

UNIVERSITATEA "ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAȘI

FACULTATEA DE GEOGRAFIE ȘI GEOLOGIE

ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE ȘI ȘTIINȚE ALE VIEȚII ȘI PĂMÂNTULUI

TEZĂ DE DOCTORAT

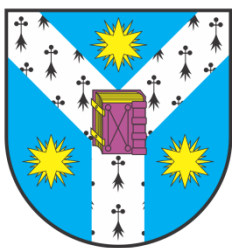
Conducător de doctorat:

Prof. Univ. Dr. Ovidiu-Gabriel IANCU

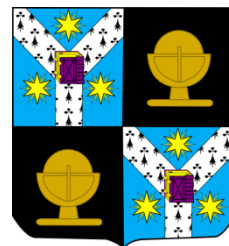
Doctorand:

Elena-Andreea MAFTEI

2014



**Universitatea
“Alexandru Ioan Cuza”
din Iași**



Facultatea de GEOGRAFIE ȘI GEOLOGIE

Școala Doctorală de Chimie și Științe ale Vieții și Pământului

Teză de doctorat

**Impactul antropic asupra geochimiei sedimentelor din
râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui),
România.**

Conducător de doctorat: **Prof. univ. dr. Ovidiu-Gabriel IANCU**

Doctorand: **Elena-Andreea MAFTEI**

2014



Cuprins

Activitate științifică.....	3
LISTĂ FIGURI.....	4
LISTĂ TABELE.....	7
LISTĂ ANEXE.....	7
INTRODUCERE.....	8
Capitolul I: GEOLOGIA BAZINULUI HIDROGRAFIC BISTRIȚA (amonte de lacul Izvorul Muntelui)	11
I.1. Aspecte litostratigrafice.....	11
I.2. Aspecte metalogenetice	12
Capitolul II: PROBE ȘI METODE ANALITICE	15
II.1. LOCALIZAREA ZONEI.....	15
II.2. PRELEVAREA PROBELOR	15
II.3. METODE ANALITICE	17
II.3.1. Fluorescența de raze X (XRF)	17
II.3.2. Difracție de raze X (XRD)	19
II.3.3. Spectrometrie în infraroșu (PIMA)	19
II.3.4. Spectroscopie micro-Raman.....	19
II.3.5. Susceptibilitatea magnetică	20
Capitolul III: ANALIZA GEOCHIMICĂ A ELEMENTELOR MAJORE ȘI URMĂ ȘI MINERALOGIA SEDIMENTELOR RÂULUI BISTRIȚA (amonte de lacul Izvorul Muntelui)	21
III.1. INTERPRETAREA STATISTICĂ A DATELOR.....	21
III.1.1. Statistică descriptivă	21
III.1.2. Analiza ierarhică cluster (HCA) și coeficientul de corelație Pearson.....	22
III.1.3. Matricea de corelație	25
III.2. PARAMETRII FIZICI ȘI CHIMICI AI APEI	27
III.3. ASPECTE MINERALOGICE.....	27
III.4. GEOCHIMIA SEDIMENTELOR	38
III.4.1. Sodiu (Na), Magneziu (Mg), Potasiu (K), Calciu (Ca) și Titan (Ti)	38
III.4.2. Rubidiu și Stronțiu (Rb și Sr)	41
III.4.3. Zirconiu și Niobiu (Zr și Nb).....	42
III.4.4. Cesium și Bariu (Cs și Ba).....	44
III.4.5. Lantanide și Thorium ((La, Ce, Nd, Sm) și Th)	46

III.5. SUSCEPTIBILITATEA MAGNETICĂ.....	49
Capitolul IV: EVALUAREA RISCULUI GEOCHIMIC PRODUS DE POLUAREA CU ELEMENTE MINORE ÎN SEDIMENTELE RÂULUI BISTRIȚA (amonte de lacul Izvorul Muntelui)	51
IV.1. PARAMETRI STATISTICI	51
IV.1.1. Statistică descriptivă.....	51
IV.1.2. Fondul geochimic	53
IV.1.3. Indici de poluare.....	55
IV.2. DISTRIBUȚIA ELEMENTELOR	62
IV.2.1. Crom (Cr).....	62
IV.2.2. Cobalt (Co)	63
IV.2.3. Nichel (Ni).....	67
IV.2.4. Cupru (Cu).....	68
IV.2.5. Zinc (Zn).....	71
IV.2.6. Arsenul (As).....	73
IV.2.7. Cadmiu (Cd)	76
IV.2.8. Plumb (Pb).....	78
CONCLUZII.....	82
BIBLIOGRAFIE	86
ANEXE	91
Lucrări publicate.....	116

Activitate științifică

Articole















MAFTEI E.A., Iancu O.G., Buzgar N. (2014) – *Assessment of minor elements contamination in Bistrița River sediments (upstream of Izvorul Muntelui Lake, Romania) with the implication of mining activity*. Journal of Geochemical Exploration **145**, 25-34. **Factor de impact: 2.432.**

Conferințe



















MAFTEI E.A., Iancu O.G., Buzgar N. (2014) – *Minor elements contamination study in Bistrița river sediments (upstream of Izvorul Muntelui Lake), Romania*. International Symposium “Present Environment and Sustainable Development” Iași.

Buzgar N., **MAFTEI E.A.**, Buzatu A., Apopei A.I. (2011) – Heavy metals geochemistry of sediments in Tazlău river. National Symposium “Mircea Savul” Iași.

LISTĂ FIGURI

-  **Figura 1.** Harta geologică a bazinului hidrografic Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 2.** Harta hidrologică a bazinului hidrografic Bistrița.
-  **Figura 3. a.** - Izvoarele Bistriței Aurii (Munții Rodnei), **b.** - Lacul Știol (vedere de pe vf. Gărgălău), **c.** - Lacul Știol (punctul de probare 00B1), **d.** - Prelevare sediment din punctul de probare 04B, râul Bistrița, **e.** - Râul Bistrița, **f.** - Afluent ce drenează mina de la Ciocănești (județul Suceava), exploatare minieră sistată (punctul de probare 14A), **g.** - Punctul de probare 35A plasat pe afluentul Bistriței ce drenează activitatea minieră de la Crucea (județul Suceava).
-  **Figura 4.** Harta prelevării probelor de sediment (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 5.** Reprezentarea dendrogramei ce indică proiecția cluster a variabilelor
-  **Figura 6.** Distribuția sărurilor dizolvate în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 7.** Distribuția mineralogică în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) pe baza rezultatelor obținute prin spectroscopie IR.
-  **Figura 8.** Exemplu de spectru IR experimental (negru) comparat cu cel teoretic (roșu), împreună cu diagrama de compoziție.
-  **Figura 9.** Spectrul micro-Raman al anatazului comparat cu spectrul din literatură după Downs (2006).
-  **Figura 10.** Spectrul micro-Raman al calcitului comparat cu spectrul din literatură după Buzgar și Apopei (2009).
-  **Figura 11a.** Spectrul micro-Raman al cuarțului comparat cu spectrul din literatură după Buzgar et al. (2009).
-  **Figura 11b.** Spectrul micro-Raman al cuarțului comparat cu spectrul din literatură după Downs (2006).
-  **Figura 12.** Spectrul micro-Raman al diopsidului comparat cu spectrul din literatură după Buzatu și Buzgar (2010).
-  **Figura 13.** Spectrul micro-Raman al goethitului comparat cu spectrul din literatură după Buzgar et al. (2009).

- ✚ **Figura 14.** Spectrul micro-Raman al hematitului comparat cu spectrul Raman din literatură după Downs (2006).
- ✚ **Figura 15.** Spectrul micro-Raman al muscovitului comparat cu spectrul din literatură obținut de Downs (2006).
- ✚ **Figura 16.** Spectrul micro-Raman al pargasitului.
- ✚ **Figura 17.** Spectrul micro-Raman al piroluzitului.
- ✚ **Figura 18.** Distribuția Na, Mg, K, Ca și Ti (%) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
- ✚ **Figura 19.** Normarea conținutului de Na (%) la UCC.
- ✚ **Figura 20.** Normarea conținutului de Mg (%) la UCC.
- ✚ **Figura 21.** Normarea conținutului de K (%) la UCC.
- ✚ **Figura 22.** Normarea conținutului de Ca (%) la UCC.
- ✚ **Figura 23.** Normarea conținutului de Ti (%) la UCC.
- ✚ **Figura 24.** Distribuția Rb și Sr ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
- ✚ **Figura 25.** Normarea conținutului de Rb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC.
- ✚ **Figura 26.** Normarea conținutului de Sr ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC.
- ✚ **Figura 27.** Distribuția Zr ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
- ✚ **Figura 28.** Distribuția Nb și Cs ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)
- ✚ **Figura 29.** Normarea conținutului de Zr ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC.
- ✚ **Figura 30.** Normarea conținutului de Nb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC.
- ✚ **Figura 31.** Distribuția Ba ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
- ✚ **Figura 32.** Normarea conținutului de Ba ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC.
- ✚ **Figura 33.** Normarea conținutului de Cs ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC.
- ✚ **Figura 34.** Distribuția Lantanidelor și Th ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
- ✚ **Figura 35.** Normarea conținutului de La ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC.
- ✚ **Figura 36.** Normarea conținutului de Ce ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC.
- ✚ **Figura 37.** Normarea conținutului de Sm ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC.
- ✚ **Figura 38.** Normarea conținutului de Nd ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC.

-  **Figura 39.** Normarea conținutului de Th ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC.
-  **Figura 40.** Compoziția chimică a elementelor din sedimentele râului Bistrița normalizată la UCC.
-  **Figura 41.** Corelația conținutului de Fe (%) cu susceptibilitatea magnetică.
-  **Figura 42.** Evaluarea indexului de prioritate pentru conținutul de metale grele din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 43.** Distribuția Cr ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița.
-  **Figura 44.** Harta distribuției Cr ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 45.** Distribuția Co ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 46.** Harta distribuției Co ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 47.** Distribuția Ni ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 48.** Harta distribuției Ni ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 49.** Distribuția Cu în ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 50.** Harta distribuției Cu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 51.** Distribuția Zn ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 52.** Harta distribuției Zn ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 53.** Distribuția As ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 54.** Harta distribuției As ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 55.** Distribuția Cd în ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).
-  **Figura 56.** Harta distribuției Cd ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).

✚ **Figura 57.** Distribuția Pb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).

✚ **Figura 58.** Harta distribuției Pb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).

LISTĂ TABELE

✚ **Tabel 1.** Analiza parametrilor statistici din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).

✚ **Tabel 2.** Matricea de corelație Pearson după standardizarea variabilelor.

✚ **Tabel 3.** Analiza mineralogică a probelor de sediment prin difracție de raze X (XRD).

✚ **Tabel 4.** Analiza mineralogică a sedimentelor prin IR.

✚ **Tabel 5.** Determinarea susceptibilității magnetice.

✚ **Tabel 6.** Analiza parametrilor statistici pe râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).

✚ **Tabel 7.** Determinarea fondului geochimic pe râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).

✚ **Tabel 8.** Evaluarea indicelui de geo-acumulare.

✚ **Tabel 9.** Factorul de îmbogățire calculat pentru o serie de metale grele din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).

LISTĂ ANEXE

✚ **Anexa 1.** Difractograme XRD ale probelor de sediment.

✚ **Anexa 2.** Grafice de corelație.

✚ **Anexa 3.** Analiza indicilor PLI, RI și I_{geo} din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).

✚ **Anexa 4.** Analiza indexului de prioritate (P_{index}).

Cuvinte cheie: *sedimente, elemente, Bistrița, XRF, XRD, PIMA, micro-Raman, susceptibilitate magnetică, HCA, fond geochimic, indici de poluare.*

INTRODUCERE

În mediul acvatic, sedimentele de râu sunt responsabile pentru concentrarea elementelor minore și au un rol important în transportul și depozitarea unor elemente nocive. Sedimentele sunt ansambluri eterogene constituite dintr-o multitudine de faze absorbante (de exemplu, materie organică, oxizi, carbonați, sulfuri, argile) a căror abundență este condiționată de pH, regim hidrologic și condiții redox (Zhang et al., 2014). În ultimii ani, contaminarea cu unele elemente minore a devenit o problemă la nivel mondial, datorită gradului de toxicitate, abundenței și persistenței acestor elemente în mediul înconjurător.

