Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iaşi
Facultatea de Geografie şi Geologie
Școala Doctorală de Geoștiințe

TEZĂ DE DOCTORAT

Geochimia și mineralogia sedimentelor aluvionare din bazinele văilor Ditrău și Jolotca (Masivul Ditrău)

Conducător de doctorat:
Prof. univ. dr. Ovidiu Gabriel Iancu

Student-doctorand:
Coțac Valentin - Nicolae

Cuprins

Cuprins....0
Introducere....2
1. Cadrul natural al zonei de studiu....4
1.1 Localizare și aspecte geomorfologice ale perimetrului studiat....4
1.2 Geologia regiunii studiate....5
2. Probe și metode analitice....9
2.1 Prelevarea și pregătirea probelor....9
2.2 Metode analitice....10
2.2.1 Spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS)....10
2.2.2 Spectrometria gama....10
2.2.3 Difracția de Raze X (XRD) și Microscopia electronică (SEM-EDX)....11
2.2.4 Sondarea multiparametrică pentru determinarea parametrilor fizico - chimici ai apei (Smar Troll MP) din zona de studiu....11
3. Rezultate....13
3.1 Mineralogia sedimentelor aluvionare....13
3.2 Geochimia elementelor majore și a elementelor minore....19
3.2.1 Geochimia elementelor majore....19
3.2.2 Geochimia elementelor minore....19
3.3 Pământurile Rare (REE)....26
3.4 Radionuclizii și parametrii de risc radiologic....30
3.5 Parametrii fizico chimici ai apei....35
4. Discuții....39
4.1 Elemente minore....39
4.1.1 Metale alcaline și metale alcalino-pământoase....39
4.1.2 High field strength element tracers....41
4.1.3 Metale Tranziționale....44
4.1.4 Alte metale/nemetale și metaloizi....44
4.1.5 U și Th....45
4.2 Pământurile Rare (REE)....45
4.2.1 Normalizarea REE la condrite și UCC....46

4.2.2 Anomaliile Eu și Ce 47
4.2.3 Surse potențiale de REE 48
4.3 Radionuclizii și riscul radiologic 52
4.3.1 Comparație cu valorile UCC și distribuția spațială 52
4.3.2 Riscul radiologic 55
5. Concluzii 61
Referințe bibliografice * 63

Introducere

Cercetările din prezenta lucrare au urmărit, în principal, realizarea unui studiu geochimic și mineralogic complex asupra sedimentelor aluvionare, și a mineralelor grele din râurile Ditrău și Jolotca, din Masivul alcalin Ditrău.

În cadrul tezei de doctorat au fost urmărite cu precădere următoarele obiective:

- realizarea un studiu geochimic asupra elementelor majore, elementelor urmă și a grupei de elemente cunoscute drept grupa „Pământurilor Rare" (= Rare Earth Elements - REE), distribuția lor și asocierile lor în sedimentele aluvionare din Masiv;

- analiza mineralogică a sedimentelor aluvionare, identificarea grupelor de minerale principale și accesorii, cu un accent deosebit pe mineralele purtătoare de REE și a mineralelor grele;

- analizarea sedimentelor aluvionare din Masivul alcalin Ditrău din punct de vedere radiometric, coroborat cu investigarea radionuclizilor naturali de U, Th și K, și calcularea parametrilor de identificarea a riscului radiologic;

Prelevarea probelor de sediment de-a lungul râurilor Ditrău și Jolotca s-a realizat în așa manieră și răspândire încât să fie acoperite toate tipurile petrografice străbătute de cele două râuri. Totodată, am avut în vedere ca pregătirea și separarea probelor de sediment să fie efectuate de așa natură încât să pot realiza suficiente analize geochimice și mineralogice, fără a exista riscul de a rămâne fără probe duplicat și material de analizat. Nu în ultimul rând, mi - am propus să realizez implementarea studiului sedimentelor aluvionare ca metodă de prospecțiune în vederea determinării viabilității economice pentru viitoare studii ce pot ajuta în industria minieră, precum și ca metodă de determinare a impactului și poluării antropice.

Sedimentele pot fi considerate arhive geologice care înregistrează și păstrează semnăturile evenimentelor geologice care afectează zonele sursă. Procesele fizice și chimice modifică aceste amprente în timpul transportului și depunerii (Garzanti et al., 2013). Geochimia sedimentelor aluvionare este utilizată pe scară largă ca instrument de prospectare în diferite regiuni cu un cadru geologic complex, oferind informații despre impactul asupra mediului și poluare. Mai mult, pe baza mineralogiei și geochimiei sedimentelor, poate fi determinată compoziția rocii gazdă, care oferă informații asupra naturii morfologice și hidrologice a bazinului și a climei. Compoziția chimică a sedimentelor aluvionare este influențată de diferiți

factori, cum ar fi compoziția rocii sursă, procesele de reciclare și sortare, precum și modificările survenite în timpul diagenezei și metamorfismului (Guagliardi et al., 2013; Maharana et al., 2018b).

Dintre toate elementele chimice prezente în tabelul periodic, grupa „Pământurilor Rare" (Rare Earth Elements - REE în literatura internațională, Grupa III B din sistemul periodic) se remarcă cel mai mult datorită impactului lor economic ridicat și resurselor limitate fiind alcătuită din elemente care variază de la Lantan până la Lutețiu, similare în privința proprietăților, configurațiilor electronice și stării de oxidare 3+. Cu toate acestea, REE se pot separa și fracționa unele de altele în timpul proceselor de cristalizare, care generează minerale cu implicații semnificative pentru geochimia rocilor (Balaram, 2019; Henderson, 1984). Pământurile Rare au o importanță crucială din punct de vedere industrial datorită utilizării lor în noile tehnologii. Totodată, pot fi folosite pentru a urmări proveniența sedimentelor, a deduce schimbările de mediu și a înțelege procesele de la suprafața Pământului (Adeel et al., 2019; X. Cao et al., 2019; Henderson, 1984; Lafrenière et al., 2023; Liu et al., 2021; Nesbitt et al., 1990; Shajib et al., 2020; Singh, 2009).

O parte dintre elementele analizate în acest studiu sunt radionuclizii de Uraniu, Thoriu si Potasiu, mai exact ^{238}U, ^{232}Th si ^{40}K. Toriul (Th) și Uraniul (U) au o abundență de 10,5 ppm și, respectiv, 2,7 ppm în Crusta Continentală Superioară = Upper Continental Crust (UCC) (Rudnick & Gao, 2013). Uraniul este un element litofil din seria actinidelor, cu numărul atomic 92 și numărul de masă 238. În natură, se găsesc trei izotopi naturali ai uraniului: U^{234}, U^{235}și U^{238}. Acesta se regăsește în mai multe minerale, inclusiv brannerit [$(U, Ca, Ce)(Ti, Fe)_2O_6$], carnotit ($K_2(UO_2)2(VO_4)_23H_2O$) și uraninit (UO_2). De asemenea, uraniul poate fi găsit și în minerale accesorii precum titanit ($CaTiSiO_5$), monazit [$(Ce, La, U, Th)PO_4$], allanit [$(Ce, Ca, Y, La)_2(Al, Fe^{3+})_3(SiO_4)_3(OH)$], apatite ($Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$), pyroclor [$(Na, Ca)_2Nb_2O_6(OH, F)$], bastnäsit [$(Ce, La, Y)CO_3F$], parisit ($Ca(Ce, La)_2(CO_3)3F_2$), și zicon ($ZrSiO_4$). Th care este un element rar și are proprietăți similare în aceeași stare cu Th^{4+} fiind aproape de pământurile rare ușoare (LREE). Thoriul este primul element chimic din grupa actinidelor, având numărul atomic 90 și masa atomică 232. Spre deosebire de uraniu, thoriul are un singur izotop natural, Th^{232}. Acesta formează un număr limitat de minerale, printre cele mai importante fiind thorianitul (ThO_2) sau $(Th,U)O_2$ și thoritul $ThSiO_4$. Un alt izotop natural în zona de studiu este ^{40}K care se găsește în toate mineralele de potasiu. În UCC potasiul are o concentrație de 2,8%, fiind un element major din seria feldspaților, feldspatoizilor și micelor (Ion et al., 2022; Rudnick & Gao, 2013).

1. Cadrul natural al zonei de studiu

1.1 Localizare și aspecte geomorfologice ale perimetrului studiat

Masivul alcalin Ditrău (DAM) ocupă partea sudică și sud-vestică a Munților Giurgeului, având o suprafață de aproximativ 800 km^2. Masivul are o formă eliptică și o structură concentrică fiind amplasat în apropierea arcului vulcanic Călimani-Gurghiu-Harghita.

Zona studiată se află în partea vestică a grupei centrale a Carpaților Orientali, fiind delimitată la nord de comuna Jolotca și râurile ce străbat zona, respectiv Turcul, Holoșagul și afluenții râului Jolotca, acesta din urmă fiind și unul dintre cursurile de apă studiate, la est granița fiind dată de văile Putna Întunecată și Belcina, iar în partea sudică de valea Belcina și de drumul de acces către localitățile Lăzarea și Gheorgheni (**Figura 1**). Limita vestică este reprezentată de valea râului Mureș.

Masivul prezintă în general un relief muntos în mare parte, acoperit de păduri cu deschidere spre două bazine hidrografice importante: bazinul râului Mureș și bazinul râului Bistricioara. DAM prezintă diferenţe de nivel importante, altitudinile fiind cuprinse între 750 m în zona văii Mureşului şi 1540 m (Vârful Prişca).

Sub aspect oro-hidrografic, masivul Ditrău aparține părții de mijloc a Carpaților Orientali, limitând spre vest zona cristalino - mezozoică pe o porțiune de circa 15 km, intrând în contact direct cu zona asociată vulcanismului neogen, precum și cu bazinul intramontan al

***Figura 1**. Zona studiată din cadrul Masivului Ditrău, vizibilă în Google Earth.*

Gheorghenilor. Principalii afluenţi ai râului Mureş sunt râurile Ditrău și Jolotca, respectiv râurile Belcina, Lăzarea, Ghiduţ și Faier. Afluenţii importanţi ai văii Bistricioara sunt râurile Putna Întunecată şi Putna Noroioasă.

1.2 Geologia regiunii studiate

Masivul Alcalin Ditrău (DAM), unic în România prin mărime și varietate petrografică, se găsește în interiorul Carpaților Orientali, în apropierea localităților Gheorgheni, Lăzarea și Ditrău (**Figura 2**). Masivul are dimensiuni medii (aproximativ 800 km^2), prezentând o structură inelară excentrică în care rocile mai bazice tind să se afle la vest, cu o zonă arcuită de sienite care se extind din nordul îndepărtat spre sud-est și o zonă dominată de sienite nefelinice pe latura de est (Iancu et al., 2010). Această structură alcalină intruzivă include mineralizații cu elemente din grupa Pământurilor Rare și alte mineralizații de Niobiu și Molibden (Hîrtopanu et al., 2010, 2013; Honour et al., 2018).

Structura geologică s-a dezvoltat ca o intruziune în perioada Triasică, în timpul rifting-ului Tethysian (Elemér Pál-Molnár & Árva-Sós, 1995; Pană et al., 2000). În perioada următoare, zona a suferit mai multe deformări de la mijlocul Cretacicului până la Terțiar, asociate cu evenimentele tectonice alpine care s-au încheiat cu geneza sistemului de pânze de șariaj (Dewey et al., 1973; Săndulescu, 1984).

Chimismul variat este trăsătura definitorie a DAM, diverși autori propunând mai multe modele pentru a descrie geneza regiunii, care a evoluat în mai multe etape. Cel mai recent model genetic a fost propus de Honour et al. (2018), ca un proces în patru etape: (1) acum cca. 230 Ma. – a avut loc intruziunea rocilor mafice și ultramafice din regiunea Jolotca; (2) cca. 215 Ma. în urmă– geneza gabrourilor, dioritelor, monzodioritelor, monzonitelor, sienitelor și cuarț sienitelor; (3) cca. 165-160 Ma. în urmă– apariția sienitelor nefelinice și formarea „Ditro essexitelor", urmată de o serie de intruziuni de tip dyke; (4) cca. 115 Ma. în urmă – activitatea hidrotermală finală. Se presupune că aceste intruziuni sunt legate de evenimentele de formare a unui ocean, cunoscut sub numele de Meliata–Hallstatt (Hoeck et al., 2009; Kozur, 1991). În acest context, se propune un model conform căruia rifting-ul a început undeva în Triasicul mijlociu, mai exact în Pelsonian (Kozur, 1991).

Klötzli et al. (2022, 2023) au distins trei evenimente magmatice care au avut loc în Triasicul superior, urmare a unui eveniment tectonic de riftogeneză pe marginea de sud-vest a Cratonului European: 1. intruziunea suitei Ghiduț – datată la 231,1±0,8 Ma; 2. intruziunea suitei Ditrău – 230,7 ±0,2 Ma; 3. intruziunea suitei Lăzarea – 224,9±1,1 Ma.

În ceea ce privește mineralele purtătoare de REE identificate în complexul Ditrău, acestea fac parte din următoarele șase clase: carbonați cu REE(Y), Th, U; oxizi cu Nb, Ta, REE(Y), Ti, Zr, Th, Sn, U; fosfați cu REE(Y); silicați cu REE(Y), Nb, Th, U, Zr, Pb, Ti; telururi și halogenuri. Acestea apar în zone de mineralizație izolate și de mici dimensiuni (Lăzarea, Hereb-Cianod, Valea Ditrău, satele Aurora, Putna, Creangă și Halasag) și două zone cu mineralizații de tip filon, Jolotca și Belcina (Hîrtopanu et al., 2013; Honour et al., 2018; Klötzli et al., 2023). Petrografia Masivului Ditrău și limitele acestuia au fost analizate și de Batki et al. (2018), Gyula (1998), Morogan et al. (2000), Pál-Molnár et al. (2015), fiind foarte bine sintetizate de Honour et al. (2018). Față de cele menționate, studiul nostru își propune să investigheze geochimia și mineralogia sedimentelor aluvionare, în special distribuția REE în aceste sedimente, având în vedere că mineralizațiile de REE sunt bine cunoscute în zonă, cu precizarea că până în prezent nu a fost realizat un studiu detaliat asupra sedimentelor aluvionare din masiv.

În prezentul studiu au fost analizate geochimia și mineralogia sedimentelor aluvionare de-a lungul râurilor Jolotca și Ditrău (**Figura 2**), care curg de la est la vest, trecând prin diferite tipuri de roci. Râul Jolotca drenează o zona granitoidică mai spre vest, apoi depozite de sienite, respectiv hornblendite, pentru ca, în final, să curgă din nou peste depozite de granitoide la ieșirea din zona de studiu. Granitele alcaline sunt de culoare gri deschis, cu o nuanță roșie deschisă, componenta mineralogică principală a acestora fiind formată din cuarț, feldspat

potasic, plagioclaz, biotit și amfiboli. Zona cu sienite este formată din sienite-monzosienite (Krautner & Bindea, 1998), cu o alcătuire mineralogică care include feldspat, ortoclaz și microclin + minerale accesorii, cum ar fi titanit, apatit și zircon. Mineralele esențiale din hornblenditul negru sunt hornblenda, titanitul, biotitul, apatitul și pirita (Pál-Molnár et al., 2015).

Râul Ditrău curge asemănător râului Jolotca, de la est la vest, drenând sectorul nordic al zonei, trecând printr-o zonă formată în principal din sienite nefelinice, urmată de o zonă hibridă cu gabrouri și, în sfârșit, depozitele sedimentare pliocene-pleistocene. Depozitele de sienite sunt de culoare albă și conțin feldspat alcalin, nefelin, sodalit, amfibol și biotit, cu minerale secundare precum zircon și monazit.

Formațiunile cristaline se pot diferenția după intensitatea metamorfismului și a superpoziției geometrice, în formațiuni cristalofiliene de intensitate scăzută și medie, acestea fiind atribuite la trei litogrupuri: Bretila, Tulgheș și Rebra. În zona studiată au fost puse în evidență următoarele minerale index: clorit, biotit, almandin, silimanit-disten. În zonele apropiate de contact apare biotit de neoformație, andaluzit, granat, spinel, corindon, cordierit etc (Balintoni et al., 2014).

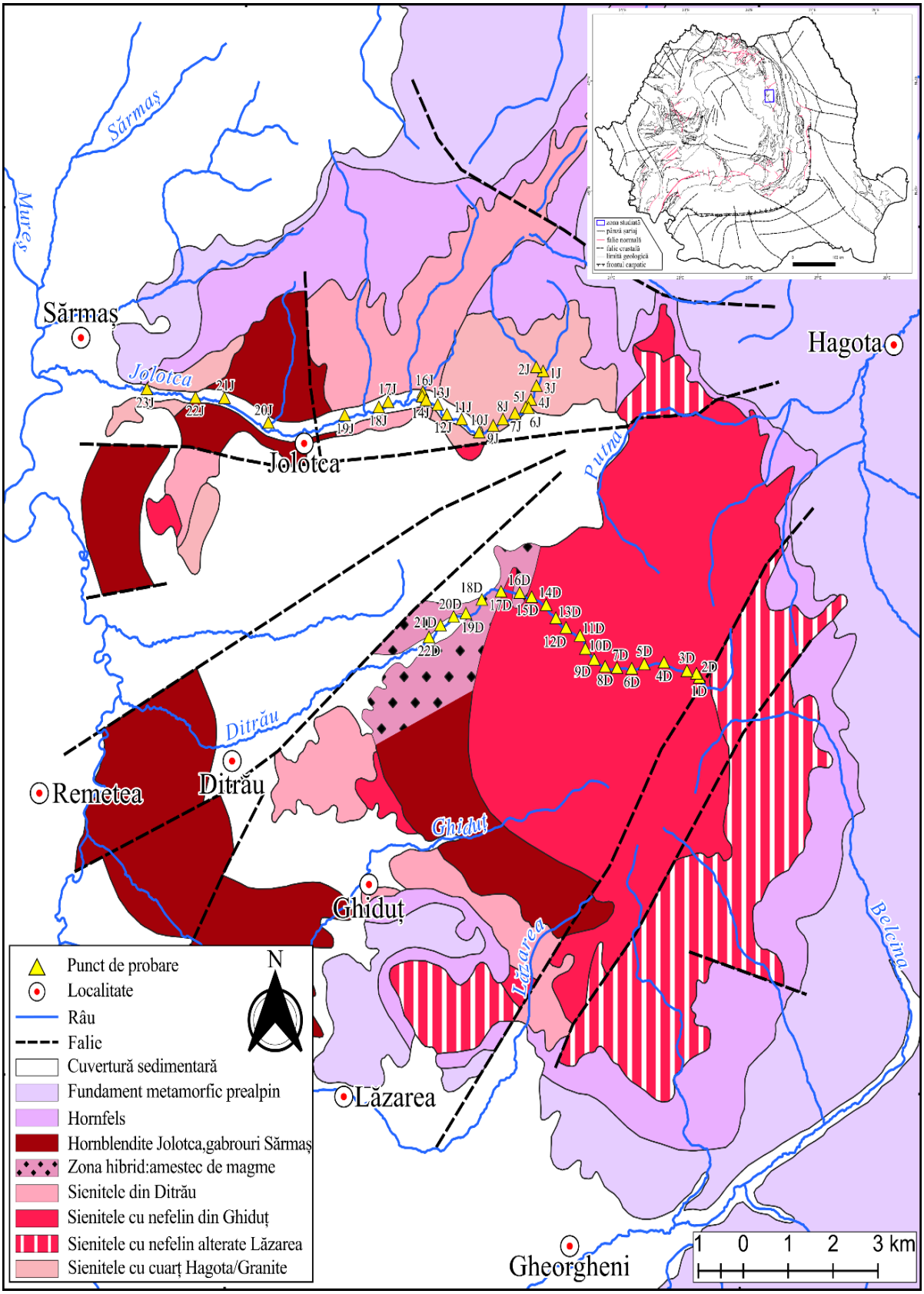


Figura 2. *Harta geologică a Masivului alcalin Ditrău cu locația probelor modificată după (Anastasiu & Constantinescu, 1982; Kräutner & Bindea, 1998; Coțac et al., 2024B).*

2. Probe și metode analitice

2.1 Prelevarea și pregătirea probelor

Etapa de lucru pe teren și prelevarea eșantioanelor de sediment a fost efectuată în luna iulie a anului 2018, unde, pentru fiecare punct de probare au fost analizate proprietățile fizice ale apei (pH, TDS, temperatură) cu ajutorul unei microsonde *SmarTROLL MP*. La fiecare punct de analiză am pregătit două tipuri de eșantion de sediment aluvionar, unul global și un duplicat. Acesta a fost separat cu ajutorul unui șaitroc după care a fost trecut printr-un jgheab pentru a obține o fracțiune mai fină pentru analiza mineralogică. S-a avut în vedere ca pentru fiecare probă să fie prelevat cca. 1 kg de sediment depozitat într-o pungă etanșă.

Pentru ambele râuri, punctele de prelevare au fost alese pentru a acoperi toate unitățile petrografice și pentru a păstra o distanță de maxim 500m între fiecare punct, aceasta fiind dependentă de geomorfologia terenului.

Un număr total de 45 de probe de sediment aluvionar au fost colectate de pe ambele râuri, 23 pe râul Jolotca și 22 pe râul Ditrău. Probele au fost uscate la temperatura camerei și separate granulometric prin 6 site diferite de 4 mm> 2 mm> 0,5 mm> 0,25 mm> 0,125 mm> 0,063 mm.

Am pregătit două tipuri de eșantioane pentru fiecare punct, unul pentru analiza geochimică și unul pentru analiza mineralogică, pentru probele geochimice fiind folosite fracțiunile între 0,25 mm și 0,063 mm, iar pentru cele mineralogice fracțiile cuprinse între 1 mm și 0,125 mm.

Pentru analiza mineralogică, au fost spălate și uscate 10 probe, după care au fost separate cu un lichid greu (diiodometan cu o densitate de 3,3 g/cm^3). Fracțiunea de minerale separată pe această cale a fost analizată prin intermediul microscopiei electronice cu baleiaj SEM-EDX. În cazul în care după separarea cu fluid greu s-a obținut o cantitate mai mare de minerale grele, acestea au fost aduse la dimensiuni <75 μm într-un mojar de agat și analizate la Facultatea de Fizică a Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași cu ajutorul difractometriei de raze X – metoda pulberilor (XRD).

Au fost pregătite 10 noi eșantioane pentru analize mineralogice: cinci care conțin toate fracțiile și cinci care provin doar din fracția de 0,125 mm. Toate probele au fost măcinate fin, până au ajuns sub 75 μm, folosind un mojar de agat, și apoi analizate cu ajutorul difracției de

raze X (XRD) la Facultatea de Fizică a Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași. Eșantioanele au fost împărțite în două grupuri – unul cu probe generale și altul cu probe din fracția mai fină – pentru a putea identifica mai bine mineralele prezente.

2.2 Metode analitice

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

Pentru analiza geochimică am pregătit zece probe pentru fiecare râu, care au fost aduse la dimensiuni <75 µm într-un mojar de agat. Probele măcinate au fost analizate într-un laborator certificat (ALS Loughrea Co. Galway, Irlanda), aplicând metoda ME-MS61L™ (Super Trace Lowest DL 4A by ICP-MS) cu metoda de adăugare (MS61L-REE™) prin aducerea în soluție pe baza unui amestec de patru acizi: HNO_3-$HClO_4$-HF, după care soluția rămasă a fost tratată cu HCl (GEO-4A01), la final fiind analizate prin ICP-MS. Controlul calității/ Asigurarea calității a inclus analiza duplicatelor de eșantioane (15% din totalul eșantioanelor), martori și materiale de referință certificate (EMOG-17, JK-17, MRGeo08, OREAS 210, OREAS 46, OREAS 905, OREAS-45e, OxA131). OxC129 și SY-4) cu rapoarte de recuperare între 97% și 100% (ICP-MS).

O probă preparată (greutate nominală de 0,25 g) este trecută în soluție cu amestec de 1,5 ml de acizi azotic și percloric concentrat, urmat de acid fluorhidric concentrat. Amestecul este încălzit la 185°C până la uscare incipientă, adiție de acid clorhidric 50% şi diluat la volum cu HCI slab. ICP-MS și ICP-AES analizează apoi soluția finală, cu rezultatele corectate pentru interferențe spectrale inter-element.

2.2.2 Spectrometria gama

Pentru a determina concentrația de radionuclizi naturali a fost folosită spectrometria cu radiații gama cu un detector de Germaniu de înaltă puritate (HPGe). Detectorul HPGe are o eficiență relativă de 26% cu o rezoluție de 1,80 keV pentru 60Co la linia de energie de 1332 keV și 0,800 keV pentru 57Co la linia de energie de 122 keV: raportul vârf/Compton de 56:1 la 1,33 MeV și a fost cuplat la electronica convențională conectată la un analizor multicanal (MCA- DSPEC jr.2.0-ORTEC). Pentru a atinge echilibrul complet între ^{226}Ra și ^{222}Rn, probele au fost lăsate în recipientele lor timp de 30 de zile, timpul de analiză pentru fiecare probă fiind de 12000 de secunde. Pentru achiziția datelor, a fost utilizat un software de emulare a

analizorului (MAESTRO-32) pentru stocare, afișare și analiza online a spectrelor Y dobândite. Pentru a izola detectorul de radiația de fond a fost folosită o placă de plumb de 10 cm grosime pentru a înconjura detectorul. Calibrarea a fost realizată folosind un standard multi-element care conținea radionuclizi cu activități cunoscute. De asemenea (IAEA, 2003) au fost utilizate materiale de referință, cum ar fi RGU-1, RGTh-1 și RGK-1. Spectrele de radiații gama rezultate au fost analizate off-line prin intermediul unui software dedicat: Gamma Vision-32. Concentrațiile de activitate ale ^{238}U au fost determinate folosind emisii de radiații gama de ^{214}Pb la 352 keV și 295 keV, ^{214}Bi la 609 keV și 1120 keV, ^{226}Ra la 186 keV. Pentru seria ^{232}Th, au fost utilizate emisiile de ^{228}Ac la 338,4 keV și 911,2 keV, pentru ^{212}Bi la 727 keV și pentru ^{208}Tl la 860 keV. Concentrația de activitate a ^{40}K a fost determinată direct, din emisia sa la 1460 KeV γ-line. Analizele au fost efectuate în cadrul laboratorului de Radiometrie al Institutului Geologic Român.

2.2.3 Difracția de Raze X (XRD) și Microscopia electronică (SEM-EDX)

Pentru analiza mineralogică am folosit Difractometria de Raze X (metoda pulberilor), analiza fiind efectuată cu un difractometru Shimadzu LabX XRD-6000 cu anod de cupru în cadrul Facultății de Fizică a Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași. Prin această metodă se analizează stările cristaline cu o viteză ridicată (1000º/min) și o repetare a unghiului de înaltă precizie (± 0,001º).

Cu ajutorul goniometrului vertical se pot analiza probele în diferite stări oferind un domeniu de aplicare mult mai mare. Mecanismul de antrenare este echipat cu o unitate de legătură independentă cu axa dublă Θ - 2Θ și cu acțiuni independente pe axă.

Probele au fost analizate în intervalul de scanare de 5–90°. Difractogramele au fost evaluate semicantitativ utilizând software-ul XPowder 2010.01.10, Match! versiunea 2.4.7 (Putz H, 2024) și QualX2.0 (Altomare et al., 2015). Un set de 10 probe au fost analizate cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizică Tehnică - IFT Iaşi.

2.2.4 Sondarea multiparametrică pentru determinarea parametrilor fizico - chimici ai apei (Smar Troll MP) din zona de studiu

Pentru fiecare probă prelevată au fost înregistrați parametrii fizio - chimici ai apei cu ajutorul sondei SmarTroll MP echipată cu senzor de adâncime, presiune a apei, presiune

atmosferică, senzor de conductivitate cu o acuratețe de ±0,5%, senzor optic pentru oxigen dizolvat cu o acuratețe de ±0,1 mg/l, senzor pentru potențialul redox (ORP) cu o acuratețe de ±5,0 mV, senzor pentru pH cu o acuratețe de ±0,1 unități de pH de la 0 la 12 unități de pH, senzor de temperatură cu o acuratețe de ±0,1°C (Sandu, 2022).

Sonda SmarTroll MP este echipată cu sistem GPS, timpul de analiză fiind de 10 secunde pentru fiecare probă (s-au efectuat câte 10 citiri pentru fiecare probă).

3. Rezultate

Rezultatele prezentate în această teză au fost prezentate în cadrul unor simpozioane științifice, fiind apoi publicate în jurnale de specialitate cotate WOS, conform surselor de referință (Coțac et al., 2024A) și (Coțac et al., 2024B).

