_f1; b) Rs-17_f3; c) VC-01_f1; d) VU-01_f1; e) RF-02MAG_f2; f) RF-05MAG_f1 (Mag – magnetit; Ap – apatit; Ilm – ilmenit; Ti-Mag – magnetit titanifer; Rt – rutil)

5.5. Silicați

Sedimentele din bazinul râului Săsar conțin o gamă diversă de minerale accesorii, evidențiate prin microscopie, difracție de raze X și analize chimice la microsondă

electronică.

Titanitul apare ca granule xenomorfe (Figura 5.8. a.) asociate cu rutil și ilmenit în nisipul grosier de la confluența Lăpuș–Săsar, având ca elemente majore CaO, TiO₂ și SiO₂, la care se adaugă impurități precum Zr, P, F, Hf și Nb.

Zirconul, identificat ca incluziune în ilmenit (Figura 5.8. b., c.) și magnetit titanifer (Figura 5.8. d.), prezintă o structură robustă SiO₄–ZrO₈ și poate încorpora REE, Th, U. Compoziția chimică este dominată de ZrO₂ și SiO₂, cu HfO₂ și FeO peste 1%.

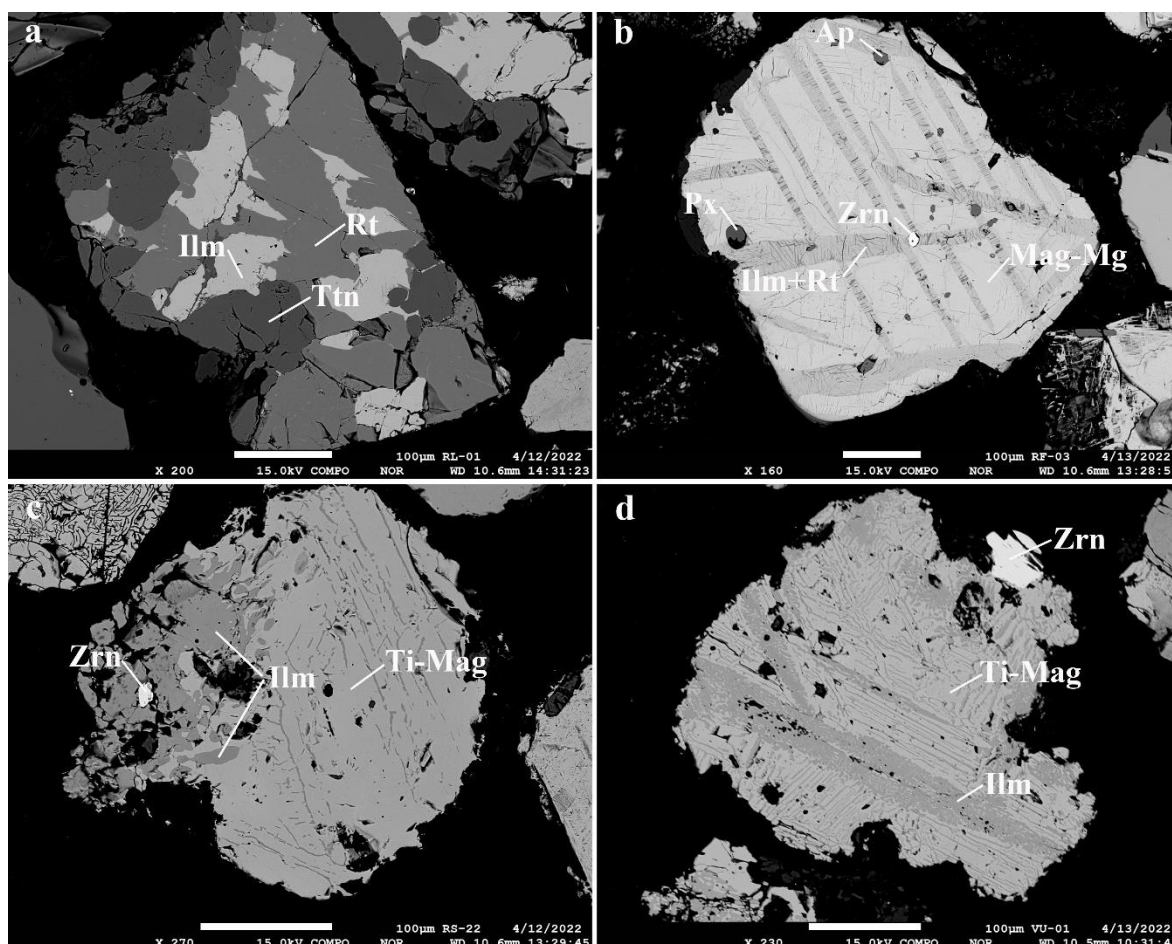


Figura 5.8. Imagini la microsonda electronică a titanitului și zirconului identificat în sedimentele din bazinul râului Săsar a. RL-01_f1; b. RF-03MAG_f1; c. RS-22_f1; d. VU01_f2 (*Ilm* – ilmenit; *Rt* – rutil; *Ttn* – titanit; *Zrn* – zircon; *Mag-Mg* – magnetit cu magneziu; *Ilm-Rt* – ilmenit cu lamele de rutil; *Px* – piroxen; *Ti-Mag* – magnetit titanifer)

Granații sunt bine reprezentați, în special la confluența râurilor Săsar și Lăpuș, unde apar ca granule subrotunjite, unele cu incluziuni de rutil și ilmenit. Majoritatea aparțin tipului almandin, cu conținuturi ridicate de FeO, Al₂O₃ și SiO₂; o singură probă indică spesartin. MgO și CaO variază, fără a evidenția clar alte specii.

Piroxenii, prezenți în amonte pe Săsar și Firiza, apar ca foițe fisurate, cu incluziuni de ilmenit și sticlă vulcanică. Compoziția dominată de MgO, FeO, SiO₂ indică ortopiroxeni

(enstatit, hipersten), iar prezența unei probe bogate în CaO sugerează un augit (clinopiroxen).

Hornblenda, component al **amfibolilor**, a fost observată interconcreșcută cu magnezioferit, iar analiza chimică confirmă identificarea acesteia.

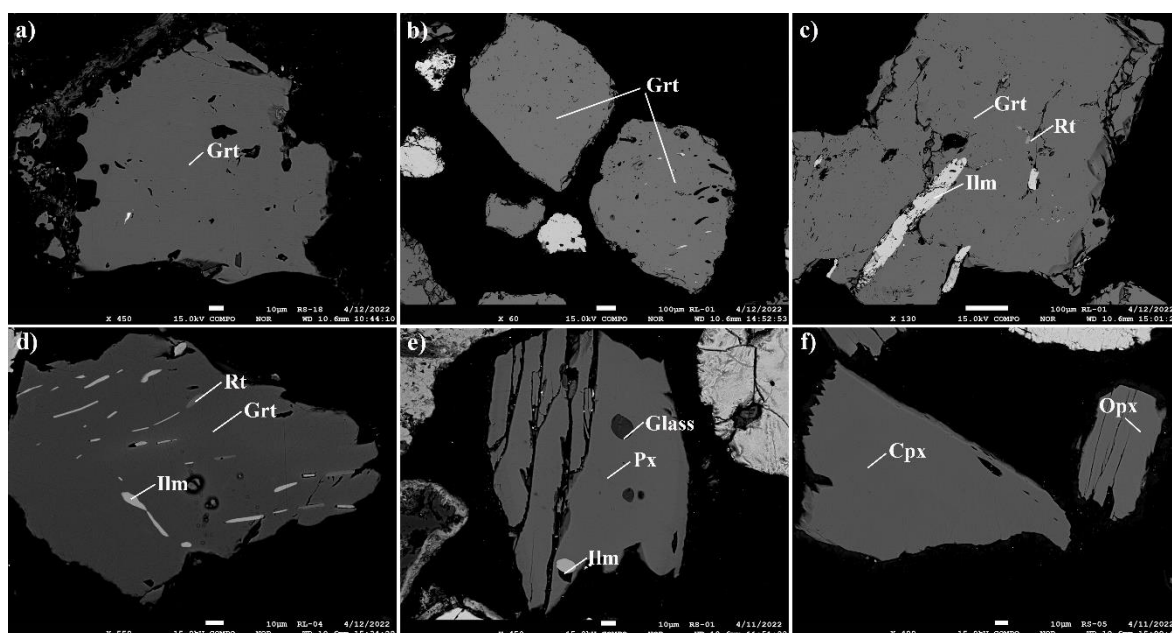


Figura 5.19. Imagini la microsonda electronică a granatului și piroxenului identificat în sedimentele din bazinul râului Săsar a. RS-18_f1; b. RL-01_f3; c. RL-01_f4; d. RL-04_f2; e. RS-01_f5; f. RS-05_f3 (Grt- granat; Rt – rutil; Ilm – ilmenit; Glass – sticlă vulcanică; Px – piroxen; Cpx – clinopiroxen; Opx – ortopiroxen)

Sericitul, rezultat din alterarea feldspatilor hidrotermali, este prezent în fracția fină (<0,063 mm) și a fost confirmat prin linii de difracție specifice (ex. 9,817 Å) (Figura 5.7.).

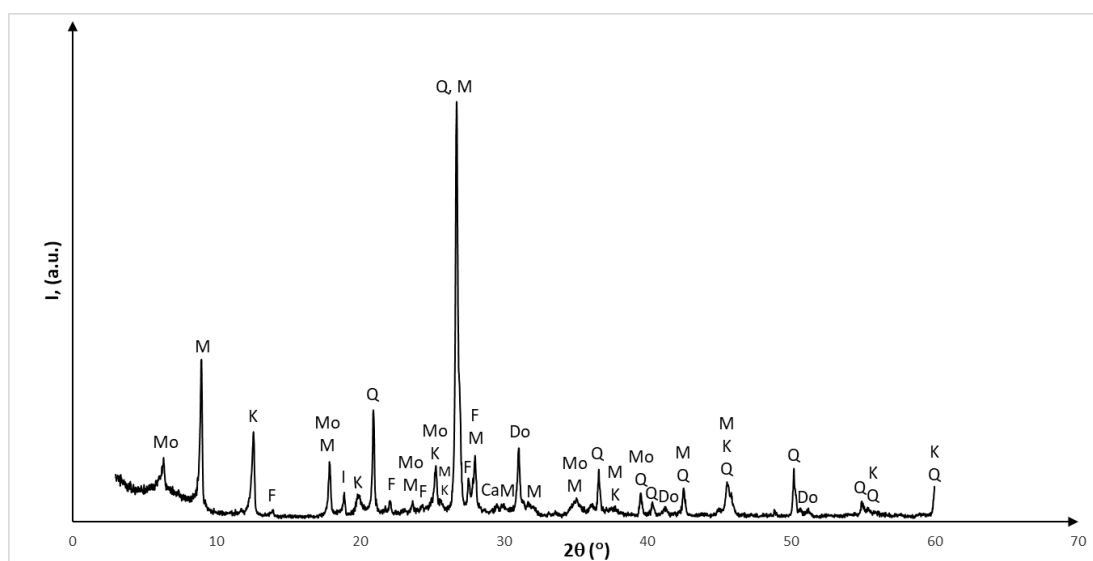


Figura 5.9. Difractogramă proba RS-21 (Mo – montmorilonit, M – mică, K – caolinit, F – feldspat, Q – cuarț, Do – dolomit, Ca – calcit)

Mineralele argiloase, reprezentate de montmorillonit și caolinit, se formează prin alterare supergenă sau hidrotermală a rocilor vulcanice și au fost identificate prin difracție de raze X (Figura 5.7.). Structura acestora explică prezența lor în salbanda filoanelor.

Feldspații (plagioclaz și adular) provin din dezagregarea andezitelor, fiind frecvenți în sedimente. Granule de albit și bytownit apar și ca incluziuni în ilmenit și hematit.

Cuarțul domină mineralogia sedimentelor (53–67%), vizibil atât în probele brute cât și în difracțiile de raze X (Figura 5.7.).

Carbonații (calcit și dolomit) sunt prezenți în cantități reduse, dar identificabili prin reflexii distincte (Figura 5.7.).

5.6. Componente minerali antropici sau zguri metalurgice

Fragmentele de zgură identificate în sedimentele din bazinul Săsar provin din activități metalurgice legate de procesarea concentratelor neferoase și turnătorii. Compozițional, acestea includ: cupru metallic, oxizi de cupru (tenorit), calcopirită, bornit, fier metallic, magnetit, olivină și sticlă silicatică.

Cuprul metallic apare rar, sub formă de fragmente parțial oxidate. Calcopirita și bornitul (Figura 5.10. a.) se găsesc ca incluziuni în olivină, în timp ce granulele mai mari sunt agregate ale celor două. Magnetitul apare frecvent în forme idiomorfe (cubo-octaedrice) și xenomorfe, fiind uneori asociat cu granule de fier metallic.