Cantități mari de produse chimice periculoase, în principal cu concentrații ridicate de metale grele, au fost deversate în râuri din întreaga lume, ca urmare a creșterii rapide a populației globale, dar și datorită extinderii producției industriale și agricole (Islam et al., 2015).

În concentrații admise, elementele minore prezintă un rol esențial în funcționarea proceselor din organism, însă depășirea acestor valori poate duce la consecințe grave.

Pe lângă activitatea antropică, concentrația de metale grele din sedimente este în strânsă legătură cu formațiunile geologice (Wijaya et al., 2013). Contaminarea sedimentelor cu elemente minore poate afecta calitatea apei și prin urmare, acest lucru reprezintă un interes internațional datorită toxicității acestor metale și acumulărilor biologice (Li et al., 2013). Pentru a identifica gradul de contaminare în sedimente au fost aplicați o serie de indici de poluare precum factorul de îmbogățire (EF), indicele de poluare (PLI), indexul de risc ecologic (RI), indicele de geo-acumulare (I_{geo}) și indexul de prioritate (P_{index}) (Yang et al., 2009; Mohiuddin et al., 2010; Olubunmi, 2010; Kabir et al., 2011; Jiang et al., 2013; Wijaya et al., 2013; Maftai et al., 2014).

Râul Bistrița este un afluent al râului Siret, fiind unul dintre cele mai importante bazine hidrografice din România și este plasat în partea central-estică a Carpaților Orientali (România). Prezintă numeroase și importante amenajări hidrotehnice rezultând astfel unul dintre cele mai mari lacuri de acumulare, lacul Izvorul Muntelui. Bazinul hidrografic al râului Bistrița prezintă o importanță majoră în amonte de lacul

Izvorul Muntelui, unde au fost extrase minereuri de mangan, sulfuri polimetalice, sulf nativ și uraniu.

Acest studiu cuprinde analiza sedimentelor din râul Bistrița, amonte de lacul Izvorul Muntelui, deoarece zona este afectată de prezența numeroaselor halde și lucrări miniere subterane (închise sau încă active) ce contribuie la procesul de drenaj minier acid. Aceste surse conduc la un nivel tot mai mare de contaminare a apelor, solurilor și sedimentelor de râu.

Obiectivele principale ale studiului au fost: (1) determinarea concentrațiilor în elemente majore și minore din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui); (2) identificarea distribuției spațiale a elementelor minore (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As) în sedimentele râului Bistrița; (3) evaluarea gradului de contaminare al sedimentelor cu ajutorul indicilor de poluare și a valorilor de fond geochimic; (4) corelația aspectelor chimice și mineralogice prin intermediul analizei statistice multivariabile cluster; (5) identificarea sursei prin comparație cu conținuturile medii din crusta continentală superioară.

Aceste deziderate nu ar fi fost atinse fără sprijinul și îndrumarea unor persoane care au contribuit în mod semnificativ în realizarea acestui studiu și în valorificarea rezultatelor.

Vreau să mulțumesc coordonatorul științific al lucrării, prof. univ. dr. Ovidiu-Gabriel IANCU pentru sprijinul acordat în prelevarea probelor și pentru îndrumarea oferită pe toată perioada studiilor doctorale.

De asemenea, aduc mulțumiri și d-lui prof. univ. dr. Nicolae BUZGAR pentru analiza prin fluorescență de raze X a elementelor din sedimentele râului Bistrița, pentru observațiile și sugestiile oferite în interpretarea datelor și încrederea acordată în realizarea acestui studiu. Mulțumesc comisiei de îndrumare, conf. univ. dr. Traian GAVRILOAIEI și șef lucr. dr. Mitică PINTILEI, pentru sfaturile utile, încurajarea și îndrumarea oferită în realizarea tezei.

Sincere mulțumiri și domnului prof. em. dr. Harald DILL pentru sprijinul și ajutorul oferit în efectuarea determinărilor XRD, PIMA și Susceptibilitatea Magnetică din cadrul Institutului Federal pentru Geoștiințe și Resurse Naturale din Hanovra, Germania. Mulțumesc domnului prof. dr. Peter ANDRÁŠ pentru ajutorul și îndrumarea

pe parcursul mobilității oferite în cadrul Facultății de Științe ale Naturii, Universitatea Matej Bel din Banská Bystrica, Slovacia.

De asemenea, aduc mulțumiri și d-lui prof. univ. dr. Gheorghe DAMIAN pentru mobilitatea obținută în cadrul Institutului Geologic din Banská Bystrica, Slovacia.

Doresc să mulțumesc și profesorilor din cadrul Departamentului de Geologie pentru inițiere și sprijin acordat pe toată perioada studiilor.

Această teză a fost parțial finanțată din contractul POSDRU/159/1.5/S/133391, proiect strategic “Programe doctorale și post-doctorale de excelență pentru formarea de resurse umane înalt calificate pentru cercetare în domeniile Științele Vieții, Mediului și Pământului”, cofinanțat din Fondul Social European, prin Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

Capitolul I: GEOLOGIA BAZINULUI HIDROGRAFIC BISTRIȚA (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

I.1. Aspecte litostratigrafice

Bazinul hidrografic Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) traversează trei unități geologice mari cunoscute ca zona Cristalino-Mezozoică (sau Dacide Mediane), și zonele flișului Carpatic și Transcarpatic. Dacidele Mediane sunt formate din unități alpine tectonice precum Pânza Infrabucovineană, Pânza Subbucovineană și pânza Bucovineană (Balintoni, 2010). În alcătuirea Dacidelor Mediane intră șisturi cristaline ce formează masive cristaline prealpine și formațiuni sedimentare. Geologia zonei studiate este reprezentată în figura 1.

După Mutihac (2010), unitatea central-est-carpatică cuprinde complexul șisturilor cristaline prehercinice care au o largă extindere și în care se disting două grupe în funcție de gradul de metamorfism: grupa șisturilor cristaline mezometamorfice și grupa șisturilor cristaline epimetamorfice.

Grupa șisturilor cristaline mezometamorfice cuprinde entitatea petrografică cristalinul de Rebra-Barnar care aflorează în bazinul Bistriței pe suprafețe mari în zona Iacobeni-Vatra Dornei. Aici este distins complexul micașisturilor și al șisturilor cuarțitice, ce include micașisturi, șisturi cuarțitice biotitice, cuarțite negre cu intercalații de amfibolite, calcare cristaline și șisturi cloritoase.

Grupa șisturilor cristaline epimetamorfice include cristalinul de Tulgheș care aflorează în bazinul Bistriței în zona dintre Iacobeni și Broșteni. Aici se remarcă complexul petrofacial cu mangan, predominant grafitos ce include șisturi cuarțitice negre, cuarțite, cuarțite grafitoase, cuarțite albe, șisturi clorito-muscovitice cu porfiroblaste de albit, șisturi sericito-cuarțoase, calcare cristaline, acumulări de minereu de mangan identificate pe aliniamentul Ciocănești - Iacobeni - Șarul Dornei și pe aliniamentul Broșteni - Borca, și complexul cu sulfuri constituit din șisturi cuarțitice cloritoase, sericito-cloritoase, sericito-cuarțitice și sericito-cloritoase cu intercalații de șisturi grafitoase, identificat la Leșu Ursului (Mutihac, 2010).

Balintoni (1997) a identificat în cadrul Litogrupului de Tulgheș litozonele Holdița, Leșu Ursului și Arșița Rea. Litozona Holdița este de culoare neagră datorită grafitului și găzduiește mineralizații premetamorfice de Fe-Mn și baritină. Rocile

metamorfe afloră și prezintă caracteristici diferite: cuarțite negre, cuarțite albe, roci carbonatice, roci verzi cloritoase și feldspatice de natură sedimentară a căror genă favorizează abundența fierului. Litozona Leșu Ursului este formată dintr-o secvență vulcanogen-sedimentară și cuprinde acumulări de sulfuri metalice stratiforme, iar litozona Arșița Rea încheie succesiunea litogrupului de Tulgheș și este de natură filitoasă-cuarțitică.

I.2. Aspecte metalogenetice

Zona cristalino-mezozoică este foarte complexă din punct de vedere mineralogic și metalogenetic datorită acumulărilor de Fe, Mn, U și sulfuri polimetalice. Aceste zăcăminte se găsesc pe aliniamentul estic și vestic al râului Bistrița și au un impact puternic asupra mediului (Rusoia, Fluturica Cîrlibaba, Dadu, Orata, Colacu, Oița, Mestecăniș, Tolovanu, Iacobenii, Căprăria, Arșița, Argestrul, Fagu, Crucea, Leșu Ursului, Valea Leșului, Isipoia, Holdița și Broșteni). Activitatea minieră din zonă a fost sistată în mare parte, însă nu au fost aplicate metode moderne de reabilitare a zonei.

Zăcămintele de mangan sunt cantonate în cuarțite negre din Grupul de Tulgheș (Munteanu și Dumitrașcu, 2010) și grupate în următoarele sectoare: Cîrlibaba (zăcămintele Rusoia, Fluturica Cîrlibaba, Dadu, Orata), Ciocănești (zăcămintele Colacu, Oița, Tolovanu, Mestecăniș), Iacobenii (zăcămintele Arșița, Argestrul și Căprăria) (Ionce, 2010). Mineralizațiile de sulfuri polimetalice singenetice exploatate în perimetrele miniere de la Leșu Ursului, Valea Leșului, Isipoia, Crucea și Fagu au în bază cuarțite negre, peste care urmează șisturi sericitoase, apoi orizontul rocilor porfirogene, iar în partea superioară orizontul șisturilor cu sulfuri (Petrescu, 2007b).

Ca o descriere generală, tipul genetic al minereului este dat de caracterul hidrotermal sedimentar-metamorfozat (zăcămintele Dadu, Oița, Rusoia, Tolovanu, Iacobenii, Broșteni și Holdița) acumulat în ciclurile din erele Proterozoic și Cambrian, iar zăcămintele Fagu, Crucea, Leșu Ursului, Valea Leșului, Isipoia sunt de tip Kuroko, cu vârste din Cambrian. Minereul are formă de lentile concordante cu șistozitatea rocii (Rusoia, Dadu, Oița, Iacobenii), de lentile de minereu masiv și diseminări stratiforme (Arșița, Fagu, Crucea, Leșu Ursului, Valea Leșului, Isipoia) și filoniană în cazul zăcămintului Mestecăniș.

Din punct de vedere geochemic, mineralizațiile sunt caracterizate prin prezența Fe, Mn, U, Pb, Cu, Zn ca și elemente principale și prezența Ca, Mg, Al, Cd, Ag, Bi, As, Sb, Ni, Co ca elemente urmă. Mineralogia zăcămintelor din zonă este foarte complexă. Hîrtopanu (2004) încadrează aceste zăcămintele în clasa carbonat-silicatică cu puțini oxizi și sulfuri (rodocrozite ferifere asociate tefroitului ferifer, rodocrozite aproape pure asociate Mn-humitelor, Ca-rodocrozite și kutnohoritele asociate rodonitului filonian, dolomitul asociat cu talcul, și altele). Sulfurile se găsesc în proporție de 10% și formează zăcămintele Holdița, Broșteni, Leșu Ursului, Valea Leșului, Isipoaia, unde mineralele principale ce formează minereul masiv sunt reprezentate de calcopirită, pirită, pirotină, bornit, sfalerit, iar sulfurile de Ni, Co, Bi, As apar ca minerale accesorii asociate minereului (Hîrtopanu, 2004).

În cazul zăcămintului de la Crucea mineralul principal de uraniu este uraninitul (UO_2), acesta fiind asociat intim cu materia organică. Mineralizația uraniferă este însoțită de sulfuri și sulfosăruri și minerale de gangă precum ankerit, calcit, siderit, dolomit, cuarț, hematit, minerale argiloase. Mineralizația are caracter hidrotermal (Petrescu, 2007b), iar acumulările mineralizate formează lentile, cuiburi, filonașe cu dimensiuni variabile și texturi masive, brecioase, sau în concarde (Murariu, 2005). Analiza rocilor gazdă indică concentrații ridicate de Al, Mn, Ca dar și în elemente minore precum Ni, Pb, Zn, Cu, Zr, Rb, La, Ce (Petrescu, 2007b).