3.1 Mineralogia sedimentelor aluvionare

Mineralele identificate prin analiza XRD și SEM-EDX pentru sedimentele din râurile Jolotca și Ditrău sunt prezentate în **Tabelul 1** și constau în principal din cuarț urmat de feldspat K, albit și diopsid. Mai mult decât atât, analiza XRD în pulbere a detectat, de asemenea, prezența mineralelor accesorii, cum ar fi titanit și rutil, în majoritatea probelor și, în unele cazuri, prezența magnetitului titanifer, hornblendă, fero-hornblendă, zircon, augit și actinolit (**Tabelul 1**).

După analiza XRD a probelor globale 6J, 21J, 19D și 22D, o fracțiune din materialul rămas a fost separată cu fluid greu. Fracția rezultată a fost analizată cu ajutorul difractometriei de raze X, fiind puse în evidență zircon, titanit, amfibol, augit și actinolit (**Figurile 3 și 4**).

Tabelul 1. *Minerale principale și accesorii identificate cu analizele XRD și SEM-EDX .*

		Număr Probă									
		2J	**6J**	**10J**	**14J**	**21J**	**1D**	**6D**	**16D**	**19D**	**22D**
		Râul Jolotca					**Râul Ditrău**				
Minerale	**Qz**	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	K Fsp	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Pl						x	x	x	x	
	Ab	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Cal				x			x	x		
	Di	x	x	x	x	x			x		
	Act								x	x	x
Minerale accesorii	**Fe-Hbl**									x	x
	Ttn	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Zrn	x	x	x			x		x	x	
	Ti-mag	x	x	x							
	Rt		x	x	x	x					
	Amp		x	x		x				x	
	Aug		x		x	x					
	Ap										x
	Ep								x		
	Ccn								x		
	En	x									
	An	x				x					
	Nph	x	x			x				x	x
	Mnz	x	x		x						
	Dis-Ce	x	x	x		x					
	Sdl		x							x	x
	Aln-Ce		x	x		x					
	Pst-Ce				x						
	Xtm				x	x					
	Ltn-Ce					x					
	Hap					x					

Simbolurile minerale pe care le-am folosit sunt în conformitate cu (Warr, 2021), astfel: Qz – Cuarț, K Fsp – feldspat potasic, Pl – Plagioclaz, Ab – Albit, Cal – Calcit, Di – Diopsid, Act – Actinolit, Fe-Hbl – Ferro-Hornblendă, Ttn – Titanit, Zrn – Zircon, Ti-mag – Titanit cu magnetit, Rt – Rutil, Amp – Amfibol, Aug – Augit, Ap - Apatit, Ep - Epidot, Ccn - Cancrinit, En - Enstatit, An - Anorthit, Nph - Nefelin, Mnz - Monazit, Dis-Ce - Dissakisit (Ce), Sdl - Sodalit, Aln-Ce - Allanite (Ce), Pst-Ce - Parisit (Ce), Xtm - Xenotim, Ltn-Ce - Lantanit (Ce), Hap – Hidroxilapatit.

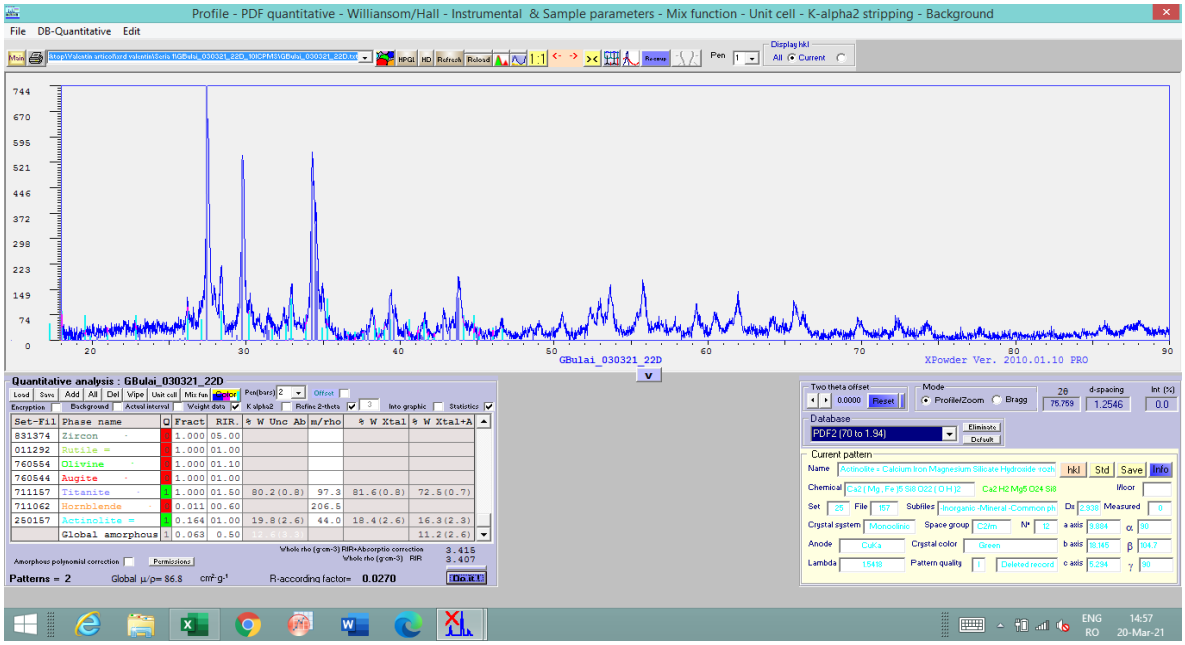


Figura 3. *Difractogramă arătând prezența titanitului și a actinolitului în proba 22D.*

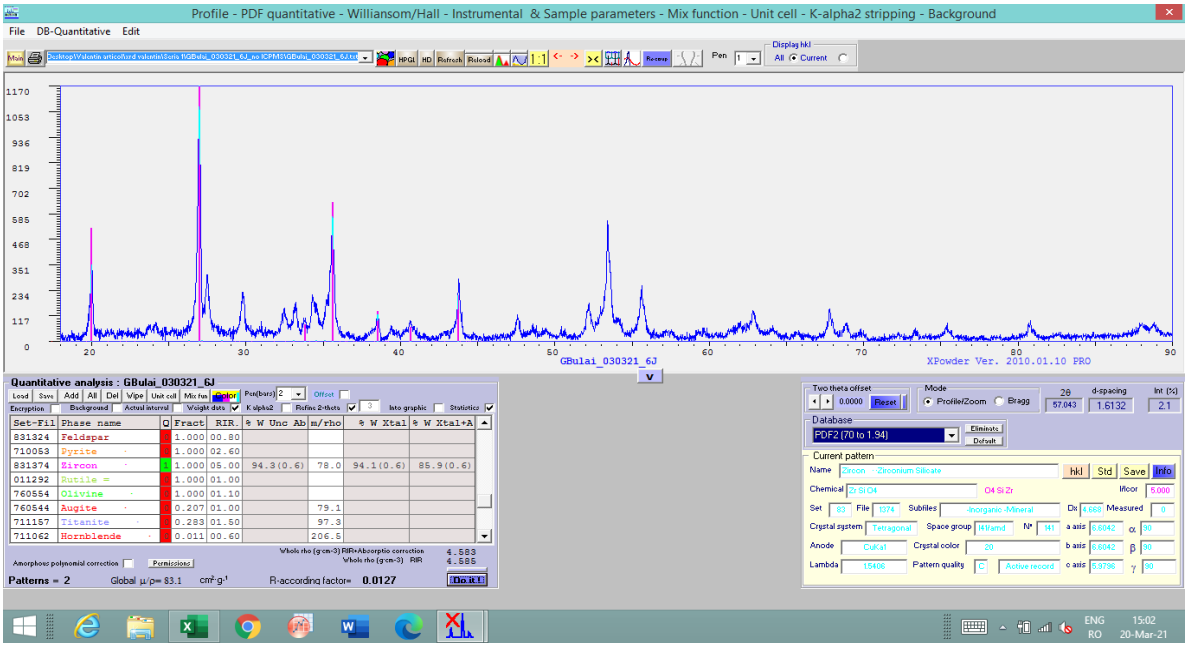
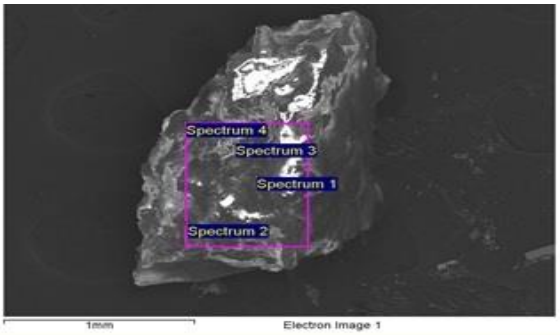


Figura 4*. Difractogramă arătând prezența zirconului în proba 6J.*

După separarea cu fluid greu a probelor 1D, 2J, 6D, 10J, 14J și 16D, diferite granule au fost selectate la microscop fiind apoi analizate prin SEM-EDX. Rezultatele arată că majoritatea probelor au zircon și titanit (**Figurile 5 și 6**).

Spectrum	In stats.	O	Al	Si	Zr	Total
Spectrum 1	Yes	64.59	13.93	15.95	5.53	100.00
Spectrum 2	Yes	48.86	1.64	12.66	36.83	100.00
Spectrum 3	Yes	60.81	2.55	10.29	26.35	100.00
Spectrum 4	Yes	63.90	7.78	13.32	15.00	100.00
Mean		59.54	6.47	13.06	20.93	100.00
Std. deviation		7.31	5.66	2.33	13.60	



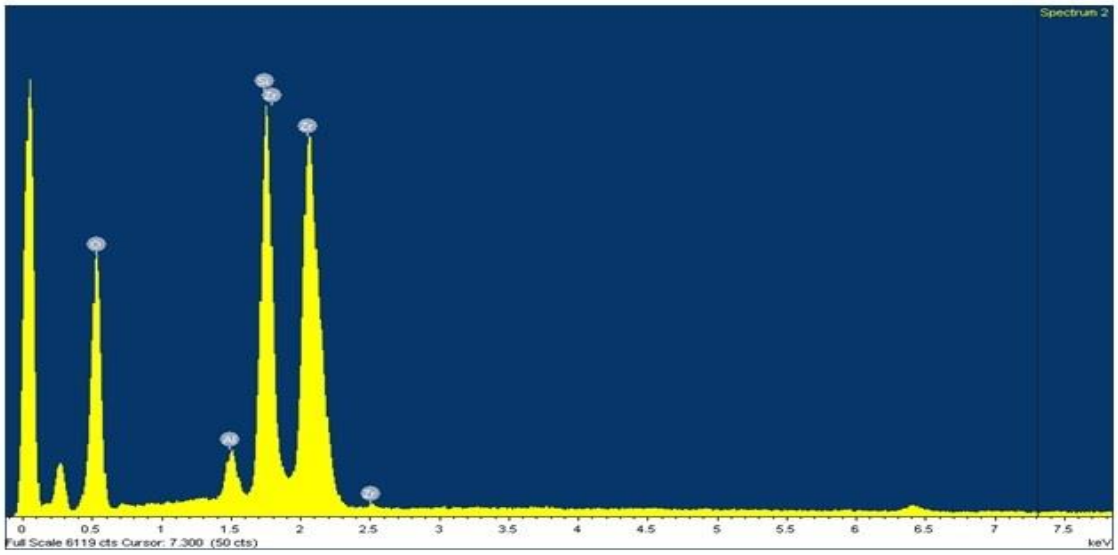
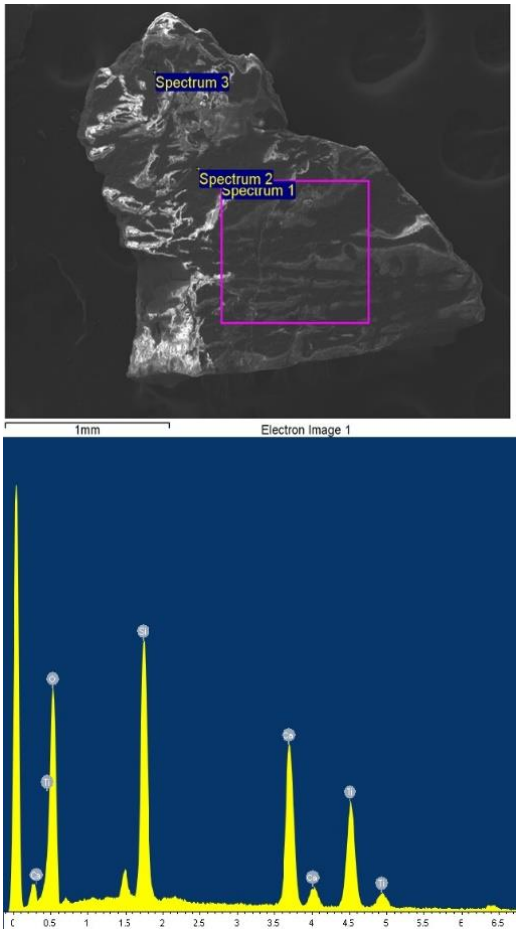


Figura 5. *Imagine și spectru SEM-EDX pentru zircon.*



Spectrum	In stats.	O	Si	Ca	Ti	Total
Spectrum 1	Yes	61.88	13.12	12.23	12.77	100.00
Spectrum 2	Yes	61.78	13.38	12.16	12.68	100.00
Spectrum 3	Yes	78.45	17.98	2.54	1.03	100.00
Mean		67.37	14.83	8.98	8.83	100.00
Std. deviation		9.60	2.73	5.57	6.75	
Max.		78.45	17.98	12.23	12.77	

Figura 6. *Imagine și spectru SEM-EDX pentru titanit.*

Analiza chimică evidențiază, de asemenea, existența unor minerale accesorii specifice DAM precum Cancrinit (Ccn), Lantanit (Ce), Xenotim (Xtm), Monazit (Mnz), Dissakisit (Ce), Parisit (Ce), Sodalit (Sdl), Allanit (Ce) (**Figurile 7, 8 și 9**). Acestea au fost identificate pe baza rezultatelor XRD cu ajutorul Match! și software QualX.

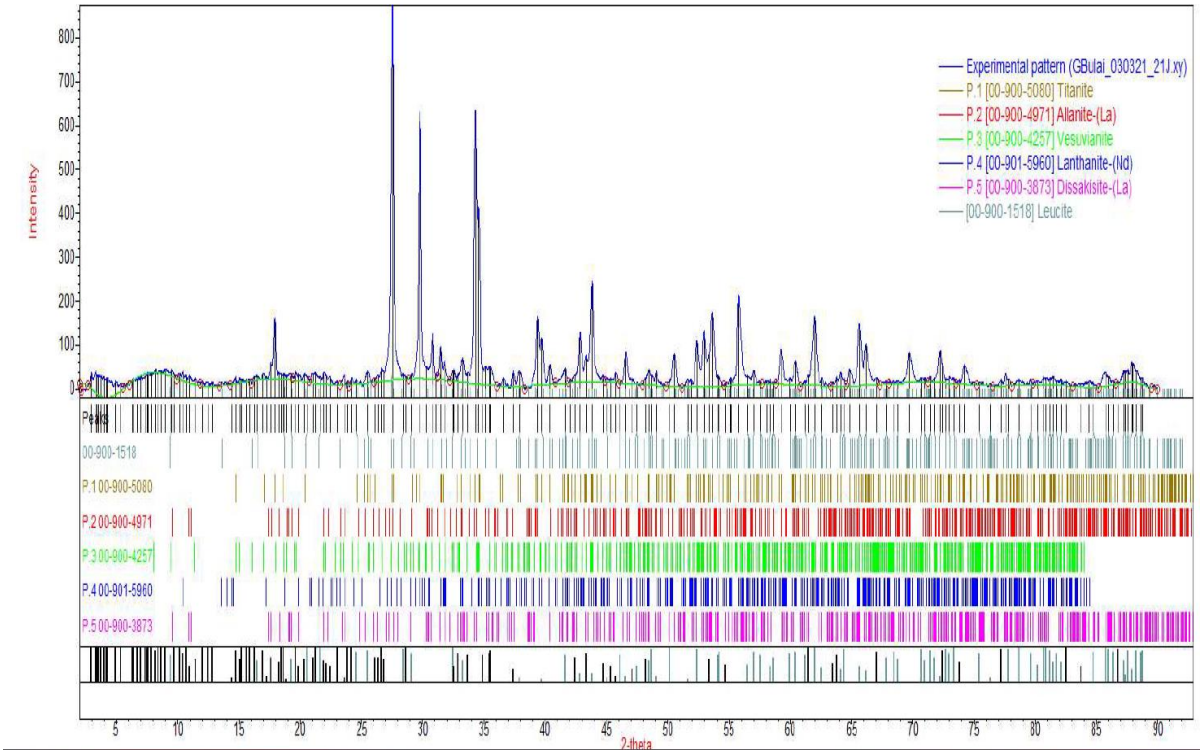


Figura 7. *Difractogramă arătând prezența lantanitului în proba 21J.*

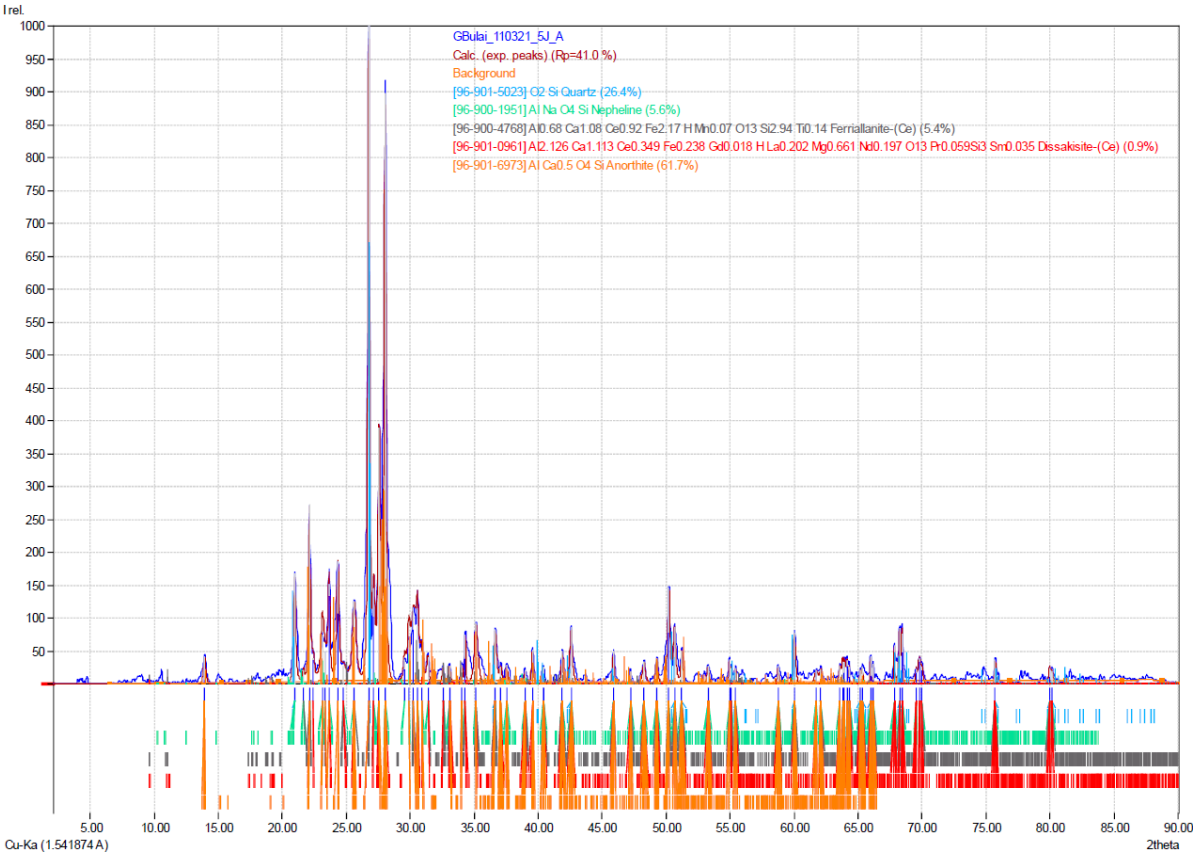


Figura 8. *Difractogramă arătând prezența nefelinului, dissakisitului și a ferrialanitului în proba 21J.*

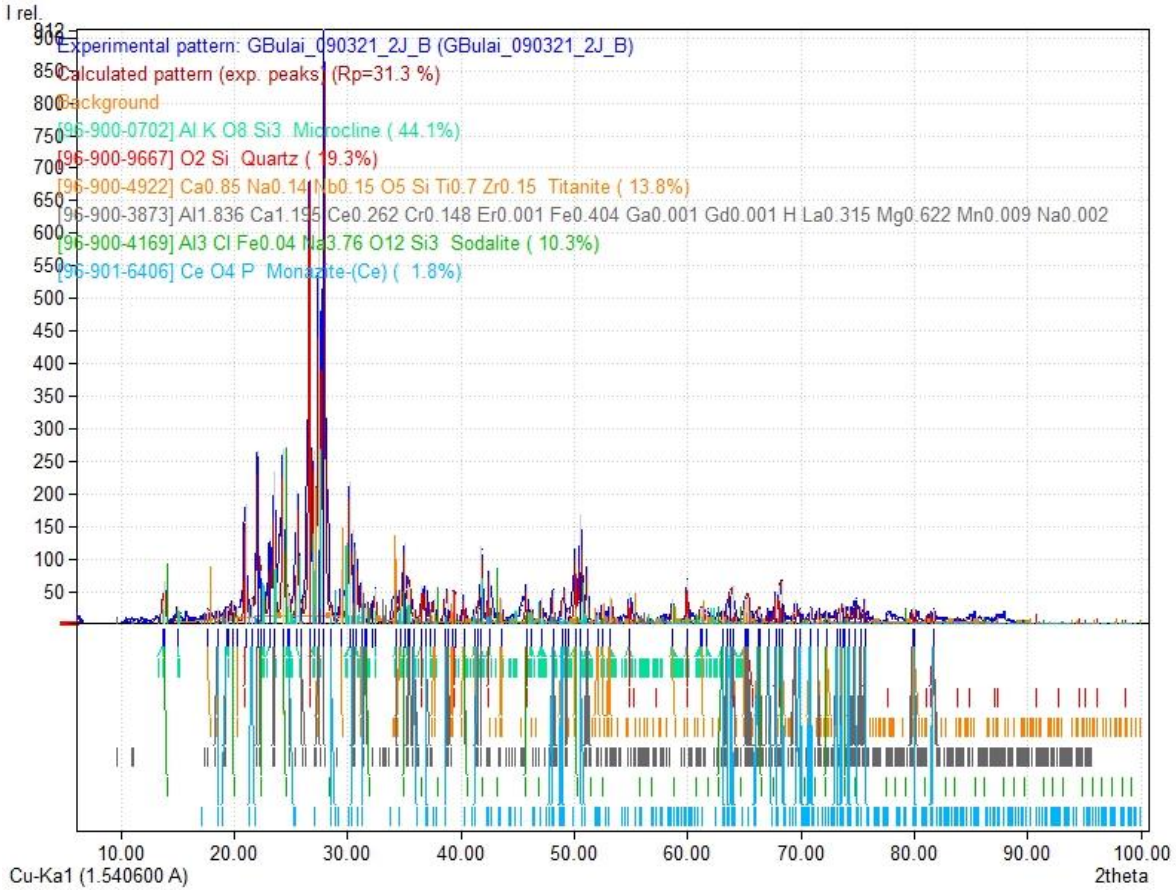


Figura 9. *Difractogramă arătând prezența monazitului și sodalitului în proba 6J.*

3.2 Geochimia elementelor majore și a elementelor minore

3.2.1 Geochimia elementelor majore

Compoziția chimică a elementelor majore ale sedimentelor aluvionare indică abundența conținutului acestor elemente în ambele râuri (**Tabelul 2**), ordonată astfel: Al (8,83%) > Fe (4,87%) > K (3,51%) > Na (3,03%) > Ca (2,46%) > Mg (1,55%) > Ti (1,13%) > Mn (0,14%) > P (0,08%) > S (0,02%) pentru râul Ditrău, în timp ce pentru râul Jolotca, conținutul urmează un model similar: Al (7,79%) > Fe (4,21%) > Na (3,25%) > K (2,84%) > Ca (1,77%) > Ti (0,97). %) > Mg (0,83%) > Mn (0,13%) > P (0,09%) > S (0,03%).

3.2.2 Geochimia elementelor minore

După cum s-a putut observa în cazul elementelor minore identificate (**Tabelul 3**), au fost analizate multe dintre aceste componente, exprimate în $mg \cdot kg^{-1}$, grupate în șase subgrupe pentru o mai bună gestionare și interpretare.

***Tabelul 2**. Rezultatele ICP-MS și conținutul* de elemente majore în sedimentele aluvionare (exprimate în procente de greutate).*

	Nr, Probă	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S	Ti	ǂMn
Râul Jolotca	**1J**	7,76	0,44	2,64	3,35	0,45	2,86	0,04	0,02	0,49	0,16
	4J	7,86	0,49	2,89	3,28	0,5	3,12	0,05	0,01	0,55	0,16
	8J	8,36	0,66	2,33	3,81	0,38	3,44	0,03	0,02	0,55	0,11
	11J	7,88	1,36	3,04	2,87	0,62	3,15	0,06	0,02	0,86	0,13
	16J	8,47	0,68	2,44	3,19	0,42	4,01	0,06	0,01	0,50	0,06
	18J	7,93	1,08	3,12	2,93	0,51	3,53	0,06	0,02	0,81	0,13
	19J	7,86	1,22	3,69	2,92	0,57	3,36	0,06	0,02	0,88	0,13
	20J	6,99	5,55	9,65	1,47	2,29	2,84	0,26	0,07	2,20	0,17
	21J	7,32	3,23	6,96	2,28	1,3	3,04	0,15	0,03	1,59	0,13
	23J	7,53	3	5,37	2,33	1,28	3,19	0,15	0,03	1,31	0,12
	Min	6,99	0,44	2,33	1,47	0,38	2,84	0,03	0,01	0,49	0,06
	Max	8,47	5,55	9,65	3,81	2,29	4,01	0,26	0,07	2,20	0,17
	Mean	7,79	1,77	4,21	2,84	0,83	3,25	0,09	0,03	0,97	0,13
Râul Ditrău	**1D**	10,3	0,32	3,87	6,19	0,35	2,71	0,02	0,01	0,47	0,09
	6D	9,24	2	4,36	3,82	1,37	2,98	0,06	0,02	1,07	0,13
	9D	8,57	2,11	4,6	3,41	1,67	3,01	0,07	0,02	1,02	0,13
	10D	9,2	2,17	4,74	3,75	1,65	3,08	0,07	0,02	1,07	0,14
	15D	8,99	2,09	4,43	3,61	1,59	3,11	0,07	0,02	0,95	0,14
	16D	8,72	2,07	4,42	3,53	1,53	3,13	0,07	0,02	0,97	0,14
	17D	8,88	2,3	4,57	3,28	1,6	3,14	0,08	0,02	1,02	0,15
	18D	8,47	3,12	5,19	2,85	1,73	3,16	0,10	0,02	1,39	0,15
	20D	8,18	3,8	5,69	2,51	1,9	3,13	0,13	0,02	1,47	0,16
	22D	7,81	4,66	6,83	2,18	2,18	2,87	0,15	0,02	1,85	0,19
	Min	7,81	0,32	3,87	2,18	0,35	2,71	0,02	0,01	0,47	0,09
	Max	10,3	4,66	6,83	6,19	2,18	3,16	0,15	0,02	1,85	0,19
	Media	8,83	2,46	4,87	3,51	1,55	3,03	0,08	0,02	1,13	0,14

* - Conținutul de elemente majore este prezentat ca % din probă. Greutatea nominală a probei ICP-MS de 100 de grame a fost redusă la jumătate în scopuri de analiză.

ǂ - Mn a fost exprimat inițial în ppm, totuși, datorită valorilor sale ridicate, va fi raportat în % și grupat cu restul elementelor majore.