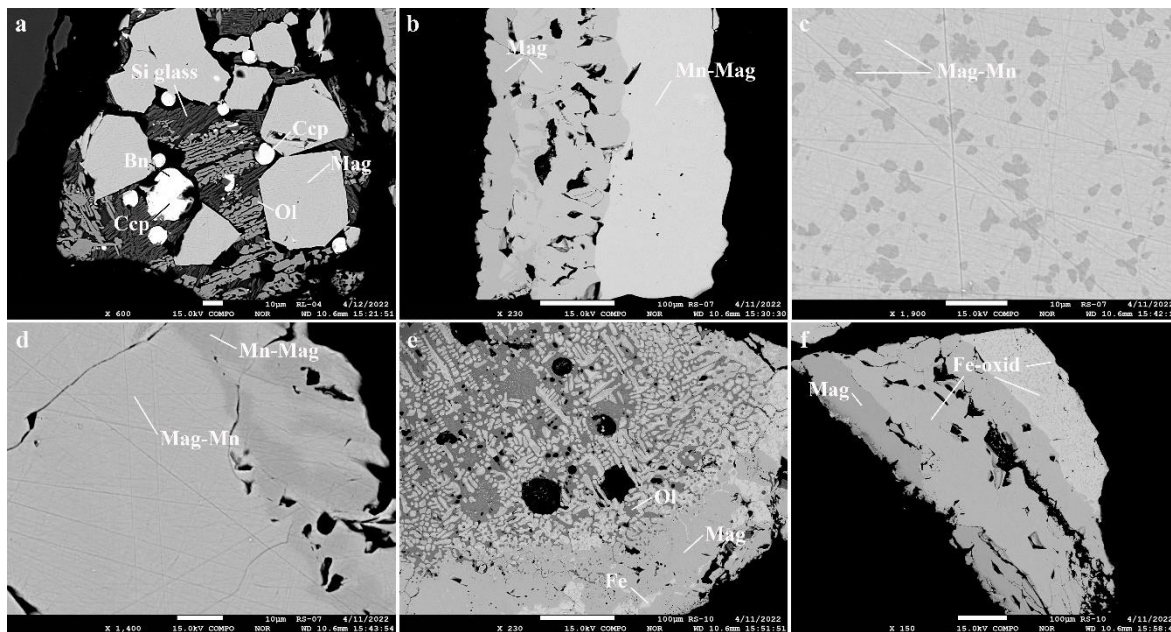


Figura 5.10. Imagini la microsonda electronică a zgurii identificate în sedimentele din bazinul râului Săsar a. RL-04_f1; b. RS-07_f1; c. RS-07_f3; d. RS-07_f4; e. RS-10_f1; f. RS-10_f2 (*Si-glass* – sticlă siliciu+Zn; *Ccp* – calcopirită; *Mag-Mn* – manganofirit; *Bn* – bornit; *Ol* – olivină (+Zn); *Mag* – magnetit; *Mn-Mag* – magnetit manganifer; *Fe* – fier; *Fe-oxid* – fier metallic oxidat)

Magnetitul din zguri (Figura 5.10.) conține concentrații ridicate de Mn (până la 15,82%), caracteristice manganoferitului, și în unele cazuri niveluri ridicate de Al, corespunzătoare hercinitului. Concentrații de ZnO (1–2%) și PbO au fost detectate, atât în magnetit, cât și în hercinit.

Olivina, prezentă ca granule aciculare (Figura 5.10. a.), corespunde varietății fayalitice (Fe-rich), conținând până la 3% ZnO. A fost identificat și un silicat asemănător cu piroxenul augitic, pe baza compoziției chimice și morfologiei.

6. GEOCHIMIA SEDIMENTELOR DIN BAZINUL RÂULUI SĂSAR

6.1. Geochimia elementelor majore

Analizele asupra fracției <0,063 mm din sedimentele râului Săsar au evidențiat prezența elementelor majore în următoarea ordine a abundenței medii: Fe >> Al >> Ca >> Mg >> S >> K >> P >> Na >> Ti, reflectând contribuții atât din rocile constitutive cât și din mineralizațiile polimetalice locale.

Fierul (medie 4,50%) este elementul dominant, provenind din sulfuri (pirita, calcopirita, pirotină) și din minerale comune în roci magmatice (amfiboli, piroxeni, olivină). Valorile sunt comparabile cu mediile europene raportate de Salminen et al. (2005).

Aluminiul (medie 1,96%) derivă din feldspați andezitici și este semnificativ sub media europeană, dar reflectă mineralogia locală. Calciul (medie 1,17%) este asociat cu minerale litofile (calcit, dolomit, gips) și silicați (feldspați, amfiboli).

Magneziul (0,63% medie) provine în principal din olivină și piroxen, iar sulful (0,35%) din sulfuri metalifere, având valori peste media europeană, sugerând aport minier activ.

Conținuturile reduse de K, P, Na și Ti reflectă natura silicatică a sedimentelor și alterarea mineralelor primare.

Analiza coeficienților Pearson relevă următoarele relații notabile:

- Al are corelații pozitive ridicate cu Ga și V, dar negative moderate cu K și elemente LREE.
- Ca este puternic corelat cu Sr și moderat cu Li, Ni și Rb.
- Fe prezintă corelații ridicate cu As și Mo, indicând legături cu mineralizațiile sulfidice, și moderate cu Cu, Sb, Zn, Se.
- Mg este strâns corelat cu Ca și, în grad mai redus, cu Li, Rb, Th.
- S se corelează pozitiv cu Lu și Yb, moderat cu Fe, Zn, Mo și elemente ale grupului pământurilor rare.

Valorile indică o influență complexă a sursei geologice, a alterării chimice și a activităților antropice.

Pentru evaluarea nivelului de îmbogățire sau sărăcire, conținuturile au fost raportate la compoziția crustei continentale superioare (UCC) (Figura 6.1.). Majoritatea elementelor majore au valori subunitare, indicând o mobilitate ridicată a elementelor alcaline și alcalino-pământoase prin alterare supergenă și levigare (K, Na, Mg). Valori >1 pentru Fe sugerează îmbogățiri locale, probabil din surse antropice: pirită din mineralizațiile hidrotermale sau zguri metalurgice.

Valori între 0,1–1 pentru Ca, Al, P, Mg sugerează contribuții geogenice, în timp ce nivelurile foarte scăzute ale Na, K, Ti indică alterarea și spălarea feldspaților. S-ul are un comportament mobil în condiții oxidante, formând sulfați solubili și fiind eliminat din sedimente.

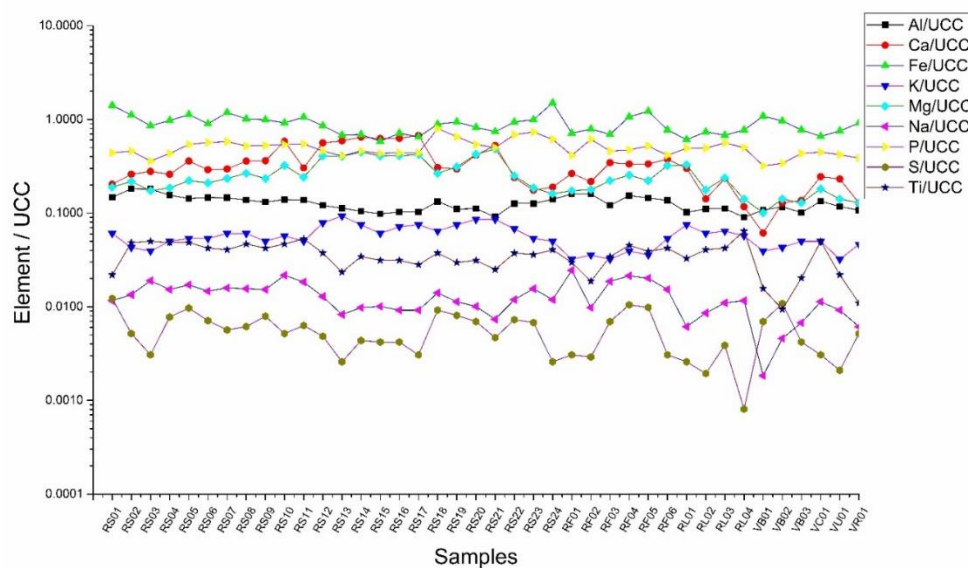


Figura 6.1. Normarea elementelor majore identificate în sedimentele din bazinul râului Săsar la crusta continentală superioară (UCC)

Prin analiza ierarhică cluster (HCA), elementele au fost grupate după similaritatea geochimică și potențiala origine (Figura 6.2.):

- Grup 1: Al, Na, Ti – indică surse legate de feldspatii din roci andezitice;
- Grup 2: Ca, Mg, K – deși apar și ele în andezite, se comportă separat datorită mobilității în alterare;
- Grup 3: Fe, S – co-asociate în pirita provenită din mineralizațiile polimetalice din bazinul hidrografic.

Această segmentare sugerează o contribuție mixtă: naturală (roci magmatice și sedimentare) și antropică (activitate minieră și metalurgică), asupra chimismului sedimentelor fluviatile din bazinul Săsar.

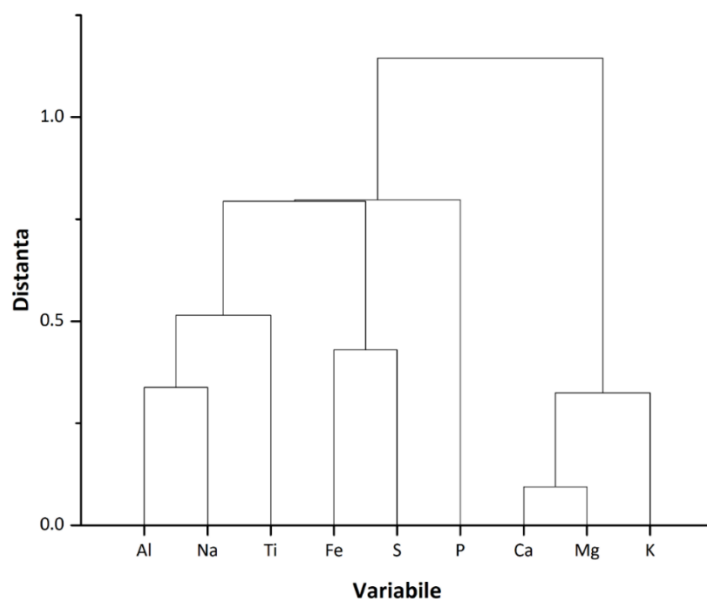


Figura 6.2. Dendrograma HCA pentru elementele majore identificate în sedimentele din bazinul râului Săsar

Tabelul 6.1. Matricea de corelație Pearson pentru elemente majore și REE identificate în sedimentele din bazinul râului Săsar

	Na	Mg	Al	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Ce	La	Y	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	Lu	Nd	Pr	Sm	Tb	Tm	Yb
Na	1																							
Mg	-0,067	1																						
Al	0,662	-0,367	1																					
P	0,240	0,061	0,088	1																				
S	0,221	-0,108	0,256	0,189	1																			
K	-0,363	0,784	-0,530	0,207	-0,128	1																		
Ca	0,123	0,905	-0,210	-0,064	-0,122	0,567	1																	
Ti	0,608	-0,009	0,362	0,276	-0,104	-0,040	0,057	1																
Fe	0,249	-0,393	0,494	0,219	0,570	-0,277	-0,366	0,119	1															
Ce	-0,458	0,079	-0,574	0,131	-0,046	0,391	-0,183	-0,115	-0,090	1														
La	-0,430	0,022	-0,527	0,073	0,008	0,337	-0,220	-0,092	-0,034	0,979	1													
Y	-0,047	-0,026	-0,005	0,294	0,647	0,127	-0,222	-0,231	0,371	0,468	0,484	1												
Dy	-0,126	-0,015	-0,065	0,198	0,619	0,128	-0,202	-0,282	0,316	0,542	0,558	0,976	1											
Er	-0,039	-0,085	0,040	0,183	0,666	0,008	-0,240	-0,277	0,365	0,443	0,467	0,974	0,988	1										
Eu	-0,337	0,044	-0,298	0,243	0,460	0,322	-0,230	-0,325	0,229	0,706	0,705	0,921	0,923	0,876	1									
Gd	-0,236	0,078	-0,217	0,204	0,521	0,283	-0,148	-0,249	0,233	0,684	0,689	0,933	0,973	0,930	0,949	1								
Ho	-0,068	-0,056	0,006	0,213	0,655	0,066	-0,233	-0,275	0,363	0,476	0,496	0,986	0,994	0,996	0,906	0,947	1							
Lu	0,224	-0,202	0,287	0,233	0,723	-0,181	-0,310	-0,151	0,519	0,217	0,253	0,909	0,862	0,915	0,734	0,747	0,908	1						
Nd	-0,387	0,151	-0,496	0,188	0,150	0,474	-0,139	-0,087	0,033	0,947	0,939	0,649	0,693	0,597	0,840	0,821	0,639	0,399	1					
Pr	-0,392	0,138	-0,522	0,177	0,068	0,470	-0,147	-0,050	-0,014	0,968	0,963	0,568	0,616	0,517	0,783	0,756	0,559	0,321	0,992	1				
Sm	-0,286	0,243	-0,361	0,248	0,332	0,485	-0,041	-0,151	0,123	0,814	0,803	0,815	0,851	0,772	0,920	0,937	0,810	0,587	0,939	0,897	1			
Tb	-0,184	0,043	-0,150	0,206	0,578	0,227	-0,172	-0,269	0,277	0,614	0,623	0,966	0,991	0,962	0,950	0,992	0,977	0,814	0,767	0,694	0,905	1		
Tm	0,114	-0,135	0,173	0,270	0,696	-0,054	-0,282	-0,186	0,459	0,320	0,347	0,966	0,926	0,957	0,831	0,838	0,959	0,983	0,510	0,428	0,694	0,893	1	
Yb	0,163	-0,179	0,236	0,227	0,721	-0,146	-0,291	-0,183	0,481	0,265	0,300	0,937	0,905	0,950	0,777	0,800	0,942	0,992	0,443	0,363	0,635	0,860	0,991	1

6.2. *Geochimia elementelor minore*

Analiza geochimică a elementelor minore din fracția fină ($<0,063$ mm) a sedimentelor râului Săsar reflectă atât contribuția surselor geogenice - în special mineralizațiile hidrotermale din roci andezitice și formațiuni înrudite - cât și aporturi antropice legate de activități miniere și metalurgice istorice.