Capitolul II: PROBE ȘI METODE ANALITICE

II.1. LOCALIZAREA ZONEI

Zona studiată este reprezentată de bazinul hidrografic al râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) plasat în partea central estică a Carpaților Orientali (figura 2).

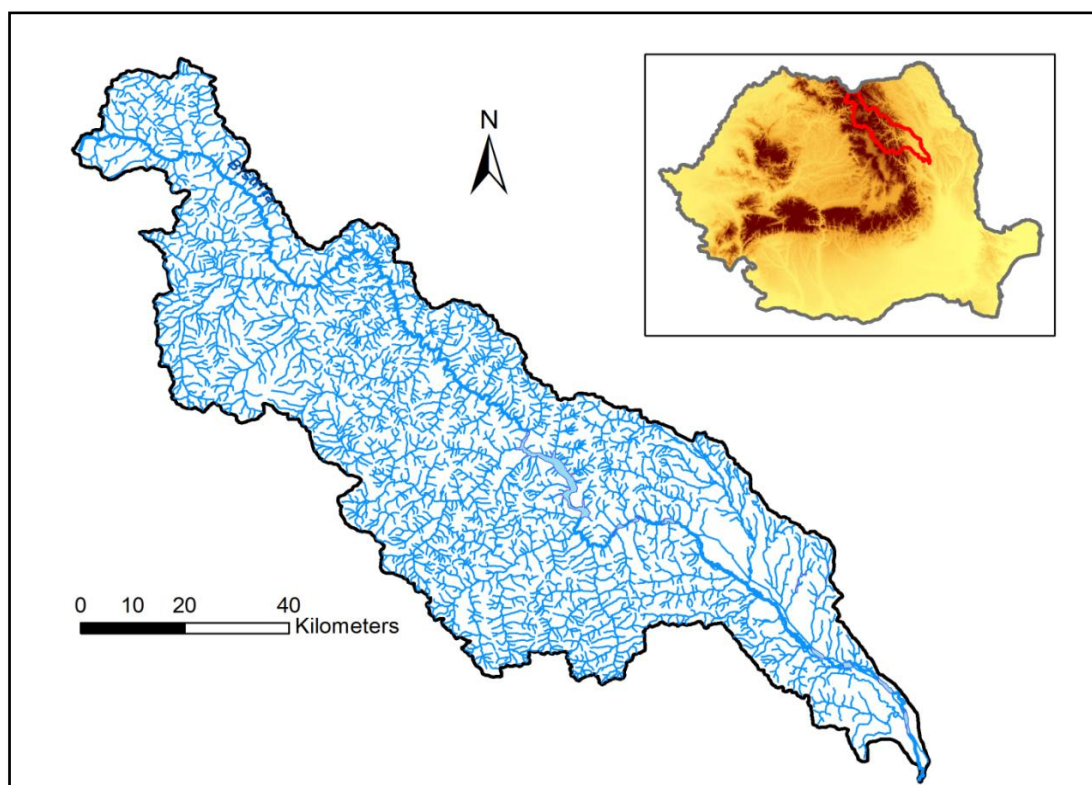


Figura 2. Harta hidrologică a bazinului hidrografic Bistrița

II.2. PRELEVAREA PROBELOR

Un număr de 52 de probe de sediment au fost prelevate de-a lungul râului Bistrița, la o echidistanță de aproximativ 3 - 4 kilometri, în funcție de accesibilitate și potențiale surse de poluare. O parte din punctele de prelevare au fost localizate în aval de confluența Bistriței cu principalii săi afluenți (Rusoaia, Țibău, Cîrlibaba, Argestrul, Dorna, Pr. Neagra, Crucea, Barnarul, Holdița, Borca) (figura 3 și figura 4).

Pentru fiecare probă au fost prelevate aproximativ 2 kg de sediment din aluviuni și depozitate în pungi din plastic autosigilante. La punctul de probare au fost determinați parametri fizico-chimici de bază ai apei râului Bistrița și ai afluenților săi principali și anume pH-ul, T(°C), oxigenul dizolvat - LOD (mg/L) și TDS (mg/L).



Figura 3. **a** - Izvoarele Bistriței Aurii (Munții Rodnei), **b** - Lacul Știol (vedere de pe vf. Gărgălău), **c** - Lacul Știol (punctul de probare 00B1), **d** - Prelevare sediment din punctul de probare 04B, râul Bistrița, **e** - Râul Bistrița, **f** - Afluent ce drenează mina de la Ciocănești (județul Suceava), exploatare minieră sistată (punctul de probare 14A), **g** - Punctul de probare 35A plasat pe afluentul Bistriței ce drenează activitatea minieră de la Crucea (județul Suceava).

Probele de sediment au fost uscate în etuvă (70°C) și separate în două fracții granulometrice prin sitare cu sita de 0.16 mm. Pentru analize a fost utilizată doar fracția mai fină de 0.16 mm.

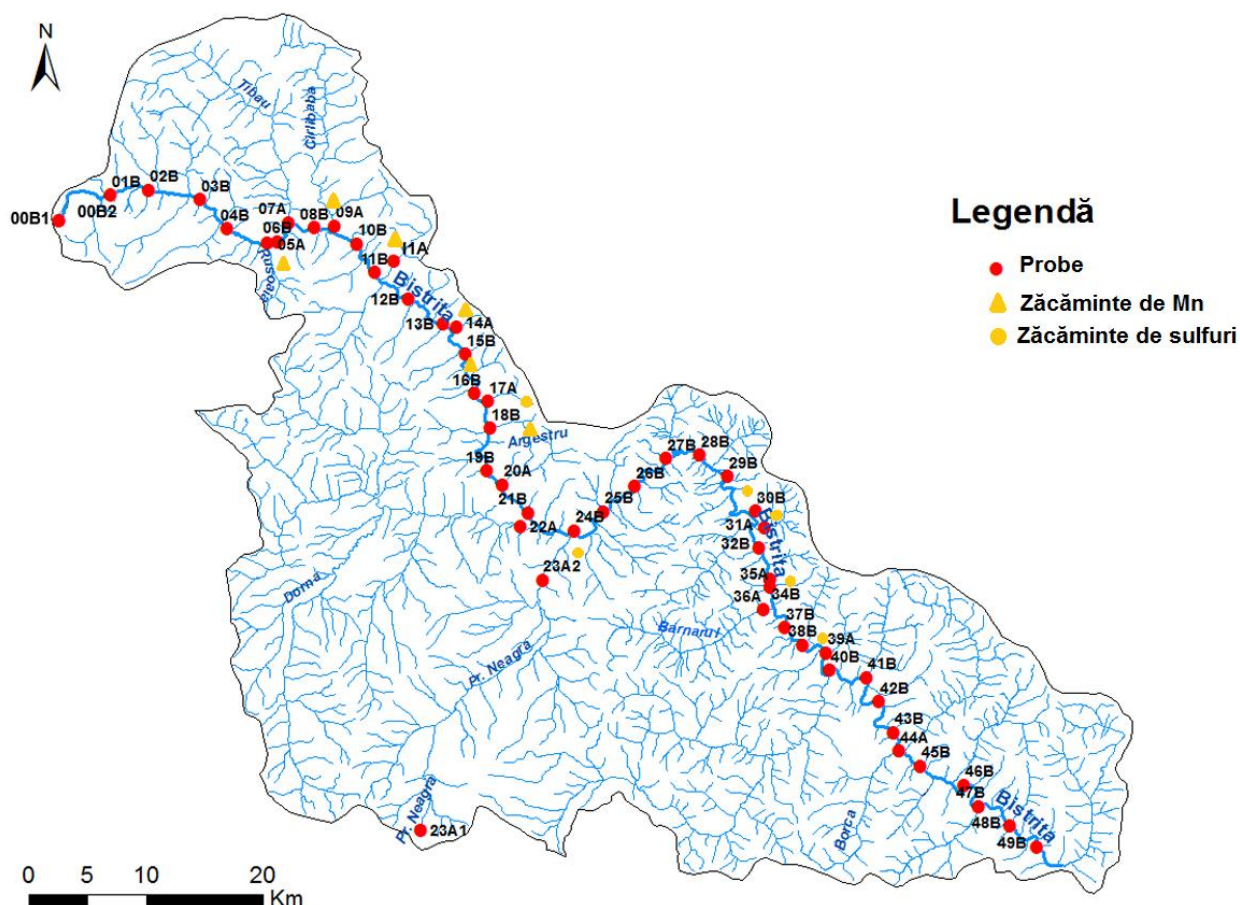


Figura 4. Harta prelevării probelor de sediment (amonte de lacul Izvorul Muntelui) (Maftai et al., 2014)

II.3. METODE ANALITICE

II.3.1. Fluorescența de raze X (XRF)

Această metodă fost aplicată în cadrul departamentului de Geologie, Facultatea de Geografie și Geologie, Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași și în cadrul Institutului Federal pentru Geoștiințe și Resurse Naturale din Hanovra, Germania.

Analiza chimică a elementelor Ti, Mg, Ca, Na, K, Cs, Sr, Rb, Ba, Zr, Nb, La, Ce, Nd, Sm și Th a fost realizată cu ajutorul unui spectrometru Philips PW2400 (WD-XRF) în

cadrul Institutului Federal pentru Geoștiințe și Resurse Naturale din Hanovra, Germania.

Probele au fost analizate sub formă de topitură pentru a asigura o distribuție omogenă a elementelor. O cantitate de 1 g din fiecare probă fin mojarată a fost încălzită în creuzete de porțelan la o temperatură de 1030 °C (10 minute) pentru determinarea compușilor volatili (apă, carbon organic, CO₂, SO₂). După calcinare, probele au fost încălzite în creuzete de platină la 1200 °C (20 minute) în amestec cu 25 mg bromură de litiu și 5 g metaborat de litiu. Calibrarea a fost realizată folosind standarde de referință certificate.

Analiza chimică a elementelor minore (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb și As) a fost determinată cu ajutorul Spectrometrului EDXRF Epsilon 5 în cadrul Departamentului de Geologie, Facultatea de Geografie și Geologie, Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași. Pentru analiza acestor elemente s-au cântărit 20 g probă peste care au fost adăugate 4 g de pulbere de rășină sintetică cu rol de liant. Amestecul a fost mojarat pentru 20 de minute la moara cu bile (180 rotații/minut), apoi au fost utilizate 9 g de amestec pentru obținerea unei pastile presată la 20 t/cm².

Spectrometrul EDXRF Epsilon 5 are următoarele caracteristici: tub de raze X cu anod de Gd, fereastră de Be (300 μm) și o tensiune ce variază între 25 - 100 kV (0.5 - 24 mA), cu o putere maximă de 600 W. Detectorul de raze X-Ge prezintă o zonă activă de 30 mm², cu o grosime de 5 mm (și 8 μm pentru fereastra de Be), o rezoluție a energiei ≤ 140 eV și cu o optică de polarizare în proiecție 3D. Țintele secundare sunt reprezentate prin Al, Ti, Fe, Co, Cu, Zn, Ge, Zr, Mo, Ag, Ce₂O₃, Al₂O₃, BaF₂, CsI și KBr. Standardizarea a fost realizată folosind un număr de 24 standarde certificate (CRM – Certified Reference Material) (LKSD₁₋₄, STSD₁₋₄, Till₁₋₄ SO₁₋₄, JLk₁₋₃, RT, RTH, GSD etc.).

Timpul de expunere a fost de 50 de secunde, cu excepția As și Cd pentru care timpul de expunere a fost de 100 de secunde. Limita inferioară de detecție pentru elementele măsurate este de aproximativ 2 mg·kg⁻¹ (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb), 1 mg·kg⁻¹ pentru As și 0.1 mg·kg⁻¹ în cazul Cd. Controlul și asigurarea calității au fost evaluate folosind materialul de referință certificat (CRM) SO-4. Standardul a fost măsurat după fiecare 10 măsurători pe proba necunoscută. Rezultatele pentru Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb și As au indicat o precizie analitică cu o deviație standard relativă (RDS) mai mare de 5% și o acuratețe de 4%. Pentru Cd valorile au fost ușor ridicate (precizia de 21% RDS și

acuratețea de 13%) datorită concentrațiilor scăzute a acestui element în CRM ($0.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) foarte apropiate de limita de detecție a instrumentului ($0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

II.3.2. Difrakție de raze X (XRD)

Analizele XRD au fost efectuate cu ajutorul unui difractometru PANalytical MPD Pro cu anod de Cu și detector dublu, în cadrul Institutului Federal pentru Geostiințe și Resurse Naturale din Hanovra. Intervalul de scanare a fost între 2 și 85 de grade.