Tabelul 3. *Rezultatele ICP-MS și conținuturile de elemente minore în sedimentele aluvionare (exprimate în mg·kg^{-1}).*

Probă		Metale alcaline și metale alcalino-pământoase						Metale Tranziționale												
		Cs	Li	Rb	Ba	Be	Sr	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Re	Sc	V	W	Y	Zn
Jolotca	1J	2,67	19,3	165	450	4,79	153	0,02	0,06	7,67	22,4	8,76	0,99	14,7	0	5,35	46,3	8,5	21,7	62
	4J	2,65	22,6	172,5	448	5,03	170	0,01	0,06	8,31	24,2	8,78	1,02	14,9	0	5,2	48,8	7,76	25,3	70,6
	8J	2,22	31,4	157,5	520	4,21	305	0,01	0,05	6,26	17,6	5,4	0,86	11,55	0	3,44	40,6	3,89	21,4	59,4
	11J	2,13	26,7	116,5	570	3,69	434	0,02	0,09	9,29	29,9	6,88	1,4	16,8	0	5,78	66,6	3,46	29,7	75,4
	16J	1,96	13,1	138	490	5,53	280	<0,002	0,03	6,89	16,4	6,28	0,65	12,15	0	3,98	42	4,23	24,7	59,6
	18J	1,78	16,5	120	540	4,34	345	<0,002	0,06	7,95	20,8	5,61	1,16	11,95	0	4,68	54,2	3,87	28,8	65,3
	19J	1,69	16,5	108	590	3,76	373	0,01	0,06	8,31	24,5	7,69	1,23	13,4	0	5,1	61,6	3,07	29,5	67,9
	20J	0,72	9,3	41,5	850	2,05	1235	0,03	0,26	29,1	46,5	13,9	7,71	38,2	0	13,85	206	1,32	62,7	141
	21J	1,26	13,1	83,1	690	2,9	736	0,01	0,1	16,8	34,1	9,53	2,54	22,8	0	9,46	145	2,45	50	94,5
	23J	1,36	14,1	84,5	690	3,05	707	0,02	0,12	16,25	33,4	9,07	2,39	22,1	0	9,14	119,5	2,08	40,8	95,2
	Min	0,72	9,3	41,5	448	2,05	153	0,01	0,03	6,26	16,4	5,4	0,65	11,55	0	3,44	40,6	1,32	21,4	59,4
	Max	2,67	31,4	172,5	850	5,53	1235	0,03	0,26	29,1	46,5	13,9	7,71	38,2	0	13,85	206	8,5	62,7	141
	Media	1,73	17,18	110,53	572,39	3,79	389,2	0,01	0,07	10,3	25,71	7,89	1,49	16,6	0	6,02	70,56	3,53	31,42	76,17
Ditrău	1D	5,61	125,5	185,5	590	2,58	340	0,03	0,11	5,13	8,9	4,08	0,85	7,77	0	0,92	54,1	1,62	10,65	94,3
	6D	5,7	88,7	155	740	3,02	646	<0,002	0,15	15,7	47,8	8,17	1,36	32,9	0	7,66	107	1,36	23,3	122,5
	9D	5,86	76,2	127	680	3,01	619	0,01	0,15	18,15	62,3	10,2	1,27	44,5	0	8,03	108,5	1,19	18,9	134
	10D	5,9	79,8	154,5	720	3,08	640	0,02	0,17	17,2	58,5	10,05	1,25	40,8	0	7,69	107,5	1,24	21	133
	15D	5,91	77	146	700	3,02	633	0,01	0,18	17,15	59,6	9,76	1,25	41,3	0	8,27	103,5	1,23	19	132,5
	16D	5,55	76	124	690	2,92	630	0,01	0,18	17,15	58	18	1,3	41	0	7,68	105	1,2	18,95	133,5
	17D	5,38	68,4	138,5	700	2,85	677	<0,002	0,19	17,35	61,6	9,34	1,49	41,2	0	8,19	108,5	1,13	21,4	132,5
	18D	4,2	57,9	102,5	740	2,81	809	<0,002	0,17	19,15	67,4	8,65	1,61	40,4	0	8,33	129,5	1,09	27,4	135,5
	20D	3,11	46,4	87,7	810	2,69	989	<0,002	0,17	21,3	70,6	10	1,52	42,1	0	10,35	145,5	0,91	31,5	136
	22D	2,45	35,8	81,6	770	2,55	1005	0,01	0,2	23,9	71,1	9,55	1,69	43,6	0	12,9	170,5	0,92	44,9	143
	Min	2,45	35,8	81,6	590	2,55	340	0	0,11	5,13	8,9	4,08	0,85	7,77	0	0,92	54,1	0,91	10,65	94,3
	Max	5,91	125,5	185,5	810	3,08	1005	0,03	0,2	23,9	71,1	18	1,69	44,5	0	12,9	170,5	1,62	44,9	143
	Media	4,78	69,44	126,36	711,73	2,85	672,4	0,01	0,16	16,21	50,68	9,26	1,34	34,52	0	6,92	109,85	1,17	22,23	128,95

Tabelul 3 *(continuare) Rezultatele ICP-MS și conținuturile de elementelor minore în sedimentele aluvionare (exprimate în mg·kg-1).*

Probă		Alte metale/nemetale							Metaloizi				High-field strength elements				U și Th	
		Bi	Ga	In	Pb	Sn	Tl	Se	As	Ge	Sb	Te	Zr	Nb	Hf	Ta	U	Th
Jolotca	1J	0,42	22,5	0,04	11,8	4,36	0,48	0,1	9,6	0,17	0,37	0,02	186	124,5	4,16	9,86	5,69	40,7
	4J	0,4	25,1	0,03	12,5	4,83	0,46	0,13	10,05	0,15	0,31	0,03	220	143,5	4,78	10,4	6,27	38,5
	8J	0,15	24,4	0,04	11,2	3,78	0,33	0,07	4,07	0,16	0,27	0,01	241	163	4,67	9,89	7,12	34,8
	11J	0,16	23,1	0,05	12,9	3,75	0,29	0,15	4,16	0,21	0,31	0,01	268	189	5,61	10,95	9,3	38,1
	16J	0,1	25,3	0,04	12,45	3,99	0,37	0,06	1,53	0,17	0,21	0,01	169	137,5	4,02	9,94	8,19	35
	18J	0,12	22	0,05	12,5	4,3	0,31	0,09	2,69	0,19	0,25	0,01	226	203	4,56	13,65	7,56	40,8
	19J	0,21	21,3	0,05	14,6	4,11	0,29	0,1	2,55	0,2	0,3	0,01	240	192	4,86	12,6	8,3	39,7
	20J	0,12	22	0,12	14,55	4,84	0,08	0,15	2,23	0,47	0,2	0,03	430	292	11,5	18,95	4,41	36,7
	21J	0,1	21,8	0,07	12,75	4,68	0,2	0,1	2,51	0,33	0,25	0,02	342	258	8,54	17,85	6,54	36,9
	23J	0,11	21,4	0,07	11,85	4,17	0,21	0,09	2,64	0,29	0,28	0,01	279	200	7,03	13,25	4,9	25,6
	Min	0,1	21,3	0,03	11,2	3,75	0,08	0,06	1,53	0,15	0,2	0,01	169	124,5	4,02	9,86	4,41	25,6
	Max	0,42	25,3	0,12	14,6	4,84	0,48	0,15	10,05	0,47	0,37	0,03	430	292	11,5	18,95	9,3	40,8
	Media	0,16	22,85	0,05	12,67	4,26	0,27	0,1	3,47	0,22	0,27	0,02	251	184	5,63	12,39	6,66	36,4
Ditrău	1D	0,11	26,6	0,03	11,4	1,14	0,4	0,1	2,77	0,14	0,33	0,02	329	166	4,78	5,05	9,59	29
	6D	0,06	26,8	0,06	11,25	1,99	0,3	0,12	2,07	0,24	0,32	0,01	308	231	5,82	8,73	8,15	28,3
	9D	0,05	26,9	0,04	10,9	2,15	0,28	0,1	1,68	0,21	0,24	0,01	240	193,5	5,12	6,92	6,88	20,1
	10D	0,05	27,1	0,05	10,15	1,96	0,26	0,12	1,84	0,23	0,29	0,01	290	207	5,6	6,91	7,16	24,1
	15D	0,05	28,1	0,05	10,85	2,02	0,28	0,15	1,61	0,21	0,24	0,01	229	191	4,87	6,77	7,36	20,5
	16D	0,05	27,3	0,04	11,25	2,62	0,27	0,15	1,85	0,2	0,27	0,01	236	204	5,14	7,25	8,56	20,9
	17D	0,05	27,9	0,06	11,5	2,11	0,25	0,14	1,37	0,24	0,23	0,01	244	208	5,11	7,17	8,9	25,4
	18D	0,05	27,9	0,05	9,92	2,3	0,2	0,12	2,04	0,19	0,22	0,01	281	243	5,88	8,78	8,01	22
	20D	0,04	28,5	0,06	9	2,44	0,16	0,13	2,11	0,24	0,19	0,01	295	239	6,42	9,16	7,46	24,4
	22D	0,04	25,4	0,1	8,22	2,96	0,13	0,13	1,69	0,29	0,2	0,01	387	313	8,82	13,5	9,43	31,3
	Min	0,04	25,4	0,03	8,22	1,14	0,13	0,1	1,37	0,14	0,19	0,01	229	166	4,78	5,05	6,88	20,1
	Max	0,11	28,5	0,1	11,5	2,96	0,4	0,15	2,77	0,29	0,33	0,02	387	313	8,82	13,5	9,59	31,3
	Media	0,05	27,24	0,05	10,39	2,11	0,24	0,13	1,87	0,22	0,25	0,01	280,2	216,5	5,66	7,77	8,1	24,33

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

În sedimentele aluvionare din râul Ditrău, Cs variază de la 2,4 mg·kg^{-1} la 5,9 mg·kg^{-1} cu o medie de 4,7 mg·kg^{-1}. Aceste valori sunt aproximativ de trei ori mai mari în comparație cu valorile de Cs prezente în probele de sedimente din râul Jolotca care variază de la 0,7 mg·kg^{-1} la 2,6 mg·kg^{-1} și au o medie de 1,7 mg·kg^{-1}. În mod similar, concentrațiile de Li sunt mai mari pe râul Ditrău (**Figura 10a**), variind de la 35,8 mg·kg^{-1} la 125,5 mg·kg^{-1} cu o medie de 69,4 mg·kg^{-1}, în timp ce în sedimentele din râul Jolotca concentrația variază de la 9,3 mg·kg^{-1} la 31,4 mg·kg^{-1} cu o medie de 17,18 mg·kg^{-1}. Pentru Rb, valorile în probele din râul Ditrău variază de la 81,6 mg·kg^{-1} la 185,5 mg·kg^{-1} cu o medie de 126,3 mg·kg^{-1}, iar în râul Jolotca, acestea variază de la 41,5 mg·kg^{-1} la 172,5 mg·kg^{-1} cu o medie de 110,5 mg·kg^{-1}.

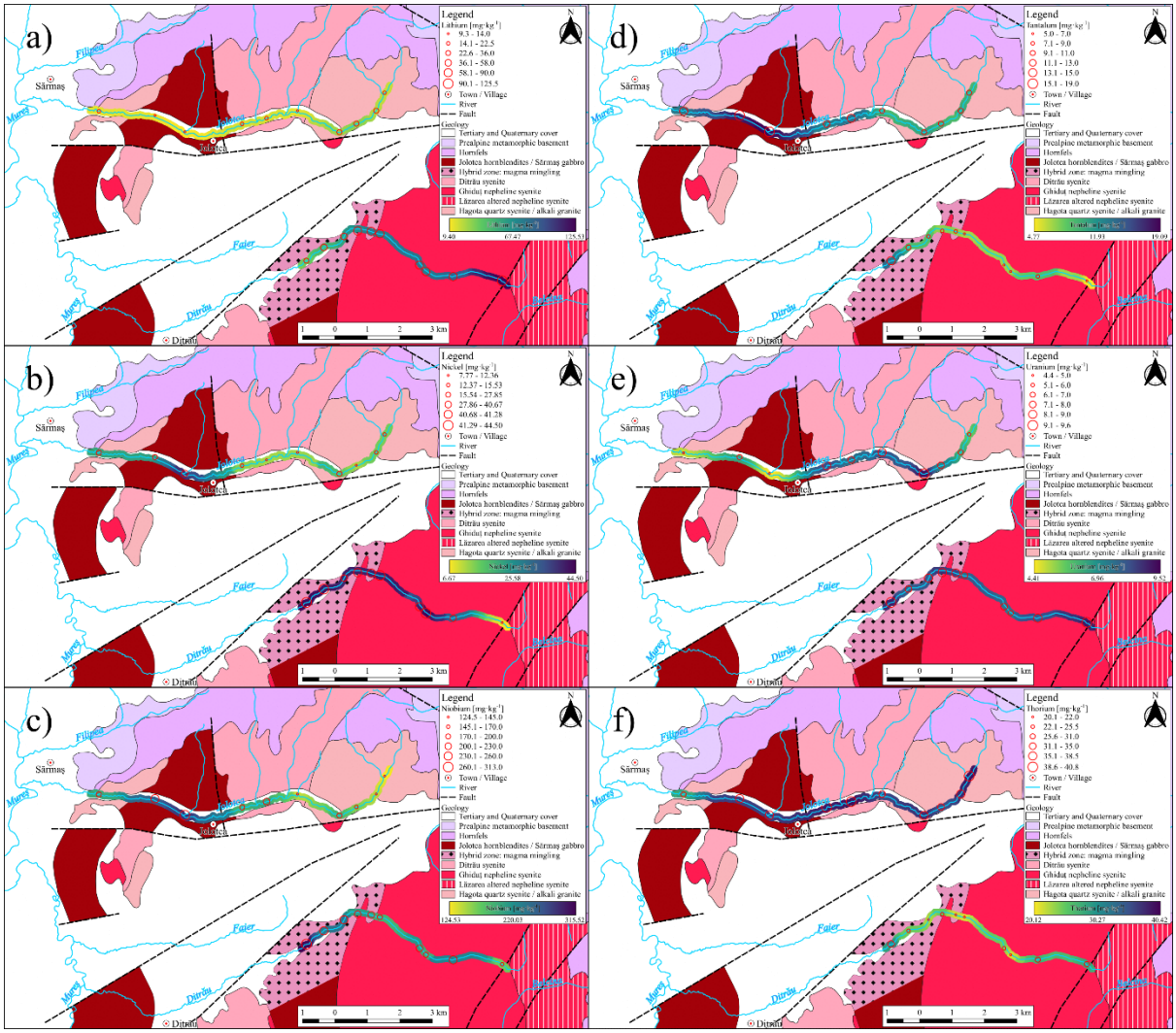


Figura 10. *Harta de distribuție a elementelor minore în sedimentele aluvionare din râurile Ditrău și Jolotca a) Litiu; b) Nichel; c) Niobiu; d) Tantal; e) Uraniu; f) Toriu.*

Conținutul de Ba în sedimentele aluvionare variază de la 590 mg·kg^{-1} până la 810 mg·kg^{-1} cu o medie de 711,7 mg·kg^{-1} pentru râul Ditrău, în timp ce pentru râul Jolotca, Ba are

concentrații de la 448 mg·kg^{-1} la 850 mg·kg^{-1} cu o medie de 572,3 mg·kg^{-1}. Be prezintă concentrații scăzute, în jur de 4 mg·kg^{-1} pentru ambele râuri.

Sr în probele din râul Ditrău variază de la 340 mg·kg^{-1} la 1005 mg·kg^{-1} cu o medie de 672,3 mg·kg^{-1}, iar pentru probele din râul Jolotca variază de la 153 mg·kg^{-1} la 1235 mg·kg^{-1} cu o medie de 389,1 mg·kg^{-1}.

B. Metale Tranziționale (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Re, Sc, V, W, Y, Zn)

Pentru ambele râuri, sedimentele au o concentrație slabă de Ag, Cd și Re, cu o medie sub 1 mg·kg^{-1}. Pentru probele de sediment din râul Ditrău, Co variază de la 5,1 mg·kg^{-1} la 23,9 mg·kg^{-1} cu o medie de 16,2 mg·kg^{-1}, iar pentru probele din râul Jolotca, de la 6,2 mg·kg^{-1} la 29,1 mg·kg^{-1} cu o medie de 10,2 mg·kg^{-1}. Cr în probele de sediment din râul Ditrău are valori care variază de la 8,9 mg·kg^{-1} la 71,1 mg·kg^{-1} cu o medie de 50,6 mg·kg^{-1}, iar pentru probele de sedimente din râul Jolotca de la 16,4 mg·kg^{-1} la 46,5 mg·kg^{-1} cu o medie de 25,7 mg·kg^{-1}. Cu are valori care variază de la 4 mg·kg^{-1} la 18 mg·kg^{-1}, cu o medie de 9,2 mg·kg^{-1} în probele de pe râul Ditrău, în râul Jolotca de la 5,4 mg·kg^{-1} la 13,9 mg·kg^{-1} cu o medie de 7,8 mg·kg^{-1}. Mo în ambele râuri are o concentrație scăzută, cu o medie sub 1,5 mg·kg^{-1}. Ni are valori mai mari în probele de pe râul Ditrău (**Figura 10b**) care variază de la 7,7 mg·kg^{-1} la 44,5 mg·kg^{-1} cu o medie de 34,5 mg·kg^{-1} comparativ cu râul Jolotca cu valori care variază de la 11,5 mg·kg^{-1} până la 38,2 mg·kg^{-1} cu o medie de 16,6 mg·kg^{-1}.

Sc în sedimentele din ambele râuri are valori cuprinse între 0,9 mg·kg^{-1} și 13,8 mg·kg^{-1}, cu o medie de 6,9 mg·kg^{-1} pentru Ditrău și 6 mg·kg^{-1} pentru râul Jolotca. V în probele din râul Ditrău are valori care variază de la 54,1 mg·kg^{-1} la 170,5 mg·kg^{-1} cu o medie de 109,8 mg·kg^{-1}, iar în râul Jolotca, de la 40,6 mg·kg^{-1} la 206 mg·kg^{-1} cu o medie de 70,5 mg·kg^{-1}. W în probele din râul Ditrău are valori scăzute cu o medie sub 1,5 mg·kg^{-1}, în timp ce pentru râul Jolotca are o medie de 3,5 mg·kg^{-1}. Y variază de la 10,6 mg·kg^{-1} la 44,9 mg·kg^{-1} și o medie de 22,2 mg·kg^{-1} în probele din râul Ditrău și de la 21,4 mg·kg^{-1} la 62,7 mg·kg^{-1} cu o medie de 31,4 mg·kg^{-1} pentru râul Jolotca. Zn are valori ceva mai mari în probele râului Ditrău, variind de la 94,3 mg·kg^{-1} până la 143 mg·kg^{-1} cu o medie de 128,9 mg·kg^{-1}, concentrațiile râului Jolotca variază de la 59,4 mg·kg^{-1} la 141 mg·kg^{-1}, cu o medie de 76,1 mg·kg^{-1}.

C. Alte metale/nemetale (Bi, Ga, In, Pb, Sn, Tl / Se) și Metaloizi (As, Ge, Sb, Te)

Ambele râuri prezintă Bi, In și Tl în concentrații scăzute, cu o medie sub 0,1 mg·kg^{-1}. Pentru sedimentele din râul Ditrău, Ga are valori care variază de la 25,4 mg·kg^{-1} la 28,5 mg·kg^{-1} cu o medie de 27,2 mg·kg^{-1}, iar pentru râul Jolotca, concentrația variază de la 21,3 mg·kg^{-1} la

25,3 mg·kg^{-1} cu o medie de 22,8 mg·kg^{-1}. Pb prezintă valori care variază de la 8,2 mg·kg^{-1} la 11,5 mg·kg^{-1} cu o medie de 10,3 mg·kg^{-1} pentru probele de sediment din râul Ditrău, iar pentru probele din râul Jolotca, de la 11,2 mg·kg^{-1} la 14,6 mg·kg^{-1} cu o medie de 12,6 mg·kg^{-1}. Sn are concentrații scăzute pentru ambele râuri, cu o medie sub 2,5 mg·kg^{-1} pentru Ditrău și 4,2 mg·kg^{-1} pentru Jolotca. Se are o valoare medie sub 0,1 mg·kg^{-1} în ambele râuri.

În ceea ce privește metaloizii, As are valori scăzute, cu o medie sub 4 mg·kg^{-1}, și valori chiar mai mici pentru Ge, Sb și Te, cu o medie sub 1 mg·kg^{-1} pentru ambele râuri.

D. High field strength element tracers (Zr, Hf, Nb, Ta)

Concentrațiile medii ale Zr în sedimentele râurilor Ditrău și Jolotca prezintă valori mari: 280,2 mg·kg^{-1} respectiv 251 mg·kg^{-1}. Valorile minime sunt de 169 mg·kg^{-1} pentru probele de sediment din râul Jolotca și 229 mg·kg^{-1} pentru probele din râul Ditrău, în timp ce valorile maxime sunt de 430 mg·kg^{-1} pentru râul Jolotca și 387 mg·kg^{-1} pentru râul Ditrău.

Hf în probele râurilor Ditrău și Jolotca variază de la 4 mg·kg^{-1} la 11,5 mg·kg^{-1} cu o medie de 5,6 mg·kg^{-1}.

Urmând tendința Zr, Nb arată, pentru ambele râuri, concentrații mari (**Figura 10c**) cu o valoare minimă pentru râul Ditrău de 166 mg·kg^{-1} și de 124,5 mg·kg^{-1} pentru Jolotca. Valoarea maximă pentru Ditrău este de 313 mg·kg^{-1}, iar pentru Jolotca 292 mg·kg^{-1}. Media pentru râul Ditrău este de 216,5 mg·kg^{-1}, iar pentru Jolotca 183,9 mg·kg^{-1}.

Comparativ cu Zr și Nb, Ta prezintă concentrații scăzute (**Figura 10d**) cu valori cuprinse între 5 mg·kg^{-1} și 13,5 mg·kg^{-1} și o medie de 7,7 mg·kg^{-1} pentru râul Ditrău și de la 9,8 mg· kg^{-1} până la 18,9 mg·kg^{-1} cu o medie de 12,3 mg·kg^{-1} pentru râul Jolotca.

E. U și Th

În probele de sediment din râul Ditrău, Th prezintă concentrații în intervalul valoric 20,1 mg·kg^{-1}- 31,3 mg·kg^{-1} cu o medie de 24,3 mg·kg^{-1}, în timp ce în râul Jolotca 25,6 mg·kg^{-1}- 40,8 mg·kg^{-1} cu o medie de 36,3 mg·kg^{-1}. În comparație cu Th, U prezintă concentrații scăzute (**Figurile 10e și 10f**) variind de la 6,8 mg·kg^{-1} până la 9,5 mg·kg^{-1} cu o medie de 8,1 mg·kg^{-1} pentru râul Ditrău și pentru Jolotca, de la 4,4 mg·kg^{-1} până la 9,3 mg·kg^{-1} cu o medie de 6,6 mg·kg^{-1}.

3.3 Pământurile Rare (REE)

Analiza chimică a REE arată variații semnificative pentru fiecare element în ceea ce privește min, max și media în cadrul probelor (**Tabelul 4**). Pentru râul Ditrău, suma REE (ΣREE) variază de la 219 $mg \cdot kg^{-1}$ la 632,8 $mg \cdot kg^{-1}$ cu o medie de 385 $mg \cdot kg^{-1}$, iar pentru râul Jolotca, de la 206 $mg \cdot kg^{-1}$ la 1018,4 $mg \cdot kg^{-1}$ cu o medie de 368,7 $mg \cdot kg^{-1}$. Probele au concentrații mai mari de pământuri rare ușoare (LREE) decât de pământuri rare grele (HREE), așa cum se poate observa și în hărțile de distribuție (**Figura 11**). Raportul dintre LREE și HREE are o medie de 22 $mg \cdot kg^{-1}$ pentru Ditrău, în timp ce pentru Jolotca, raportul are o medie de 14,9 $mg \cdot kg^{-1}$. Pentru râul Ditrău, suma LREE variază de la 211,2 $mg \cdot kg^{-1}$ la 600 $mg \cdot kg^{-1}$ cu o medie de 368,1 $mg \cdot kg^{-1}$, iar pentru râul Jolotca, de la 190,6 $mg \cdot kg^{-1}$ la 967,5 $mg \cdot kg^{-1}$, cu o medie de 345,3 $mg \cdot kg^{-1}$. Suma HREE pentru probele de sediment din râul Ditrău variază de la 7,8 $mg \cdot kg^{-1}$ la 32,7 $mg \cdot kg^{-1}$ cu o medie de 16,7 $mg \cdot kg^{-1}$, pentru râul Jolotca de la 15,3 $mg \cdot kg^{-1}$ la 50,8 $mg \cdot kg^{-1}$ cu o medie de 23,1 $mg \cdot kg^{-1}$.

Mai mult, a fost calculat factorul de îmbogățire = enrichment factor (EF), care este adesea aplicat pentru a evalua impactul activităților antropice și litogene, folosind mai multe elemente conservatoare[1] (de exemplu: Al, Fe și Sc) (Godwyn-Paulson et al., 2022; Ustaoğlu et al., 2022). În studiul de față, Fe a fost folosit ca element conservator pentru a calcula valorile EF ale REE, după cum urmează:

$$EF_i = (C_i/C_{Fe})_{sample} \,/\, (C_i/C_{Fe})_{UCC}$$

unde EFi reprezintă factorul de îmbogățire al REE_i, iar C_i denotă concentrația elementului „i" în probele de sediment (**Tabelul 5**).

Concentrațiile de Fe și REE din UCC (Hans Wedepohl, 1995) au fost folosite ca valori de fond, care au fost 31, 20.7, 32.3, 65.7, 6.3, 25.9, 4.7, 0.95, 2.8, 0.5, 2.9, 0.62, 2.3, 0.33, 1.5, 0.27 (unitate: g/kg pentru Fe și $mg \cdot kg^{-1}$ pentru REE) pentru Fe, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, și, respectiv, Lu. Valorile EF au fost clasificate conform (Sutherland, 2000): minime ($EF < 2$), moderate ($2 \leq EF < 5$), semnificative ($5 \leq EF < 20$), foarte mari ($20 \leq EF < 40$) și extrem de ridicate ($EF \geq 40$). Mai mult, o valoare EF sub 1,5 a indicat că REE au fost în principal derivate din procese naturale, iar o valoare EF peste 1,5 a indicat că REE sunt probabil din surse antropice (Y. Cao et al., 2018).

[1] *Conservative elements*

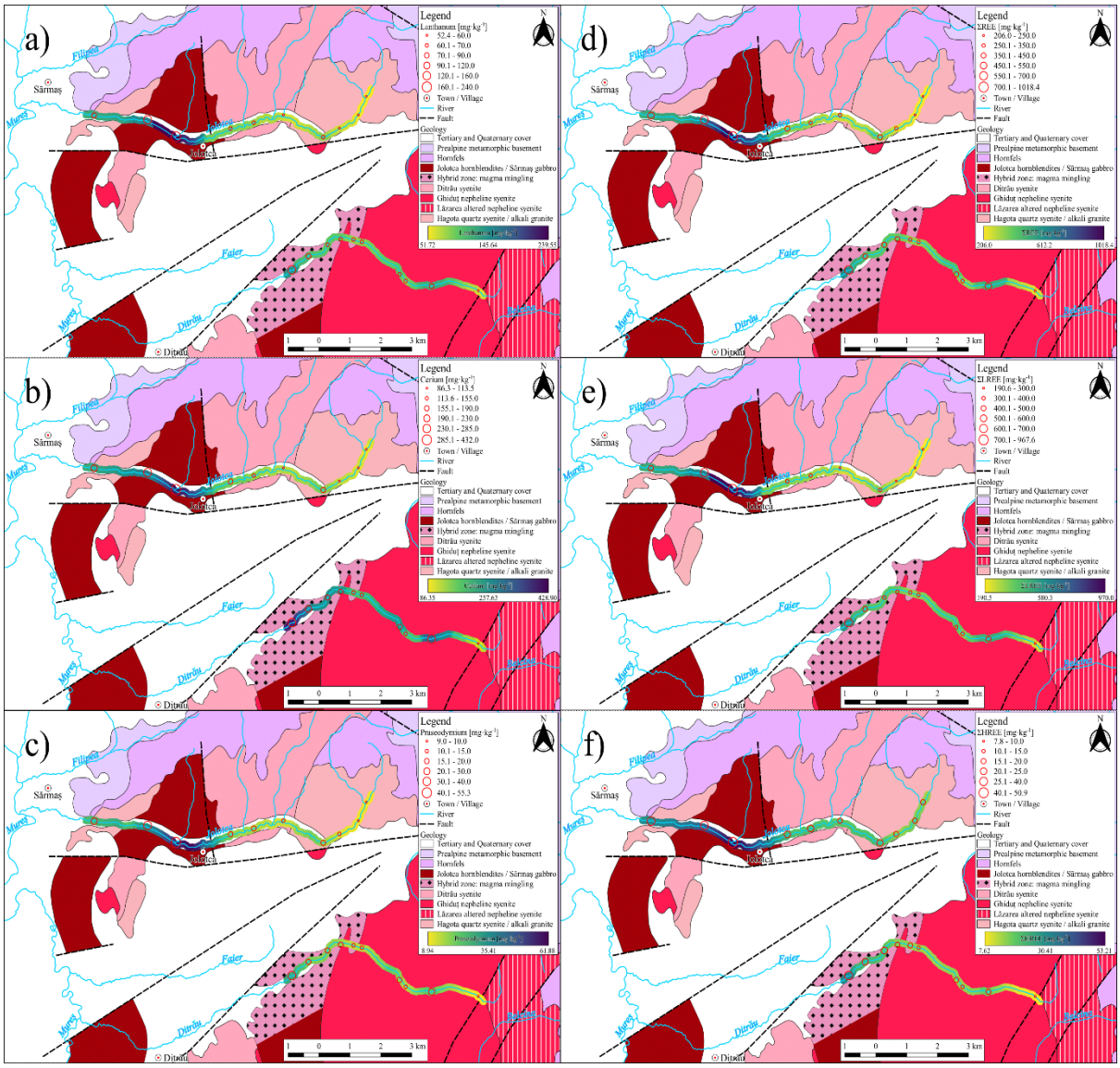


Figura 11. *Harta de distribuție a REE în sedimentele aluvionare din râurile Ditrău și Jolotca*

a) Lantan; b) Ceriu; c) Praseodim; d) ΣREE; e) ΣLREE; f) ΣHREE.