Principalii parametri statistici ai elementelor minore din sedimentele bazinului râului Săsar sunt prezentați în Tabelul 6.3..

Aurul (Au) are o medie de $0,20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și un maxim de $2,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, ceea ce indică prezența locală a mineralizațiilor aurifere de tip hidrotermal. Distribuția sa este puternic asimetrică, cu o deviație standard ridicată, semnalând prezențe localizate sau punctiforme.

Argintul (Ag), cu o medie de $4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și o valoare maximă de $18,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, este frecvent asociat cu minerale calcofile precum galena, sfaleritul și tetraedritul, în special în arealul Firiza–Romplumb. Bismutul (Bi) apare în concentrații moderate (medie: $2,15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), fiind raportat ca fază accesorie în sulfuri.

Stibiul (Sb) și staniul (Sn) înregistrează cele mai ridicate valori: $107 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Sb) și $66,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Sn), cu medii de 25,49, respectiv $23,51 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Aceste valori depășesc semnificativ mediile europene, indicând contaminare accentuată din surse antropice, în special din zona de aval a Firizei.

Cesiu (Cs) și rubidiul (Rb) prezintă o dispersie moderată, cu valori medii de 5,05, respectiv $17,07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Ambele sunt elemente litofile, întâlnite în feldspați și mica muscovitică.

Galiul (Ga), cu medie de $5,49 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, este asociat frecvent cu sfaleritul și feldspații, dar apare și în amfiboli. Niobiul (Nb) și hafniul (Hf) apar în concentrații foarte reduse, confirmând caracterul lor accesoriu în minerale precum zirconul și titaniții.

Zirconiul (Zr) are o concentrație medie de $1,42 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, mult sub media sedimentelor europene. El se regăsește în structura zirconului, dar poate substitui și titanul în rutil și ilmenit. Scandiul (Sc), cu o medie de $6,94 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, este legat de piroxeni și amfiboli, fiind compatibil cu structura mineralelor mafitice.

Ytriul (Y) înregistrează o medie de $15,98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, cu o valoare maximă ($29,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) apropiată de media continentală, ceea ce confirmă prezența mineralelor bogate în elemente rare, precum monazitul sau apatitul.

Stronțul (Sr) (medie: $42,77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) derivă din substituții izomorfe în feldspați plagioclazici sau carbonați, iar thoriul (Th) și uraniul (U) apar ca elemente accesorii în minerale silicatică (zircon, sfen), dar cu valori net inferioare celor raportate în alte regiuni europene.

Per ansamblu, distribuția elementelor minore evidențiază influențe combinate: mineralizații hidrotermale (pentru Au, Ag, Sb, Sn), alterarea rocilor magmatice (pentru Cs, Rb, Sc, Ga) și aport antropic local (în special zona Firiza–Romplumb), reflectat prin valorile ridicate ale Sb și Sn.

Tabelul 6.2. Parametrii statistici pentru elementele minore identificate în sedimentele din bazinul râului Săsar

Parametri	Au	Ag	Bi	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sb	Sn	Sr	Th	U	Zr	Sc	Y
	<i>mg·kg⁻¹</i>															
Nr. de probe (n)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Minimum	0,01	0,28	0,28	1,06	4,34	0,01	0,12	8,85	3,18	3,22	11,10	0,84	0,35	0,26	3,85	9,26
Maximum	2,6	18,9	10,9	15,5	7,0	0,1	0,4	29,6	107,0	66,5	67,6	6,3	1,1	2,1	10,9	29,9
Media aritmetică	0,20	4,00	2,15	5,05	5,49	0,03	0,28	17,07	25,49	23,51	42,77	3,39	0,76	1,42	6,94	15,98
Media geometrică	0,09	2,85	1,66	4,42	5,45	0,03	0,27	16,28	19,87	19,98	40,45	3,15	0,74	1,35	6,73	15,40
Cuartila 1	0,05	2,06	1,04	3,19	5,01	0,03	0,24	13,13	12,80	13,45	34,15	2,48	0,66	1,27	5,71	12,90
Mediana	0,09	2,56	1,69	4,98	5,46	0,03	0,28	17,43	20,45	21,15	45,40	2,99	0,74	1,39	6,78	13,98
Cuartila 3	0,21	5,05	2,67	6,06	5,94	0,04	0,31	19,75	31,40	30,95	51,10	4,33	0,91	1,75	8,19	17,05
Deviația standard	0,42	3,69	1,89	2,60	0,69	0,01	0,06	5,23	19,21	12,84	12,67	1,29	0,18	0,40	1,73	4,82
Kurtosis	29,90	7,38	11,10	5,43	-0,63	0,82	0,48	-0,40	7,52	1,79	0,09	-0,21	-0,48	0,98	-0,40	1,85
Skewness	5,20	2,46	2,90	1,54	0,13	0,39	-0,18	0,34	2,24	1,02	-0,46	0,62	-0,27	-0,59	0,48	1,57
Intervalul intercuartil	2,61	18,62	10,57	14,45	2,66	0,05	0,28	20,75	104	63,28	56,50	5,44	0,74	1,85	7,05	20,64
Varianța	0,18	13,65	3,59	6,79	0,48	1,18E-04	0,00	27,31	369	165	161	1,66	0,03	0,16	2,99	23,19

Coeficienții Pearson indică relații geochemice semnificative:

- Ag corelează puternic cu Bi și Sb, moderat cu Sn, reflectând originea comună din minereuri polimetalice.
- Bi are corelație ridicată cu Sb și Ag, indicând asocierea în sulfuri.
- Sb–Sn și Sn–Sc formează relații moderate, implicând acumulări comune.
- Rb și Th sunt strâns corelate ($r > 0,9$), urmate de legătura Rb–U (moderată), sugerând surse litofile comune.
- Zr–Hf prezintă o corelație ridicată, justificabilă prin co-apariția în zircon.
- Alte legături moderate includ Ga–Sr, Sc–Ga, Nb–U, Th–U, respectiv o corelație negativă între U și Sc.

Analiza ierarhică cluster (Fig. 6.3.) a evidențiat două grupări majore:

- Elemente grele: Au, Nb, Rb, Th, U – reflectă acumulări în minerale grele precum zircon, sfen, apatit sau mineralizații aurifere.
- Elemente mai ușoare, cu subgrupuri:
 - Ag, Bi, Sb, Sn – asociate cu sulfuri provenite din zăcămintele locale.
 - Ga, Sc, Sr, Zr, Hf – cu sursă principală în andezitele din bazinul Săsar, integrate în minerale accesorii.

Distribuția acestor elemente susține o dublă contribuție: geologică (litologie magmatică și mineralizații hidrotermale) și antropogenă (activități miniere istorice).

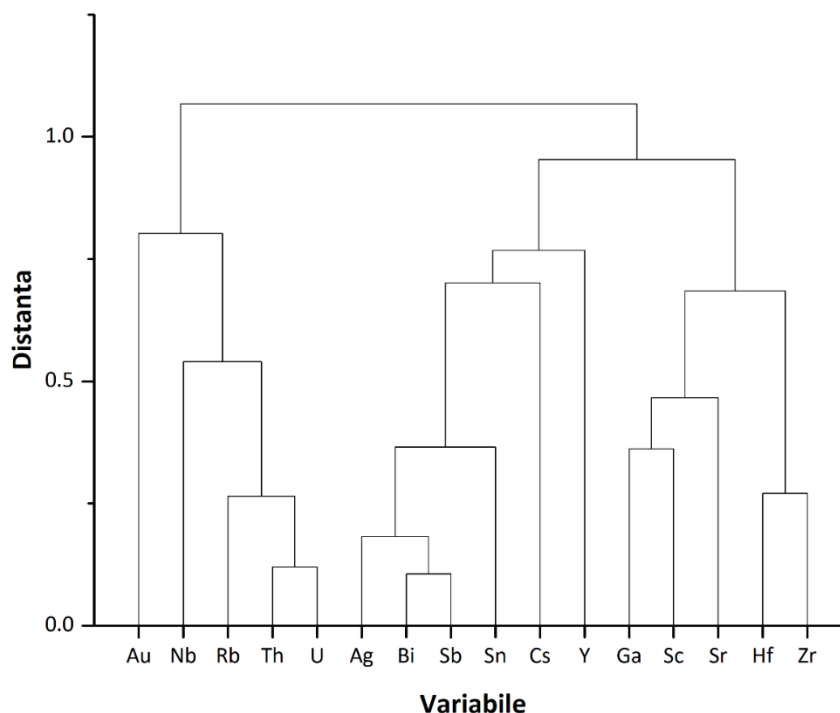


Figura 6.3. Dendrograma HCA pentru elementele minore identificate în sedimentele din bazinul râului Săsar

6.3. Geochimia elementelor toxice și potențial toxice

Elementele toxice și potențial toxice analizate (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn) reflectă atât influența geologică naturală cât și impactul semnificativ al activităților antropice din bazinul râului Săsar. Abundența medie descrescătoare este: $Mn \gg Zn \gg Pb \gg Cu \gg As \gg Cr \gg Ni \gg Co \gg Cd \gg Hg$. Contaminarea sedimentelor este asociată în principal cu mineralizațiile polimetalice locale și cu istoricul extracției și prelucrării minereurilor neferoase.

Arsenul (As) prezintă o medie de $160 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, cu valori cuprinse între 10,45–640 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ și o distribuție puternic asimetrică. Concentrațiile ridicate sugerează o sursă antropogenă legată de prezența piritelor arsenifere.

Cadmiul (Cd) are o medie de $9,72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ și o asimetrie moderată, reflectând poluarea de origine industrială, în special în zona aval de Valea Borcutului.

Cobaltul (Co) atinge o valoare medie de $28,13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ și o maximă de $84,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ în apropierea iazurilor de la Bozânta, sugerând un aport remanent din haldele de steril.

Cuprul (Cu) prezintă variații largi ($89,6$ – $2060 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), cu o medie de $489 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, atribuibilă procesării concentrate neferoase, mai ales în zona Firiza–Romplumb.

Mercurul (Hg) înregistrează o medie de $1,81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, cu o valoare maximă de $20,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ și o distribuție extrem de asimetrică, indicând surse localizate de contaminare istorică.

Manganul (Mn) este elementul cel mai abundent (medie $4098 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), având o dispersie accentuată și vârfuri în zona Bozânta, unde se regăsesc reziduuri din activități miniere și metalurgice.

Cromul (Cr) are o medie de $37,51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, provenind în special din alterarea silicatilor mafitici, dar fără vârfuri marcante antropice.

Nichelul (Ni) înregistrează o medie de $30,25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ și o distribuție relativ uniformă, sugerând o sursă predominant geogenă.

Plumbul (Pb) este prezent în concentrații ridicate (medie $918 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, maxim $3920 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), cu o asimetrie pronunțată, reflectând contaminarea provenită din mineritul și flotarea minereurilor polimetalice.

Zincul (Zn), cu o medie de $2093 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ și un maxim de $5770 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, este strâns legat de prezența sfaleritului și de activitatea industrială din zona Firiza.

Coeficienții Pearson (Tabelul 6.7) evidențiază asocieri strânse între:

- As–Cd–Cu–Pb–Zn, semnalând o sursă comună în mineralizațiile polimetalice.
- Cr–Ni și Co–Mn, elemente cu afinitate litofilă, posibil legate de fondul geologic.
- Hg prezintă corelații slabe cu ceilalți contaminanți, sugerând o sursă diferită, probabil antropogenă, legată de istoric aurifer.

În legislația națională există reglementări pentru pragurile de alerta și pragurile de intervenție pentru poluanții din: aer, apă și sol. Dacă pragurile de alertă sunt depășite se pot dispune măsuri de monitorizare suplimentară și de reducere a concentrațiilor de poluanți din

emisii/evacuări. În Tabelul 6.3. sunt comparate valorile concentrațiilor elementelor toxice și potențial toxice obținute în urma analizei chimice a probelor recoltate din sedimentele bazinului râului Săsar cu pragurile de alertă și de intervenție din legislația națională.