II.3.3. Spectrometrie în infraroșu (PIMA)

Spectrele infraroșu au fost efectuate în cadrul Institutului Federal pentru Geostiințe și Resurse Naturale din Hanovra, cu ajutorul unui spectrometru portabil (PIMA = Portable Infrared Mineral Analyzer) de la Integrated Spectronics Pty Ltd. Dispozitivul funcționează în regiunea lungimii de undă 1300-2500 nm. Tehnica nu este distructivă și permite analiza probelor in-situ într-un timp foarte scurt. Proba a fost amplasată în fața laserului optic pentru a permite radiației infraroșu să treacă prin eșantion. Radiația pătrunde proba aproximativ 2-3 mm, fiind apoi reflectată la un monocromator și obținându-se un spectru de absorbție. Zona măsurată a unei probe este de 10 mm în diametru. Spectrele au fost achiziționate cu ajutorul pachetului de software PimaSp Acquisition v2.1 și interpretarea spectrelor a fost făcută prin intermediul soft-ului PimaView 3.1.

II.3.4. Spectroscopie micro-Raman

Spectrele micro-Raman nepolarizate au fost obținute cu un spectrograf Raman Horiba - Jobin Yvon - Labram, echipat cu un microscop Olympus (utilizând obiectivul cu factorul de mărire de 100x). Linia de la 633 nm a unui laser He-Ne a fost folosită pentru excitare, cu rețea de difracție holografică 600 de linii/mm și detector CCD. Puterea laserului a fost controlată printr-o serie de filtre de densitate pentru a evita degradarea probelor. Totuși, anumite probe nu au fost identificate cu ajutorul laserului roșu,

datorită fenomenului de fluorescență prezent pe unele granule și din această cauză, probele au fost analizate utilizând laserului verde de 532 nm.

Probele de sediment au fost tratate cu apă distilată în mai multe etape și separate de fracțiunea argiloasă cu ajutorul sitei de 0.10 mm, apoi au fost uscate în etuvă la o temperatură de 40°C. Granulele de sediment au fost sortate cu ajutorul lupei binoculare și identificate prin spectroscopie micro-Raman în cadrul Institutului Geologic din Banská Bystrica, Slovacia.

II.3.5. Susceptibilitatea magnetică

Măsurătorile au fost efectuate cu ajutorul unui dispozitiv Kappameter portabil model KT-5 cu o sensibilitate de 1×10^{-5} unități SI. Dispozitivul afișează valorile în 1×10^{-5} unități SI. O măsurare s-a efectuat în două etape: i) instrumentul a fost setat pe 0 identificând valoarea de fond, ii) apoi a fost identificată valoarea din probă. Mai multe măsurători au fost efectuate pe aceeași probă, iar media acestora reprezintă valoarea finală. Susceptibilitatea magnetică a fost determinată în cadrul Institutului Federal pentru Geștiințe și Resurse Naturale din Hanovra, Germania.

Capitolul III: ANALIZA GEOCHIMICĂ A ELEMENTELOR MAJORE ȘI URMĂ ȘI MINERALOGIA SEDIMENTELOR RÂULUI BISTRIȚA (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

III.1. INTERPRETAREA STATISTICĂ A DATELOR

III.1.1. Statistică descriptivă

Analiza statistică e elementelor Na, Mg, K, Ca, Ti, Rb, Sr, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm și Th din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) a fost realizată prin intermediul programului Statistica 12.0. Au fost determinați o serie de parametri statistici precum valorile minime și maxime, media aritmetică, mediana, valorile skewness (asimetria), varianța și deviația standard. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

Tabel 1. Analiza parametrilor statistici din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)(conținuturi procentuale (%) pentru elementele Na, Mg, K, Ca și Ti și conținuturi în $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pentru elementele Rb, Sr, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm și Th)

Element	N	Media	Minim	Maxim	Mediana	Dev. st.	Asimetria	Varianța (n-1)	UCC
Na	19	1.84	1.25	2.13	1.91	0.23	-1.14	0.05	3.27
Mg	19	1.75	1.25	2.60	1.75	0.33	0.59	0.11	2.48
K	19	2.23	1.41	3.55	2.17	0.55	0.93	0.30	2.80
Ca	19	1.31	0.44	2.55	1.41	0.56	0.29	0.31	3.59
Ti	19	1.28	0.87	1.93	1.23	0.28	0.68	0.08	0.64
Rb	19	92	61	148	90	21	1.13	458	82
Sr	19	98	70	139	101	17	0.35	305	320
Zr	19	365	212	767	349	120	2.27	14304	193
Nb	19	22	17	31	21	3.52	0.97	12	12
Cs	19	4.17	2.70	7.60	3.90	1.13	2.04	1.27	4.9
Ba	19	525	260	925	503	146	1.06	21359	628
La	19	40	23	63	38	11	0.52	113	31
Ce	19	82	42	115	77	20	0.01	403	63
Nd	19	36	24	51	33	7.79	0.55	61	27
Sm	19	7.03	4.50	11	6.30	2.08	0.51	4.34	4.7
Th	19	20	13	27	20	3.45	0.23	12	10.5
* UCC = Crusta Terestră Superioară (Rudnick și Gao, 2003)									

Asocierile dintre variabile au fost determinate cu ajutorul coeficientului de corelație a lui Pearson aplicat pentru o serie de date cu o distribuție normală.

Relația dintre variabile a fost determinată prin intermediul analizei cluster (HCA) după standardizarea setului de date, calcularea distanței Euclidiene și utilizarea metodei legăturii totale. O nouă matrice de date a fost realizată în care sunt identificate corelațiile semnificative (tabelul 2).

Parametrii de tendință centrală indică valori ridicate pentru concentrațiile de Ba, Zr, Sr, Rb și Ce. Gradul de asimetrie al setului de date este pozitiv spre dreapta (excepție în cazul elementului Na) cu o distribuție normală, iar varianța prezintă o dispersie foarte ridicată în cazul Ba și Zr (tabelul 1).

III.1.2. Analiza ierarhică cluster (HCA) și coeficientul de corelație Pearson

Analiza cluster este o metodă de identificare a unor grupuri sau clustere pe baza similitudinii dintre clasele de variabile (Chabukdhara și Nema, 2012).

Metoda ierarhică cluster este cea mai des utilizată deoarece aceasta identifică clusterele cu variabilele cele mai similare apoi unește succesiv următoarele observații mai similare cu acestea (Davis, 2002; Forina, 2002).

Principiul de calcul constă în determinarea variabilelor dintr-o matrice de date $n \times n$ cu similarități între perechi. Perechile de date ce prezintă asemănările cele mai mari vor fi unite, iar matricea este recalculată și formată din media asemănărilor dintre variabile combinate cu alte variabile. Procesul continuă până când matricea de similaritate este redusă la forma 2×2 (Davis, 2002). Treptat obiectele sunt unite în grupe până la clusterul final ce conține toate variabilele. Grupele mai mari sunt obținute prin fuziunea celor mai mici (Forina, 2002).

Se fac măsurători pe fiecare obiect din setul de analize iar la n obiecte și m caracteristici forma observațiilor este dată de matricea de date $n \times m$, X .

Standardizarea setului de date este o etapă importantă în analiza cluster. Această metodă este necesară în acele cazuri în care distanța Euclidiană din matricea de disimilaritate (sau matricea distanțelor între variabile) prezintă sensibilitate ridicată în a diferenția mărimea sau scara variabilelor (Milligan și Cooper, 1988). Această metodă este folosită în uniformizarea setului de date, eliminarea diferențelor dintre valori și aducerea variabilelor la scări apropiate.

Standardizarea s-a realizat după Shannon et al. (2003) cu aplicații pe probele de sediment din râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).

Se consideră o matrice de date X reprezentată printr-o coloană ce conține concentrația unui element în toate punctele de probare (de exemplu Na), dată de relația:

$$x_{1,1}, x_{1,2}, x_{1,3} \dots \dots x_{1,19}$$

Unde $x_{1,1}$ reprezintă concentrația de Na din punctul de probare **1**, $x_{1,2}$ reprezintă concentrația de Na din punctul **2**, etc. Se calculează media elementului prin relația:

$$\bar{x}_1 = \frac{x_{1,1} + x_{1,2} + \dots + x_{1,19}}{19}, \text{ unde } \bar{x}_1 = \text{media elementului în punctele de probare}$$

Deviația standard este dată de relația:

$$s_1 = \sqrt{\frac{(x_{1,1} - \bar{x}_1)^2 + (x_{1,2} - \bar{x}_1)^2 + \dots + (x_{1,19} - \bar{x}_1)^2}{19 - 1}}.$$

Normalizarea setului de date ce cuprinde elementul Na este realizată prin relația de calcul:

$$\frac{x_{1,1} - \bar{x}_1}{s_1}, \frac{x_{1,2} - \bar{x}_1}{s_1}, \dots \dots \frac{x_{1,19} - \bar{x}_1}{s_1}.$$

Datele au fost convertite în scoruri z ce reprezintă deviația standard utilizată în cazul unei distribuții standard normale. Distribuția normală a datelor presupune o medie egală cu 0.00, iar deviația standard este egală cu 1.0.

Metoda ierarhică cluster are la bază distanța euclidiană – radical din suma pătratelor diferențelor dintre x_i și y_i :

$$d(x, y) = \sqrt{\sum_i (x_i - y_i)^2}$$

Analiza ierarhică cluster în cazul sedimentelor din râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) a fost aplicată pe un set de 16 elemente (Na, Mg, K, Ca, Ti, Rb, Sr, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm și Th) și cuprinde următorii pași:

1. Standardizarea variabilelor din setul de date;
2. Recalcularea unei matrici de corelație;
3. Determinarea gradului de similaritate prin intermediul distanței Euclidiene;
4. Gruparea clusterelor prin metoda ierarhică aglomerativă (Hierarchical Cluster Analysis) utilizând tehnica legăturii totale (*complete linkage*);
5. Reprezentarea dendrogramei.

Rezultatele obținute sunt reprezentate în dendrograma din figura 5.

Prin aceasta analiză au fost identificate 3 cluster grupate astfel:

Grupa I cuprinde seria elementelor: K – Rb – Cs – La – Nd – Ce – Sm – Th.

Grupa a II-a este formată din: Na – Ti – Nb – Zr.

Grupa a III-a cuprinde seria Mg – Ba – Ca – Sr.