Tabelul 4. *Rezultatele ICP-MS și conținuturile pentru REE în sedimentele râurilor Ditrău și Jolotca (exprimate în mg·kg^{-1}).*

	Probă	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	ΣLREE	ΣHREE	ΣLREE/ΣHREE	LaN/ YbN	LaN/ SmN	GdN/ YbN	Eu/Eu*	Ce/Ce*	NdN/YbN
Ditrău	**1D**	66,40	103,50	9,00	28,00	3,43	0,89	2,31	0,30	1,94	0,39	1,25	0,18	1,28	0,18	219,05	211,22	7,83	26,98	35,19	12,18	1,47	0,97	0,99	7,66
	6D	154,50	231,00	22,60	72,90	9,07	2,48	6,42	0,79	4,71	0,86	2,35	0,30	1,92	0,25	510,16	492,55	17,61	27,97	54,38	10,72	2,71	0,99	0,92	13,24
	9D	91,20	147,50	14,35	49,30	6,75	1,99	5,25	0,67	4,02	0,72	2,04	0,26	1,64	0,22	325,90	311,09	14,82	20,99	37,69	8,50	2,60	1,02	0,96	10,52
	10D	123,00	186,00	17,60	58,80	7,62	2,16	5,34	0,68	4,06	0,73	2,05	0,27	1,68	0,23	410,20	395,18	15,02	26,30	49,47	10,16	2,58	1,03	0,94	12,21
	15D	95,60	150,50	14,45	48,80	6,80	1,95	5,25	0,66	3,97	0,71	1,97	0,26	1,63	0,23	332,77	318,10	14,67	21,69	39,75	8,85	2,62	1,00	0,95	10,47
	16D	88,60	144,50	14,15	47,80	6,76	1,92	5,23	0,67	4,12	0,75	2,08	0,27	1,69	0,23	318,76	303,73	15,03	20,20	35,53	8,25	2,52	0,98	0,96	9,89
	17D	116,00	180,00	17,25	57,90	7,61	2,25	5,85	0,74	4,41	0,80	2,22	0,28	1,75	0,23	397,28	381,01	16,27	23,41	44,92	9,59	2,72	1,03	0,94	11,57
	18D	106,00	190,00	18,10	60,00	9,44	2,82	7,28	1,00	5,53	0,97	2,72	0,34	2,29	0,27	406,76	386,36	20,40	18,94	31,28	7,07	2,58	1,04	1,02	9,14
	20D	114,50	204,00	19,90	66,30	10,65	3,22	8,31	1,13	6,26	1,10	3,04	0,40	2,50	0,30	441,60	418,57	23,03	18,17	30,95	6,77	2,69	1,05	1,00	9,25
	22D	162,00	278,00	30,20	109,50	15,70	4,67	12,30	1,53	8,95	1,60	4,21	0,52	3,24	0,40	632,81	600,07	32,74	18,33	33,79	6,49	3,08	1,03	0,93	11,79
	Min	66,40	103,50	9,00	28,00	3,43	0,89	2,31	0,30	1,94	0,39	1,25	0,18	1,28	0,18	219,05	211,22	7,83	18,17	30,95	6,49	1,47	0,97	0,92	7,66
	Max	162,00	278,00	30,20	109,50	15,70	4,67	12,30	1,53	8,95	1,60	4,21	0,52	3,24	0,40	632,81	600,07	32,74	27,97	54,38	12,18	3,08	1,05	1,02	13,24
	Media	108,32	175,47	16,96	56,78	7,85	2,25	5,88	0,76	4,49	0,81	2,29	0,30	1,89	0,25	385,01	368,11	16,71	22,03	38,63	8,69	2,52	1,01	0,96	10,55
Jolotca	**1J**	52,40	86,30	9,54	35,30	5,96	1,10	4,59	0,63	3,96	0,78	2,38	0,34	2,45	0,34	206,07	190,60	15,47	12,32	14,45	5,53	1,52	0,64	0,90	5,03
	4J	55,60	95,90	10,00	34,20	6,02	1,10	4,81	0,72	4,39	0,84	2,69	0,39	2,97	0,40	220,03	202,82	17,21	11,79	12,65	5,81	1,31	0,62	0,95	4,02
	8J	72,30	113,50	11,65	40,50	6,07	1,30	4,65	0,64	4,00	0,77	2,33	0,34	2,28	0,33	260,64	245,32	15,33	16,00	21,43	7,50	1,65	0,74	0,92	6,20
	11J	94,70	155,50	16,90	60,00	9,11	2,17	7,00	0,92	5,75	1,06	3,04	0,41	2,67	0,37	359,61	338,38	21,23	15,94	23,97	6,54	2,12	0,83	0,91	7,84
	16J	66,80	110,00	12,50	45,20	7,20	1,35	5,78	0,78	4,84	0,90	2,66	0,37	2,54	0,35	261,27	243,05	18,22	13,34	17,77	5,84	1,84	0,64	0,89	6,21
	18J	83,60	141,50	15,65	56,70	8,61	1,87	6,80	0,91	5,66	1,05	3,05	0,42	2,81	0,39	329,01	307,93	21,08	14,60	20,10	6,11	1,96	0,74	0,92	7,04
	19J	88,90	156,50	17,25	61,90	9,44	2,07	7,30	0,97	5,78	1,07	3,07	0,42	2,77	0,38	357,81	336,06	21,75	15,45	21,69	5,93	2,14	0,76	0,94	7,79
	20J	240,00	432,00	55,30	203,00	29,30	7,96	20,80	2,42	13,60	2,30	6,02	0,73	4,44	0,56	1018,43	967,56	50,87	19,02	36,53	5,16	3,80	0,99	0,88	15,95
	21J	152,00	285,00	34,90	132,00	19,75	5,19	14,85	1,83	10,70	1,87	5,00	0,63	3,89	0,51	668,11	628,84	39,27	16,01	26,40	4,84	3,09	0,93	0,92	11,84
	23J	120,00	224,00	26,10	101,50	15,40	4,09	11,70	1,42	8,48	1,50	3,99	0,51	3,15	0,40	522,23	491,09	31,14	15,77	25,74	4,90	3,01	0,93	0,94	11,24
	Min	52,40	86,30	9,54	34,20	5,96	1,10	4,59	0,63	3,96	0,77	2,33	0,34	2,28	0,33	206,07	190,60	15,33	11,79	12,65	4,84	1,31	0,62	0,88	4,02
	Max	240,00	432,00	55,30	203,00	29,30	7,96	20,80	2,42	13,60	2,30	6,02	0,73	4,44	0,56	1018,43	967,56	50,87	19,02	36,53	7,50	3,80	0,99	0,95	15,95
	Media	91,98	158,19	17,80	64,60	10,03	2,23	7,71	1,01	6,16	1,13	3,26	0,44	2,94	0,40	368,72	345,33	23,19	14,89	21,17	5,77	2,13	0,77	0,92	8,59

Tabelul 5. *Valorile factorului de îmbogățire* pentru conținutul REE în râurile Ditrău și Jolotca.*

Probă	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ditrău														
1D	16,47	12,62	11,44	8,66	5,85	7,50	6,61	*4,81*	5,36	5,04	*4,35*	*4,37*	6,84	5,34
6D	33,55	24,66	25,16	19,74	13,53	18,31	16,08	11,08	11,39	9,73	7,17	6,38	8,98	6,49
9D	15,38	12,23	12,41	10,37	7,82	11,41	10,22	7,30	7,55	6,33	*4,83*	*4,29*	5,96	*4,44*
10D	17,28	12,85	12,68	10,30	7,36	10,32	8,66	6,17	6,35	5,34	*4,05*	*3,71*	5,08	*3,87*
15D	20,71	16,03	16,05	13,18	10,12	14,36	13,12	9,24	9,58	8,01	5,99	5,51	7,60	5,96
16D	19,24	15,43	15,75	12,94	10,09	14,17	13,10	9,40	9,96	8,48	6,34	5,74	7,90	5,97
17D	24,36	18,58	18,57	15,16	10,98	16,07	14,17	10,04	10,32	8,75	6,55	5,76	7,91	5,78
18D	19,60	17,27	17,16	13,84	12,00	17,73	15,53	11,95	11,39	9,34	7,06	6,15	9,12	5,97
20D	19,31	16,92	17,21	13,95	12,35	18,47	16,17	12,31	11,76	9,67	7,20	6,60	9,08	6,05
22D	22,76	19,21	21,76	19,19	15,16	22,31	19,94	13,89	14,01	11,71	8,31	7,15	9,80	6,72
Jolotca														
1J	19,05	15,42	17,78	16,00	14,89	13,60	19,25	14,80	16,03	14,77	12,15	12,10	19,18	14,79
4J	18,46	15,66	17,03	14,16	13,74	12,42	18,43	15,45	16,24	14,53	12,55	12,68	21,24	15,89
8J	29,78	22,98	24,60	20,80	17,18	18,21	22,10	17,03	18,35	16,52	13,48	13,71	20,22	16,26
11J	29,90	24,14	27,35	23,62	19,77	23,29	25,49	18,76	20,22	17,43	13,48	12,67	18,15	13,97
16J	6,18	5,01	5,93	5,22	*4,58*	*4,25*	6,17	4,66	4,99	*4,34*	*3,46*	*3,35*	5,06	*3,88*
18J	25,72	21,40	24,68	21,75	18,20	19,56	24,13	18,08	19,39	16,83	13,18	12,65	18,61	14,35
19J	23,12	20,01	23,00	20,08	16,87	18,31	21,90	16,30	16,74	14,50	11,21	10,69	15,51	11,82
20J	23,87	21,12	28,20	25,18	20,03	26,92	23,86	15,55	15,07	11,92	8,41	7,11	9,51	6,66
21J	20,96	19,32	24,67	22,70	18,72	24,33	23,62	16,30	16,43	13,43	9,68	8,50	11,55	8,41
23J	21,45	19,68	23,92	22,62	18,92	24,85	24,12	16,39	16,88	13,97	10,01	8,92	12,12	8,55

* *Valorile se clasifică conform* Sutherland,(2000)*: valori în cursiv - EF moderat; valorile îngroșate - EF semnificativ; valorile îngroșate și subliniate - EF foarte mare.*

3.4 Radionuclizii și parametrii de risc radiologic

Principalele rezultate ale analizei noastre privitoare la radionuclizi sunt prezentate în **Tabelul 6** și **Tabelul 7**. Se poate observa că ^{238}U variază de la 12,35 [Bq·kg^{-1}] la 61,13 [Bq·kg^{-1}] cu o valoare medie de 33,89 [Bq·kg^{-1}] în probele din râul Jolotca. Probele prelevate din râul Ditrău prezintă valori cuprinse între 19,02 [Bq·kg^{-1}] și 68,67 [Bq·kg^{-1}] cu o medie de 43,22 [Bq·kg^{-1}]. În probele din râul Jolotca concentrațiile ^{232}Th prezintă valori cuprinse între 26,88 [Bq·kg^{-1}] și 68,41 [Bq·kg^{-1}] cu o medie de 43,29 [Bq·kg^{-1}, în timp ce probele din râul Ditrău conțin valori cuprinse între de la 29,27 [Bq·kg^{-1}] la 73,81 [Bq·kg^{-1}] cu o valoare medie de 49,86 [Bq·kg^{-1}].

În ceea ce privește izotopul ^{40}K, probele prelevate din râul Jolotca prezintă valori cuprinse între 482,02 [Bq·kg^{-1}] și 1871,74 [Bq·kg^{-1}] cu o valoare medie de 1042,40 [Bq·kg^{-1}]. În probele prelevate din râul Ditrău ^{40}K are niveluri cuprinse între 1245,74 [Bq·kg^{-1}] și 1831,05 [Bq·kg^{-1}] cu o valoare medie de 1484,85 [Bq·kg^{-1}].

Tabelul 6. *Parametrii statistici și concentrațiile de radionuclizi pentru râurile Ditrău și Jolotca.*

Parametru		**Min**	**Max**	**Media**
Râul			**Jolotca**	
^{238}U	[Bq·kg^{-1}]	12,35	61,13	33,89
^{232}Th		26,88	68,41	43,29
^{40}K		482,02	1871,74	1042,40
U/UCC	ppm/UCC	0,37	1,83	1,02
Th/UCC		0,63	1,60	1,02
K/UCC	%/UCC	0,66	2,58	1,44
Râul			**Ditrău**	
^{238}U	[Bq·kg^{-1}]	19,02	68,67	43,22
^{232}Th		29,27	73,81	49,86
^{40}K		1245,74	1831,05	1484,85
U/UCC	ppm/UCC	0,57	2,06	1,30
Th/UCC		0,69	1,73	1,17
K/UCC	%/UCC	1,72	2,52	2,04

***Tabelul 7**. Concentrațiile de radionuclizi naturali din probele de sediment din râurile Ditrău și Jolotca.*

Nr, Probă	Râu	^{238}U	^{232}Th	^{40}K		^{238}U	^{232}Th	^{40}K
		[Bq·kg^{-1}]				ppm		%
1J	**Jolotca**	25,688	37,5144	688,6	Conversie: activitate specifică (Bq)– concentrație (ppm) (IAEA, 2003), 1 ppm U = 12,35 Bq, 1 ppm Th = 4,06 Bq, 1% K = 313 Bq	2,08	9,24	2,2
2J		32,2335	39,9098	723,03		2,61	9,83	2,31
3J		33,9625	41,615	738,68		2,75	10,25	2,36
4J		19,019	26,8772	795,02		1,54	6,62	2,54
5J		25,935	33,698	826,32		2,1	8,3	2,64
6J		20,3775	32,277	726,16		1,65	7,95	2,32
7J		26,0585	33,8198	766,85		2,11	8,33	2,45
8J		61,1325	68,411	857,62		4,95	16,85	2,74
9J		29,887	37,5956	892,05		2,42	9,26	2,85
10J		28,5285	36,2558	985,95		2,31	8,93	3,15
11J		12,35	30,4906	482,02		1	7,51	1,54
12J		21,6125	29,435	1314,6		1,75	7,25	4,2
13J		49,894	57,3272	1665,16		4,04	14,12	5,32
14J		47,5475	55,013	1158,1		3,85	13,55	3,7
15J		49,2765	52,6582	973,43		3,99	12,97	3,11
16J		38,532	46,1216	1305,21		3,12	11,36	4,17
17J		51,9935	63,4578	1108,02		4,21	15,63	3,54
18J		34,086	41,7368	1549,35		2,76	10,28	4,95
19J		31,369	39,0572	1449,19		2,54	9,62	4,63
20J		42,1135	49,6538	1295,82		3,41	12,23	4,14
21J		51,129	58,5452	1568,13		4,14	14,42	5,01
22J		49,894	57,3272	1871,74		4,04	14,12	5,98
23J		56,316	63,6608	1743,41		4,56	15,68	5,57
1D	**Ditrău**	28,158	36,9866	1314,6		2,28	9,11	4,2
2D		32,2335	37,8798	1349,03		2,61	9,33	4,31
3D		33,9625	39,585	1364,68		2,75	9,75	4,36
4D		19,019	29,2726	1421,02		1,54	7,21	4,54
5D		50,635	56,028	1452,32		4,1	13,8	4,64
6D		57,4275	62,727	1352,16		4,65	15,45	4,32
7D		50,7585	60,2098	1705,85		4,11	14,83	5,45
8D		45,0775	50,547	1796,62		3,65	12,45	5,74
9D		42,237	47,7456	1831,05		3,42	11,76	5,85
10D		38,4085	43,9698	1611,95		3,11	10,83	5,15
11D		36,803	42,3864	1734,02		2,98	10,44	5,54
12D		39,8905	50,7094	1627,6		3,23	12,49	5,2
13D		37,544	43,1172	1665,16		3,04	10,62	5,32
14D		47,5475	52,983	1471,1		3,85	13,05	4,7
15D		51,7465	57,1242	1599,43		4,19	14,07	5,11
16D		38,532	44,0916	1305,21		3,12	10,86	4,17
17D		49,153	54,5664	1421,02		3,98	13,44	4,54
18D		68,666	73,8108	1549,35		5,56	18,18	4,95
19D		68,419	73,5672	1449,19		5,54	18,12	4,63
20D		49,5235	63,0518	1295,82		4,01	15,53	4,14
21D		51,129	56,5152	1245,74		4,14	13,92	3,98
22D		49,894	47,1772	1317,73		4,04	11,62	4,21

Parametrii de risc radiologic calculați

A. Rata dozei gama absorbită (D_R)

Rata dozei gama absorbită depinde de concentrația de activitate specifică naturală a radionuclizilor naturali, cum ar fi ^{238}U, ^{232}Th și ^{40}K, și este descrisă drept cantitatea de energie din radiația ionizantă absorbită per unitate de masă de materie pe unitate de timp (Ravisankar et al., 2015). D_R datorat razelor gama terestre în aer la 1 m deasupra solului a fost calculat pentru ^{238}U, ^{232}Th și ^{40}K conform (UNSCEAR, 2000).

Concentrația de activitate a radionuclizilor este convertită în rata de doză în $Bq \cdot kg^{-1}$ utilizând următorii factori de conversie: 0,462 $nGy \cdot h^{-1}$ pentru ^{238}U, 0,604 $nGy \cdot h^{-1}$ pentru ^{232}Th și 0,042 $nGy \cdot h^{-1}$ pentru ^{40}K . Dacă factorii de conversie sunt cunoscuți și pe baza (UNSCEAR, 2000), rata de doză gama absorbită (D_R) poate fi calculată folosind următoarea ecuație:

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

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

Rata dozei gama absorbită (D_R) a fost calculată pentru toate probele (**Figura 12b**). În medie, probele din râul Jolotca au prezentat o valoare de 90,50 [$nGy \cdot h^{-1}$], cu o maximă de 137,69 [$nGy \cdot h^{-1}$]; în timp ce probele din râul Ditrău au avut o valoare medie de 114,35 [$nGy \cdot h^{-1}$] și o maximă de 141,37 [$nGy \cdot h^{-1}$].

B. Echivalentul dozei efective anuale (AEDE)

Rata anuală de doză efectivă sau AEDE reprezintă un parametru calculat pe baza datelor (UNSCEAR, 2000), unde factorul de conversie din doza absorbită în aer este de 0,7 $SvGy^{-1}$, iar factorul de ocupare în aer liber este egal cu 0,2. Acest parametru (rata AEDE în $mSvy^{-1}$) a fost calculat prin următoarele formule bazate pe (UNSCEAR, 2000):

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

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

Rata anuală de doză efectivă sau AEDE (**Figura 12c**) înregistrează pentru probele din râul Jolotca o valoare medie de 0,11 [$mSvy^{-1}$] cu o maximă de 0,16 [$mSvy^{-1}$], iar pentru probele din râul Ditrău o valoare medie de 0,14 [$mSvy^{-1}$] și o maximă de 0,17 [$mSvy^{-1}$].

Figura 12. *Reprezentarea grafică a parametrilor calculați*

a. Activitatea echivalentă a radiului (Raeq.) [Bq · kg^{-1}]

b. Doza gama absorbită (D_R) [nGy·h^{-1}]

c. Echivalentul dozei efective anuale (AEDE) [mSvy^{-1}]

d. Echivalentul dozei gonadală anuală (AGDE) [μSvy^{-1}]

e. Indicele de nivel reprezentativ (RLI)

f. Indicele de pericol extern (H_{ex})

g. Indicele de pericol intern (H_{in})

C. Activitate echivalentă a radiului (Raeq)

Activitatea echivalentă a radiului sau Raeq este un parametru calculat pentru cuantificarea și exprimarea emisiei gama din amestecurile de radionuclizi dintr-un material (Tufail, 2012). Este descris de Farai & Ademola (2005) ca un parametru comun care poate fi utilizat pentru a compara concentrațiile de activitate ale materialelor de construcție care conțin K, Th sau U.

Următoarea ecuație poate fi utilizată pentru a obține Raeq (Beretka & Mathew, 1985):

$Raeq = A_U + 1{,}43A_{Th} + 0{,}077A_K\ [Bq \cdot kg^{-1}]$

Activitatea echivalentă a radiului sau Raeq a fost calculată pentru toate probele (**Figura 12a**). Aceasta indică o valoare medie de 185,98 [$Bq \cdot kg^{-1}$] cu un maxim de 281,59 [$Bq \cdot kg^{-1}$] pentru probele din râul Jolotca și o medie de 232,99 [$Bq \cdot kg^{-1}$] cu o valoare maximă de 293,51 [$Bq \cdot kg^{-1}$] pentru probele din râul Ditrău.

D. Indicele de nivel reprezentativ (RLI)

Indicele de nivel reprezentativ sau RLI este utilizat pentru a determina nivelul pericolului de radiații gama asociat radionuclizilor naturali, cum ar fi ^{238}U, ^{232}Th și ^{40}K din sedimente și a fost determinat folosind următoarea formulă (Alam et al., 1999; Ravisankar et al., 2015):

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

A_U, A_{Th} și A_K sunt activitățile specifice ale ^{238}U, ^{232}Th și ^{40}K ($Bq \cdot kg^{-1}$). RLI ar trebui să fie sub 1 pentru a menține un nivel mai scăzut de radioactivitate.

Indicele de nivel reprezentativ sau RLI (**Figura 12e**) arată o valoare medie de 1,43 și o valoare maximă de 2,1 pentru probele din râul Jolotca. Pe de altă parte, probele prelevate din râul Ditrău au o valoare medie de 1,8 și o valoare maximă de 2,22.

E. Echivalentul dozei gonadală anuală (AGDE)

Prin echivalentul anual de doză gonadală sau AGDE se înțelege o doză anuală primită de organele de reproducere, măduva osoasă și celulele de la suprafața osoasă (UNSCEAR, 2000). Echivalentul anual de doză gonadală datorată activităților radionuclizilor naturali a fost calculat folosind următoarea formulă:

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

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

Echivalentul de doză gonadală anuală sau AGDE (**Figura 12d**) prezintă pentru probele din râul Jolotca o valoare medie de 648,26 [μSvy^{-1}] cu o maximă de 987,54 [μSvy^{-1}], iar pentru probele din râul Ditrău o valoare medie de 821,46 [μSvy^{-1}] cu o valoare maximă de 1007,20 [μSvy^{-1}].

F. Indicele de pericol intern (H_{in})

Indicele de pericol intern, sau H_{in} pe scurt, este un parametru calculat care reflectă expunerea internă la radon și produșii acestuia. Radonul și produșii săi sunt factori de risc pentru organele tractului respirator, Comisia Internațională de Protecție Radiologică[2] prezentând concentrațiile de radon maxim admise: 600 Bq/m^3 pentru locuințe și 1500 Bq/m^3 în mine (Raport ICRP, 1994). Hin este calculat folosind ecuația (Beretka & Mathew, 1985; Ravisankar et al., 2015; Sandu et al., 2020):

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

A_U, A_{Th} și A_K sunt activitățile specifice ale ^{238}U, ^{232}Th și ^{40}K (Bq·kg^{-1}). Valoarea lui H_{in} trebuie să fie mai mică decât 1 (UNSCEAR, 2000).

Un indice de pericol intern, cunoscut și sub numele de H_{in}, a fost calculat pentru toate probele și prezentat în **Figura 12g**. Rezultatele arată că probele din râul Jolotca au o valoare medie H_{in} de 0,6, cu o valoare maximă de 0,91. Între timp, probele prelevate din râul Ditrău au o valoare medie H_{in} de 0,75, cu o maximă de 0,97.

G. Indicele de pericol extern (H_{ex})

Pericol extern sau H_{ex} scurt este parametrul calculat care reflectă expunerea la radiații externe atribuită radiațiilor gama și este utilizat pentru aproximarea și determinarea riscului radiologic potențial produs de radionuclizii din sedimente. H_{ex} este calculat folosind formula (Beretka & Mathew, 1985; Ravisankar et al., 2015):

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

A_U, A_{Th} și A_K sunt activitățile specifice ale ^{238}U, ^{232}Th și ^{40}K (Bq·kg^{-1}). Valoarea lui H_{ex} trebuie să fie mai mică decât 1 (UNSCEAR, 2000).

Figura 12f prezintă calculul pericolului extern sau H_{ex} scurt pentru toate probele. Valoarea medie a probelor din râul Jolotca este de 0,5, cu o valoare maximă de 0,76. Pe de altă parte, valoarea medie a probelor din râul Ditrău este de 0,62, cu o valoare maximă de 0,79.

3.5 Parametrii fizico chimici ai apei

În timpul prelevării probelor de sediment din zona de studiu, pentru fiecare punct au fost înregistrați parametrii fizico chimici ai apelor de suprafață (**Tabel 8**) cu ajutorul sondei SmarTroll MP.

[2] International Commission on Radiological Protection (ICRP)

Oxigenul dizolvat (OD mg/l) prezintă valori ce variază de la 7,08 mg/l până la 8,52 mg/l cu o medie de 8,01 mg/l pentru râul Ditrău, în timp ce pentru râul Jolotca variază de la 6,68 mg/l la 8,23 mg/l cu o medie de 7,54 mg/l.

Pentru râul Ditrău conductivitatea are valori cuprinse între 83,75 µS/cm și 126,64 µS/cm cu o medie de 104,65 µS/cm, iar pentru râul Jolotca valorile variază de la 73,56 µS/cm la 192,25 µS/cm cu o medie de 119,17 µS/cm.

Temperatura apei pe râul Ditrău este cuprinsă între 13,31 °C și 19,25 °C cu o medie de 15,83 °C, iar pe râul Jolotca între 16,08 °C și 25,38 °C cu o valoare medie de 19,49 °C.

Valorile pH-ului pentru apa din râul Ditrău variază de la 7,46 la 7,90 cu o medie de 7,73, iar pentru râul Joltoca sunt cuprinse între 7,53 și 8,59 cu valoare medie de 7,74.

Salinitatea apei pe râul Ditrău variază de la 47,80 mg/l la 67,87 mg/l cu o medie de 59,56 mg/l, iar pe râul Jolotca are valori cuprinse între 37,64 mg/l și 97,42 mg/l cu o medie de 62,40 mg/l.

Totalul solidelor dizolvate (TSD mg/l) în apă variază de la 66,48 mg/l până la 93,29 mg/l cu o medie de 82,28 mg/l pentru râul Ditrău, iar pentru râul Jolotca variază de la 51,81 mg/l la 132,81 mg/l cu o medie de 85,91 mg/l.

Potențialul redox (ORP mV) pentru râul Ditrău variază de la 123,80 mV la 184,81 mV cu medie de 151,27 mV, în schimb, pentru râul Jolotca, potențialul redox are valori cuprinse între 75,47 mV până la 175,87 mV cu o medie de 133,69 mV.