Tabelul 6.3. Raportarea concentrației elementelor toxice și potențial toxice identificate în sedimentele din bazinul râului Lăpuș la valorile de referință pentru urme de elemente chimice în sol*

Element	Media	Probă	LMA	Prag alerta		Prag intervenție	
	aritmetică	nepoluată		FS	FMS	FS	FMS
	mg/kg ⁻¹						
As	160	10,45	5	15	25	25	50
Cd	9,72	1,22	1	3	5	5	10
Co	28,16	30,60	15	30	100	50	250
Cr	37,51	14,95	30	100	300	300	600
Cu	489	140,50	20	100	250	200	500
Hg	1,81	0,20	0,1	1	4	2	10
Mn	4098	2750	900	1500	2000	2500	4000
Ni	30,25	8,57	20	75	200	150	500
Pb	918	180	20	50	250	100	1000
Zn	2093	294	100	300	700	600	1500

LMA – limita maximă admisibilă, FS – folosință sensibilă, FMS – folosință mai puțin sensibilă * Conform Tabel 1 din Anexa la Ordin MAPPM nr. 756 din 3 noiembrie 1997

Compararea concentrațiilor cu legislația națională arată următoarele:

- As depășește limita admisă ($5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) în toate probele. În 6 probe (ex. RS-24) se înregistrează valori peste maximul european raportat (Salminen et al., 2005).
- Cd depășește pragul legal în 39 de probe; 3 probe depășesc de două ori nivelul de intervenție ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).
- Co depășește limita admisă ($15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) în 38 de probe; RS-22 depășește pragul de intervenție pentru soluri sensibile.
- Cr depășește limita admisă în 23 de probe, dar fără depășiri majore ale pragurilor de alertă.
- Cu are valori critice: 39 de probe depășesc pragul de alertă ($100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 33 peste pragul de intervenție ($200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).
- Hg: 39 de probe depășesc limita admisă ($0,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), iar 17 depășesc pragul de alertă pentru folosință sensibilă ($1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).
- Mn: toate probele depășesc limita legală ($900 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); 20 de probe depășesc și pragul de intervenție pentru soluri mai puțin sensibile ($4000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).
- Ni: în 30 de probe se înregistrează valori peste limita admisă, dar fără a depăși pragurile de alertă.
- Pb: toate probele depășesc limita ($20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); 10 dintre ele depășesc chiar și pragul

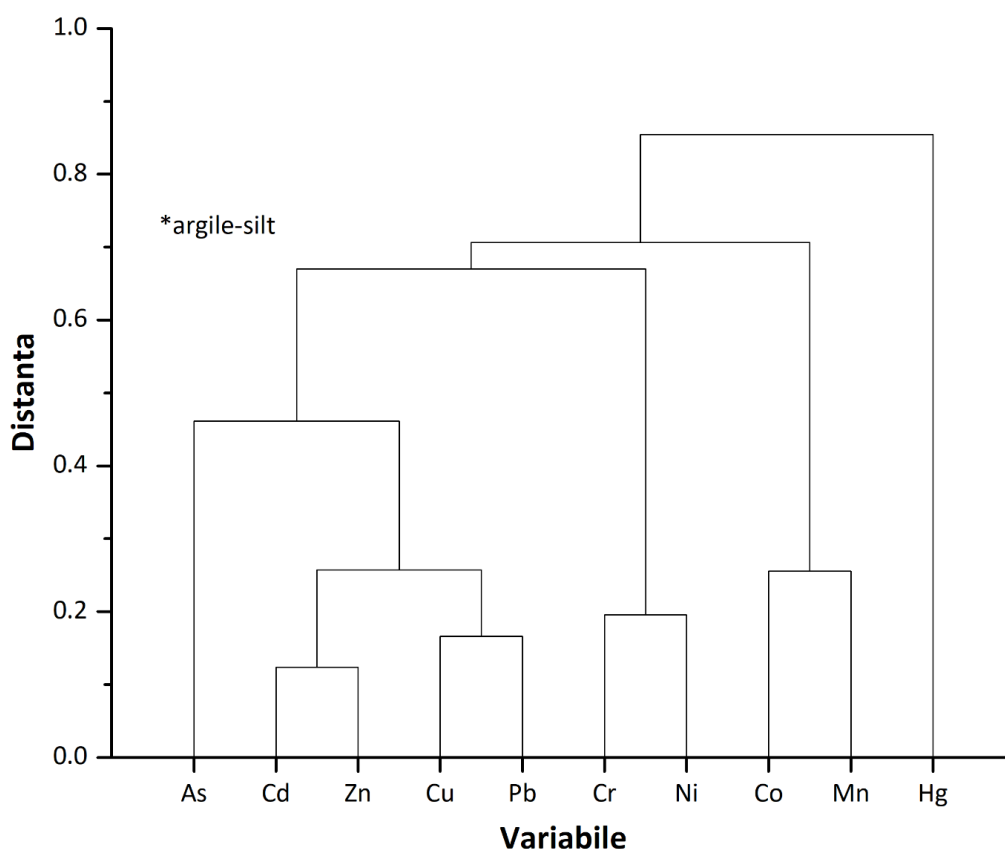
de intervenție pentru soluri mai puțin sensibile ($1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

- Zn: valorile sunt foarte mari – 39 de probe peste pragul de alertă, 16 peste pragul de intervenție pentru soluri mai puțin sensibile.

Distribuția spațială (Figura 6.5. și Figura 6.6.) confirmă zone intens contaminate, în special în aval de Mina Baia Sprie, zona Romplumb și a confluențelor Săsar-Firiza și Săsar-valea Borcutului, corelate cu surse miniere istorice.

Analiza HCA (Fig. 6.4) a identificat următoarele grupuri:

- As, Cd, Zn, Cu, Pb – comportament sinergic, origine comună în mineralizații polimetalice și surse antropice.
- Cr și Ni – controlat de mineralogia rocilor locale (piroxeni, amfiboli).
- Co și Mn – pot proveni din minerale de gangă sau ca substituenți în sulfurile metalice.
- Hg – comportament izolat, posibil introdus prin practici aurifere vechi (amalgamare), fără asociere semnificativă cu celelalte elemente.



- **Figura 6.4.** Dendrograma HCA pentru elementele toxice și potențial toxice identificate în sedimentele din bazinul râului Săsar

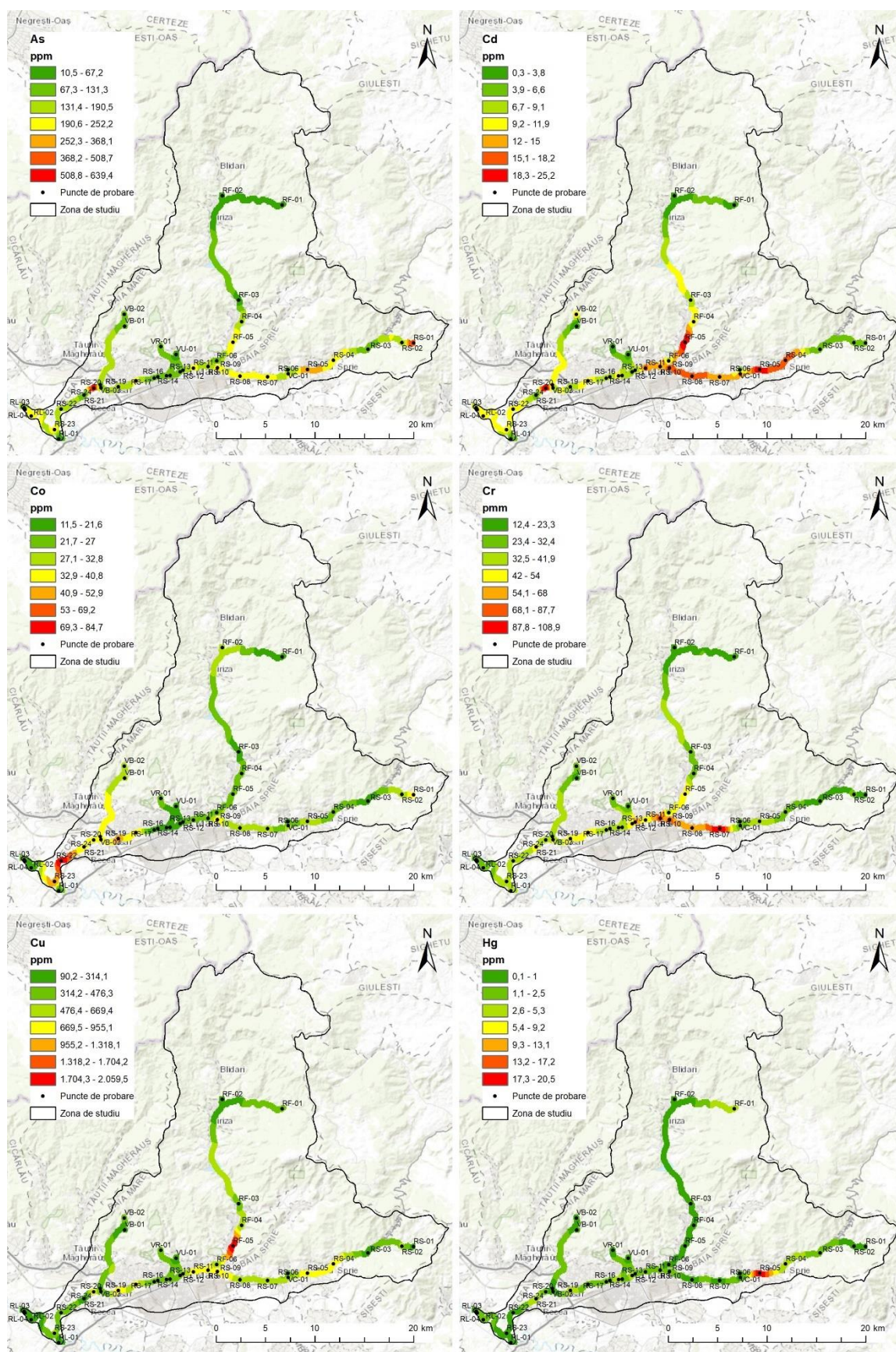


Figura 6.5. Distribuția spațială a concentrațiilor elementelor toxice și potențial toxice (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg) identificate în sedimentele bazinului râului Săsar

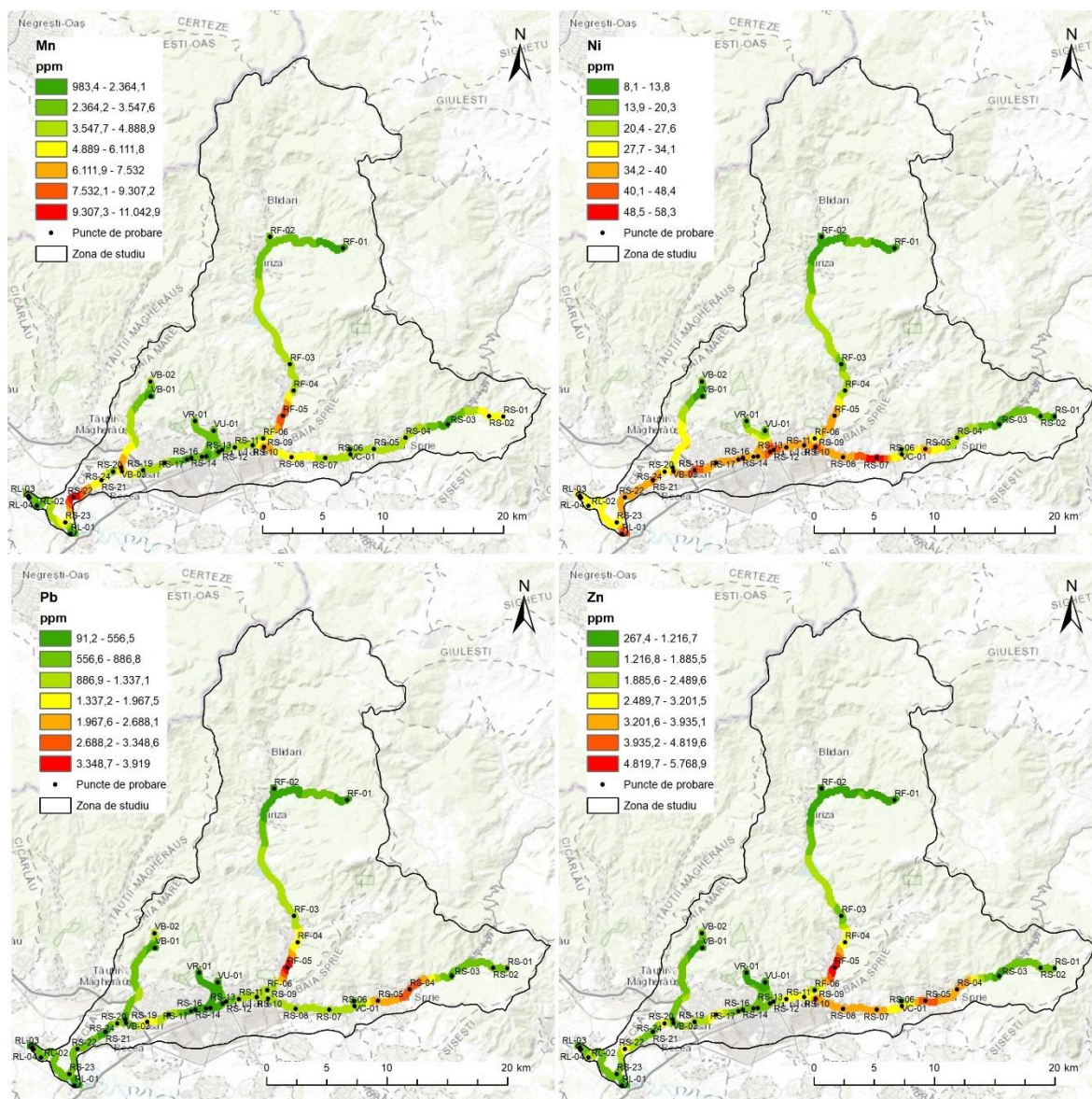


Figura 6.6. Harta distribuției spațiale a concentrațiilor elementelor toxice și potențial toxice (Mn, Ni, Pb, Zn) identificate în sedimentele bazinului râului Săsar

6.4. Geochimia pământurilor rare

Elementele din grupul pământurilor rare (REE – Rare Earth Elements) reprezintă markeri geochimici esențiali în studiile sedimentologice și petrografice, fiind utile în stabilirea surselor și proceselor de alterare. Ele sunt clasificate în trei grupe majore:

- LREE – pământuri rare ușoare (La–Eu),
- MREE – pământuri rare mijlocii (Nd–Gd),
- HREE – pământuri rare grele (Gd–Lu).