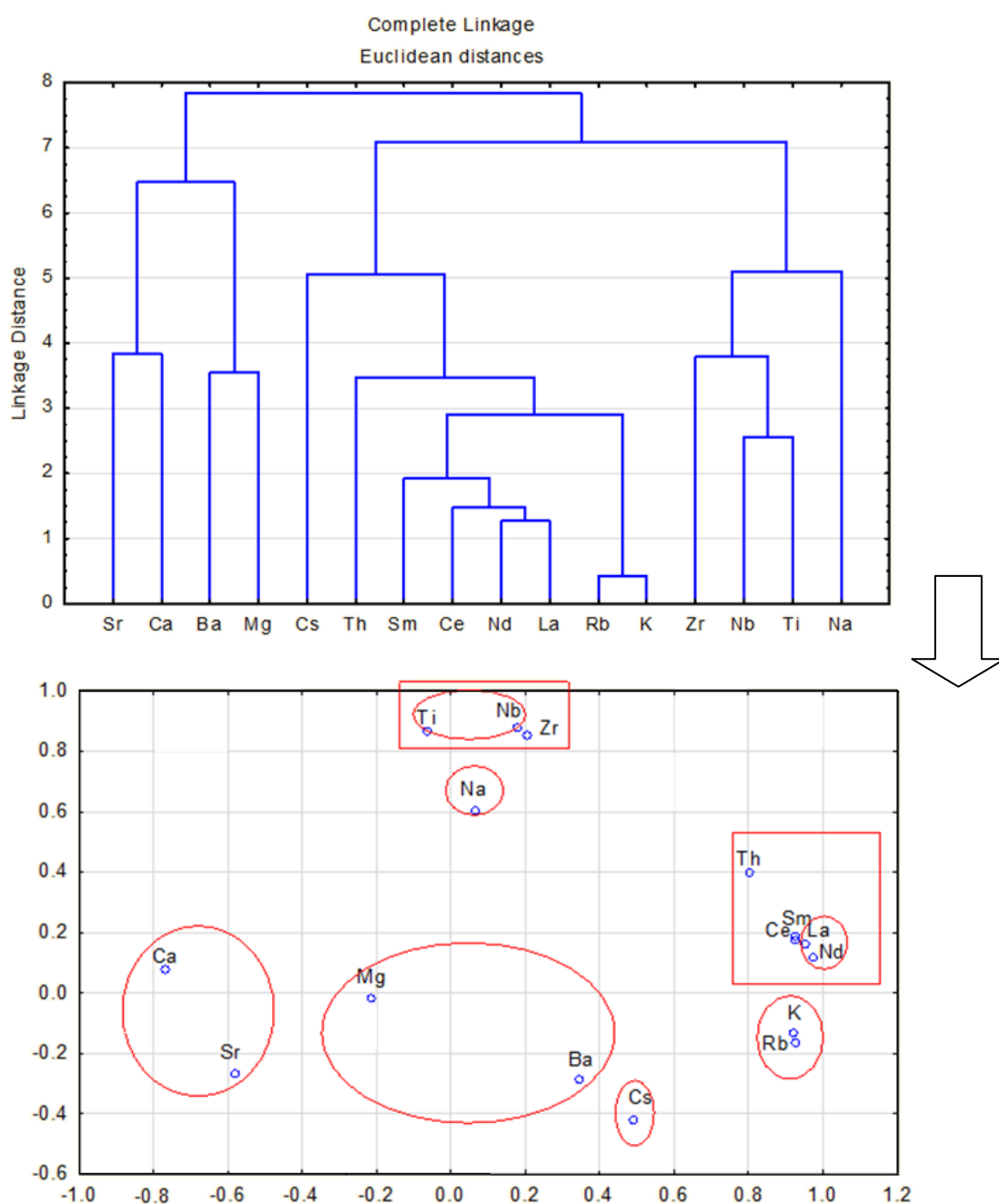


Figura 5. Reprezentarea dendrogramei ce indică proiecția cluster a variabilelor

Primul grup (K, Rb, La, Nd, Ce și Sm) se află în corelație puternic negativă cu al III-lea grup (Ca și Sr).

O corelație puternic pozitivă se observă între elementele mobile Rb și K ($r = 0.995$) ceea ce sugerează un control al feldspaților alcalini și micelor de potasiu din sedimente asupra acestor elemente (Sharma et al., 2013).

Concentrația de Sr din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) este corelată pozitiv ($r = 0.591$) cu cea de Ca ceea ce sugerează substituția Ca de către Sr, datorită apropierii dintre razele ionice (Salminen, 2005), în mineralele carbonatice din sedimentele râului Bistrița (calcit și dolomit).

Ba și Mg sunt asociate pozitiv ($r = 0.651$) datorită retenției Ba în mineralele argiloase din sedimente (Das și Krishnaswami, 2007). Nb se concentrează în minerale mafice precum piroxeni, amfiboli și biotit (Ranasinghe et al., 2008), însă corelațiile puternic pozitive cu Ti ($r = 0.818$) și Zr ($r = 0.722$) indică concentrarea acestuia și în mineralele grele din sedimente. Concentrarea Nb în rutil și zircon este indicată de corelațiile Nb-Ti, și respectiv Nb-Zr (Salminen, 2005).

III.1.3. Matricea de corelație

Corelațiile dintre Na, Mg, K, Ca, Ti, Rb, Sr, Zr, Nb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm și Th sunt reprezentate în Tabelul 2. Coeficienți de corelație semnificativi statistic și pozitivi sunt observați între elementele:

Ti – Nb (0.670), K – Rb (0.990), K – La (0.682), K – Ce (0.585), K – Nd (0.686), K – Sm (0.597), Rb – La (0.689), Rb – Ce (0.595), Rb – Nd (0.703), Rb – Sm (0.593), Zr – Nb (0.522), La – Ce (0.882), La – Nd (0.913), La – Sm (0.805), La – Th (0.699), Ce – Nd (0.906), Ce – Sm (0.813), Ce – Th (0.765), Nd – Sm (0.901), Nd – Th (0.765), Sm – Th (0.584).

În matricea de corelație există o semnificație statistică, însă cu o corelație negativă și pentru elementele Ca – K (-0.704), Ca – Rb (-0.695), Ca – La (-0.707), Ca – Ce (-0.614), Ca – Nd (-0.682), Ca – Sm (-0.692), ceea ce sugerează că raportul carbonați/silicați de potasiu, în principal ortoclaz și miche potasice (muscovit, biotit) din sedimente controlează concentrația de Rb, La, Ce, Nd și Sm. Elementele mai puțin solubile, ca Al și Fe, sunt acumulate în minerale secundare precum argile (ex. caolinit, smectit, etc.) și în oxi-hidroxizi metalici (goetit și gipsit) acumulați în soluri și sedimente (Viers et al., 2009).

Tabel 2. Matricea de corelație Pearson obținută după standardizarea variabilelor

	Na	Mg	K	Ca	Ti	Rb	Sr	Zr	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Th
Na	1.000															
Mg	-0.171	1.000														
K	0.118	-0.033	1.000													
Ca	-0.026	0.334	-0.704	1.000												
Ti	0.277	0.294	-0.174	0.103	1.000											
Rb	0.069	-0.048	0.995	-0.695	-0.216	1.000										
Sr	-0.294	0.140	-0.652	0.591	-0.093	-0.638	1.000									
Zr	0.503	-0.230	-0.011	0.050	0.601	-0.016	-0.226	1.000								
Nb	0.377	-0.172	-0.041	-0.242	0.818	-0.071	-0.280	0.722	1.000							
Cs	-0.329	-0.339	0.291	-0.349	-0.397	0.327	0.228	-0.093	-0.137	1.000						
Ba	-0.411	0.651	0.435	-0.162	0.057	0.437	0.042	-0.294	-0.252	0.071	1.000					
La	0.167	-0.342	0.826	-0.707	0.029	0.830	-0.568	0.374	0.329	0.441	0.192	1.000				
Ce	0.169	-0.381	0.765	-0.614	0.048	0.771	-0.497	0.434	0.337	0.546	0.095	0.939	1.000			
Nd	0.072	-0.226	0.828	-0.682	0.062	0.839	-0.472	0.341	0.285	0.527	0.336	0.955	0.952	1.000		
Sm	0.108	-0.220	0.773	-0.692	0.127	0.770	-0.517	0.362	0.342	0.437	0.307	0.897	0.902	0.949	1.000	
Th	0.222	-0.035	0.665	-0.391	0.326	0.677	-0.365	0.579	0.446	0.346	0.295	0.836	0.845	0.875	0.764	1.000

III.2. PARAMETRII FIZICI ȘI CHIMICI AI APEI

Din punct de vedere climatic zona studiată este influențată de o climă temperat continentală de tranziție cu o medie anuală a temperaturii de 6 - 9 ° C și o abundență a ploilor de 600-800 mm/an. pH-ul apei variază de la 6.4 până la 8.07, cu o medie de 7.65. Probele de apă indică valori ce sunt permisibile de legislația română privind apele de suprafață (care indică un interval permisibil de pH între 6.8 și 8.5) (Petrescu, 2007b) și prezintă în cea mai mare parte un pH alcalin. Temperatura apei la momentul recoltării probelor a variat de la 9.1° C la 21.8° C. Compoziția chimică a apei este foarte instabilă cu un total de săruri dizolvate ce variază de la 40.8 la 228 mg/l (cu o medie de 91.4 mg/l) (figura 6). Valorile cele mai ridicate sunt cauzate de confluențele din punctele de probare 14A și 35A.

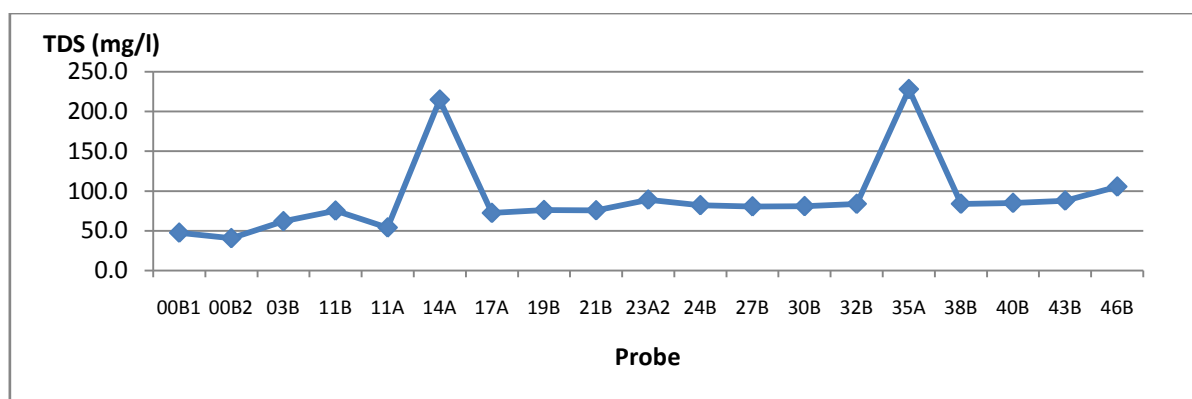


Figura 6. Distribuția sărurilor dizolvate în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

III.3. ASPECTE MINERALOGICE

În sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) au fost identificate prin difracție de raze X (XRD) următoarele minerale principale: cuarț - SiO_2 , muscovit - $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$, illit - $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$, feldspați potasici și plagioclazi (KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), clorit - $(\text{Mg},\text{Fe},\text{Li})_6\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ și următoarele minerale accesorii: hornblendă - $\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Al})_5(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, dolomit – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, hematit – Fe_2O_3 , calcit – CaCO_3 . Rezultatele sunt evidențiate în tabelul 3.

Tabel 3. Analiza mineralogică a probelor de sediment prin difracție de raze X (XRD)

Probe	Minerale principale	Minerale accesorii
00B1	Cuarț, Muscovit – Illit, Feldspat	Clorit, ±Hornblendă
03B	Cuarț, Feldspat, Muscovit - Illit	Clorit, ±Hornblendă
09A	Cuarț, Feldspat, Muscovit - Illit	Clorit
11B	Cuarț, Feldspat, Muscovit - Illit	Clorit, Dolomit
11A	Cuarț, Feldspat, Muscovit - Illit	Clorit
14A	Cuarț, Muscovit – Illit, Feldspat	Clorit
17A	Cuarț, Muscovit – Illit, Feldspat	Clorit
19B	Cuarț, Feldspat, Muscovit - Illit	Clorit, Dolomit, ±Hematit
21B	Cuarț, Muscovit – Illit, Feldspat	Clorit, ±Dolomit
23A2	Cuarț	Muscovit – Illit, Feldspat, Clorit, ±Dolomit
24B	Cuarț, Muscovit – Illit, Feldspat	Clorit, ±Dolomit
27B	Cuarț, Feldspat, Muscovit - Illit	Clorit, ±Dolomit
30B	Cuarț, Muscovit – Illit, Feldspat	Clorit, ±Dolomit
32B	Cuarț, Muscovit – Illit, Feldspat	Clorit, ±Dolomit
35A	Cuarț, Muscovit – Illit, Clorit	Feldspat
38B	Cuarț, Feldspat, Muscovit - Illit	Clorit, ±Dolomit
40B	Cuarț, Feldspat, Muscovit - Illit	Clorit, ±Dolomit
43B	Cuarț, Feldspat, Muscovit - Illit	Clorit, ±Dolomit
46B	Cuarț, Feldspat	Muscovit – Illit, Clorit, Calcit

În urma analizei mineralogice prin spectroscopie în infraroșu pe sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) s-au obținut următoarele compoziții (figura 7):

Muscovit (38.37%) > Plagioclaz (29.26%) > Feldspat potasic (26.88%) > Cuarț (2.31%) > Caolinit (2.18%) > Illit (0.43%) > Epidot (0.35%) > Vermiculit (0.31%).