Tabelul 8. *Parametrii fizico chimici ai apei de suprafață din zonele de prelevare a probelor de sediment din râurile Ditrău și Jolotca*

	Probă	OD (mg/l)	Conductivitate (µS/cm)	Temperatură (°C)	pH	Salinitate (mg/l)	TSD (mg/l)	ORP (mV)
Râul Ditrău	**1 D**	7,80	83,75	15,55	7,90	47,80	66,48	175,11
	2 D	7,69	84,51	14,58	7,48	49,33	68,58	184,81
	3 D	8,00	84,98	13,56	7,46	50,84	70,69	154,08
	4 D	8,22	87,24	13,31	7,50	52,55	73,02	160,59
	5 D	8,38	96,11	13,63	7,53	57,61	79,80	138,61
	6 D	8,29	96,77	13,61	7,60	58,05	80,40	134,88
	7 D	7,95	100,64	15,22	7,68	58,18	80,45	148,21
	8 D	8,04	99,78	14,88	7,69	58,13	80,40	145,17
	9 D	8,34	98,52	14,26	7,72	58,22	80,57	130,41
	10 D	8,28	101,42	15,02	7,76	58,91	81,45	123,80
	11 D	8,31	102,28	15,14	7,71	59,26	81,91	137,20
	12 D	8,18	105,62	15,01	7,75	61,43	84,83	129,42
	13 D	8,52	105,10	13,90	7,77	62,74	86,69	141,18
	14 D	8,39	107,00	14,55	7,78	62,94	86,89	152,60
	15 D	7,08	110,10	19,09	7,90	58,48	80,69	135,29
	16 D	8,09	113,56	17,54	7,84	62,47	86,09	150,66
	17 D	8,05	114,17	16,84	7,81	63,80	87,91	142,11
	18 D	7,72	117,93	18,05	7,80	64,19	88,38	173,45
	19 D	7,53	123,45	19,25	7,83	65,53	90,14	167,98
	20 D	7,99	120,31	18,10	7,83	65,45	90,08	164,74
	21 D	7,65	122,48	18,23	7,83	66,48	91,44	166,17
	22 D	7,68	126,64	18,84	7,83	67,87	93,29	171,45
	Min	7,08	83,75	13,31	7,46	47,80	66,48	123,80
	Max	8,52	126,64	19,25	7,90	67,87	93,29	184,81
	Media	8,01	104,65	15,83	7,73	59,56	82,28	151,27

	Probă	OD (mg/l)	Conductivitate (µS/cm)	Temperatură (°C)	pH	Salinitate (mg/l)	TSD (mg/l)	ORP (mV)
Râul Jolotca	1 J	7,40	97,19	19,43	8,59	51,05	70,73	75,47
	2 J	7,91	94,79	16,53	8,25	53,07	73,51	91,12
	3 J	8,23	94,90	16,08	7,99	53,68	74,35	95,26
	4 J	8,14	96,27	16,47	7,87	54,00	74,76	89,83
	5 J	7,99	97,82	17,33	7,77	53,83	74,49	87,54
	6 J	7,92	105,97	17,65	7,65	58,04	80,14	124,43
	7 J	7,88	97,80	16,96	7,71	54,27	75,10	113,81
	8 J	7,89	97,90	17,10	7,70	54,15	74,94	134,94
	9 J	8,00	97,99	16,62	7,66	54,80	75,83	138,31
	10 J	8,01	100,53	17,29	7,62	55,42	76,63	131,67
	11 J	7,37	111,22	19,07	7,61	59,10	81,53	146,41
	12 J	7,16	111,77	20,43	7,65	57,68	79,59	173,28
	13 J	7,59	111,81	19,02	7,59	59,49	82,05	160,01
	14 J	7,66	112,32	19,12	7,61	59,63	82,24	155,61
	15 J	7,35	121,73	21,43	7,53	61,65	84,92	135,70
	16 J	7,22	129,99	22,12	7,56	65,00	89,41	131,76
	17 J	6,98	127,95	21,58	7,59	64,68	88,98	155,73
	18 J	7,41	73,56	20,98	7,57	37,64	51,81	127,92
	19 J	7,46	132,52	21,00	7,63	67,87	93,26	161,94
	20 J	6,68	179,88	25,38	7,61	84,85	116,06	145,54
	21 J	6,77	166,74	23,31	7,76	81,85	111,99	175,87
	22 J	6,91	192,25	22,63	7,67	95,98	130,88	159,82
	23 J	7,40	188,03	20,83	7,77	97,42	132,81	162,83
	Min	6,68	73,56	16,08	7,53	37,64	51,81	75,47
	Max	8,23	192,25	25,38	8,59	97,42	132,81	175,87
	Mean	7,54	119,17	19,49	7,74	62,40	85,91	133,69

4. Discuții

Raportând rezultatele noastre la UCC și alte studii din România sau din alte țări (**Tabelul 9**), ies în evidență mai multe aspecte notabile pentru fiecare categorie de elemente (Rudnick & Gao, 2013; Salminen, 2005; Sandu et al., 2021; Silva et al., 2016).

4.1 Elemente minore

4.1.1 Metale alcaline și metale alcalino-pământoase

În comparație cu UCC, toate metalele alcaline/alcalino-pământoase, cu excepția Li și Sr, au valori tipice. Pentru sedimentele din râul Ditrău, Li se îmbogățește față de raportul Li/UCC. În zona studiată îmbogățirea cu Li este mai mare, cu valori de la 1,7 la 5,9 cu o medie de 3,4. Acest aspect este deosebit pentru râul Ditrău, dar nu pentru Jolotca, care are valori similare cu cele ale UCC. Îmbogățirea cu Li în sedimentele râului Ditrău este legată de mineralogia sienitelor, și confirmată și de prezența anumitor minerale, precum piroclorul și biotitul, care au concentrații ușor mari de Li. Acest metal alcalin suferă o repulsie la participarea în structurile feldspatului, cu toate acestea tot prezintă valori ridicate în zona de studiu (Gyula, 1998). Pe baza hărții de distribuție (**Figura 8**), se poate observa că concentrațiile mari de Li se suprapun pe zona sienitelor.

Comparativ cu UCC, Sr prezintă valori care variază de la 1 la 3,1 cu o medie de 2,1, în timp ce pentru probele din râul Jolotca, raportul Sr/UCC prezintă valori de la 0,4 la 3,8 cu o medie de 1,4.

În petrografia DAM, Sr se asociază de obicei cu minerale de Ca, în special în regiunile cu sienite și hornblendite. Concentrația Sr/UCC este de 267 până la 528 pentru sienite și 1179 pentru hornblendite (Gyula, 1998). Mineralele cu conținut ridicat de Sr în cadrul masivului sunt epidotul, monazitul, xenotimul, hornblenda și apatitul, cu concentrații de Sr care variază de la 16195 pentru epidot și până la 815 pentru hornblendă (Gyula, 1998). Au fost identificate minerale precum hornblenda și apatit în probele de sedimente studiate, confirmând prezența Sr, cu concentrații mai mari decât UCC.

Tabelul 9. *Concentrațiile unor elemente minore în sedimentele râurilor din diferite zone și studiul nostru (exprimate în mg·kg^{-1}).*

Element	Acest studiu	Angola (Silva et al,, 2016)	Romania (Sandu et al,, 2021)	Europa (Salminen, 2005)	UCC (Rudnick & Gao, 2013)
Ag	0,01				53
As	2,55		10,63	10,1	4,8
Ba	638,27	946	528,7	417	624
Be	3,29		2,85	2,03	2,1
Bi	0,09				0,16
Cd	0,11			0,52	0,09
Co	12,92	9	12,41	11,2	17,3
Cr	36,1	26	61,69	92,8	92
Cs	2,88				4,9
Cu	8,55		36,45	22,1	28
Ga	24,94	16		12,1	17,5
Ge	0,22	1,4			1,4
Hf	5,65	18,8		11,3	5,3
In	0,05				0,05
Li	34,54		24,91	29,7	21
Mo	1,41		1,8	1,34	1,1
Nb	199,58	15,2	17	14,4	12
Ni	23,94			35,2	47
Pb	11,47	19	24,37	38,6	17
Rb	118,18	108	105,51	77,9	84
Re	0				0,19
Sb	0,26		0,89	1,07	0,4
Sc	6,46	11	23,88		14
Se	0,11				0,09
Sn	3			4,7	2,1
Sr	511,55	189	120,87	171	320
Ta	9,81	1,2	1,3	1,3	0,9
Te	0,01				
Th	29,76	16,3	12,21	13,9	10,5
Tl	0,26			0,4	
U	7,34	4,61	3,15	3,7	2,7
V	88,04	79	125,9	68,3	97
W	2,03	6,4	1,07	2,1	1,9
Y	26,42	21,4	31,41	30,1	21
Zn	99,11		115,85	120	67
Zr	265,22	864	150,23	519	193

4.1.2 High field strength element tracers

Valorile normalizate ale elementelor minore indică îmbogățiri mai mari ale elementelor de tip High field strength pentru ambele râuri decât ale UCC, în special pentru Nb și Ta (**Figura 13**).

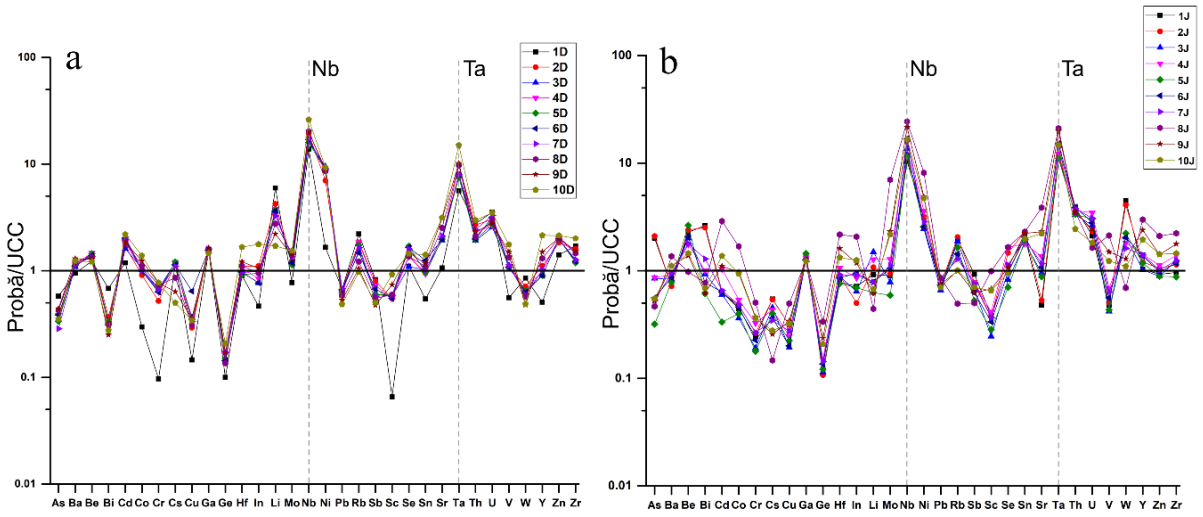


Figura 13. *Elementele minore din sedimentelor aluvionare normalizate la valorile medii ale UCC. a) Râul Ditrău, b) Râul Jolotca.*

Concentrațiile de Nb sunt mult mai îmbogățite decât UCC, cu un raport probă/UCC mai mare, de la 13,8 la 26, pentru probele de pe râul Ditrău (**Figura 11a**). În schimb, pentru râul Jolotca (**Figura 11b**) raportul are o medie de 15,8 și valori care variază de la 10,3 la 24,3. În mod similar, Ta are concentrații mai mari decât UCC, cu valori ale raportului variind de la 5,6 la 15, cu o medie de 8,9 pentru râul Ditrău (**Figura 11a**) și de la 10,9 la 21 pentru Jolotca (**Figura 11b**).

Această îmbogățire de Nb și Ta în sedimente este legată de petrografia zonei. În cazul DAM, aceste două elemente nu formează minerale proprii, ci se asociază cu mineralele de Ti și Zr. Corelația Pearson (**Figura 14**) mai arată că Nb are o corelație puternică de 0,94 cu Zr în probele din râul Jolotca și o corelație mai mică de 0,64 în probele de pe râul Ditrău.

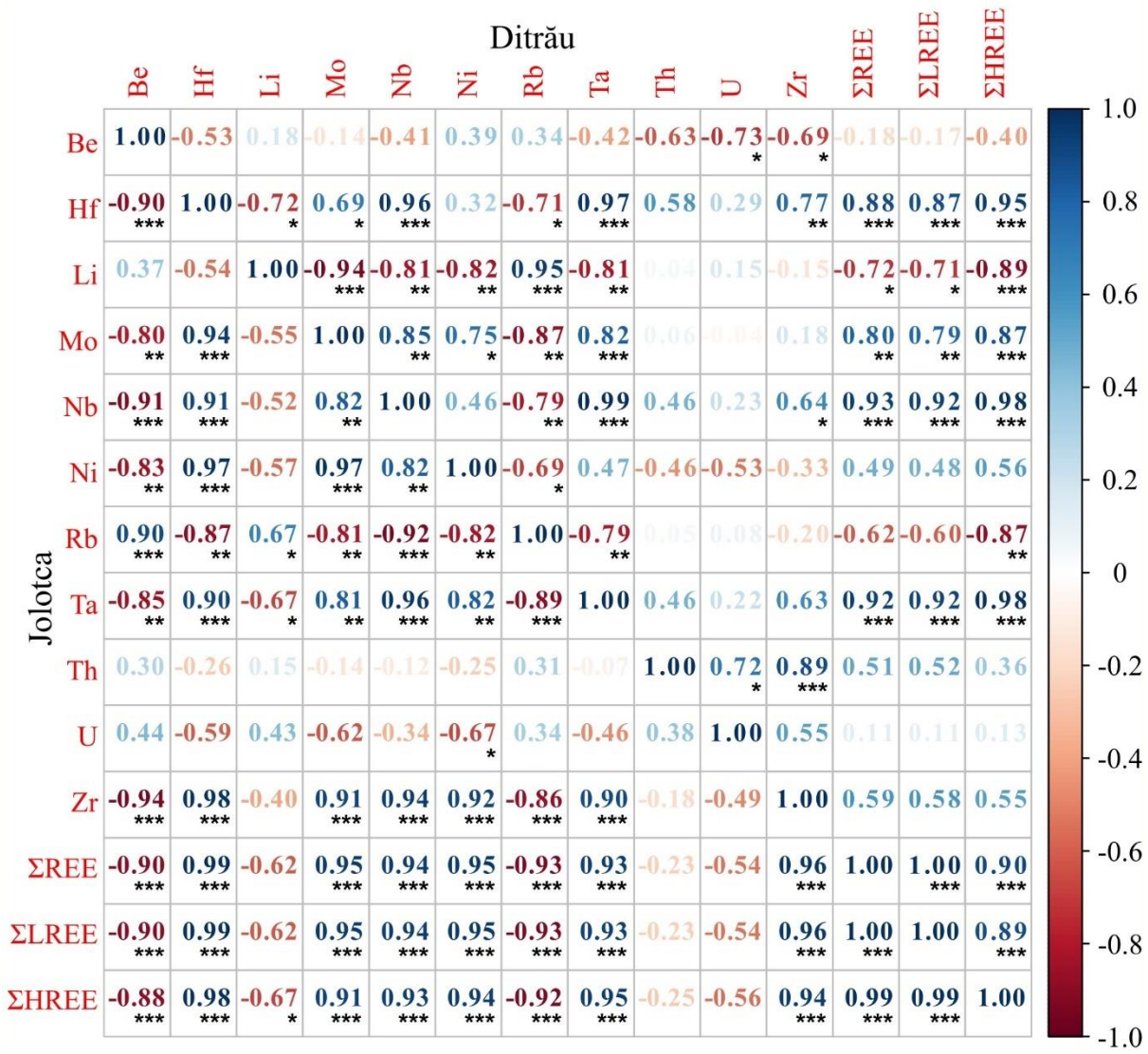


Figura 14. *Corelația Pearson între elementele minore și REE pentru sedimentele din râurile Ditrău și Jolotca.*

Ta are o corelație de 0,9 cu Zr în probele din râul Jolotca și de 0,36 în sedimentele probelor din râul Ditrău. Comparativ cu UCC, raportul Zr/UCC variază de la 1,1 la 2, cu o medie de 1,4 în probele de sedimente din râul Ditrău, în timp ce pentru probele din râul Jolotca, raportul are valori mai mici, de la 0,8 la 2,2. Concentrația de Zr în probele din ambele râuri provine în principal din prezența zirconiului în unele roci ale Masivului Ditrău. Atât Zr cât și Ti sunt indicatori importanți pentru mineralele grele. În cazul ambelor râuri, probele de sedimente indică prezența mineralelor grele precum titanit și zircon, susținută și de valorile Zr și Ti din analiza ICP-MS reprezentate grafic în raport cu suma REE, arătând o tendință de îmbogățire a acestor minerale (**Figura 15**). Raportul Hf/UCC variază de la 0,9 la 1,6 pentru probele din râul Ditrău, în timp ce pentru probele de sedimente din râul Jolotca, valorile variază de la 0,7 la 2,1. Valorile ridicate ale concentrațiilor de Zr din DAM sunt asociate cu concentrații

mari de Hf, așa cum se observă pe diferite minerale de zircon din sienitele roșii, cu concentrații de Hf cuprinse între 2640 $mg \cdot kg^{-1}$ și 5907 $mg \cdot kg^{-1}$ (Gyula, 1998). Hf se găsește și în alte minerale, cum ar fi: microclin, biotit, hornblendă, apatit și albit, cu concentrații variind de la 4 $mg \cdot kg^{-1}$ la 22 $mg \cdot kg^{-1}$ identificate în sedimentele analizate. Ca un posibil indicator pentru sursa sedimentelor, Hf poate fi folosit pentru a discrimina diferitele surse de roci (**Figura 16**).

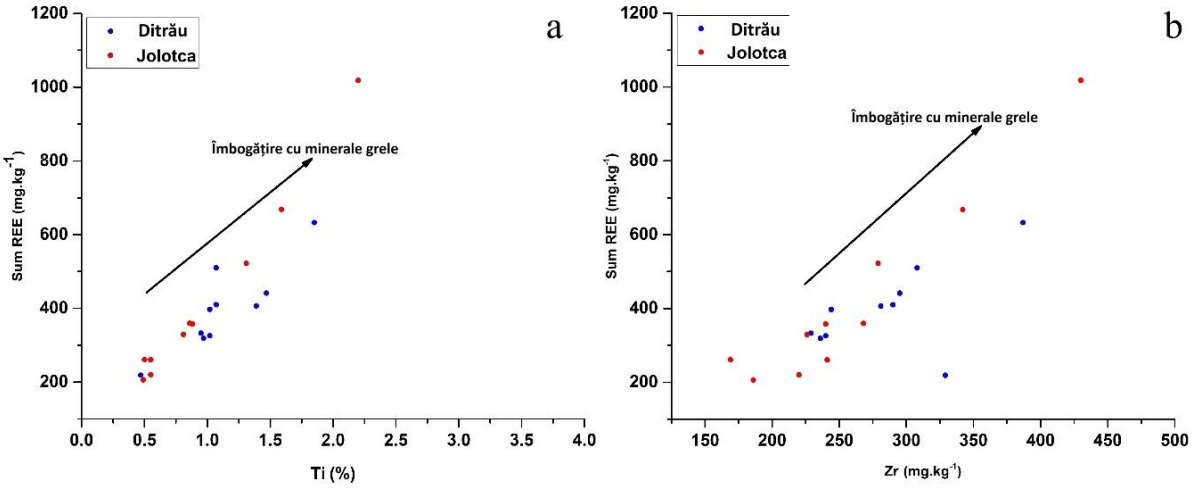


***Figura 15**. Corelația sumei de REE cu Ti si Zr in sedimentele din râurile Ditrău și Jolotca.*

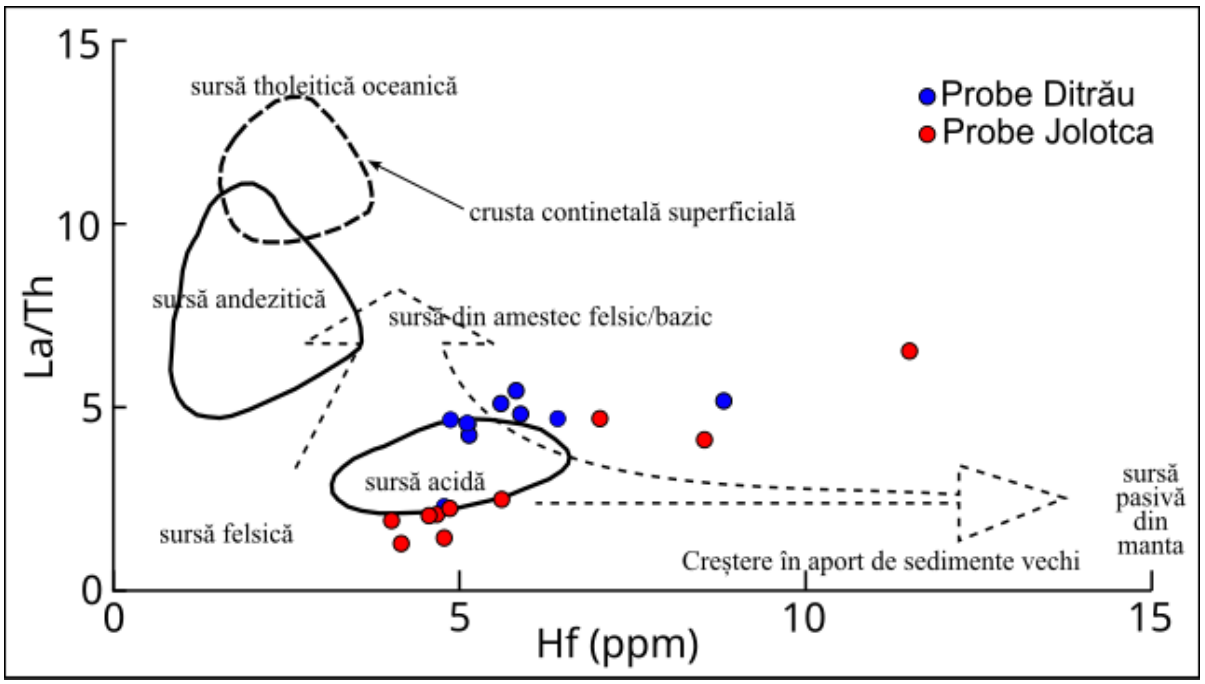


***Figura 16.** Diagrama de discriminare compoziţională și sursa sedimentelor pentru zona studiată (modificată după Floyd & Leveridge, 1987)).*

4.1.3 Metale Tranziționale

Analiza mineralelor din acest subgrup, comparativ cu UCC, prezintă valori similare, cu excepția Ni, W și Zn, care au valori medii apropiate de 1.

Ni, comparativ cu UCC, variază de la 1,6 la 9,4 cu o medie de 7,9 pentru probele de sediment din râul Ditrău și de la 2,4 la 8,1 cu o medie de 3,7 pentru râul Jolotca. Această îmbogățire în Ni poate fi legată de rocile bazice și ultrabazice, precum hornblendite și diorite care au concentrații mari de Ni.

În probele de sediment din râul Ditrău, W nu prezintă nicio îmbogățire în raport cu UCC, dar în probele din râul Jolotca, raportul W/UCC variază de la 0,6 la 4,4 cu o medie de 2,1. Această îmbogățire care are loc numai în probele din râul Jolotca poate fi legată de asocierea Wolframului cu mineralizațiile de Molibden (Brand, 2008), mineralizații care sunt cunoscute în zona Jolotca (Borcos et al., 1983).

Când comparăm conținuturile de Zn cu cele din UCC, probele de sediment din râul Jolotca nu arată nicio tendință de îmbogățire, având valori apropiate de UCC. Pentru râul Ditrău, raportul Zn/UCC prezintă valori care variază de la 1,4 la 2,1, cu o medie de 1,9. Această îmbogățire în Zn numai pentru probele de sediment din râul Ditrău poate fi datorată prezenței hornblenditelor și dioritelor care prezintă valori ridicate de Zn (Borcos et al., 1983).

4.1.4 Alte metale/nemetale și metaloizi

Din subgrupul *alte metale/nemetale*, au fost analizate Ga, In, Se și Pb, care prezintă valori normale în comparație cu UCC, cu excepția Bi și Sn. Bi prezintă tendințe de sărăcire pentru probele de sediment din râul Ditrău și concentrații tipice pentru râul Jolotca, dar pentru primele două probe din acest râu, Bi prezintă o anomalie cu un raport Bi/UCC de 2,5. Această anomalie poate fi explicată de prezența în regiunea Jolotca a unor mineralizații de tip filoniene cu Bi, cum ar fi bismutina și joseit (Gyula, 1998).

Sn prezintă valori normale pentru probele de sediment din râul Ditrău comparativ cu UCC, dar pentru probele din râul Jolotca, raportul Sn/UCC variază de la 1,7 la 2,3 cu o medie de 2. Această îmbogățire în Sn în probele din râul Jolotca se datorează faptului că Sn apare în DAM numai în zona cu hornblendite și în unele minerale precum zircon și piroclor, zone străbătute de râul Jolotca.

Din subgrupul Metaloizi au fost analizate As, Ge și Sb, care prezintă valori tipice în comparație cu UCC. Ge arată o tendință de scădere în sedimentele din ambele râuri. Primele

două probe din râul Jolotca prezintă o anomalie pentru As, cu un raport As/UCC de 2, posibil legat de prezența piritei (Gyula, 1998).

4.1.5 U și Th

U prezintă valori ridicate pentru ambele râuri. În cazul probelor de sediment din râul Ditrău, raportul U/UCC variază de la 2,5 la 3,5, cu o medie de 3, iar pentru probele din râul Jolotca, acesta variază de la 1,6 la 3,4, cu o medie de 2,5. Raportul Th/UCC variază de la 1,9 la 2,9, cu o medie de 2,3 în probele din râul Ditrău, iar pentru Jolotca, acesta variază de la 2,4 la 3,8, cu o medie de 3,4. Există o tendință clară de îmbogățire în ambele râuri pentru U și Th din cauza mineralelor precum xenotim și monazit, care conțin urme de U și Th. Mai mult, zona este caracterizată de sienite și sienite nefelinice, descrise anterior de Batki et al. (2018).

4.2 Pământurile Rare (REE)

Analizele de REE au reprezentat un subiect de interes pentru mulți autori în ceea ce privește DAM. În acest caz, valoarea medie a REE analizate în această lucrare este mult mai mare decât celelalte medii din România, Europa și alte părți ale lumii (**Tabelul 10**).

Tabelul 10. *Concentrațiile de REE în sedimentele râurilor din studiul nostru și diferite zone ale lumii (exprimate în mg·kg^{-1}).*

Element	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Acest studiu	99,8	166,6	17,4	60,56	8,87	2,24	6,74	0,88	5,26	0,96	2,73	0,36	2,36	0,31
Mongolia (Munemoto et al., 2020)	2,79	6,69	0,72	2,78	0,56	0,13	0,4	0,08	0,39	0,08	0,24	0,03	0,21	0,03
Angola (Silva et al., 2016)	43,2	85,3	9,6	34,6	5,85	1,21	4,21	0,63	3,59	0,72	2,18	0,35	2,5	0,4
România (Sandu et al., 2021)	34,3	58,9	6,5	26,9	5,2	0,9	4,9	0,7	4,3	0,8	2,5	0,3	2,7	0,3
Europa (Salminen, 2005)	41	83	9,2	36,6	6,9	1,1	6,3	0,9	5,4	1	3,1	0,4	3	0,4
UCC (Rudnick & Gao, 2013)	31	63	7,1	27	4,7	1	4	0,7	3,9	0,8	2,3	0,3	2	0,3

4.2.1 Normalizarea REE la condrite și UCC

În sedimentele de râu din zona studiată există o îmbogățire clară în REE, în special în LREE (**Figura 11**). Probele din râul Ditrău arată o medie a ∑REE de 399,5 $mg \cdot kg^{-1}$, iar probele de la Jolotca arată o medie a ∑REE de 420 $mg \cdot kg^{-1}$, în timp ce media ∑REE pentru UCC este de 148,1 $mg \cdot kg^{-1}$ (Rudnick & Gao, 2013).

Media ∑LREE pentru probele de sediment de pe râul Ditrău este de 381,7 $mg \cdot kg^{-1}$, iar pentru probele de pe Jolotca este de 395,1 $mg \cdot kg^{-1}$. În comparație cu media ∑LREE a UCC, 133,8 $mg \cdot kg^{-1}$, putem observa o tendință clară de îmbogățire în LREE pentru probele din ambele râuri. La reprezentarea grafică a REE în raport cu UCC (**Figura 17**), tendința de îmbogățire pentru LREE și sărăcire pentru unele probe în HREE este vizibilă, dar majoritatea arată încă valori similare pentru HREE în comparație cu UCC.

Observăm că probele de sediment prelevate din râul Ditrău au o predominanță a factorilor de îmbogățire - EF „semnificative" cu valori cuprinse între 5 și 20, iar pentru probele prelevate din râul Jolotca, valorile EF se încadrează preponderent în clasa „foarte mare", cu valori între 20 şi 40 (**Tabelul 5**). În ansamblu, putem argumenta că majoritatea REE provin din procese antropice, în special în zona Jolotca, unde s-au desfășurat activități miniere în trecut.