Comportamentul diferențiat al REE în cadrul sistemelor sedimentare permite identificarea contribuțiilor litologice, hidrotermale sau antropice.

Analiza REE în fracția fină (<0,063 mm) a sedimentelor arată concentrații comparabile cu cele din magmatismul neogen calc-alkalin din zona Baia Mare (Seghedi et al., 2004), cu o ușoară îmbogățire la La, Yb și Lu.

Ce este elementul cel mai abundent (medie: 32,47 mg·kg⁻¹, max.: 53,4 mg·kg⁻¹ – RL-04). La (14,46 mg·kg⁻¹), Nd (15,66 mg·kg⁻¹), Pr (3,88 mg·kg⁻¹) și Sm (3,27 mg·kg⁻¹) prezintă distribuții relativ uniforme cu asimetrii pozitive. Eu (0,79 mg·kg⁻¹) prezintă valori relativ stabile, util în interpretarea anomaliilor geochemice.

MREE și HREE precum Gd (3,35 mg·kg⁻¹), Dy (2,87), Er (1,45), Yb (1,27), Lu (0,18) arată o dispersie moderată, cu anomalii în unele zone (VB-02, RL-04).

Toate elementele REE au asimetrii pozitive, semnalând concentrații ușor sporite în anumite puncte, probabil asociate cu minerale accesorii (zircon, monazit, apatite).

Coeficienții Pearson (Tabelul 6.4) indică corelații ridicate între majoritatea REE, reflectând o evoluție geochemică comună:

- La, Ce, Pr și Nd sunt puternic corelate între ele, iar în mod extins și cu Sm, Eu.
- Sm–Eu–Gd–Tb–Dy–Ho–Er formează o rețea coerentă de corelații ridicate, semnalând o asociere în același tip de minerale accesorii.
- HREE (Tm, Yb, Lu) sunt bine corelate între ele și moderat cu Gd–Tb–Er.

În relație cu elementele majore:

Yb și Lu au o corelație ridicată cu S, iar Dy, Er, Tb, Tm – moderată, sugerând o posibilă legătură cu sulfații sau reziduuri de alterare hidrotermală.

Na este slab negativ corelat cu LREE, iar Al are o corelație negativă moderată cu La, Ce, Pr, indicând mobilizarea acestora în timpul alterării feldspatilor.

Fe este moderat corelat cu Lu și slab cu alte HREE, sugerând reținerea parțială în oxizi sau minerale mafitice.

Corelațiile cu elementele toxice sunt în general slabe. Excepție face Co, care prezintă corelații moderate cu majoritatea REE, posibil datorită capacității sale de a substitui cationii din structuri silicatică. Celelalte metale grele (As, Cd, Pb, Zn etc.) au corelații scăzute sau nesemnificative, confirmând o origine distinctă a REE față de metalele poluante.

Pentru evaluarea comportamentului geochemic și a posibilei mobilizări, concentrațiile REE au fost normalizate la valorile din crusta continentală superioară (UCC) (Figura 6.7.) conform Schneider et al. (2016) și Wu et al. (2013).

Rezultatele arată o epuizare clară a LREE (La–Sm) și mai puțin pronunțată a MREE, cu valori subunitare REE/UCC. Elementele Gd și Eu prezintă cea mai redusă epuizare, cu ușoare îmbogățiri față de restul curbei, indicând o contribuție suplimentară din faze reziduale sau mineralogii specifice.

Modelul este comparabil cu cel identificat în alte râuri din zone miniere (Prudêncio et al., 2022). Cele mai mici epuizări apar în probele de pe valea Roșie și valea Borcutului. Unele probe manifestă anomalii punctuale pentru Gd și Ho, reflectând variații locale în proveniență sau gradul de alterare.

Tabelul 6.4. Matricea de corelație Pearson pentru pământurile rare (REE) identificate în sedimentele din bazinul râului Săsar

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1													
Ce	0,979	1												
Pr	0,963	0,968	1											
Nd	0,939	0,947	0,992	1										
Sm	0,803	0,814	0,897	0,939	1									
Eu	0,705	0,706	0,783	0,840	0,920	1								
Gd	0,689	0,684	0,756	0,821	0,937	0,949	1							
Tb	0,623	0,614	0,694	0,767	0,905	0,950	0,992	1						
Dy	0,558	0,542	0,616	0,693	0,851	0,923	0,973	0,991	1					
Ho	0,496	0,476	0,559	0,639	0,810	0,906	0,947	0,977	0,994	1				
Er	0,467	0,443	0,517	0,597	0,772	0,876	0,930	0,962	0,988	0,996	1			
Tm	0,347	0,320	0,428	0,510	0,694	0,831	0,838	0,893	0,926	0,959	0,957	1		
Yb	0,300	0,265	0,363	0,443	0,635	0,777	0,800	0,860	0,905	0,942	0,950	0,991	1	
Lu	0,253	0,217	0,321	0,399	0,587	0,734	0,747	0,814	0,862	0,908	0,915	0,983	0,992	1

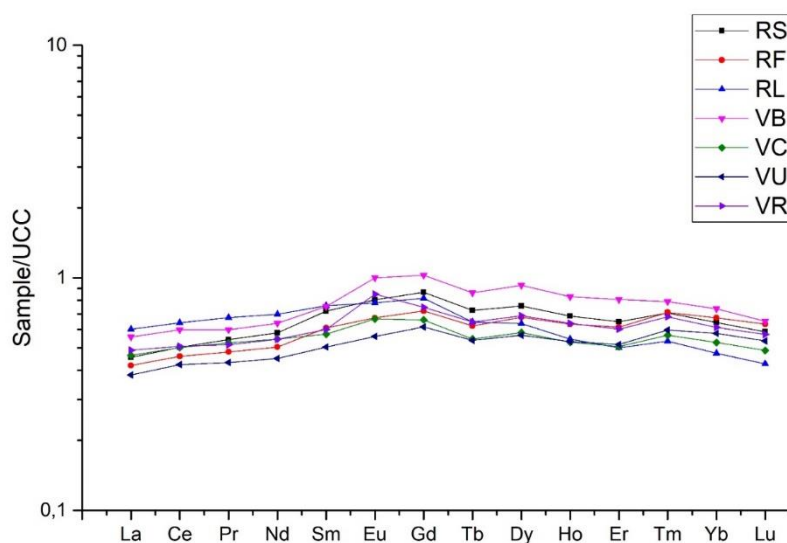


Figura 6.7. Normarea REE la compoziția crustei terestre (Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. Treatise on Geochemistry: The Crust, Amsterdam (Elsevier))(RS – râul Săsar, RF – râul Firiza, RL – râul Lăpuș, VB – valea Borcutului, VC – valea Chiuzbăii, VU – valea Usturoiului, VR – valea Roșie)(probe grupate)

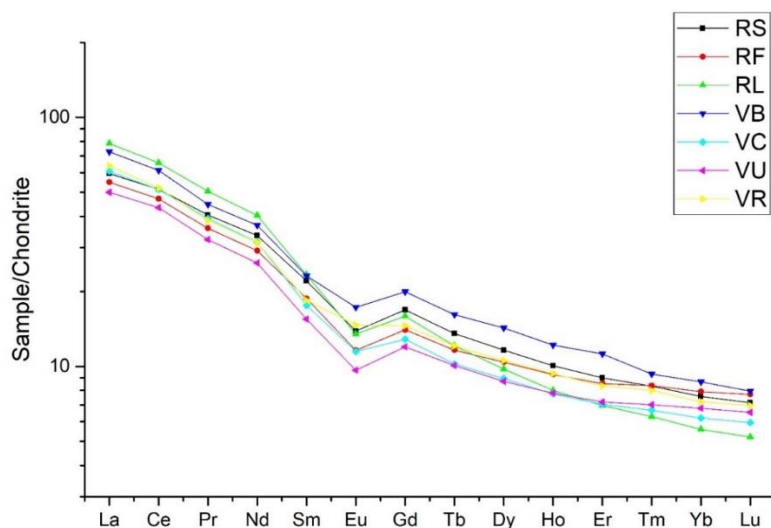


Figura 6.8. Normarea REE la condrite (Sun & McDonough, 1989) RS – râul Săsar, RF – râul Firiza, RL – râul Lăpuș, VB – valea Borcutului, VC – valea Chiuzbăii, VU – valea Usturoiului, VR – valea Roșie (probe grupate)

Normarea la meteoriți condritici (Sun & McDonough, 1989) evidențiază comportamentul fracționat al REE față de standardul primitiv solar (Figura 6.8.):

- Curbele normalizate arată o îmbogățire în LREE (La–Dy), urmată de o scădere progresivă spre HREE (Lu).
- Se remarcă o anomalie negativă distinctă pentru Eu, caracteristică surselor crustale, datorată fracționării în timpul cristalizării feldspaților.
- Anomalia Eu este mai slab exprimată în sedimentele de pe valea Roșie, posibil datorită aportului antropogen recent.
- În contrast, sedimentele din râul Lăpuș prezintă o anomalie Eu puternic negativă, reflectând un aport majoritar crustal, fără amestecuri antropice semnificative.
- Se observă și o îmbogățire în Yb și Lu în probele din văile Usturoi, Firiza și Chiuzbaia – probabil datorată fragmentelor de andezite piroxenice proaspete, care rețin preferențial HREE.

6.5. Evaluarea poluării sedimentelor din bazinul râului Săsar

Pentru a evalua nivelul de contaminare și riscul ecologic generat de metalele toxice și potențial toxice din sedimentele râului Săsar, au fost calculați o serie de indicatori geochemici și ecotoxici: indicele de geoacumulare (Igeo), factorul de îmbogățire (EF), gradul de contaminare (CD), indicele de risc ecologic (RI) și coeficientul de toxicitate pentru mediu (ETQ). Este prima aplicare sistematică a acestor indici în bazinul hidrografic al râului Săsar.

Igeo permite clasificarea nivelului de contaminare raportat la un fond geochemic. Deoarece valorile fondului local (calculate cu formula Reimann et al., 2005) sunt afectate de contaminare antropică generalizată, a fost utilizat ca referință compoziția crustei continentale superioare (UCC – Rudnick și Gao, 2003).

- As: valori între 1–2 (clasa 2), indicând contaminare moderată; maximul (1,95) apare în RS-24.
- Cd: valori de până la 2,27 (clasa 3 – moderat până la puternic contaminat).
- Cu, Zn: majoritatea probelor în clasa 2, cu valori maxime de 1,69 și 1,76.
- Hg: maxim Igeo = 2,44 (RS-05 – clasa 3); asociat cu activități istorice de amalgamare auriferă.
- Mn: majoritatea valorilor >4, cu vârf de 4,87 în RS-22 – corespunzător clasei 5 (puternic până la extrem de contaminat).
- Pb: valori între clasele 2–3; maximul de 2,19 în RF-05 corelat cu sursa Romplumb.
- Cr, Co, Ni: încadrate în clasele 0–1, ceea ce indică o contaminare redusă.

Factorul de îmbogățire (EF) exprimă raportul dintre concentrația unui element în probă și în fondul de referință, normalizat la Fe. Valorile medii indică:

- Îmbogățire extrem de severă: Cd (118), Pb (57,57).
- Îmbogățire foarte severă: Hg (41,62), As (34,54), Zn (34,08).
- Îmbogățire severă: Cu (18,93).
- Îmbogățire moderată: Mn (4,57).
- Îmbogățire minoră: Co (1,83).

- Fără îmbogățire semnificativă: Ni (0,76), Cr (0,47).
- Cea mai ridicată îmbogățire cu Hg este în RS-05 (EF = 364), pentru As în RS-24 (88,77), iar pentru Pb, Zn, Cu în RF-05. În cazul Cd, 85% dintre probe indică EF > 50, subliniind o îmbogățire antropică severă.

Indicator compus, **gradul de contaminare (CD)** cuantifică contaminarea cumulată prin sumarea *factorilor de contaminare* (CF) pentru fiecare element:

- $CD < 6$ – contaminare scăzută
- 6–12 – contaminare moderată
- 12–24 – contaminare considerabilă
- ≥ 24 – contaminare foarte ridicată

Rezultatele arată:

- 52,5% dintre probe cu contaminare moderată,
- 42,5% cu contaminare considerabilă,
- 2 probe cu contaminare foarte mare:
 - o RF-05 (CD = 27,21) – aport major al Pb, Cu, Zn;
 - o RS-05 (CD = 47) – contaminare determinată de Hg (CF = 27,96).

Aceste valori reflectă influența puternică a activităților miniere, depozitelor de steril și iazurilor de decantare.