Rezultatele obținute prin spectroscopie IR (tabelul 4) sunt în concordanță cu datele XRD, cu excepția cuarțului, mineral predominant în probele studiate. Intervalul IR 1300 – 2500 nm al instrumentului utilizat, este specific pentru vibrații ale legăturilor grupărilor OH⁻, H₂O, CO₃²⁻, SO₄²⁻. Prin urmare, pot fi identificate cu acuratețe ridicată doar mineralele ce conțin astfel de legături (minerale argiloase, carbonați, sulfați, mice, limonit). Cuarțul și feldspatul sunt mai dificil de identificat și doar în cazul când aceste minerale se găsesc în concentrații foarte ridicate (Bowitz și Ehling, 2008).

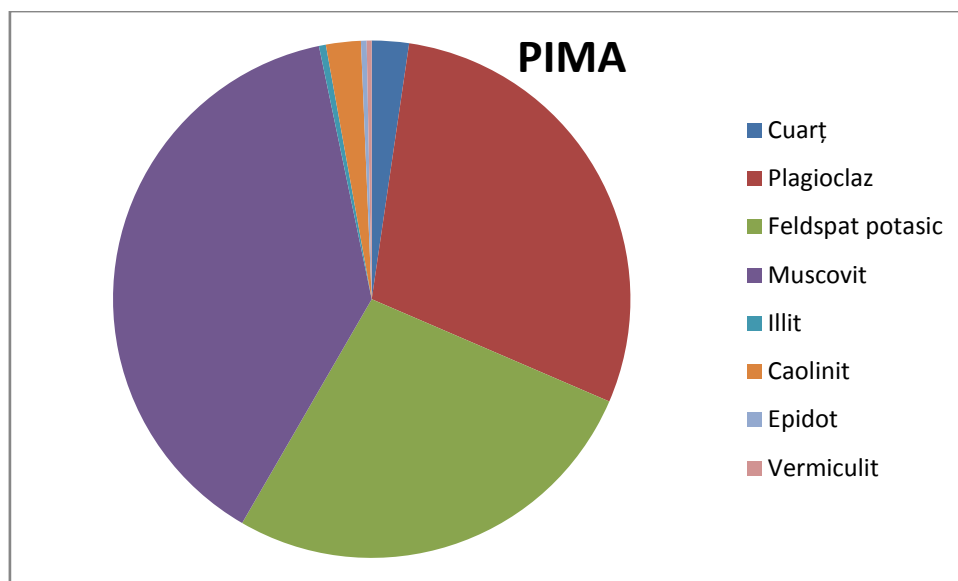


Figura 7. Distribuția mineralogică în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) pe baza rezultatelor obținute prin spectroscopie IR

Pentru acest studiu prin spectroscopie IR s-au analizat 50 de probe prelevate de-a lungul râului Bistrița (amonte de lacul Izvorului Muntelui). Pentru determinarea mineralogică a sedimentelor s-au folosit cantități mici de sediment mojarat. Dispozitivul este plasat într-o poziție verticală și pentru fiecare probă au fost realizate 3 achiziții pentru a observa diferențe între spectre datorate unor eventuale erori accidentale.

Soft-ul PimaView permite vizualizarea și editarea spectrelor și oferă informații cu privire la compoziția mineralogică. Identificarea mineralelelor se realizează prin compararea spectrului experimental cu spectrele de referință din cadrul bazei de date. Cu ajutorul unui algoritm, soft-ul poate calcula spectrul teoretic al unui amestec de minerale și să exprime compoziția cantitativă a probei (figura 8).

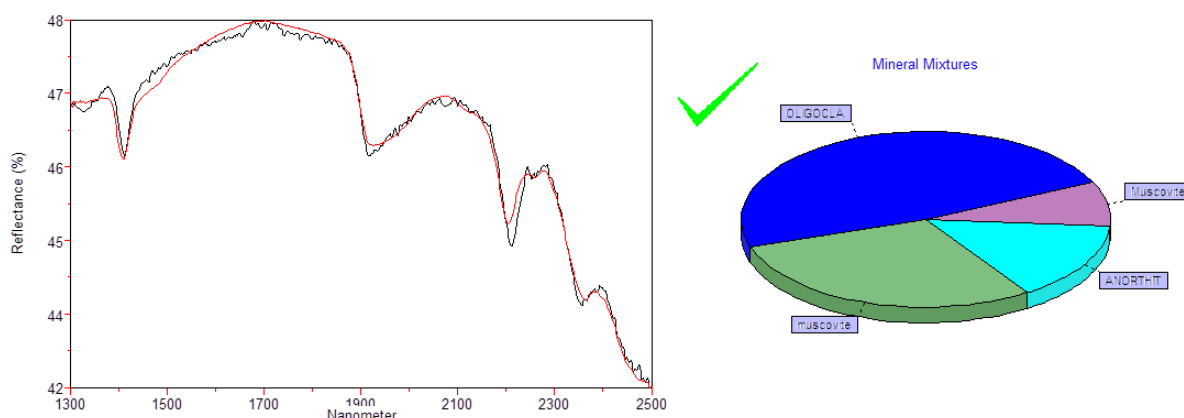


Figura 8. Exemplu de spectru IR experimental (negru) comparat cu cel teoretic (roșu), împreună cu diagrama de compoziție.

Tabel 4. Analiza mineralogică a sedimentelor prin IR

Minerale (%) Probe	Cuarț	Plagioclaz	Feldspat potasic	Muscovit	Illit	Caolinit	Epidot	Vermiculit
00B1		14	73	13				
01B		58		28		14		
02B		8	50	25		17		
03B	4	9	54	33				
04B	4	28	41	27				
05A		33		67				
06B	2	26	40	32				
07A	3	12	49	36				
08B	5	11	44	40				
09A		11	12	49			18	
10B	3	29	34	34				
11B		24	33	43				
11A				100				
12B		31	26	43				
13B		41	1	58				
14A		33	9	29		29		
15B	1	17	31	51				
16B		33	18	49				
17A		18	23	59				
18B		17	25	58				
19B		3	36	61				
20A		34	66					
21B		31	13	56				
22A	7	41	46	6				
23A1	48	36						16
23A2	35	65						
24B		26	30	44				
25B		33	42	25				
26B		21	44	35				
27B		17	43	40				
28B		27	41	32				
29B		72		28				
30B		22	49	29				
31A			21	70		9		
32B		25	46	29				
34B		34	27	39				
35A		21		79				
36A		26	36	38				
37B		72	28					
38B		60		36		4		
39A				100				
40B		21	31	48				
41B	1	73	4		22			
42B		47	11	42				
43B		27	19	31		23		
44A		40		60				
45B		12	41	47				
46B	5	30	33	32				
47B		50	27	23				
48B			28	38	34			
49B			40	26	19		15	

În urma analizei prin spectrometrie micro-Raman au fost identificate în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul muntelui), următoarele minerale: anataz – TiO_2 (figura 9), calcit – CaCO_3 (figura 10), cuarț - SiO_2 (figura 11a + figura 11b),

diopsid – $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (figura 12), goethit – $\text{FeO}(\text{OH})$ (figura 13), hematit – Fe_2O_3 (figura 14), Muscovit – $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ (figura 15), pargasit – $\text{NaCa}_2(\text{Mg}_4\text{Al})(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (figura 16) și piroluzit – MnO_2 (figura 17).

Spectrul micro-Raman al anatazului din proba studiată comparat cu valorile obținute de Downs (2006) este prezentat în figura 9. Conform datelor din literatură, anatazul prezintă moduri de vibrație în funcție de tipul de coordinare 6c-Ti și 3c-O și legături de tipul 5c-Ti și 2c-O. Legăturile 6c-Ti și 3c-O prezintă vibrații de întindere simetrică, iar legăturile 2c-O și 5c-Ti, vibrații de îndoire simetrică și îndoire antisimetrică. Spectrul Raman al anatazului prezintă următoarele moduri de vibrație: modul E_g caracterizat de vibrația de întindere simetrică a legăturii O-Ti-O în TiO_2 , modul B_{1g} cauzat de vibrația de îndoire simetrică a legăturii O-Ti-O și modul A_{1g} atribuit vibrației de îndoire antisimetrică a legăturii O-Ti-O (Yan et al., 2013).

Spectrul micro-Raman al anatazului prezintă benzi intense la numerele de undă 142 cm^{-1} , 396 cm^{-1} , 518 cm^{-1} , și 631 cm^{-1} (figura 9).

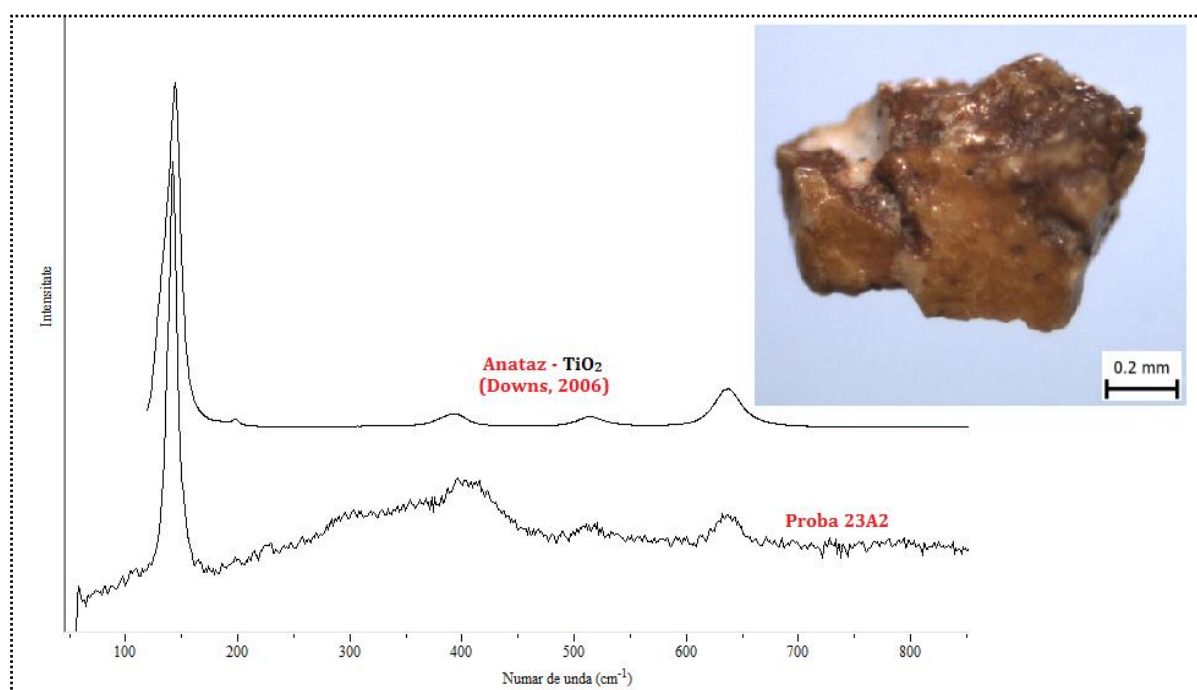


Figura 9. Spectrul micro-Raman al anatazului comparat cu spectrul din literatură după Downs (2006)

Spectrul micro-Raman al calcitului din probă (figura 10) prezintă benzi intense cu valori ale numerelor de undă de 155 cm^{-1} , 281 cm^{-1} , 712 cm^{-1} și 1085 cm^{-1} . Linia spectrală cea mai intensă este atribuită modului de întindere simetrică și poate fi observată la 1085 cm^{-1} (Buzgar și Apopei, 2009).