În ceea ce privește modelele REE normalizate la condrite (Taylor & McClennan, 1985), probele de sediment prezintă o tendință similară, o îmbogățire în LREE și o sărăcire slabă în HREE, dar nu sub media pentru condrite (**Figura 17**).

Fracționarea modelelor REE normalizate la condrite pentru probele de pe râul Ditrău arată o medie La_n/Yb_n de 38,5, iar pentru probele de pe Jolotca, o medie La_n/Yb_n de 23,14. Comparabil, UCC/Chondrit arată o medie La_n/Yb_n de 10,4 subliniind îmbogățirea ridicată a REE în zona noastră de studiu.

Rația de fracționare LREE La_n/Sm_n pentru probele de sediment de pe râul Ditrău arată o medie de 8,3, iar pentru Jolotca, o medie de 5,5 în comparație cu rația La_n/Sm_n pentru UCC/Condrit, care este de 4,15. Valoarea rației La_n/Sm_n pentru probele de sedimente din râul Jolotca este mai apropiată de UCC decât probele de pe Ditrău, care prezintă o îmbogățire mai mare. Rația de fracționare HREE Gd_n/Yb_n pentru probele de sediment de pe râul Ditrău are o medie de 2,6, iar pentru probele de Jolotca are o medie de 2,3, puțin mai mare față de rația Gd_n/Yb_n al UCC care este 1,6, indicând o îmbogățire ușoară.

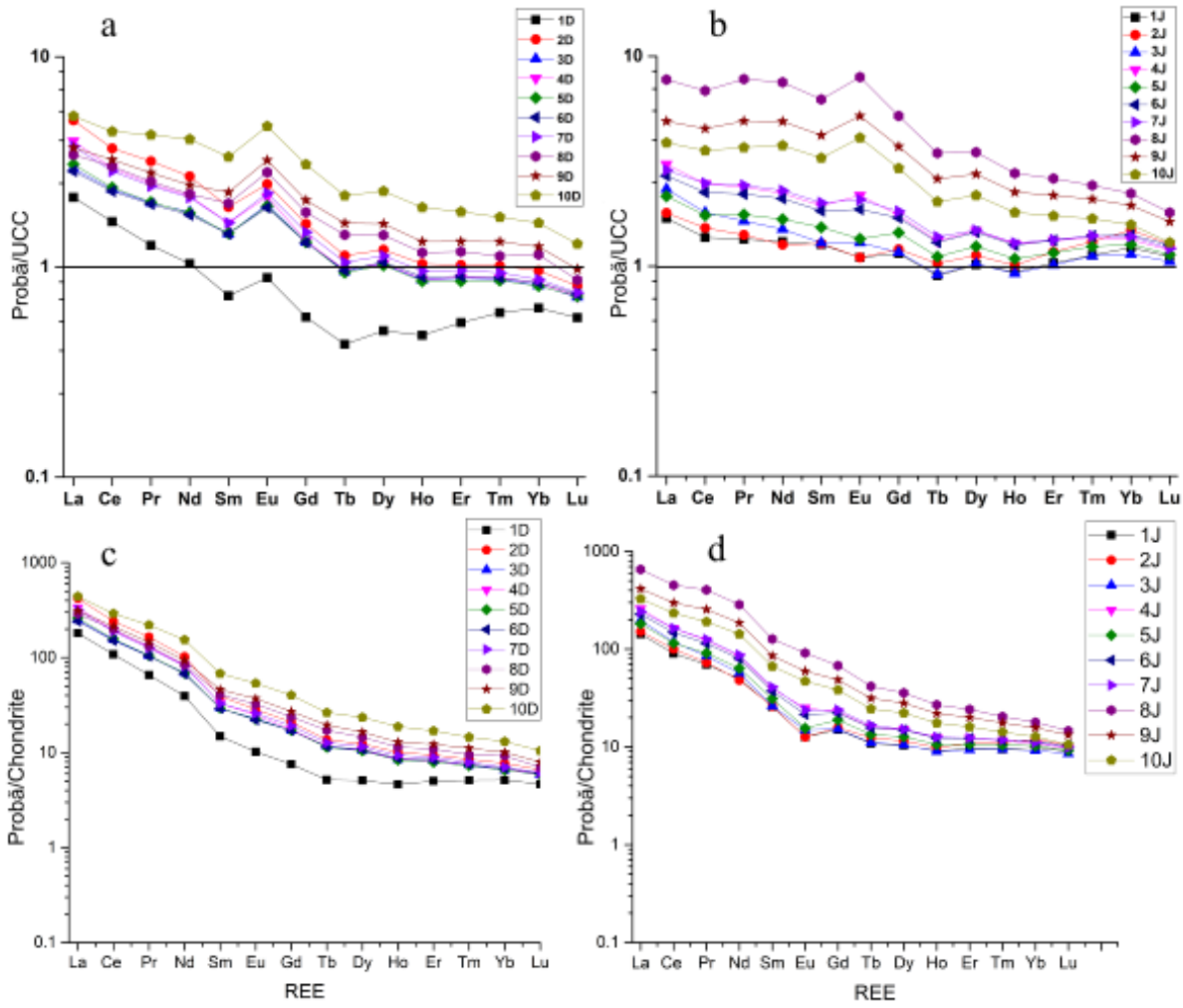


Figura 17. *Normalizarea REE la UCC și la Chondrite pentru probele din Ditrău (a, c) și Jolotca (b, d).*

4.2.2 Anomaliile Eu și Ce

Anomaliile de Eu și Ce, definite ca Eu/Eu^* și, respectiv, Ce/Ce^*, datorită valenței și razei lor distincte, au fost calculate conform metodei Taylor & McClennan (1985). Eu^{2+} se comportă adesea separat de restul ionilor din seria REE și se reflectă în modelele normalizate la condrite, deoarece Eu este reprezentat într-o poziție semnificativ diferită de cea care rezultă din interpolarea dintre Sm și Gd. Anomalia Eu este exprimată numeric ca raportul:

$$Eu_n/Eu^*$$

unde Eu^* este definit ca:

$$\sqrt{Sm_n \cdot Gd_n}$$

Dacă raportul este >1 anomalia este pozitivă, iar dacă raportul este <1 anomalia este negativă.

Anomalia Ce apare atunci când Ce este parțial oxidat la Ce^{4+}. Valoarea acesteia poate fi pozitivă sau negativă, fiind exprimată numeric ca raportul:

$$Ce_n/Ce^*$$

unde Ce* este definit ca:

$$\sqrt{La_n \cdot Pr_n}$$

În timp ce intensitatea anomaliei Ce și panta Nd_n/Yb_n sunt indicatori buni pentru determinarea vechimii aportului de material litogenic, direcția și intensitatea anomaliei Eu ar putea ajuta la dezvăluirea sursei materialului litogenic (Grenier et al., 2018). Având în vedere amprenta materialului litogenic furnizat, acesta se consideră semnificativ dacă $Ce/Ce^* > 0,2$ și $Nd_n/Yb_n > 0,2$, așa cum este cazul pentru probele analizate în acest studiu. În urma concluziilor privind comportamentul REE oceanice dizolvate (Byrne & Kim, 1990; Elderfield et al., 1988; Moffett, 1990), cele mai noi surse de material litogenic sunt marcate de cea mai slabă anomalie a Ce și panta Nd_n/Yb_n. Conform Sun et al. (2024), graficele de discriminare La/Th și Hf pot diferenția între diverse compoziții sursă și indica compoziții bazaltice (Piñán-Llamas & Escamilla-Casas, 2013). Componentele din surse felsice au valori scăzute sau uniforme de La/Th (<5) și concentrații de Hf (3–7 ppm) (Floyd & Leveridge, 1987). Probele din zona Ditrău se încadrează predominant în zona sursei mixte felsic/bazic, în timp ce probele din zona Jolotca se încadrează în zona sursei acide (**Figura 16**).

În cazul de față, anomalia Eu arată o medie de 1,01, cu o valoare minimă de 0,96 și o valoare maximă de 1,04 pentru râul Ditrău. Pentru probele de pe râul Jolotca, anomalia Eu arată o medie de 0,78, cu o valoare minimă de 0,62 și maximă de 0,98. În mod similar, anomalia Ce este în medie de 0,95 pentru probele Ditrău, cu o valoare minimă de 0,91 și maximă de 1,01. Pentru Jolotca, anomalia Ce are o medie de 0,91, cu o valoare minimă de 0,87 și maximă de 0,95.

Prin urmare, în probele de sediment de pe râul Ditrău nu există nicio anomalie a Eu, iar pentru unele probe raportul este chiar sub prag. Anomalia Eu este foarte slabă pentru probele din râul Jolotca, cu valori mai mici decât pragul, cu 0,62 pentru o probă. Același caz apare și pentru anomalia Ce, probele de pe ambele râuri având anomalii negative slabe.

4.2.3 Surse potențiale de REE

Masivul Alcalin Ditrău este cunoscut pentru concentrațiile mari de REE și mineralizațiile de REE identificate în zona Jolotca, unde au fost identificate minerale precum xenotim, monazit, mineralizații filoniene în apatit (Honour et al., 2018) sau acumulări de REE

puse în evidență în roci precum sienite albe, diorite, hornblendite, sienite roșii și sienite nefelinice (Gyula, 1998).

În absența eroziunii și a alterării intense, sedimentele aluvionare pot fi folosite pentru a determina rocile sursă (McLennan, 1993). În acest studiu, există o corelație puternică între mineralele grele și concentrațiile mari de REE datorită prezenței mineralelor precum zircon și titanit în probele de sediment din ambele râuri (**Figura 14**). În timp ce intensitatea anomaliei Ce și panta Nd_n/Yb_n sunt indicatori buni ai vechimii aportului de material litogenic, direcția și intensitatea anomaliei Eu ar putea ajuta la dezvăluirea naturii acestuia (Grenier et al., 2018), având în vedere că amprenta aportului de material litogenic este considerată semnificativă dacă $Ce/Ce^* > 0,2$ și $Nd_n/Yb_n > 0,2$, așa cum este cazul pentru probele analizate în acest studiu (**Figura 18**).

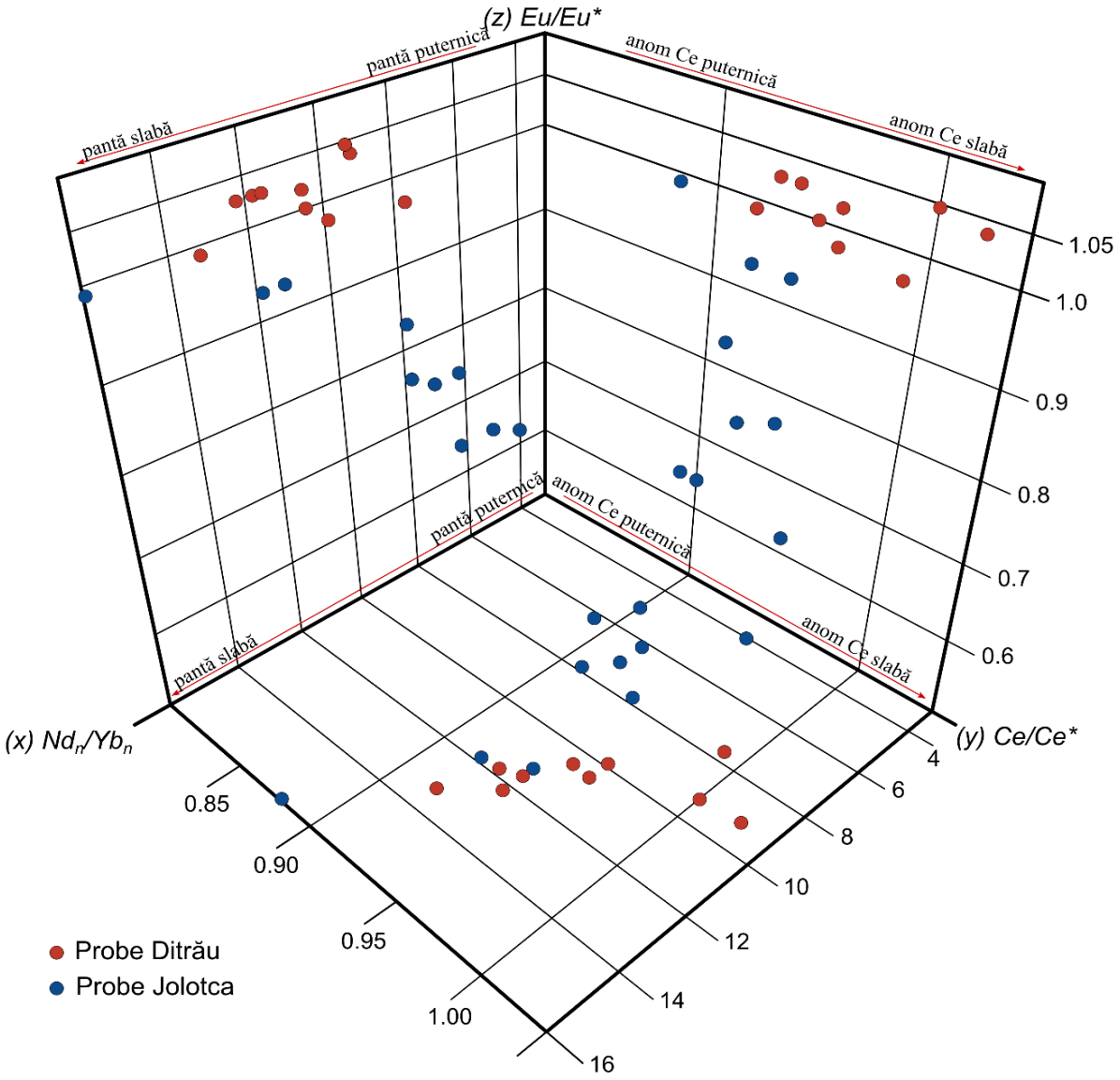


Figura 18. *Intercorelarea fracționării de REE indicând vechimea și natura materialului litogenic. plan xy: $Nd_n/Yb_n = f(Ce/Ce^*)$; plan xz: $Nd_n/Yb_n = f(Eu/Eu^*)$; yz plan: $Ce/Ce^* = f(Eu/Eu^*)$.*

Variația concentrațiilor de REE între cele două râuri este, de asemenea, argumentată pe baza diagramei de discriminare Hf (**Figura 16**), a diagramei La/Yb vs ∑REE (**Figura 19**) și a hărților de distribuție a ∑LREE și ∑HREE (**Figura 11**) . Râul Jolotca are concentrații mai mari de REE datorită bazinului hidrografic al râului, care are o varietate petrografică mai diversă decât râul Ditrău.

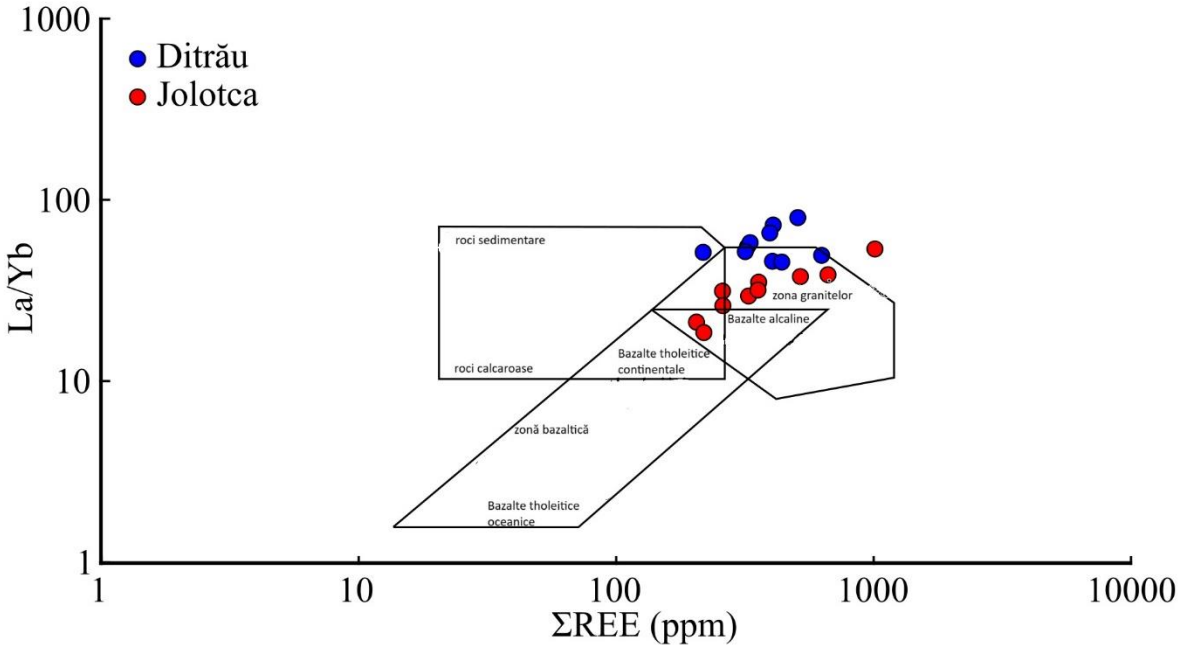


Figura 19. *Diagrama de determinare a sursei sedimentelor după* (Floyd & Leveridge, 1987).

O altă corelație puternică există între Ca, P și REE (**Figura 20**), având în vedere că există concentrații mari de REE în mineralele de P și Ca, cum ar fi monazit, xenotim, titanit și hornblendă, menționate anterior și de Honour et al. (2018).

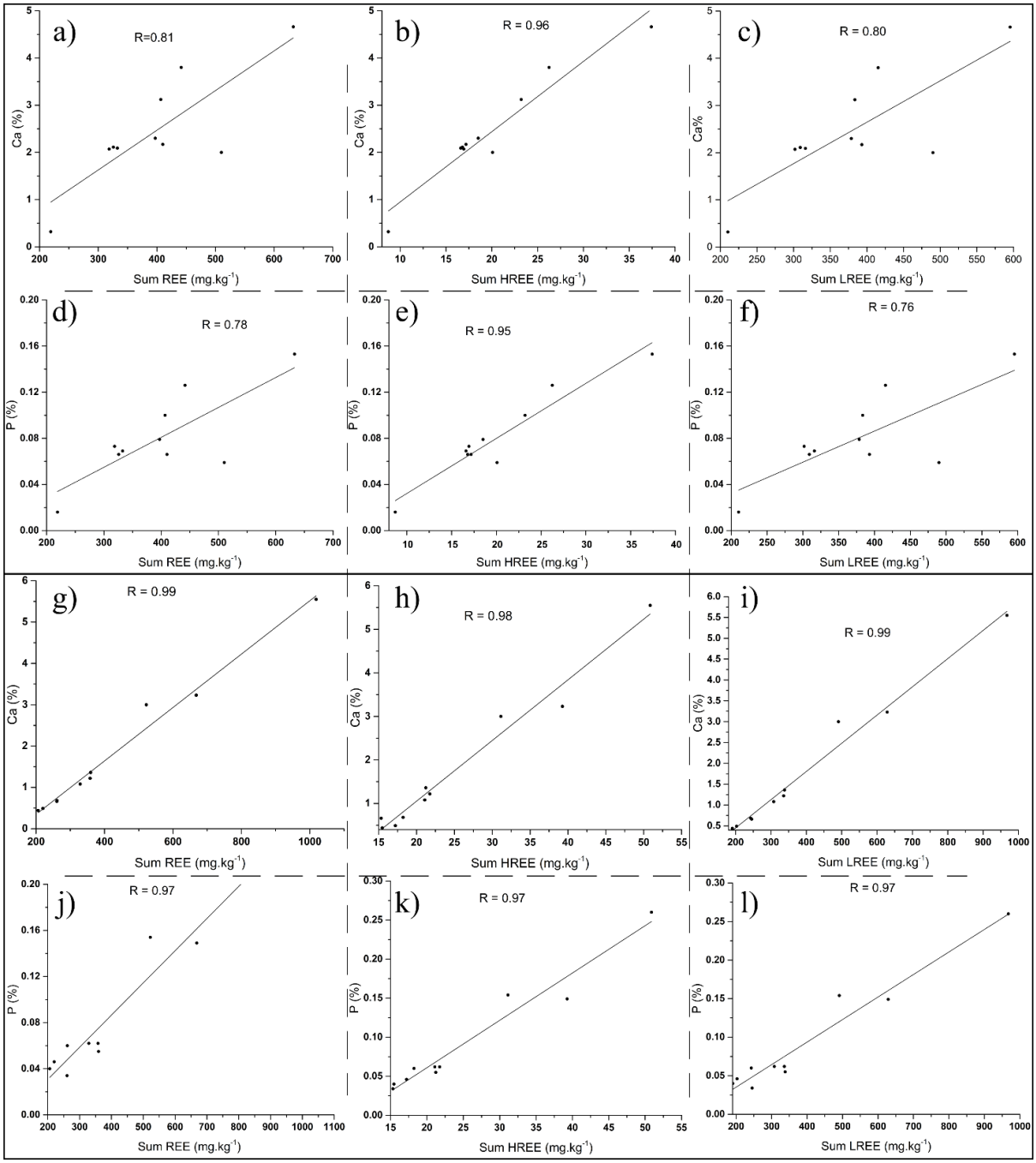


Figura 20. *Grafice de corelație ale ∑REE, ∑HREE și ∑LREE cu Ca și P pentru probele analizate. a, b și c) diagrame de corelație ale ∑REE, ∑HREE și ∑LREE cu Ca pentru probele de pe râul Ditrău; d, e și f) diagrame de corelație ale ∑REE, ∑HREE și ∑LREE cu P pentru probele de pe râul Ditrău; g, h și i) diagrame de corelație ale ∑REE, ∑HREE și ∑LREE cu Ca pentru probele de pe râul Jolotca; j, k și l) grafice de corelație ale ∑REE, ∑HREE și ∑LREE cu P pentru probele de pe râul Jolotca.*

4.3 Radionuclizii și riscul radiologic

4.3.1 Comparație cu valorile UCC și distribuția spațială

Când comparăm valorile probelor noastre pentru U, Th și K cu cele ale UCC (Rudnick & Gao, 2013), observăm o tendință clară de îmbogățire a tuturor radionuclizilor (**Figura 21**). Valorile medii UCC sunt de 2,7 ppm pentru U, 10,5 ppm pentru Th și 2,32% pentru K.

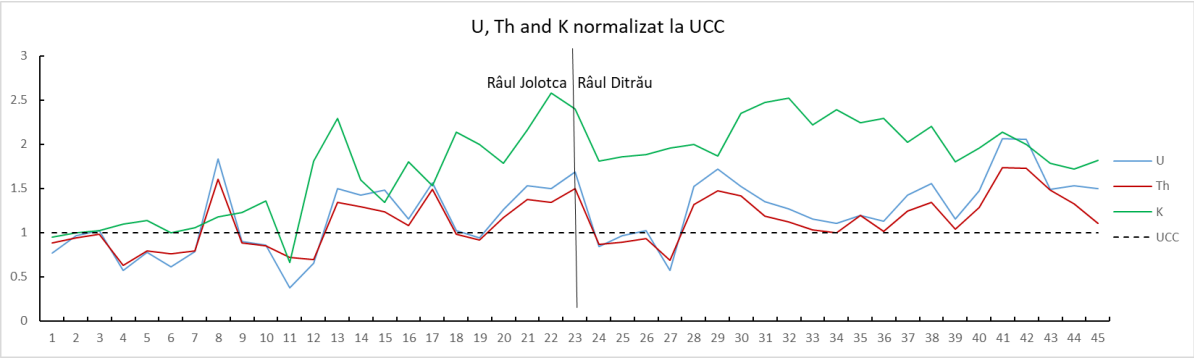


Figura 21. *Distribuția izotopilor de U, Th și K în sedimentele din râurile Ditrău și Jolotca (normalizate la UCC).*

În cazul izotopului ^{238}U, media în probele studiate este de 43,22 [Bq·kg^{-1}] pentru râul Ditrău și 33,89 [Bq·kg^{-1}] pentru râul Jolotca (**Figura 22**). Th are o medie de 49,86 [Bq·kg^{-1}] pentru râul Ditrău și 43,29 [Bq·kg^{-1}] pentru râul Jolotca (**Figura 23**). Pentru K valoarea medie este de 1484,85 [Bq·kg^{-1}] pentru râul Ditrău și 1042,40 [Bq·kg^{-1}] pentru râul Jolotca (**Figura 24**).

Acest fapt se datorează în principal mineralogiei masivului și prezenței mineralelor precum onazit - (Ce,La,Nd,Th)(PO_4, SiO_4), Thorit - (Th, U) SiO_4, Thorogummit - (Th,U) [(SiO_4)($OH)_4$], Uraninit - UO_2, Cheralit - $CaTh(PO_4)_2$, Chevkinit-(Ce) – $(Ce_4(Ti,Fe^{2+},Fe^{3+})5O_8(Si_2O_7)_2$, Grupa Piroclorului (varietatea Uranpiroclor) – $(Ca,U,Ce)_2(Nb,Ti,Ta)_2O_6(OH,F)$ (Hîrtopanu et al., 2010; Honour et al., 2018; Sándor Szakáll, 2010). Acestea pot fi unele dintre principalele cauze ale concentrațiilor mari de Th și U.

După compararea rezultatelor noastre cu valorile calculate pentru UCC, s-a putut stabili că valorile pentru probele din râul Jolotca sunt apropiate de parametrii normali UCC, cu excepția faptului că K ajunge la valori medii puțin mai mari raportul K/UCC = 1,44 (**Figurile 22, 23, 24**). Analizând sedimentele aluvionare din bazinul Ditrău s-a observat că toți cei trei

parametri depășesc valorile medii UCC. Raportul K/UCC = 2; Raportul Th/UCC = 1,17; Raportul U/UCC = 1,30.