Riscul ecologic (RI) este un indice compozit care încorporează concentrația și potențialul toxic al fiecărui metal:

- $RI < 150$ – risc ecologic scăzut
- 150–300 – risc moderat
- 300–600 – risc ridicat
- 600 – risc extrem

Rezultatele indică:

- 55% dintre probe – risc scăzut,
- 37,5% – risc moderat,
- 2 probe – risc ridicat,
- 1 probă – risc extrem (>600), generat de concentrații mari de Hg și Cd, dar și de Pb, Zn, Cu.

Coeficientul de toxicitate pentru mediu (ETQ) cuantifică potențialul impact toxic al metalelor asupra sănătății umane, raportat la valoarea toxică de referință a As (TS = 1675):

- <10 – toxicitate scăzută
- 10–50 – moderată
- 50–100 – ridicată
- 100–300 – foarte ridicată
- >300 – extrem de ridicată

Scorurile totale (TS) ale elementelor (ATSDR, 2022) au fost aplicate pentru calculul ETQ, oferind o imagine integrată a riscului ecotoxicologic. Valorile ridicate ale ETQ sunt asociate în special cu metale precum Hg, Cd, Pb și reflectă intensitatea contaminării istorice și mobilitatea chimică crescută a acestora.

7. CONCLUZII

Scopul central al acestei teze de doctorat a fost realizarea unei analize geochimice și mineralogice detaliate a sedimentelor din bazinul râului Săsar, cu accent pe influențele geologice naturale și contribuțiile antropice, în special cele asociate activităților miniere istorice din zona Baia Mare.

Sedimentele studiate prezintă o compoziție complexă, influențată de interacțiunea dintre apă, rocile gazdă și sursele de poluare generate de activitatea umană. Dintre acestea, cea mai pregnantă este reprezentată de exploatarea și prelucrarea metalelor neferoase, desfășurate în mod intensiv timp de peste șapte secole în regiunea Baia Mare. Aceste activități au determinat acumularea unor cantități semnificative de sedimente contaminate, care afectează nu doar ecosistemele acvatice, ci și sănătatea umană. Deși exploatarea miniere au fost sistate, efectele lor sunt încă vizibile astăzi, în special prin nivelurile ridicate ale metalelor grele din sedimentele fluviale.

Prin această cercetare se aduce o contribuție originală la cunoașterea geochimiei și mineralogiei locale, fiind primul studiu cu acoperire integrată în bazinul râului Săsar. Investigațiile au avut un caracter interdisciplinar, incluzând analize mineralogice, geochimice, statistice și interpretări cu relevanță pentru protecția mediului.

Zona de studiu se află în nord-vestul județului Maramureș și corespunde cuprinsului bazinului hidrografic al râului Săsar. Râul are un curs est-vest și traversează localități precum Baia Sprie, Tăuții de Sus și Baia Mare. Relieful este variat, incluzând Munții Igriș, Munții Gutâi și Depresiunea Baia Mare, cu altitudini între 144 m și peste 1300 m. Climatului este temperat-continental, cu influențe oceanice și precipitații medii anuale de ~976 mm. Din punct de vedere hidrografic, râul Săsar are o lungime de 31 km, o pantă medie de 27‰ și afluenți importanți precum Valea Chiușbaia, Râul Firiza, Valea Usturoi și Valea Borcut.

Solurile sunt dominate de Protisoluri, Cambisoluri, Luvisoluri și Andosoluri, iar utilizarea terenurilor este majoritar forestieră și pastorală (~85%), urmată de terenuri urbane, agricole și zone afectate de minerit. Prezența haldelor, iazurilor de decantare și a altor reziduuri industriale subliniază amprenta profundă a activității miniere asupra peisajului.

Din punct de vedere geologic, bazinul se suprapune peste structurile metalogenetice ale districtului Baia Mare, parte a lanțului vulcanic neogen din Carpații Orientali, influențat de falia Dragoș-Vodă. Rocile dominante sunt andezite piroxenice, andezite cuarțifere, dacite și microdiorite, iar formațiunile sedimentare aparțin Paleogenului, Badenianului, Sarmatianului și Panonianului. Depozitele cuaternare ocupă zone largi în partea centrală și inferioară a bazinului și sunt formate din aluviuni, pietrișuri și argile loessoide.

Zona a fost marcată de exploatarea unor zăcămintele complexe, precum:

- Săsar – mineralizație polimetalică cu aur și argint, însoțită de pirita, galena, sfalerit, arsenopirită etc.
- Herja – bogat în Pb-Zn, cu sulfosăruri și carbonați.
- Baia Sprie – varietate mineralogică deosebită: stibină, scheelit, realgar, wolframit, bournonit etc.
- Șuioara – cu un filon dominant de cuarț impregnat cu sulfuri și sulfosăruri, în special sfalerit, galenă, arsenopirită.

Toate aceste zăcămintele, împreună cu procesele de prelucrare asociate (flotație, topire), au contribuit semnificativ la încărcarea chimică a sedimentelor din râul Săsar și afluenții săi.

Exploatarea minereurilor din zonă a dus la acumularea unor cantități mari de reziduuri miniere, reprezentate de halde de steril amplasate la Săsar, Herja, Baia Sprie și Șuioara. Aceste depozite suferă în prezent procese avansate de alterare supergenă, favorizând eliberarea metalelor către sistemul fluvial. În plus, procesarea minereurilor prin flotație a generat volume mari de sterile fine depozitate în iazuri de decantare situate în estul și vestul municipiului Baia Mare.

Pe lângă sursele miniere, zona a fost influențată și de două platforme metalurgice: Cuprom (Phoenix), pentru procesarea cuprului, și Romplumb, pentru plumb. Acestea au generat cantități semnificative de zgură metalurgică, depozitată necontrolat în apropierea uzinelor și supusă proceselor de eroziune eoliană și pluvială.

În cadrul campaniilor de teren, au fost prelevate 40 de probe de sedimente din râul Săsar și afluenții săi, din adâncimi de 5–25 cm. Din fiecare probă (~8–9 kg), s-a separat fracția fină (<0,063 mm) pentru analize chimice, folosind metode precum ICP-MS, difracție de raze X, microscopie optică și în reflexie, microsondă electronică (EMPA) și spectroscopie Raman. Datele au fost procesate cu ajutorul programelor XLStat, NCSS și ArcGIS.

Analiza granulometrică a arătat că sedimentele sunt predominant groșiere (pietrișuri nisipoase), dar tocmai fracția fină, deși redusă cantitativ, reține cele mai mari concentrații de metale grele — indicând o contaminare semnificativă provenită din haldele de steril și iazurile de decantare.

Compoziția mineralogică este dominată de silicați (cuarț, feldspați, piroxeni), carbonați, sulfuri metalifere și fragmente antropice (zgură). Aurul nativ a fost identificat în două ocurențe — unul pe valea Roșie (puritate redusă, asociat cu limonit), și unul în aval (puritate înaltă), ceea ce reflectă gradul de maturitate al sedimentelor și proveniența apropiată din mineralizații.

Sulfurile metalifere (pirita, galena, sfaleritul, calcopirita) reflectă aportul direct din exploatarea polimetalice. Compoziția bogată în cuarț și silicați întărește ideea unei contribuții litologice semnificative, dar și a materialelor provenite din haldele de steril.

Mineralele grele identificate includ:

- Magnetit (ferifer, titanifer, magnezian) – cu lamele de ilmenit formate prin procese de oxi-exsoluție, caracteristice rocilor răcite rapid.
- Ilmenit – în general sub formă de granule sau ca lamele în magnetit; compoziție complexă, cu TiO_2 , FeO , MgO , MnO .
- Rutil – frecvent ca microincluziuni sau lamele în ilmenit; conține substituții importante (FeO , V_2O_5 , Al_2O_3 etc.).
- Hematit, goethit, lepidocrocit – identificate în cantități mici.
- Carbonați: calcit și dolomit – contribuie la tamponarea pH-ului.
- Apatit – observat ca incluziuni micronice în magnetit titanifer.
- Titanit, zircon, granați, piroxeni – silicați accesorii ce indică o origine detritică mixtă.
- Granații (în special almandin) au fost identificați în zona confluenței râurilor Săsar și Lăpuș, semnalând amestecul sedimentelor și efectul diluției. Piroxenii,

în special ortopiroxeni (hipersten, ferohipersten) și un caz izolat de augit, sunt frecvenți în sedimentele din amonte. Amfibolii, în special hornblenda, apar interconcreșcuți cu magnezioferit.

O componentă importantă a sedimentelor din bazinul Săsar o reprezintă mica și mineralele argiloase, frecvente în fracția fină (<0,063 mm). Micele sunt distribuite pe scară largă, iar argilele sunt reprezentate de montmorillonit și caolinit, rezultate în urma alterării supergene a feldspaților și piroxenilor.

Feldspații au fost identificați prin difracție de raze X ca plagioclaz (albit, bytownit) și adular. Ei apar atât ca granule libere, cât și ca incluziuni micronice în ilmenit și hematit. Cuarțul este cel mai răspândit mineral, inclusiv în fracția fină, confirmând rezistența sa la alterare și prezența sa atât geogenă, cât și din materialul de steril.

Un aspect distinctiv este prezența fragmentelor de zgură metalurgică, care includ: cupru metalic, oxizi de cupru, calcopirită, bornit, fier metalic, magnetit, olivină și sticlă silicatică – toate produse ale proceselor industriale istorice de topire și turnare în Baia Mare.

Dintre elementele majore, fierul are cele mai ridicate concentrații, confirmând aportul antropic din activitățile de prelucrare a minereurilor. Celelalte elemente majore au concentrații relativ scăzute în comparație cu alte studii similare, ceea ce reflectă mobilitatea ridicată și transportul rapid al argilelor din zonele montane. Corelațiile sunt slabe, cu excepția unor asocieri litologice precum Al–K și Mg–Ca–K. Raportarea la UCC confirmă o îmbogățire doar pentru Fe, în timp ce celelalte elemente prezintă sărăcire sistematică.

Analiza statistică multivariată a susținut aceste observații, segregând clar grupurile asociate proceselor geogenice și antropice.

În ceea ce privește elementele minore, acestea provin:

- fie din mineralizații metalifere (Ag, Bi, Sb, Sn),
- fie din roci constitutive ale bazinului (Sr, Th, U, Y, Zr).

Stibiul apare atât în forme proprii (stibină, valentinit), cât și ca element urmă în galenă, sfalerit sau ilmenit. Corelațiile puternice Ag–Bi–Sb, precum și cele moderate cu Sn, reflectă asocierea cu sulfosărurile zăcămintelor polimetalice. Alte asocieri moderate (Ga–Sr, Sc–Ga, Zr–Hf, Th–U) indică o origine litologică. HCA a evidențiat trei grupe distincte, sugerând contribuții diferite: din mineralizații hidrotermale, roci gazdă și detritus crustal.

Pentru elementele toxice și potențial toxice, datele indică fără echivoc un grad ridicat de contaminare:

Arsenul (As) depășește frecvent standardele internaționale, sursa principală fiind arsenopirita, realgarul, auripigmentul și activitățile de prelucrare. Conținuturi ridicate apar și în depozitele holocene (RS-24, RL-04), ca rezultat al eroziunii intense a mineralizațiilor expuse.

Cadmiul (Cd), asociat sfaleritului, provine din oxidarea sulfurilor din haldele de steril și deșeurile metalurgice. Conținuturile scăzute în zone fără sfalerit confirmă această sursă.

Cobaltul (Co) depășește limitele admise, dar se încadrează în intervalele europene. Apare în pirită și este mobilizat din haldele din zonă.

Crom (Cr) și nichelul (Ni) sunt în concentrații mai mici, cu corelație puternică între ele – ceea ce sugerează o proveniență litologică comună din partea nordică a bazinului.

Cuprul (Cu) are sursa în mineralizațiile cu calcopirită, fiind mobilizat în zonele cu depozite holocene provenite din eroziunea zăcămintelor.

Mercurul (Hg) provine din două surse majore: alterarea sulfurilor de Hg din Baia Sprie și amalgamarea aurului (secol XIX–XX). Concentrațiile ridicate se regăsesc mai ales în apropierea surselor.

Manganul (Mn) este atribuit andezitelor și mineralelor de gangă din arealul Săsar.

Plumbul (Pb) este prezent în concentrații ridicate, provenind din galenă alterată și din zgura bogată în Pb (~1–2%) provenită de la platforma Romplumb

În ceea ce privește zincul (Zn), concentrațiile ridicate din sedimentele râului Săsar reflectă prezența și alterarea sulfurilor din zăcămintele polimetalice, material transportat prin eroziune de pe haldele de steril și din deșeurile metalurgice.

Corelațiile geochemice confirmă existența unor asocieri caracteristice:

- As, Cd, Cu, Zn, Pb – corelație puternică, evidențiind surse antropice din minieră și metalurgie.
- Co și Mn – sursă comună posibilă: minerale de gangă sau pirita cu substituție metalică.
- Cr și Ni – proveniență geogenă, din piroxenii și titanomagnetitele andezitelor piroxenice nordice.
- Hg – corelații slabe cu metalele din mineralizații, sugerând o sursă antropică distinctă (amalgamare auriferă).

Raportarea concentrațiilor elementelor toxice la valorile maxime admise și la pragurile de alertă/intervenție din legislația națională arată depășiri semnificative, în unele cazuri de ordinul multiplilor.