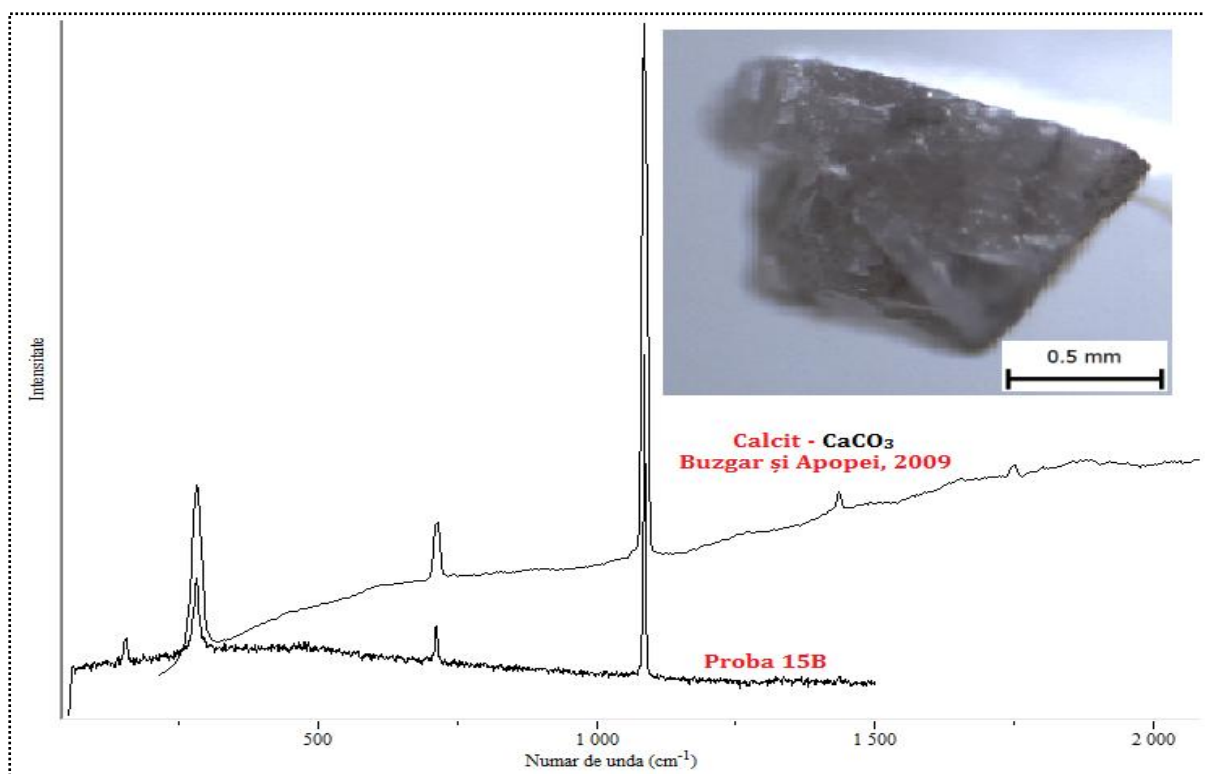


Figura 10. Spectrul micro-Raman al calcitului comparat cu spectrul din literatură după Buzgar și Apopei (2009)

Spectrul micro-Raman al cuarțului din sedimentele râului Bistrița a înregistrat următoarele linii spectrale 126 cm^{-1} , 204 cm^{-1} , 264 cm^{-1} , 355 cm^{-1} , $393\text{-}401\text{ cm}^{-1}$, $463\text{-}464\text{ cm}^{-1}$, 509 cm^{-1} , $695\text{-}697\text{ cm}^{-1}$, $806\text{-}808\text{ cm}^{-1}$ și 1161 cm^{-1} (figura 11a și figura 11b). Cea mai intensă linie spectrală a fost identificată la valoarea 464 cm^{-1} .

Spectrul diopsidului din probele de sediment ale râului Bistrița (figura 12) este similar cu cel obținut de către Buzatu și Buzgar (2010), și prezintă o bandă intensă observată la 1010 cm^{-1} ce este atribuită vibrațiilor legăturii Si-O_{nbr}. Liniile spectrale de la 326 cm^{-1} , 355 cm^{-1} și 392 cm^{-1} corespund vibrațiilor M-O, iar linia de la 665 cm^{-1} este atribuită vibrație legăturii Si-O_{br}.

Spectrul micro-Raman al goethitului din proba studiată este prezentat în figura 13 în comparație cu valorile obținute de către Buzgar et al. (2009). Spectrul goethitului este similar cu datele raportate în literatură (Legodi și Waal, 2007; Buzgar et al., 2009).

Liniile spectrale identificate la numerele de undă 306 cm^{-1} , 403 cm^{-1} și 623 cm^{-1} sunt atribuite vibrației de îndoire simetrică a legăturii Fe-OH (306 cm^{-1}), întinderii simetrice a legăturilor Fe-O-Fe/-OH (403 cm^{-1}) și vibrației de întindere Fe-OH (623 cm^{-1}) (Legodi și Waal, 2007).

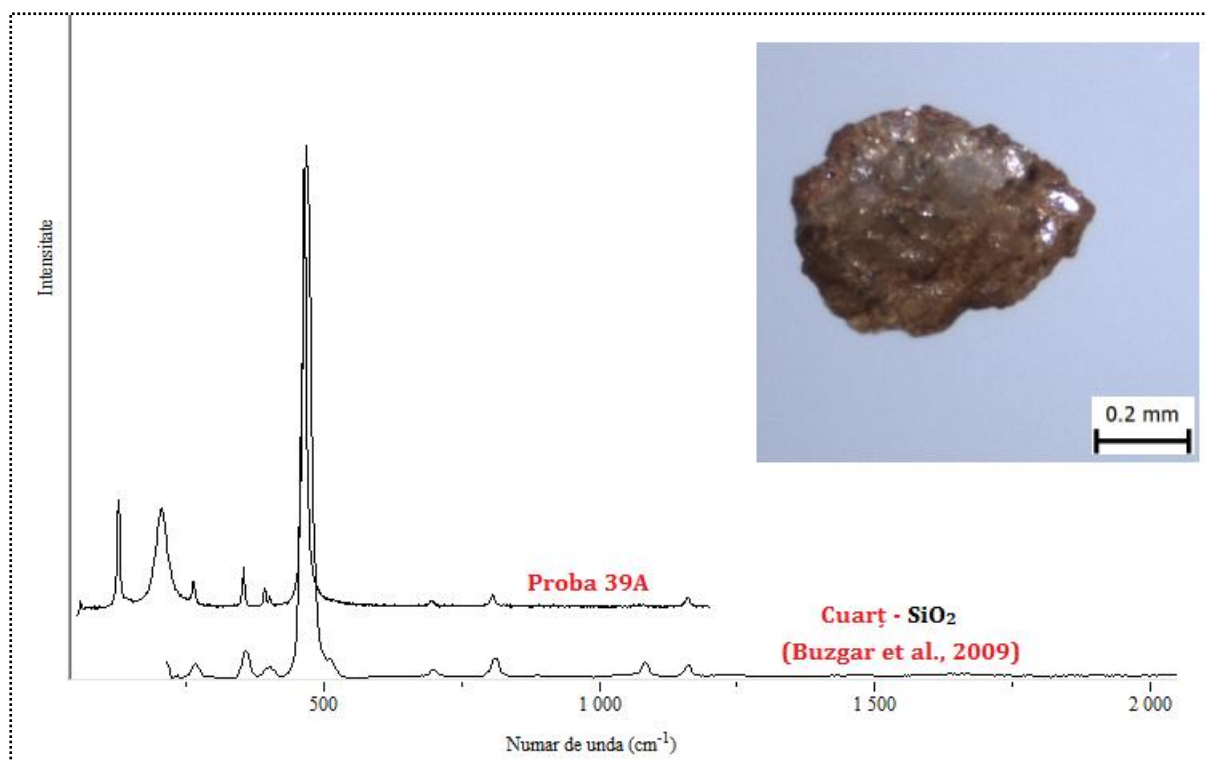


Figura 11a. Spectrul micro-Raman al cuarțului comparat cu spectrul din literatură după Buzgar et al. (2009)

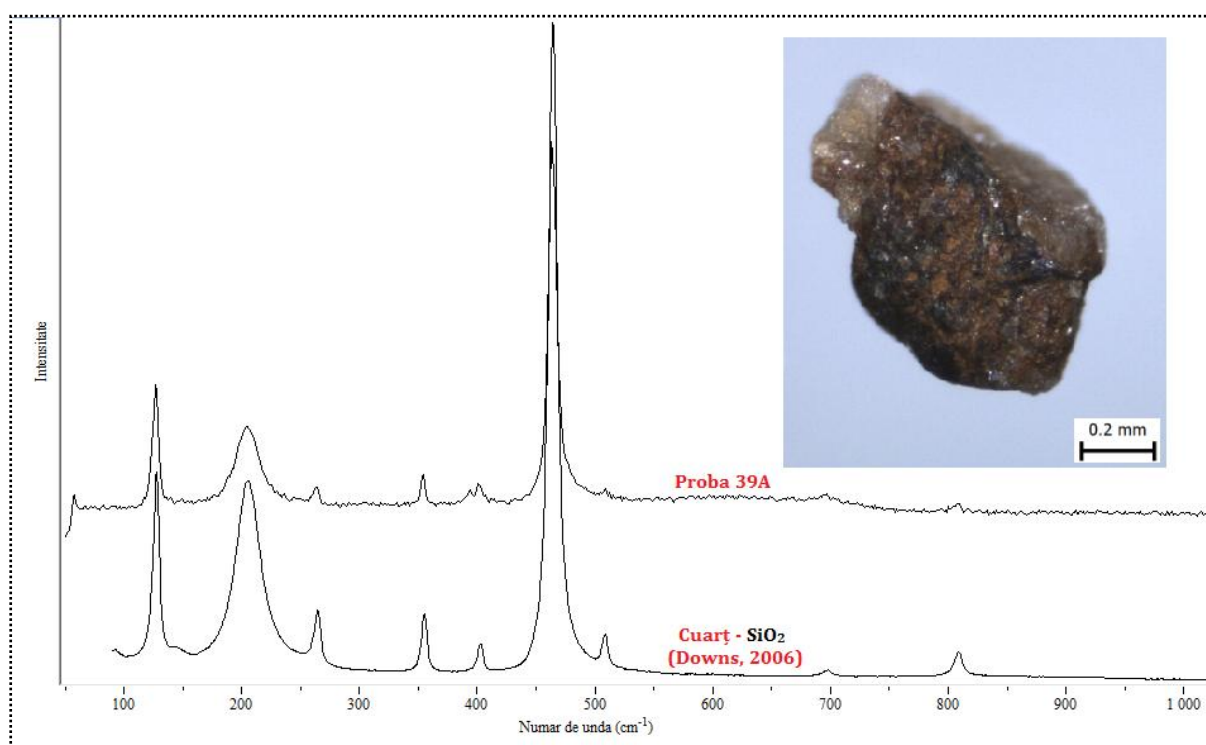


Figura 11b. Spectrul micro-Raman al cuarțului comparat cu spectrul din literatură după Downs (2006)

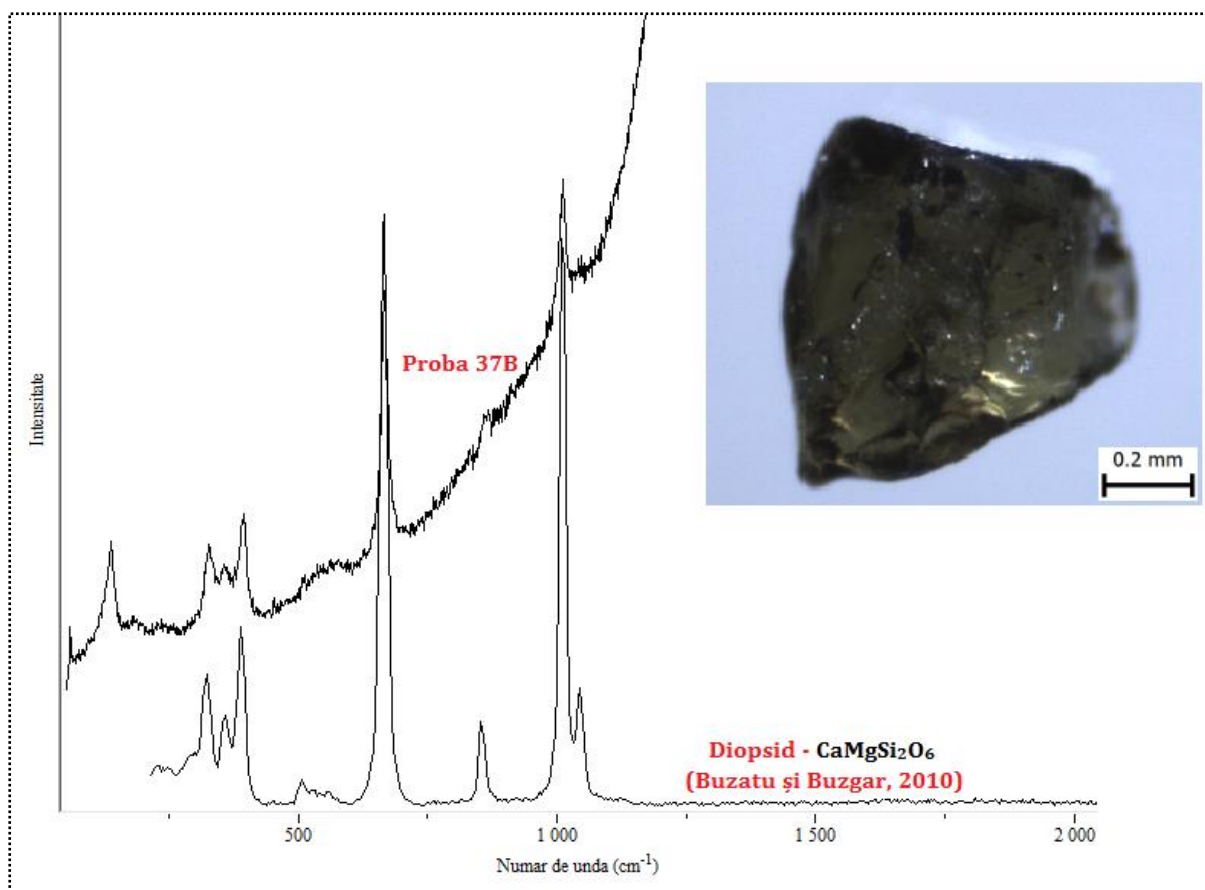


Figura 12. Spectrul micro-Raman al diopsidului comparat cu spectrul din literatură după Buzatu și Buzgar (2010)