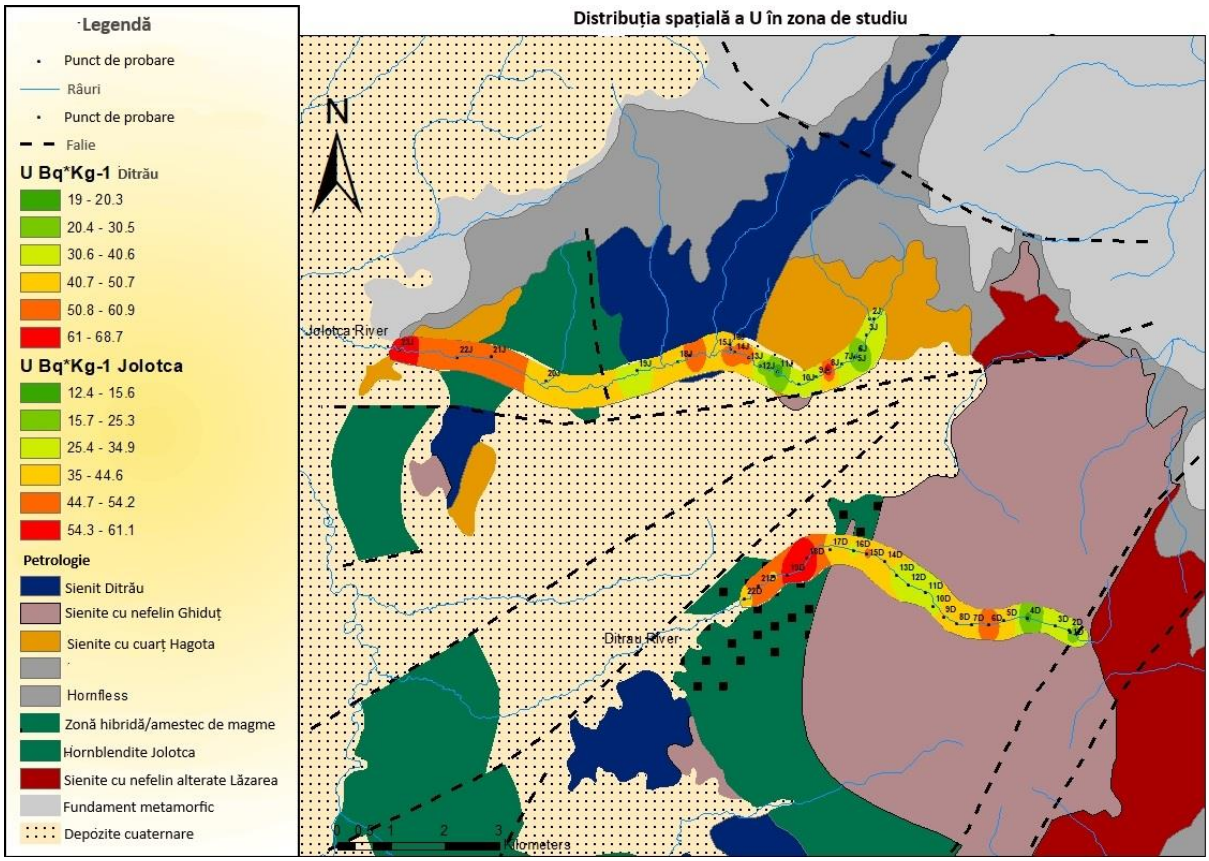


Figura 22. *Distribuția spațială a U în zona de studiu.*

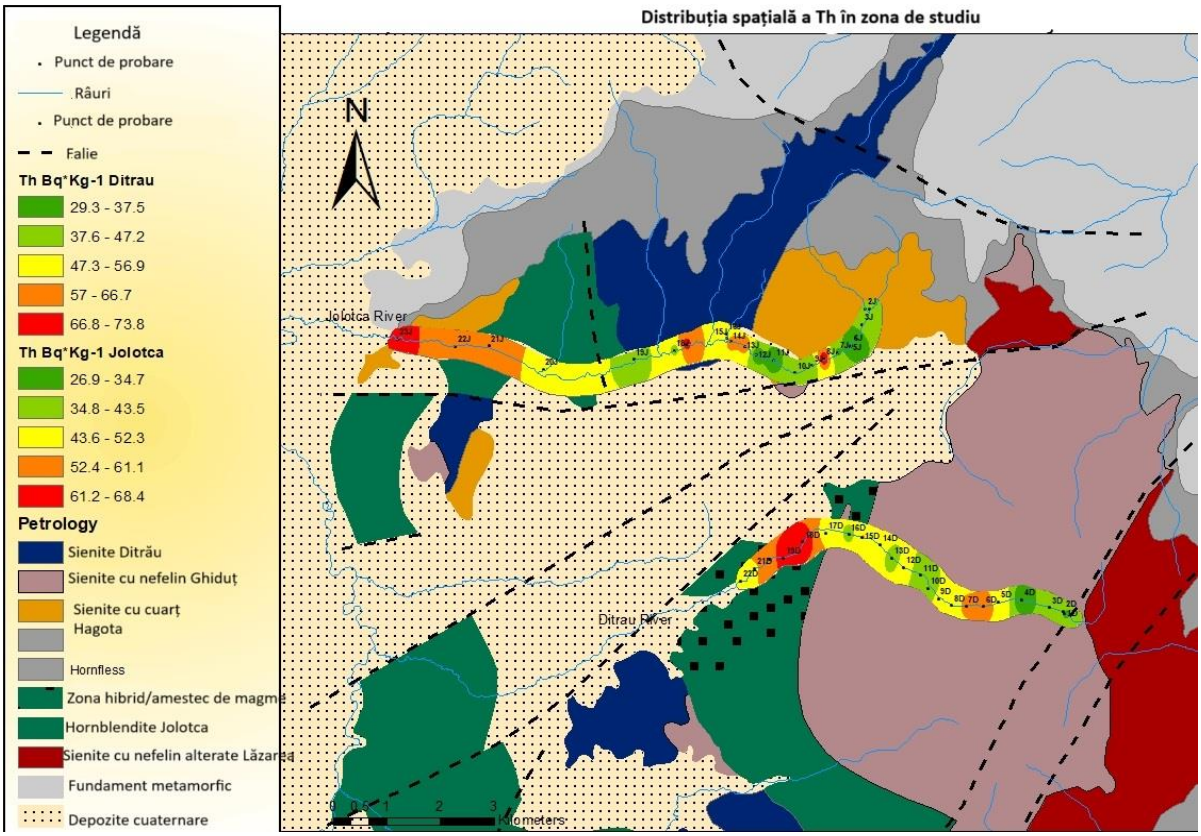


Figura 23. *Distribuția spațială a Th în zona de studiu.*

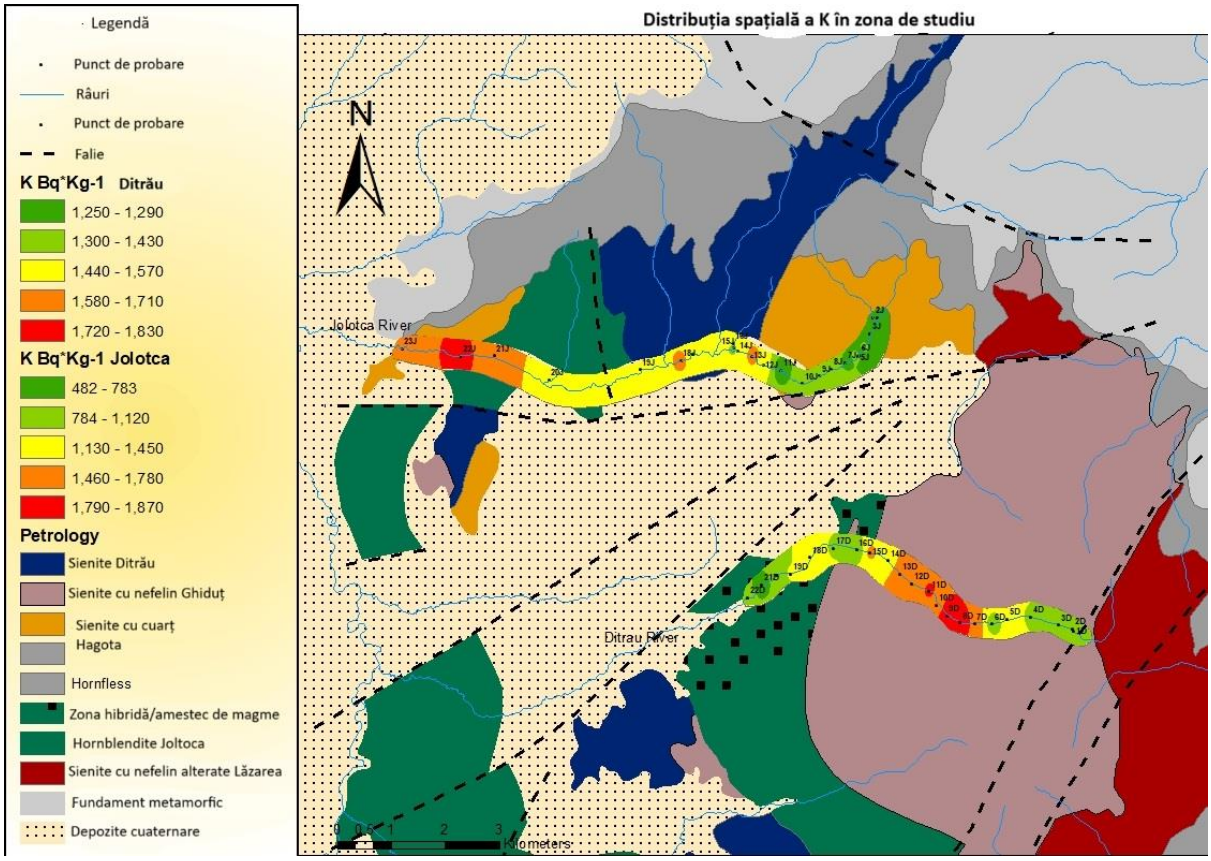


Figura 24. *Distribuția spațială a K în zona de studiu.*

Raportând rezultatele prezentului studiu la cele din literatura internațională de specialitate (**Tabelul 11**) putem observa o diferență clară. Toți radionuclizii naturali prezintă valori mai mari în studiul de față, excepție fiind ^{232}Th care arată valori mai mari într-un alt studiu din România (Sandu et al. 2020).

Izotopul ^{238}U din sedimentele din râul Ditrău prezintă valori mai mari decât în toate celelalte studii citate. În schimb, în râul Jolotca sunt concentrații mai mici. Izotopul ^{40}K arată valori mai mari, chiar și duble, în comparație cu unele studii din întreaga lume (**Tabelul 11**).

Tabelul 11. *Conținuturile unor izotopi naturali din aria studiată și diverse zone ale lumii.*

Țara	**Râul**	**^{238}U**	**^{232}Th**	**^{40}K**	**Referința**
		[Bq·kg^{-1}]			
India	Ponnaiyar	6,43	52,76	395,67	(Ramasamy et al., 2011)
U.S.A.	Reedy	38	45	609	(Powell et al., 2007)
Bangladesh	Karnaphuli	37,9	65,5	272	(Chowdhury et al., 1999)
Bangladesh	Shango	25,4	57,5	255	(Chowdhury et al., 1999)
Romania	Primătar	23,54	37,44	278,75	(Sandu et al., 2020)
Romania	Bradul	33,36	39,94	675,45	(Sandu et al., 2020)
Romania	Valea Seacă	37,14	55,86	818,18	(Sandu et al., 2020)
Romania	Ditrău	43,22	49,86	1484,85	Acest studiu
Romania	Jolotca	33,89	43,29	1042,4	Acest studiu

4.3.2 Riscul radiologic

Rata dozei gama absorbită = Absorbed gamma dose rate (D_R)

Rata medie de doză gama absorbită la nivel mondial este de 84 nGy·h^{-1} conform (UNSCEAR, 2000) (**Figura 25**). Toate probele din râul Ditrău depășesc această valoare, media fiind de 113 nGy·h^{-1}. Valorile D_R pentru râul Jolotca (**Figura 26**) se datorează prezenței mineralelor purtătoare de U, Th și K și faptului că sedimentele și geodinamica râului asigură o bună solubilitate și transport în bazinele hidrografice ale Masivului.

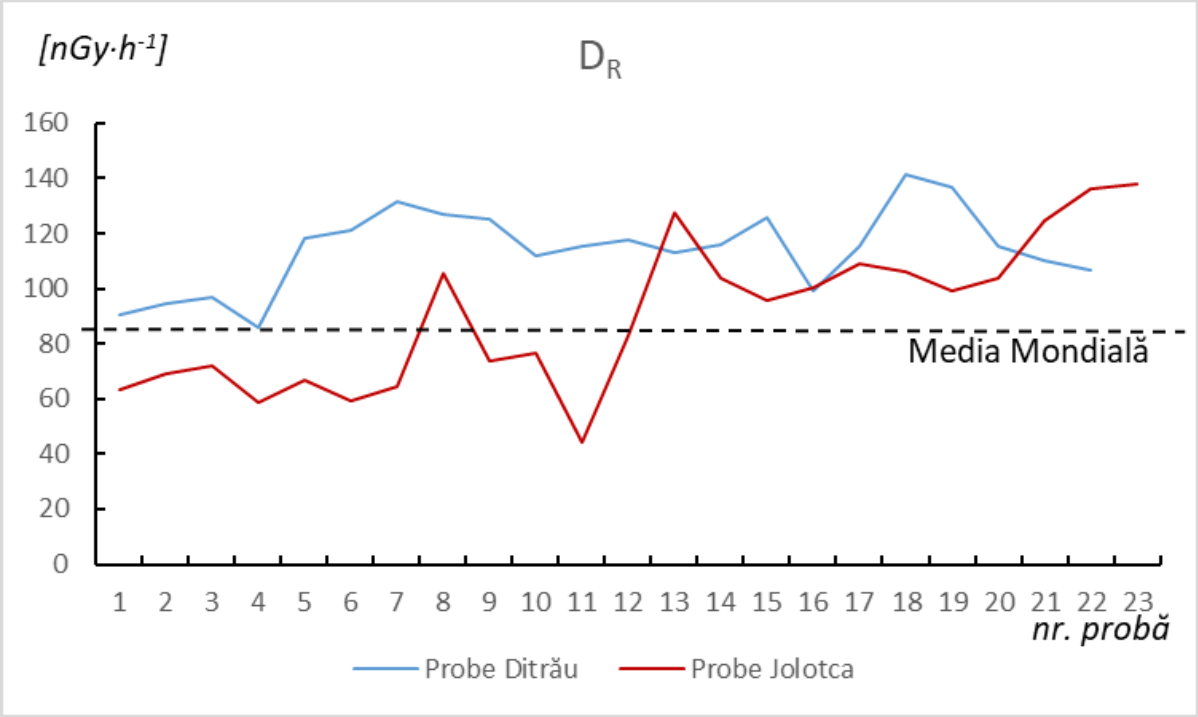


Figura 25. *Valorile D_R comparate cu media mondială.*

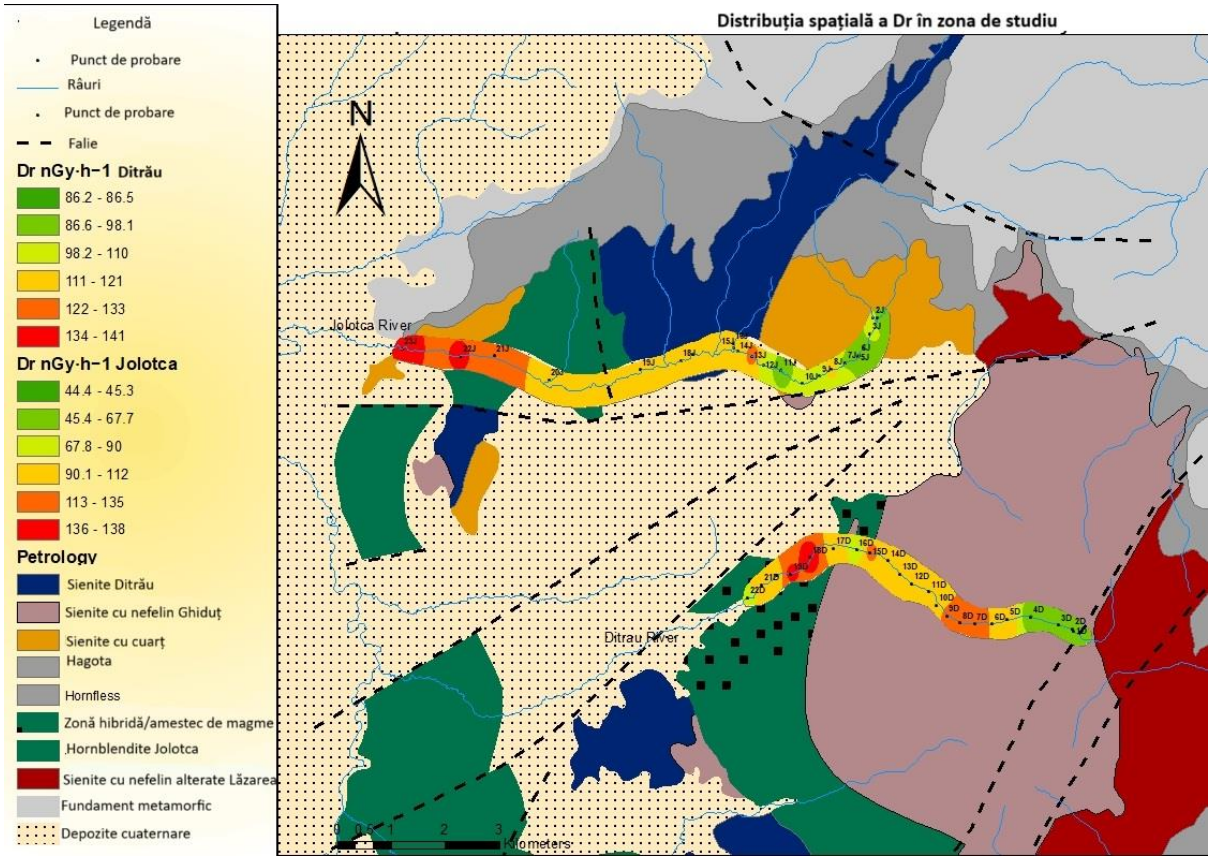


Figura 26. *Distribuția spațială a D_R în zona de studiu.*

Echivalentul dozei gonadală anuală = Annual gonadal dose equ (AGDE)

Media mondială pentru AGDE este de 300 μSvy^{-1} conform (UNSCEAR, 2000) (**Figura 27**). În probele din ambele râuri, putem observa că până și valoarea minimă este mai mare decât media mondială. Pentru râul Ditrău avem valori cuprinse între 627,32 μSvy^{-1} și 1007,20 μSvy^{-1} cu o medie de 815,33 μSvy^{-1}, iar pentru probele din râul Jolotca, valori care variază de la 316,96 μSvy^{-1} la 987,54 μSvy^{-1} cu o medie de 620,48 μSvy^{-1} (**Figura 28**).

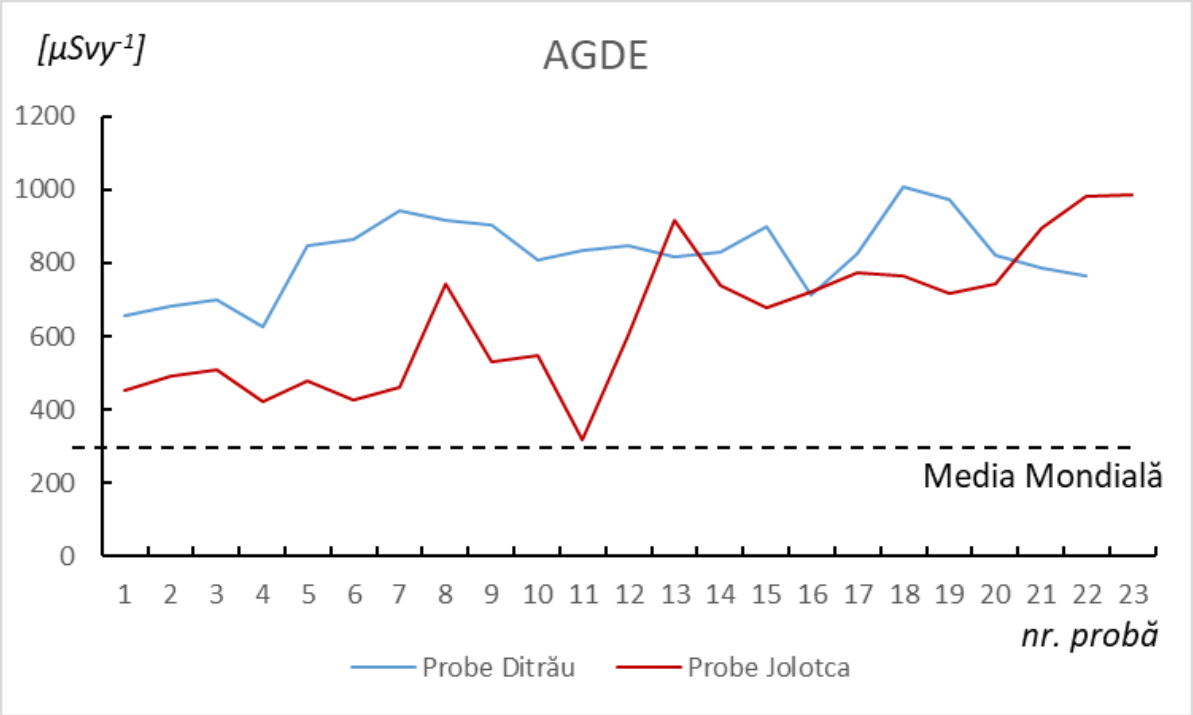


Figura 27. *Valorile AGDE comparate cu media mondială.*

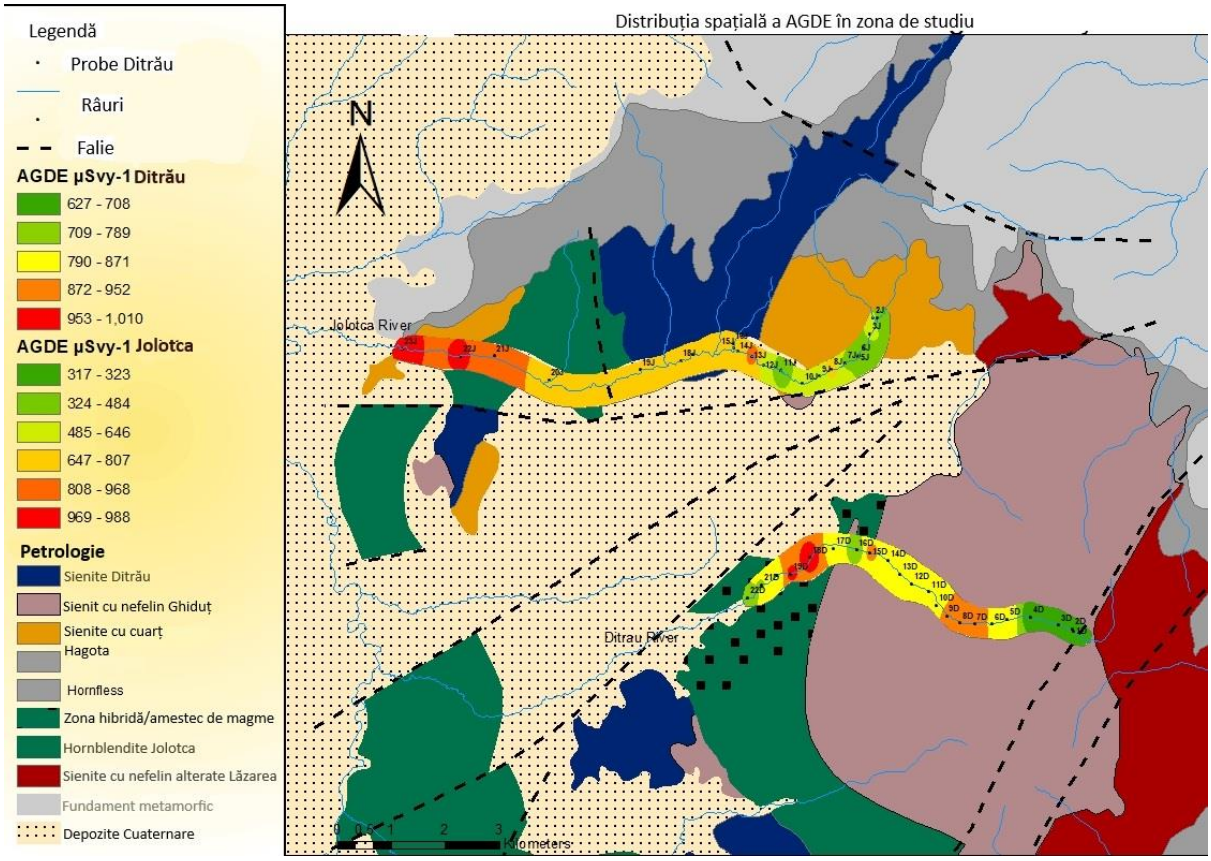


Figura 28. *Distribuția spațială a AGDE în zona de studiu.*

Indicele de nivel reprezentativ = Representative level index (RLI)

Indicele de nivel reprezentativ (RLI) arată valori care depășesc limita acceptabilă de 1 (**Figura 29**), cu valori cuprinse între 1,36 și 2,22 și o medie de 1,79 în probele de sediment din râul Ditrău. Pentru probele din râul Jolotca s-au obținut valori care variază între 0,70 și 2,17, cu o medie de 1,37 (**Figura 30**).

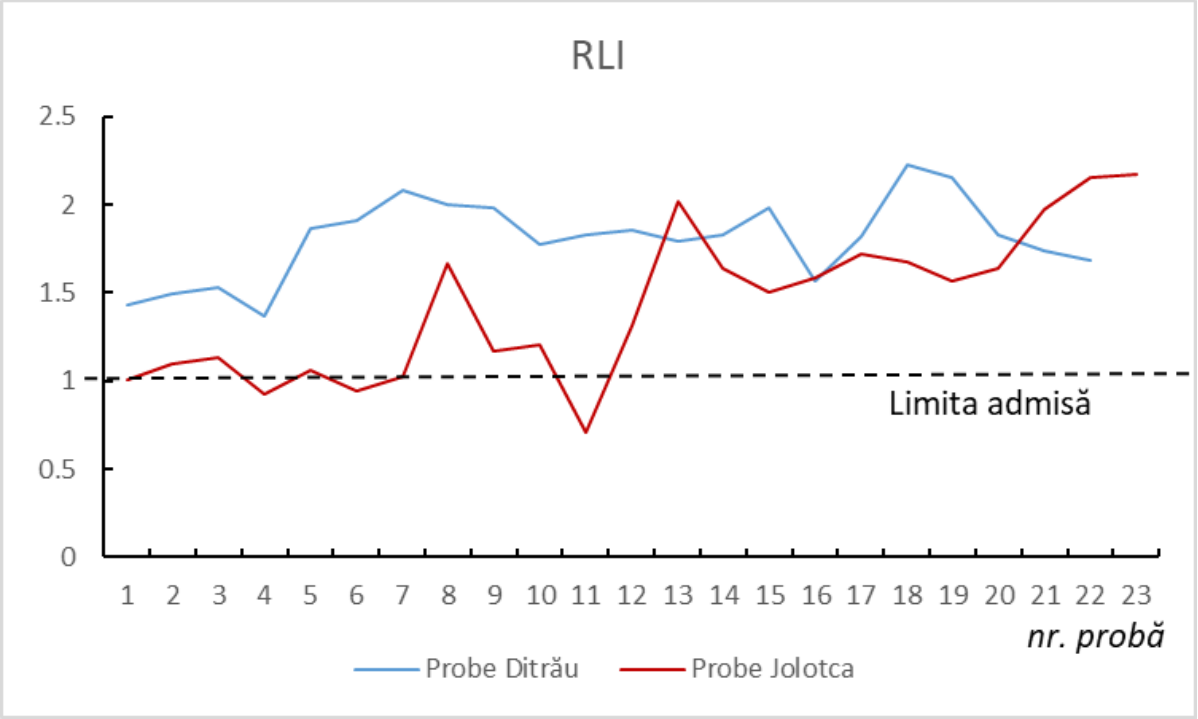


Figura 29. *Valorile RLI comparate cu limita admisă.*

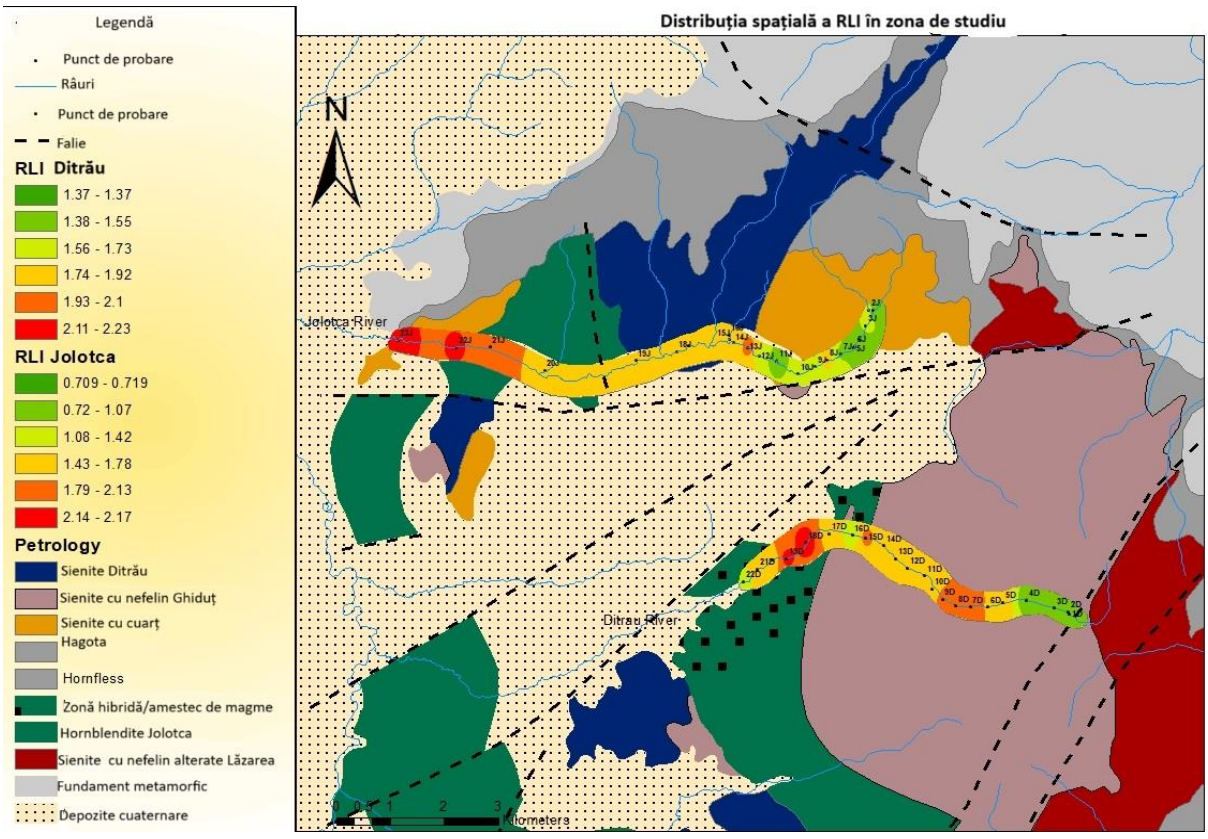


Figura 30. *Distribuția spațială a RLI în zona de studiu.*

Ceilalți parametri calculați pentru evaluarea riscului radiologic, cum ar fi *echivalentul anual de doză efectivă = Annual effective dose equivalent (AEDE)*, *indicele de pericol extern = External hazard index (H_{ex})* și *indicele de pericol intern = Internal hazard index (H_{in})* nu depășesc mediile mondiale.