Analiza statistică multivariată a identificat următoarele grupuri:

- As, Cd, Zn, Cu, Pb – sursă antropică (zăcăminte polimetalice);
- Cr, Ni – sursă geogenă (minerale mafitice din roci eruptive);
- Co, Mn – sursă mixtă, posibilă asociere cu gangă sau sulfurile de Fe;
- Hg – sursă antropică separată, legată de extracția aurului.

Pământurile rare (REE) prezintă corelații scăzute cu metalele toxice, indicând o origine distinctă, majoritar crustală naturală. Unele corelații semnificative cu Fe și S (pentru Y, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu) pot semnala o componentă antropică secundară.

Normalizarea la condrite a evidențiat surse felsice crustale superioare, predominante în bazinul râului Săsar, caracterizate prin îmbogățire în LREE și epuizare în HREE. În schimb, normalizarea la UCC indică o epuizare puternică a REE, mai puțin accentuată pentru Eu și Gd. Acest model sugerează o amestecare între sedimente naturale și aporturi din activități miniere, completată de alterarea mineralelor purtătoare de REE și levigarea argilelor.

Indicele de geoacumulare (Igeo) și factorul de îmbogățire (EF) confirmă că Hg, Cd, Pb, Zn, As și Cu sunt considerabil îmbogățite, cu sursă preponderent antropică. Indicele gradului de contaminare (CD) arată că sedimentele din bazinul râului Săsar sunt afectate de un nivel ridicat de contaminare, asociat cu activități miniere istorice. Pe baza hărților de distribuție, se pot delimita zone clare cu contaminare severă, în aval de sursele antropice.

Evaluarea impactului acestor metale a fost făcută prin:

- RI (riscul ecologic) – majoritar scăzut/moderat, dar cu 3 probe depășind pragurile critice.
- ETQ (coeficientul de toxicitate pentru mediu) – evidențiază un risc foarte ridicat

pentru sănătatea umană, în peste 30% dintre probe, și foarte ridicat în aproape 70%.

În concluzie, întreaga analiză demonstrează că sedimentele râului Săsar și ale afluenților săi sunt afectate de o contaminare antropică extensivă și persistentă, în special cu metale grele toxice. Aceasta este rezultatul direct al istoriei industriale și miniere a zonei Baia Mare și pune în evidență nevoia unui management riguros al riscului ecologic și al protecției ecosistemelor și sănătății publice.

BIBLIOGRAFIE

- Ali, A.E.; Strezov, V.; Davies, P.J.; Wright, I. (2018) River sediment quality assessment using sediment quality indices for the Sydney basin, Australia affected by coal and coal seam gas mining. *Sci. Total Environ.* 616–617, 695–702.
- Alonso, D.L., Pérez, R., Okio, C.K.Y.A., Castillo, E., (2020). Assessment of mining activity on arsenic contamination in surface water and sediments in southwestern area of Santurbán paramo, Colombia. *J. Environ. Manag.*, p. 264, 10.1016/j.jenvman.2020.110478
- Balaban, A., Costea, C. (1999). The alluvial gold of romanian territory: a review of their morphology, geochemistry and sources, Abstract volume: "Mineralogy, Petrology, Metallogeny and Geochemistry International Symposium", An. Inst. Buc., Suppl. an. XLVIII, p. 2-3.
- Balintoni I. (1997). *Geotectonica terenurilor metamorfe din Romania*, Ed. Carpatica, Cluj Napoca, 176 pagini.
- Beck, H. E. et al. (2018). Present and future Köppen-Geiger climate classification maps at 1-km resolution. *Sci. Data.* 5:180214 doi: 10.1038/sdata.2018.214.
- Bedelean, H., Bedelean, A. (2001) Contributions to the Study of the Alluvial Gold from Valea Pianului Area (Alba District). *Stud. Univ. Babes-Bolyai, Geol.* 46, 161–169.
- Bodiu A.P., Popescu G.F., Paraschiv I.T., Beregic V.T. (1975). *Regiunea minieră Baia Mare – monografie*. Oficiul de documentare si publicatii tehnice al Ministerului Minelor, Petrolului si Geologie, București.
- Borcoș, M., Gheorghită, I., Lang, B., Russo, D., Volanschi, E., and Mândroi, V. (1972a). Considerații privind activitatea metalogenetică asociată andezitelor cuarțifere din sudul Munților Gutâi: *Studii Tehnice si Economice Seria I, Mineralogie-Petrografie*, p. 91-122.
- Borcoș, M., Gheorghită, I., Lang, B., Russo, D., Volanschi, E., Mândroi, V. (1972c). Considerații privind activitatea metalogenetică asociată andezitelor cuarțifere din sudul munților Gutâi. *St. Tehn. Econ. seria I/6*, p. 89-120, București.
- Borcoș, M., Gheorghită, I., Lang, B., Stan, N., Volanschi, E., Mândroi, V. (1972b). Considerații privind activitatea metalogenetică asociată andezitelor piroxenice sarmațiene din SV munților Gutâi (Ilba-Nistru-Băița). *St. tehn. Econ.*, I/6, p.65-88, București.
- Borcoș, M., Lang, B., Boștinescu, S., Gheorghita, I. (1975) - Neogene hydrothermal ore deposits in the volcanic Gutâi Mountains. III. Dealul Crucii - Băiuț district. A. Herja, Baia Sprie and Șuitor ore deposits. *Revue Roumaine de Géologie, Géophysique, Serie Géologie* 19, 21-35
- Borcoș, M., Lang, B., Boștinescu, S., Mândroi, V., Volanschi, E. (1973c). Considerații privind activitatea metalogenetică asociată andezitelor ponțiene din munții Gutâi (zăcămintele Herja, Baia Sprie, Șuitor. *St. Tehn. Econ. Seria I/9*, p.95-135, București.

- Borcoş, M., Lang, B., Peltz, S. & Stan, N. (1973). Volcanisme neogene des Monts Gutâi. Geol., Geogr., Geoph., Ser. Geologie, Bucharest, 17, 1, 81-93.
- Borcoş, M., Lang, B., Peltz, S., Stan, N. (1973a). Evoluția vulcanismului neogen în partea centrală a munților Gutâi (Băița-Certeze-Săpânța-Baia Sprie). St. Tehn. Econ. Seria I/9, p.7-34, București.
- Bouzekri, S., El Hachimib, M.L., Touacha, N., El Fadilia, H., El Mahia, M., El Mostapha Lotfia, E. M. (2019). The study of metal (As, Cd, Pb, Zn and Cu) contamination in superficial stream sediments around of Zaida mine (High Moulouya-Morocco). Journal of African Earth Sciences 154 49–58, <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2019.03.014>
- Buzatu, A., Damian, G., Dill, H.G., Buzgar, N. & Apopei, A.I. (2015). Mineralogy and geochemistry of sulfosalts from Baia Sprie ore deposit (Romania) - New bismuth minerals occurrence. Ore Geology Reviews, 65, 1, 132-147. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2014.09.016
- Buzgar, N., Apopei, A. I., & Buzatu, A. (2009). Romanian database of Raman spectroscopy.
- Canil, D., Grondahl, C., Lacourse, T., Pisiak, L.K. (2016). Trace elements in magnetite from porphyry Cu-Mo-Au deposits in British Columbia, Canada. Ore Geol. Rev. 72, 1116–1128.
- Chira I., Damian G., Chira R. (2014). Spatial distribution of heavy metals in the soils of Băiuț area, Maramureș County, Romania. Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 9 (1), pp. 269 – 278.
- Cristea-Stan, D., Constantinescu, B., Udubasa, S.S., Udubasa, G. (2016). Alluvial gold in the South Carpathians: Analytical data on some new occurrences. Rom. J. Min. Dep. 89, 35–40.
- Csavina, J., Landazuri, A., Wonaschutz, A., Rine, K., Rheinheimer, P., Barbaris, B., Conant, W., Saez, A.E., Betterton, E.A. (2011). Metal and metalloid contaminants in atmospheric aerosols from mining operations. Water Air Soil Pollut. 221, 145e157.
- Damian, G. (2003). The Genesis Of The Base Metal Ore Deposit from Herja, Studia Universitatis Babes-Bolyai Cluj-Napoca Geologia, XLVIII, 1, 85-100.
- Damian, G., Iepure, G., Jordán, G., Nasui, D., Alijagic, J. Ivanišević, D., Galović, L., & Beres, I. (2022). Assessment of river sediment quality according to the EU water framework directive in mountainous fluvial conditions. A case study in the Upper Tisa area, Danube River basin. Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 17, (2), 441–458
- Damian, Gh., Ciobanu, C.L., Cook, N.J. & Damian, F. (2008): Bismuth sulphosalts from the galena-matildite series in the Cremenea vein, Șuitor, Baia Mare district, Romania. – Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen 185/2, 199-213
- Damian, Gh., Damian, F., Osan, E., Iancu, S. (1996). Aurul nativ din zona Săsar, districtul metalogenetic Baia Mare, Studia Universitatis Cluj Napoca V. 1-2 p. 201-214, ISSN 1221-0803.

- De Vos, W., et al. (2006) Geochemical Atlas of Europe. Part 2, Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications.
- Deditius, A.P., Reich, M., Simon, A.C., Suvorova, A., Knipping, J., Roberts, M.P., Rubanov, S., Dodd, A., Saunders, M. (2018). Nanogeochemistry of hydrothermal magnetite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 173, 1–20.
- Dorotan, D., Ozunu, A. & Costin, D. (2015). Accumulation of heavy metals in soils and alluvial deposits of Lăpuș River, Maramureș County, Romania. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, 10:(4), 181-190.
- Dragotă, C.S., (2006). Precipitațiile excedentare în România, Editura Academiei Române: 21-36
- Dragovic, S., Mihailovic, N., Gajic, B. (2008). Heavy metals in soils: distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere* 72, 491e495.
- EC 2009. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC): Guidance Document No. 19 Guidance on Surface Water Chemical Monitoring under The Water Framework Directive Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.
- EC 2010. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC): Guidance Document No. 25 Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities.
- Edelstein, O., Bernard, A., Kovacs, M., Crihan, M., Pecskey, Z. (1992). Preliminary date regarding the K-Ar ages of some eruptive rocks from Baia Mare Neogene volcanic zone. *Rev. Roum. de Geol.* 36, 45–60.
- Elsner, H., (2010). Heavy Minerals of Economic Importance. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Assessment Manual, pp. 218p.
- Fu, Z., Wu, F., Mo, C., Deng, Q., Meng, W., Giesy, J.P. (2016). Comparison of arsenic and antimony biogeochemical behavior in water, soil and tailings from Xikuangshan, China. *Sci. Total Environ.* 539, 97e104.
- Galcenco V., Veress E., and Velciov Gh., (1995), L'or alluvionaire du cours moyen des rivières Mureș, Strei et Crișul Alb (Roumanie), *Rom. J. Mineralogy*, 76, 2, p. 105-110.
- Ghiurcă, V. (1970). Geologia bazinului neogen Baia Mare. RTD, 52 p., Univ. București.
- Giușcă, D. (1960). Adularizarea vulcanitelor din regiunea Baia Mare, *Stud. cerc. geol., geogr., Ser. Geol.* V, 3, p. 274-280, București.
- Giușcă, D., Barcoș, M., Lang, B. & Stan, N. (1973). Neogene volcanism and metallogenesis in the Gutâi Mountains. *Guide Excursion IGR*, Bucharest.
- Gurău, A., Roșu, N., Bălașa, E., Bordea, R. (1970). Considerații privind structura și geneza zăcămintului Borzaș (Baia Mare). *D.S. Inst. Geol. LVI/2*, Buzurești.
- Horowitz, A. J. (1991). *A Primer on Sediment-Trace Element Chemistry*, USA, CRC Press;

2 edition, 136 p.

- Jahan, S.; Strezov, V. (2018). Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metals in the sediments of seaports of NSW, Australia. *Mar. Pollut. Bull.* 128, 295–306
- Jaskuła, J., Sojka, M., Fiedler, M., Wrozyński, R. (2020). Analysis of Spatial Variability of River Bottom Sediment Pollution with Heavy Metals and Assessment of Potential Ecological Hazard for the Warta River, Poland. *Minerals*. 11, 327
- Kim, C.S., Anthony, T.L., Goldstein, D., Rytuba, J.J. (2014). Windborne transport and surface enrichment of arsenic in semi-arid mining regions: examples from the Mojave Desert, California. *Aeolian Res.* 14, 85e96.
- Kovacs, M. (2002). Petrogenesis of Subduction-Related Igneous Rocks from the Central-Southeastern Area of the Gutai Mts Editura Dacia Cluj-Napoca
- Lafuente, B. , Downs, R. T., Yang, H., Stone, N. (2015). The power of databases: The RRUFF project. De Gruyter..
- Lang, B., Mîndroiu, V. & Udrescu, C. (1973). Distribuția elementelor minore în andezitele piroxenice din nordul munților Gutâi. *Stud Tehnice și Economice (in Romanian)*, I, 9, 59-72.
- Lawrence, S., Turnbull, J., Davies, P., Rutherford, I., Grove, J., Hil, G., Silvester, E., Colombi, F. and Macklin, M. (2022). Raport. Rivers of Gold: Report on the effects of historical gold mining on the Yarrowee/Leigh River, Victoria
- Lee, A.S., Huang, J.J.S., Burr, G., Kao, L.C., Wei, K.Y., Liou, S.Y.H. (2019). High resolution record of heavy metals from estuary sediments of Nankan River (Taiwan) assessed by rigorous multivariate statistical analysis. *Quat. Int.* 527, 44–51.
- Li, W., Saletti, M., Hassan, M.A., Johnson, J.P.L., Carr, J., Chui, C., and Yang, K. (2023b). The influence of coarse particle abundance and spatial distribution on sediment transport and cluster evolution in steep channels under sediment-starved conditions. *CATENA*, v. 229, 107199. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2023.107199>
- Macovei, Gh., Givulescu, R. (2006). The present stage in the knowledge of the fossil flora at Chiuzbaia, Maramureș, Romania. *Carpath. J. of Earth and Environmental Sciences*, 2006 Vol. 1, No. 1, p. 41 – 52
- Maftai, A.E., Buzatu, A., Damian, G., Buzgar, N., Dill, H. G., & Apopei, A. I. (2020). Micro-Raman—A Tool for the Heavy Mineral Analysis of Gold Placer-Type Deposits (Pianu Valley, Romania). *Minerals*, 10(11), 988.
- Maftai, A.E., Dill, H.G., Buzatu, A., Iancu, O.G., Buzgar, N. & Andráš, P. (2018). Chemical and mineralogical composition of fluvial sediments (Bistrita River, Romania): Geogenic vs. anthropogenic input into rivers on its way through mining areas. *Geochemistry*, 78, 3, 385-395. DOI: 10.1016/j.chemer.2018.03.001
- Maftai, A.E., Iancu, O.G., Buzgar, N. (2014). Assessment of minor elements contamination in Bistrita River sediments (upstream of Izvorul Muntelui Lake, Romania) with the implication of mining activity. *J. Geochem. Explor.* 145, 25–34. [CrossRef]

- Măldărăscu, I., Măldărăscu, M. (1965). Asupra unor probleme privind alterările hidrotermale din regiunea Baia Mare, Anal. Univ. Ser. geol. geogr. Anul XIV, 1, p. 27-39, București.
- Măldărescu, I. & Popescu, C.Gh. (1980). The physical and structural control of the hydrothermal deposits formation from the Eastern district of Baia Mare metalogenetic District (In Romanian), Stud Cerc. de Geologie, Ed. Acad. RSR, Bucuresti, T. 26. No. 2, 241-248.
- Manilici, V., Giușcă, D., Stiopol, V. (1965). Studiul zăcămintului de la Baia Sprie (reg. Baia Mare). Memoriile Comitetului Geologic, Institutul Geologic Bucuresti VII, 1-95.
- Mariaș, F. (2005) Metalogeneza districtului dinier Baia Mare - model bazat pe sistemul hidrotermal Cavnic (Maramureș) - evaluări comparative cu alte sisteme epitermale din lume. Editura Cornelius , 2005
- Modoi, O.C., Vlad, Ș.N., Stezar, I.C., Manciuța, D., Găgiu, A.C. & Mărginean S. (2011). Integrated tailing dams management in Baia Mare area, Romania. Environmental Engineering and Management Journal, 10, 1, 43-51.
- Moufti Asaad M.B. 2014. Opaque mineralogy and resource potential of placer gold in the stream sediments between Duba and Al Wajh, Red Sea coast, northwestern Saudi Arabia, Journal of African Earth Sciences, Volume 99, Part 1, November 2014, Pages 188-201.
- Nagy-Korodi, I., Weisburg, T.G., Fodorpataki, L., Bartha, A., (2011). Environmental impact of mining activity on the Turț Creek, Eastern Carpathians, Romania, Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, October 2011, 6, (2), 195 – 207.
- Nedelcu, L., Bălașa, E., Roșu, N., Bordea, R. (1970). Considerații noi asupra zăcămintului Dealul Crucii pe baza rezultatelor unor foraje recente. Comptes Rendus des Séances, (1967-1968), 2. Zăcămintele. Tome LV, 47–66
- Nesterenko, G.V., and Zhmodik, S. M. (2014). Alluvial Gold Placers Directly Related to Primary Sources: An Important Forecast Criterion, ISSN 1028_334X, Doklady Earth Sciences, 2014, Vol. 455, Part 2, pp. 481–484. ©
- Nguyen, B.T., Do, D.D., Nguyen, T.X., Nguyen, V.N., Nguyen, D.T.P., Nguyen, M.H., Bach, Q.V., (2020). Seasonal, spatial variation, and pollution sources of heavy metals in the sediment of the Saigon River, Vietnam. Environ. Pollut. 256, 113412.
- Petrulian, N., Steclaci, L., Oroveanu, F. (1960). Mineralogische und geochemische Untersuchungen über die Vererzung von Săsar (Baia Mare). Rev. de geol. geogr., IV, 2, București.
- Popa, S., Popa, T., Jianu, A., Puiu, S., Franchi, R., Gobbi, L., Puglisi, D. (2006). Preliminary data about the chemical composition of alluvial gold from Pianu Valley (Sebes, Mountains, Southern Carpathians, Romania). Proc. Rom. Acad. 1, 17–21.
- Posea, G. (1962). Țara Lăpușului – studiu de geomorfologie, Editura Științifică, București
- Posea, G., Moldovan, C., Posea, A. (1980). Județul Maramureș, Editura Academiei, București

- Prudêncio, M.I., Ruiz, F., Marques, R., Dias, M.I., Vidal, J.R., Rodrigues, A.L., Cáceres, L.M., González-Regalado, M.L., Muñoz, J.M., Pozo, M., et al. (2022). REE Geochemistry of Neogene–Holocene Sediments of La Fontanilla Cove (Tinto Estuary, SW Spain). *Minerals* 12, 417. <https://doi.org/10.3390/min12040417>
- Răducă, V. (2010). Rolul parametrilor sedimentologici și geochimici în evaluarea iazurilor de decantare – impact asupra mediului. UNIVERSITATEA BUCUREȘTI Facultatea de Geologie și Geofizică. Rezumat Teză de doctorat.
- Rahman, A., Tardio, J., Bhargava, K.S., Zaman, N.M., Hasan, M., Torpy, A., Pownceby, I.M. (2020). Comparison of the chemistry and mineralogy of ilmenite concentrates sourced from fluvial (Brahmaputra River) and beach placer (Cox's Bazar) deposits, Bangladesh, *Ore Geology Reviews* 117 (2020) 103271, <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103271>
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G. (2005). Background and threshold: Critical comparison of methods of determination. *Sci. Total Environ.* 346, 1–16.
- Resongles, E., Casiot, C., Freyrier, R., Dezileau, L., Viers, J., Elbaz-Poulichet, F. (2014). Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France. *Science of The Total Environment*, Volume 481, Pages 509-521, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.078>.
- Rieuwerts, J.S., Mighanetara, K., Braungardt, C.B., Rollinson, G.K., Pirrie, D., Azizi, F. (2014). Geochemistry and mineralogy of arsenic in mine wastes and stream sediments in a historic metal mining area in the UK, *Science of the Total Environment* 472 (2014) 226–234, V. All rights reserved. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.029>
- Rudnick, R., Gao, S. (2003). Composition of the continental crust. In: Rudnick, R.L. (Ed.), *The Crust*. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, vol. 3. Elsevier–Pergamon, Oxford, pp. 1–64.
- Salminen, R. (2005). *Foregs, Geochemical Atlas of Europe; Euro Geosurveys*: Brussels, Belgium, ISBN 9516909132.
- 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., Steinfeld, A., Tarvainen, T., (2005) – *Geochemical Atlas of Europe. Part. 1 – Background Information, Methodology and Maps. EuroGeoSurveys*, 525p.
- Săndulescu, M. (1984). *Geotehtonica României*, Ed. Tehnică, 336 pagini.
- Schneider, S., Hornung, J., Hinderer, M., Garzanti, E. (2016). Petrography and geochemistry of modern river sediments in an equatorial environment (Rwenzori Mountains and Albertine rift, Uganda) — implications for weathering and provenance. *Sediment.*

- Geol. 336, 106–119. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.02.006>
- Seghedi, I., Downes, H. (2011). Geochemistry and tectonic development of Cenozoic magmatism in the Carpathian–Pannonian region. *Gondwana Res.* 20, 655–672, [doi: 10.1016/j.gr.2011.06.009](https://doi.org/10.1016/j.gr.2011.06.009)
- Seghedi, I., Downes, H., Szakács, A., Mason, R.D. P., Thirlwall, F. M., Emilian Roşu, E., Pécskay, Z., Emo˝ Márton, E., Panaiotu, C. (2004). Neogene–Quaternary magmatism and geodynamics in the Carpathian–Pannonian region: a synthesis, *Lithos* 72 (2004) 117–146 doi:10.1016/j.lithos.2003.08.006
- Shebanova, O. N., & Lazor, P. (2003). Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, 174(2), 424–430.
- Sun, S.-s., & McDonough, W. F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1), 313–345. doi:10.1144/gsl.sp.1989.042.01.19
- Surour, A.A., El-Kammar, A.A., Arafa, E.H., Korany H.M. (2003). Dahab stream sediments, southeastern Sinai, Egypt: a potential source of gold, magnetite and zircon, *Journal of Geochemical Exploration*, Volume 77, Issue 1, February 2003, Pages 25–43
- Szakács, A., Pécskay, Z., Silye, L., Balogh, K., Vlad, D., Fülöp, A. (2012). On the age of the Dej Tuff, Transylvanian Basin (Romania). *Geol. Carpathica*. 63, 139–148, doi: [10.2478/v10096-012-0011-9](https://doi.org/10.2478/v10096-012-0011-9)
- Szolnoki, Z., Farsang, A., Puskas, I., (2013). Cumulative impacts of human activities on urban garden soils: origin and accumulation of metals. *Environ. Pollut.* 177, 106e115.
- Tian, J., Zhang, Y., Gong, L., Francisco, D.G., Berador, A.E. (2021). Genesis, geochemical evolution and metallogenic implications of magnetite: perspective from the giant Cretaceous Atlas porphyry Cu–Au deposit (Cebu, Philippines). *Ore Geol. Rev.* 133, 104084.
- Udden, J.A., 1914, Mechanical composition of clastic sediments: *Geological Society of America, Bulletin*, v. 25, p. 655–744
- Wang, A., Kuebler, K. E., Jolliff, B. L., & Haskin, L. A. (2004). Raman spectroscopy of Fe–Ti–Cr-oxides, case study: Martian meteorite EETA79001. *American Mineralogist*, 89(5–6), 665–680.
- Wang, J., Zhang, X.-X., Chen, A.-F., Wang, B., Zhao, Q.-B., Liu, G.-N., Xiao, X., Cao, J.-N. (2022). Source analysis and risk evaluation of heavy metal in the sediment of polymetallic mining area: Taking the skarn type Cu–Fe–Au deposit of Tonglūshan as an example, Hubei Province, China. *China Geol.* 5, 649–661.
- Wang, S., Zhang, N., Chen, H., Li, L., Yan, W. (2014). The surface sediment types and their rare earth element characteristics from the continental shelf of the northern south China sea. *Cont. Shelf Res.* 88, 185–202. DOI: [10.1016/j.csr.2014.08.005](https://doi.org/10.1016/j.csr.2014.08.005)
- Wen, G., Li, J.W., Hofstra, A.H., Koenig, A.E., Lowers, H.A., Adams, D. (2017). Hydrothermal reequilibration of igneous magnetite in altered granitic plutons and its

- implications for magnetite classification schemes: insights from the Handan-Xingtai iron district, North China Craton. *Geochim. Cosmochim. Acta* 213, 255–270.
- Wentworth, C.K., 1922, A scale of grade and class terms for clastic sediments: *Journal of Geology*, v. 30, p. 377–392.
- Wentworth, C.K., 1935, The terminology of coarse sediments: National Research Council, Bulletin 98, p. 225–246
- Wu, C., Chen, H., Hong, W., Li, D., Liang, P., Fang, J., Zhang, L., Lai, C. (2019). Magnetite chemistry and implications for the magmatic-hydrothermal ore-forming process: an example from the Devonian Yuleken porphyry Cu system, NW China. *Chem. Geol.* 522, 1–15.
- Wu, W.H., Zheng, H.B., Xu, S.J., Yang, J.D., Liu, W. (2013). Trace element geochemistry of riverbed and suspended sediments in the upper Yangtze River. *J. Geochem. Explor.* 124, 67–78. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.08.005>
- Yasami, N., Ghaderi, M., Taghilou, B. (2019). Heavy metal assessment in stream sediments from the rivers passing through the mining area, [*International Journal of Environmental Science and Technology*](#), Volume 16, pages 4355–4374.
- Zarasvandi, A., Rezaei M., Raith, G. J., Taheri, M., Asadi, S., Heidari, M. (2023). Magnetite chemistry of the Sarkuh Porphyry Cu deposit, Urumieh–Dokhtar Magmatic Arc (UDMA), Iran: A record of deviation from the path sulfide mineralization in the porphyry copper systems, *Journal of Geochemical Exploration* 249 (2023) 107213, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107213>
- Zinin, P., Tatsumi-Petrochilos, L., Bonal, L., Acosta, T., Hammer, J., Gilder, S., & Fuller, M. (2011). Raman spectroscopy of titanomagnetites: Calibration of the intensity of Raman peaks as a sensitive indicator for their Ti content. *American Mineralogist*, 96(10), 1537-1546.
- ***(1966), Atlasul climatologic al R.S.R.
- ***<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/articles2.php>