5. Concluzii

În această teză, au fost analizate în premieră sedimentele aluvionare prelevate din râurile Jolotca și Ditrău pentru a determina compoziția lor geochimică, concentrându-ne în mod explicit pe REE, și pentru a obține date semnificative despre geochimia masivului. Am identificat și analizat prezența REE și conținutul de minerale grele și elemente minore.

Principalele contribuții originale aduse cu ocazia acestui studiu sunt prezentate în cele ce urmează.

În sedimentele aluvionare din Masivul Alcalin Ditrău, întreaga gamă de REE, de la La până la Lu, au fost identificate în diferite minerale ale zonei, precum Monazit și Epidot. Analiza a arătat că LREE, în special Ceriul (Ce) și Lantanul (La), se găsesc în concentrații care depășesc valorile crustei continentale superioare (UCC). De exemplu, concentrațiile de Ceriu au valori de 175,47 $mg \cdot kg^{-1}$ în probele din râul Ditrău, în timp ce Lantanul a ajuns la 108,32 $mg \cdot kg^{-1}$, ambele depășind de peste două ori valorile de referință ale UCC.

În ceea ce privește compoziția mineralogică, cuarțul, feldspatul potasic și albitul se găsesc peste tot în sedimentele râului, în timp ce diopsidul a apărut exclusiv în sedimentele din râul Jolotca, iar plagioclazul a fost identificat numai în probele din râul Ditrău.

Prezența elementelor minore precum Zirconiu, Niobiu și Tantal a fost, de asemenea, remarcată, sedimentele prezentând concentrații mari de Zirconiu - 265,62 $mg \cdot kg^{-1}$ și Niobiu - 200,24 $mg \cdot kg^{-1}$. Aceste îmbogățiri indică un fond geochimic complex influențat atât de procesele geologice naturale, cât și de activitățile antropice.

Valorile factorului de îmbogățire (EF) în sedimentele din râul Jolotca sunt mai mari decât cele din Ditrău, în special în intervalul 20-40 din clasa „foarte mare” pentru Jolotca, comparativ cu intervalul de clasă „semnificativ” de 5–20, în care se află probele din râul Ditrău. Această disparitate reflectă probabil influența activităților miniere istorice din apropierea râului Jolotca, care ar fi putut contribui la concentrațiile mai mari de REE. Anomalia Ce și raportul Nd_n/Yb_n pe care le-am folosit ca indicatori ai sursei materialului litogenic indică valori cu mult peste pragul pentru aportul litogen semnificativ pentru ambele râuri, subliniind și mai mult prezența materialului litogenic recent în aprovizionarea cu sedimente. De asemenea, diagramele de discriminare La/Th și Hf oferă perspective semnificative asupra originii

geologice a sedimentelor. Aceste grafice indică o sursă mixtă felsic/bazică pentru zona Ditrău, în timp ce sedimentele din albia râului Jolotca indică o sursă acidă.

Acest studiu confirmă abundența REE în râurile Ditrău și Jolotca, care derivă din ambele surse litogenice naturale, dar evidențiază și impactul activităților antropice, în special în zone precum Jolotca, unde operațiunile miniere din trecut au lăsat o amprentă semnificativă asupra mediului înconjurător.

De asemenea, diferențierea în originea sedimentelor contribuie semnificativ la înțelegerea genezei masivului și a compoziției sale geochimice. Această analiză geochimică îmbogățește cunoașterea Masivului Alcalin Ditrău și oferă date importante privind impactul activității umane din regiune asupra mediului, care ar trebui să fie evaluate și monitorizate în continuare.

Toți radionuclizii naturali ^{238}U, ^{232}Th și ^{40}K prezintă valori mult peste valorile crustei continentale superioare și mai mari decât cele obținute în alte studii. Pentru ^{238}U și ^{232}Th, valorile mai mari se datorează mineralelor precum xenotim, epidot, minerale cu calciu și minerale fosfatice purtătoare de REE, care au fost identificate în zona studiată. Pe de altă parte, valorile ridicate de ^{40}K se datorează naturii alcaline, bogate în feldspat potasic, a masivului.

În timp ce rata de doză gama absorbită (D_R), echivalentul anual de doză gonadală (AGDE) și indicele de nivel reprezentativ (RLI) arată valori mult peste media mondială și limitele acceptabile, acest lucru poate fi atribuit contextului geologic, prezenței mineralelor grele și faptului că în zona studiată au fost descrise anterior minerale purtătoare de U și Th.

Referințe bibliografice *

*În redactarea bibliografiei și a referințelor a fost folosit software–ul de specialitate „Mendeley”

1. Adeel, M., Lee, J. Y., Zain, M., Rizwan, M., Nawab, A., Ahmad, M. A., Shafiq, M., Yi, H., Jilani, G., Javed, R., Horton, R., Rui, Y., Tsang, D. C. W., Xing, B. (2019). Cryptic footprints of rare earth elements on natural resources and living organisms. *Environment International*, *127*(January), 785–800. https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.022
2. Ahmad, M. Z., Singh, P. (2020). REE geochemistry of core sediments of Cauvery delta, India for provenance studies. *Acta Geochimica*, *39*(4), 512–526. https://doi.org/10.1007/s11631-019-00379-1
3. Alam, M. N., Miah, M. M. H., Chowdhury, M. I., Kamal, M., Ghose, S., Islam, M. N., Mustafa, M. N., Miah, M. S. R. (1999). Radiation dose estimation from the radioactivity analysis of lime and cement used in Bangladesh. *Journal of Environmental Radioactivity*, *42*(1), 77–85. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(98)00027-7
4. Ali, W., Muhammad, S. (2023). Spatial distribution, eco-environmental risks, and source characterization of heavy metals using compositional data analysis in riverine sediments of a Himalayan river, Northern Pakistan. *Journal of Soils and Sediments*, *23*(5), 2244–2257. https://doi.org/10.1007/s11368-023-03484-0
5. Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., Rizzi, R. (2015). QUALX2.0: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW-COD. *Journal of Applied Crystallography*, *48*, 598–603. https://doi.org/10.1107/S1600576715002319
6. Amin, S., Muhammad, S., Fatima, H. (2021). Evaluation and risks assessment of potentially toxic elements in water and sediment of the Dor River and its tributaries, Northern Pakistan. *Environmental Technology and Innovation*, *21*, 101333. https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101333
7. Anastasiu, N. (1982). Tectostructural position of the foidic rocks in the Romanian Carpathians. *Revue Roumaine de Geologie*, tom 26 , 33–45.
8. Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, *10*(4), 1285–1303. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005

9. Balintoni, I., Balica, C., Ducea, M. N., Hann, H. P. (2014). Peri-Gondwanan terranes in the Romanian Carpathians: A review of their spatial distribution, origin, provenance, and evolution. *Geoscience Frontiers*, *5*(3), 395–411. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2013.09.002
10. Batki, A., Pál-Molnár, E., Jankovics, M. É., Kerr, A. C., Kiss, B., Markl, G., Heincz, A., Harangi, S. (2018). Insights into the evolution of an alkaline magmatic system: An in situ trace element study of clinopyroxenes from the Ditrău Alkaline Massif, Romania. *Lithos*, *300–301*, 51–71. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2017.11.029
11. Beretka, J., Mathew, P. J. (1985). Natural radioactivity of australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health Physics*, *48*(1), 87–95. https://doi.org/10.1097/00004032-198501000-00007
12. Borcos, M., Krautner, H. G., Udubașa, G., Săndulescu, M., Năstăseanu, S., Bițoianu, C. (1983). *Map of the mineral resources, Geological atlas 1:1000000* (2nd ed.). Institute of Geology and Geophysics.
13. Brand, A. A, (2008). *Mineralogy, geochemistry and geochronology of the northern Dancer tungsten-molybdenum deposit, Yukon and British Columbia*, Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science, University of British Columbia, Vncouver, 242 p.
14. Byrne, R. H., Kim, K. H. (1990). Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *54*(10), 2645–2656. https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90002-3
15. Cao, X., Zhou, S., Xie, F., Rong, R., Wu, P. (2019). The distribution of rare earth elements and sources in Maoshitou reservoir affected by acid mine drainage, Southwest China. *Journal of Geochemical Exploration*, *202*(November 2018), 92–99. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.03.019
16. Cao, Y., Lei, K., Zhang, X., Xu, L., Lin, C., Yang, Y. (2018). Contamination and ecological risks of toxic metals in the Hai River, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *164*(July), 210–218. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.009
17. Chowdhury, M. I., Alam, M. N., Hazari, S. K. S. (1999). Distribution of radionuclides in the river sediments and coastal soils of Chittagong, Bangladesh and evaluation of the radiation hazard. *Applied Radiation and Isotopes*, *51*(6), 747–755. https://doi.org/10.1016/S0969-8043(99)00098-6
18. Coțac, V. N., Iancu, O. G., Necula, N., Sandu, M. C., Loghin, A. A., Chișcan, O.,

Stoian, G. (2024). Rare earth elements distribution in the river sediments of Ditrău Alkaline massif, Eastern Carpathians. *PLOS ONE*, *19*(12), e0314874. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0314874. B.

19. Coțac, V. N., Iancu, O. G., Necula, N., Sandu, M. C., Loghin, A. A., Ion, A., Loghin, S. (2024). NATURALLY OCCURRING RADIONUCLIDES AND THEIR RADIOLOGICAL RISK ASSESSMENT IN RIVER SEDIMENTS FROM THE DITRAU ALKALINE MASSIF. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences*, *19*(1), 135–146. A.
20. Dahlkamp, F. J., Hiller, A., Schenke, G., Schauer, M., Zimmermann, U. (2016). Uranium deposits of the world: Europe. In *Uranium Deposits of the World: Europe*. https://doi.org/10.1007/978-3-540-78554-5
21. Dallmeyer, D. R., Kräutner, H. G., Neubauer, F. (1997). Middle-Late Triassic 40Ar/39Ar hornblende ages for early intrusions within the Ditrau Alkaline Massif, Rumania: Implications for alpine rifting in the Carpathian orogen. *Geologica Carpathica*, *48*(6), 347–352.
22. Dewey, J. F., Pitman, W. C., Ryan, W. B. F., Bonnin, J. (1973). Plate Tectonics and the Evolution of the Alpine System. *Bulletin of the Geological Society of America*, *84*(10), 3137–3180. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1973)84<3137:PTATEO>2.0.CO;2
23. Elderfield, H., Whitfield, M., Burton, J. D., Bacon, M. P., Liss, P. S. (1988). The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, *325*(1583), 105–126. https://doi.org/10.1098/rsta.1988.0046
24. Farai, I. P., Ademola, J. A. (2005). Radium equivalent activity concentrations in concrete building blocks in eight cities in Southwestern Nigeria. *Journal of Environmental Radioactivity*, *79*(2), 119–125. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.05.016
25. Fintor, K., Kiri, L., Walter, H., Tsay, A., Kristály, F., Pál-Molnár, E. (2024). REE-phosphate mineralization stages and conditions of monazite formation in the ore veins in the northern part of Ditrău Alkaline Massif (Eastern Carpathians, Romania). *Ore Geology Reviews*, *170*(June), 106136. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2024.106136
26. Floyd, P. A., Leveridge, B. E. (1987). Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall: framework mode and geochemical evidence from

turbiditic sandstones (England). *Journal - Geological Society (London)*, *144*(4), 531–542. https://doi.org/10.1144/gsjgs.144.4.0531

27. Gałuszka, A. (2019). *Environmental Geochemistry of River Sediments. Mississippi. An Anthropocene River 2018–19*. AWG Mississippi Essays. https://www.anthropocene-curriculum.org/contribution/environmental-geochemistry-of-river-sediments
28. Garzanti, E., Limonta, M., Resentini, A., Bandopadhyay, P. C., Najman, Y., Andò, S., Vezzoli, G. (2013). Sediment recycling at convergent plate margins (indo-burman ranges and andaman-nicobar ridge). *Earth-Science Reviews*, *123*, 113–132. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.04.008
29. Godwyn-Paulson, P., Jonathan, M. P., Rodríguez-Espinosa, P. F., Rodríguez-Figueroa, G. M. (2022). Rare earth element enrichments in beach sediments from Santa Rosalia mining region, Mexico: An index-based environmental approach. *Marine Pollution Bulletin*, *174*(December 2021), 113271. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113271
30. Goodenough, K. M., Schilling, J., Jonsson, E., Kalvig, P., Charles, N., Tuduri, J., Deady, E. A., Sadeghi, M., Schiellerup, H., Müller, A., Bertrand, G., Arvanitidis, N., Eliopoulos, D. G., Shaw, R. A., Thrane, K., Keulen, N. (2016). Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting. *Ore Geology Reviews*, *72*, 838–856. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.09.019
31. Grenier, M., Garcia-Solsona, E., Lemaitre, N., Trull, T. W., Bouvier, V., Nonnotte, P., Beek, P. van, Souhaut, M., Lacan, F., Jeandel, C. (2018). Differentiating lithogenic supplies, water mass transport, and biological processes On and Off the Kerguelen Plateau using rare earth element concentrations and neodymium isotopic compositions. *Frontiers in Marine Science*, *5*(NOV). https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00426
32. Guagliardi, I., Apollaro, C., Scarciglia, F., De Rosa, R. (2013). Influence of particle-size on geochemical distribution of stream sediments in the Lese river catchment, southern Italy. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, *17*(1), 43–55.
33. Gyula, J. (1998). *Geologia Masivului alcalin Ditrău*. Pallas-Akademia.
34. Haq, A. U., Muhammad, S., Tokatli, C. (2023). Spatial distribution of the contamination and risk assessment of potentially harmful elements in the Ghizer River Basin, northern Pakistan. *Journal of Water and Climate Change*, *14*(7), 2309–2322. https://doi.org/10.2166/wcc.2023.056
35. Henderson, P. (1984). *Rare earth element geochemistry, Developments in*

geochemistry. *2*, 510. http://ezproxy.lib.utexas.edu/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true db=geh AN=1984-023694 site=ehost-live

36. Herbich, F. (1873). Die geologischen Verhältnisse des nordöstlichen Siebenbürgens. *Mittheilungen Aus Dem Jahrbuche Der Königlichen Ungarischen Geologischen Anstalt*, *1*, 293–350.
37. Hîrtopanu, P., Andersen, J. C., Fairhurst, R. J. (2010). Nb, Ta, REE (Y), Ti, Zr, Th, U and Te rare element minerals within the Ditrău alkaline intrusive complex, eastern Carpathians, Romania. In *Mineralogy of Székelyland, Eastern Transylvania, Romania.* (pp. 89–128). Csik County Nature and Conservation Society.
38. Hîrtopanu, P., Andersen, J. C., Fairhurst, R. J., Jakab, G. (2013). *ALLANITE- (Ce) AND ITS ASSOCIATIONS , FROM THE DITRAU ALKALINE INTRUSIVE MASSIF , EAST CARPATHIANS , ROMANIA LOCATION , GEOLOGICAL SETTING AND PETROGRAPHY The Ditrau alcaline intrusive complex (DAIC) is situated in the central crystalline rock series* .
39. Hîrtopanu, P., Fairhurst, R. J., Jakab, G. (2015). Niobian Rutile and its associations at Jolotca, Ditrau alkaline intrusive massif, East Carpathians, Romania. *Proc. Rom. Acad.*, *17*(1), 39–55.
40. Hoeck, V., Ionescu, C., Balintoni, I., Koller, F. (2009). The Eastern Carpathians "ophiolites" (Romania): Remnants of a Triassic ocean. *Lithos*, *108*(1–4), 151–171. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2008.08.001
41. Honour, V. C., Goodenough, K. M., Shaw, R. A., Gabudianu, I., Hîrtopanu, P. (2018). REE mineralisation within the Ditrău Alkaline Complex, Romania: Interplay of magmatic and hydrothermal processes. *Lithos*, *314–315*, 360–381. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.05.029
42. IAEA. (2003). an annual report to the General Conference concerning the aff airs of the Agency and any projects approved by the Agency. *Iaea*, *December*, 1–24.
43. Iancu, O., Kovacs, M., Fülöp, A., Balintoni, I., Constantinescu, E., Anastasiu, N., Gorduza, V., Jurje, M., Gorduza, A., Popa, C. I., Jakab, G., Șabliovschi, V., Răileanu, M. (2010). Ore deposits and other classic localities in the Eastern Carpathians: From metamorphics to volcanics. *Acta Mineralogica-Petrographica: Field Guide Series*, *19*, 1–55. http://acta.bibl.u-szeged.hu/46902/
44. Ion, A. (2014). *Distribuția geochimică a lantanidelor, uraniului și thoriului în solurile Masivului Ditrău*. Alexandru Ioan Cuza from Iași.

45. Ion, A., Cosac, A. (2023). Rare earth elements distribution in topsoil from Ditrău Alkaline Massif area, eastern Carpathians, Romania. *Heliyon*, *9*(3), e13976. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13976
46. Kawabata, T. (1959). Studies on the Sorption and Release of Radionuclides by River Sediments. *Nucl. Phys.*, *13*(1), 104–116.
47. Klötzli, U., Burda, J., Li, Q. L., Liu, Y., Jakab, G., Ionescu, L., Tibuleac, P. (2022). Petrochronological Evidence for a Three-Stage Magmatic Evolution of the Youngest Nepheline Syenites from the Ditrău Alkaline Massif, Romania. *Minerals*, *12*(5). https://doi.org/10.3390/min12050657
48. Klötzli, U., Burda, J., Tibuleac, P. (2023). Phosphate Petrochronology of the Belcina REE Mineralization (Ditrău Alkaline Massif, Romania). *Minerals*, *13*(6). https://doi.org/10.3390/min13060739
49. Kozur, H. (1991). The evolution of the Meliata-Hallstatt ocean and its significance for the early evolution of the Eastern Alps and Western Carpathians. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *87*(1–4), 109–135. https://doi.org/10.1016/0031-0182(91)90132-B
50. Krautner, H. G., Bindea, G. (1998). Timing of the Ditrau alkaline intrusive complex (Eastern Carpathians, Romania). *Slovak Geological Magazine*, *4*(4), 213–221.
51. Kräutner, H. G., Bindea, G. (2002). Structural units in the pre-Alpine basement of the Eastern Carpathians. *Geologica Carpathica*, *53*, 143–146.
52. Lafrenière, M. C., Lapierre, J. F., Ponton, D. E., Guillemette, F., Amyot, M. (2023). Rare earth elements (REEs) behavior in a large river across a geological and anthropogenic gradient. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *353*(May), 129–141. https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.05.019
53. Lapworth, D. J., Knights, K. V., Key, R. M., Johnson, C. C., Ayoade, E., Adekanmi, M. A., Arisekola, T. M., Okunlola, O. A., Backman, B., Eklund, M., Everett, P. A., Lister, R. T., Ridgway, J., Watts, M. J., Kemp, S. J., Pitfield, P. E. J. (2012). Geochemical mapping using stream sediments in west-central Nigeria: Implications for environmental studies and mineral exploration in West Africa. *Applied Geochemistry*, *27*(6), 1035–1052. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.02.023
54. Liu, H., Guo, H., Pourret, O., Wang, Z., Sun, Z., Zhang, W., Liu, M. (2021). Distribution of rare earth elements in sediments of the North China Plain: A probe of sedimentation process. *Applied Geochemistry*, *134*(September), 105089. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105089

55. Maharana, C., Srivastava, D., Tripathi, J. K. (2018a). Geochemistry of sediments of the Peninsular rivers of the Ganga basin and its implication to weathering, sedimentary processes and provenance. *Chemical Geology*, *483*(February), 1–20. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.02.019
56. Maharana, C., Srivastava, D., Tripathi, J. K. (2018b). Geochemistry of sediments of the Peninsular rivers of the Ganga basin and its implication to weathering, sedimentary processes and provenance. *Chemical Geology*, *483*(February), 1–20. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.02.019
57. McLennan, S. M. (1993). Weathering and global denudation. *Journal of Geology*, *101*(2), 295–303. https://doi.org/10.1086/648222
58. Moffett, J. W. (1990). Microbially mediated cerium oxidation in sea water. In *Nature* (Vol. 345, Issue 6274, pp. 421–423). https://doi.org/10.1038/345421a0
59. Morogan, V., Upton, B. G. J., Fitton, J. G. (2000). The petrology of the Ditrau alkaline complex, Eastern Carpathians. *Mineralogy and Petrology*, *69*(3–4), 227–265. https://doi.org/10.1007/s007100070023
60. Muhammad, S. (2022). Evaluation of heavy metals in water and sediments, pollution, and risk indices of Naltar Lakes, Pakistan. *Environmental Science and Pollution Research*, *30*(10), 28217–28226. https://doi.org/10.1007/s11356-022-24160-9
61. Munemoto, T., Solongo, T., Okuyama, A., Fukushi, K., Yunden, A., Batbold, T., Altansukh, O., Takahashi, Y., Iwai, H., Nagao, S. (2020). Rare earth element distributions in rivers and sediments from the Erdenet Cu–Mo mining area, Mongolia. *Applied Geochemistry*, *123*(October), 104800. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104800
62. Nesbitt, H. W., MacRae, N. D., Kronberg, B. I. (1990). Amazon deep-sea fan muds: light REE enriched products of extreme chemical weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, *100*(1–3), 118–123. https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90180-6
63. Pál-Molnár, E. (2010). Geology of Székelyland. In *Mineralogy of Székelyland, Eastern Transylvania, Romania.* (pp. 33–43). Csík County Nature and Conservations Society.
64. Pál-Molnár, Elemér, Árva-Sós, E. (1995). K / Ar RADIOMETRIC DATING ON ROCKS FROM THE NORTHERN PART OF THE DITRÓ SYENITE MASSIF AND ITS PETROGENETIC IMPLICATIONS. *Acta Mineralogica-Petrographica*, *36*, 101–116.
65. Pál-Molnár, Elemér, Batki, A., Almási, E., Kiss, B., Upton, B. G. J., Markl, G., Odling, N., Harangi, S. (2015). Origin of mafic and ultramafic cumulates from the Ditrău

Alkaline Massif, Romania. *Lithos*, *239*, 1–18. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.09.022

66. Pană, D., Balintoni, I., Heaman, L. (2000). Precise U-Pb Zircon Dating of the Syenite Phase from the Ditrau Alkaline Igneous Complex. *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Geologia*, *45*(1), 79–90. https://doi.org/10.5038/1937-8602.45.1.7
67. Piñán-Llamas, A., Escamilla-Casas, J. C. (2013). Provenance and tectonic setting of neoproterozoic to early cambrian metasedimentary rocks from the cordillera oriental and eastern Sierras Pampeanas, NW Argentina. *Boletin de La Sociedad Geologica Mexicana*, *65*(2), 373–395. https://doi.org/10.18268/BSGM2013v65n2a18
68. Powell, B. A., Hughes, L. D., Soreefan, A. M., Falta, D., Wall, M., DeVol, T. A. (2007). Elevated concentrations of primordial radionuclides in sediments from the Reedy River and surrounding creeks in Simpsonville, South Carolina. *Journal of Environmental Radioactivity*, *94*(3), 121–128. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2006.12.013
69. Putz H, B. K. (2024). *Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction, Version 3.x*. https://www.crystalimpact.de/match.
70. Ramasamy, V., Suresh, G., Meenakshisundaram, V., Ponnusamy, V. (2011). Horizontal and vertical characterization of radionuclides and minerals in river sediments. *Applied Radiation and Isotopes*, *69*(1), 184–195. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.07.020
71. Ravisankar, R., Chandramohan, J., Chandrasekaran, A., Prince Prakash Jebakumar, J., Vijayalakshmi, I., Vijayagopal, P., Venkatraman, B. (2015). Assessments of radioactivity concentration of natural radionuclides and radiological hazard indices in sediment samples from the East coast of Tamilnadu, India with statistical approach. *Marine Pollution Bulletin*, *97*(1–2), 419–430. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.058
72. Rudnick, R. L., Gao, S. (2013). Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition* (Vol. 4, pp. 1–51). Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6
73. Salminen, R. (2005). *Geochemical Atlas of Europe* (Part 1). Geological Survey of Finland.
74. Sándor Szakáll, F. K. (2010). *Mineralogy of Székelyland, Eastern Transylvania, Romania* (F. K. Sándor Szakáll (ed.)). Csík County Nature and Conservation Society, 2010.

75. Sandu, M. C., Soroaga, L. V., Balaban, S. I., Chelariu, C., Chiscan, O., Iancu, G. O., Arsene, C., Olariu, R. I. (2021). Trace elements distribution in stream sediments of an abandoned U mining site in the Eastern Carpathians, Romania, with particular focus on REEs. *Geochemistry*, 125761. https://doi.org/10.1016/j.chemer.2021.125761
76. Sandu, M. C., Iancu, G. O., Chelariu, C., Ion, A., Balaban, S. I., Scarlat, A. A. (2020). Radiological risk assessment and spatial distribution of naturally occurring radionuclides within riverbed sediments near uranium deposits: Tulgheș-Grințieș, Eastern Carpathians (Romania). *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, *13*(1), 730–746. https://doi.org/10.1080/16878507.2020.1838038
77. Sandu, M. C. (2022) Geochimia și mineralogia sedimentelor de râu din bazinul Bistricioarei - sectorul dintre Capu Corbului și Grințieș, *Teză de doctorat, Univ. „Al. I. Cuza" Iași, 135 p.*
78. Săndulescu, M. (1984). *Geotectonica României*. Editura Tehnica.
79. Scarlat, A. A., Iancu, O. G., Chelariu, C., Loghin, S., Coțac, V. N., Buliga, I., Maftei, A. E. (2023). Spatial geochemical distribution of some potentially toxic elements within river bed sediments from Rodna Mountains, Eastern Carpathians, Romania. *Present Environment and Sustainable Development*, *17*(1), 155–169. https://doi.org/10.47743/pesd2023171011
80. Shajib, M. T. I., Hansen, H. C. B., Liang, T., Holm, P. E. (2020). Rare earth elements in surface specific urban runoff in Northern Beijing. *Science of the Total Environment*, *717*, 136969. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136969
81. Silva, M. M. V. G., Cabral Pinto, M. M. S., Carvalho, P. C. S. (2016). Major, trace and REE geochemistry of recent sediments from lower Catumbela River (Angola). *Journal of African Earth Sciences*, *115*, 203–217. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.12.014
82. Singh, P. (2009). Major, trace and REE geochemistry of the Ganga River sediments: Influence of provenance and sedimentary processes. *Chemical Geology*, *266*(3–4), 242–255. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.06.013
83. Streckeisen, A. (1960). On the structure and origin of the Nepheline-Syenite Complex of Ditroff (Transsyvania, Rumania). *IGC*, *21*(13), 228–238.
84. Streckeisen, A., Hunziker, J. C. (1974). On the Origin and Age of the Nepheline Syenite Massif of Ditro (Transylvania, Rumania). *Schweizerische Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen*, *54*, 59–77.
85. Sun, Y., Liu, B., Zheng, H., Zou, Y., Yang, J., Li, Q. (2024). Trace element

geochemistry of sediments in the Pearl River Estuary and its implication for provenance. *Regional Studies in Marine Science*, *70*(29), 103388. https://doi.org/10.1016/j.rsma.2024.103388

86. Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, *39*(6), 611–627. https://doi.org/10.1007/s002540050473
87. Taylor, S. R., McClennan, S. M. (1985). *The continental crust : its composition and evolution : an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Oxford ; Boston : Blackwell Scientific, 1985.
88. Tufail, M. (2012). Radium equivalent activity in the light of UNSCEAR report. *Environmental Monitoring and Assessment*, *184*(9), 5663–5667. https://doi.org/10.1007/s10661-011-2370-6
89. UNSCEAR. (2000). Sources and Effects of Ionizing Radiation Volume I: Sources. In *UNSCEAR 2000 Report: Vol. I.*
90. Ustaoğlu, F., Kükrer, S., Taş, B., Topaldemir, H. (2022). Evaluation of metal accumulation in Terme River sediments using ecological indices and a bioindicator species. *Environmental Science and Pollution Research*, *29*(31), 47399–47415. https://doi.org/10.1007/s11356-022-19224-9
91. Warr, L. N. (2021). IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, *85*(3), 291–320. https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43
92. Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *59*(7), 1217–1232. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2
93. Zapp, P., Schreiber, A., Marx, J., Kuckshinrichs, W. (2022). Environmental impacts of rare earth production. *MRS Bulletin*, *47*(3), 267–275. https://doi.org/10.1557/s43577-022-00286-6