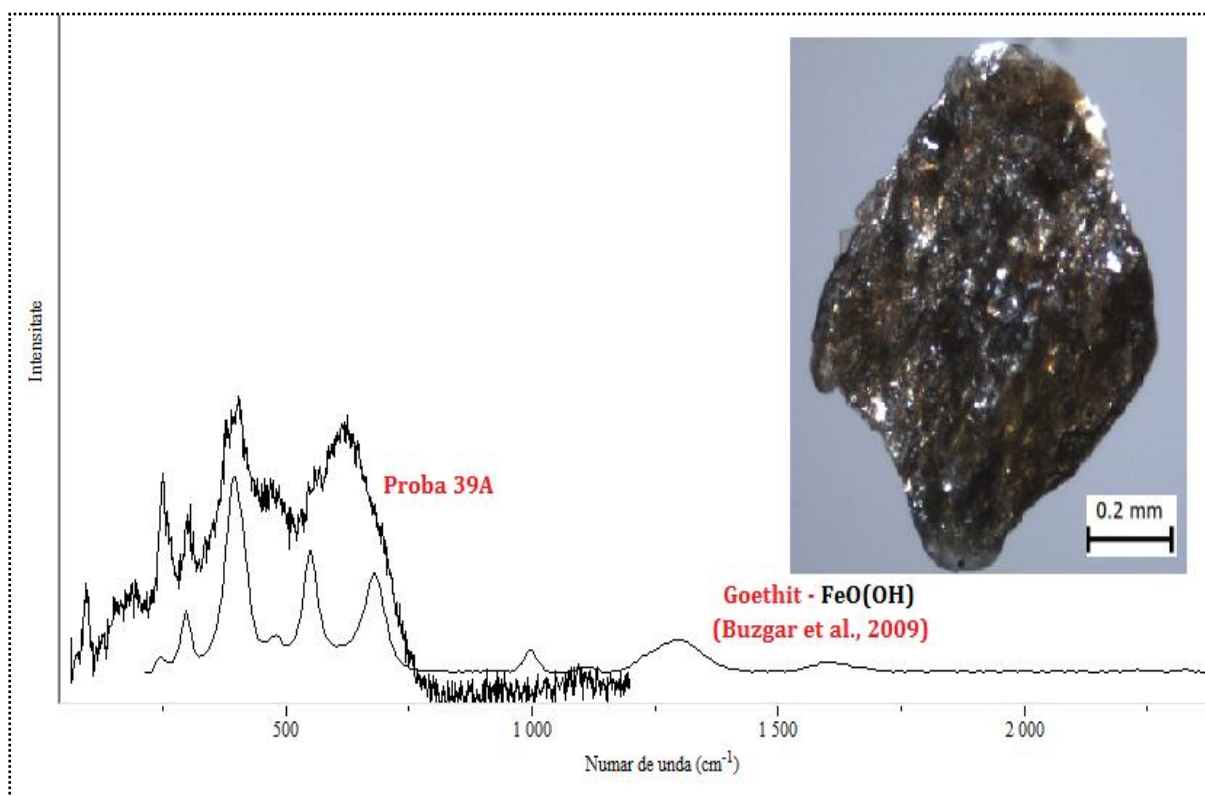


Figura 13. Spectrul micro-Raman al goethitului comparat cu spectrul din literatură după Buzgar et al. (2009)

Spectrul micro-Raman din figura 14 indică prezența hematitului, caracterizat de linii spectrale la 290 cm^{-1} , 394 cm^{-1} , 615 cm^{-1} și 700 cm^{-1} . Valorile sunt similare cu cele obținute de Legodi și Waal (2007), ce atribuie liniile spectrale astfel: moduri de îndoire simetrică a legăturilor Fe–O, benzile 290 cm^{-1} , 394 cm^{-1} și 615 cm^{-1} , și moduri de întindere simetrică Fe–O pentru peak-ul de la 700 cm^{-1} .

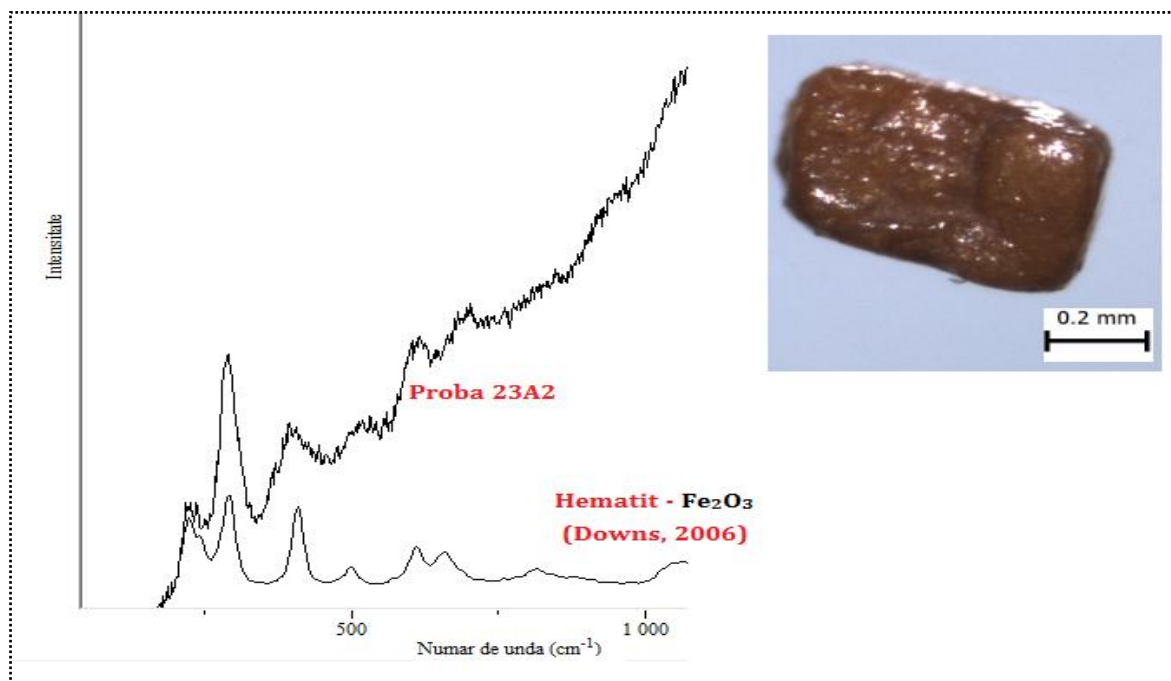


Figura 14. Spectrul micro-Raman al hematitului comparat cu spectrul Raman din literatură după Downs (2006)

Muscovitul identificat prin spectrele micro-Raman din punctele de probare 19B și 37B (figura 15) prezintă benzi foarte clare și cu intensități ridicate. Au fost observate următoarele linii spectrale: $192\text{--}197\text{ cm}^{-1}$, 263 cm^{-1} , $408\text{--}418\text{ cm}^{-1}$, $699\text{--}702\text{ cm}^{-1}$ și 904 cm^{-1} .

Spectrul micro-Raman al pargasitului (figura 16) din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) prezintă următoarele benzi Raman principale: 160 cm^{-1} , 184 cm^{-1} , 240 cm^{-1} , 530 cm^{-1} , 666 cm^{-1} , 743 cm^{-1} și 1007 cm^{-1} . Valorile obținute sunt similare cu cele raportate de către Apopei și Buzgar (2010). Liniile Raman de la 160 cm^{-1} , 184 cm^{-1} și 240 cm^{-1} sunt atribuite vibrației M–O. Modul de deformare al Si_4O_{10} (lanțuri duble de tetraedre) este observat la 530 cm^{-1} . Liniile de la 666 cm^{-1} și 743 cm^{-1} sunt atribuite modurilor de întindere simetrică a legăturii Si–O_b–Si, iar peak-ul 1007 cm^{-1} , întinderii antisimetrice a legăturii Si–O_b–Si (Apopei și Buzgar, 2010).

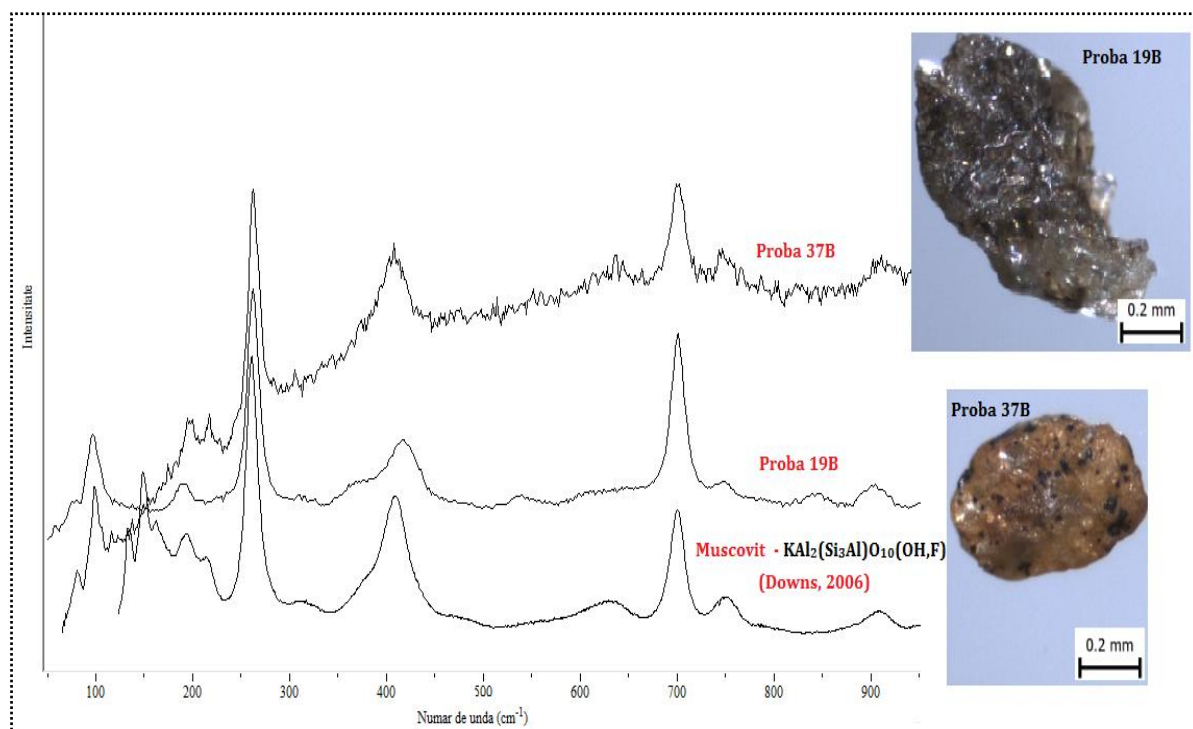


Figura 15. Spectrul micro-Raman al muscovitului comparat cu spectrul din literatură obținut de Downs (2006)

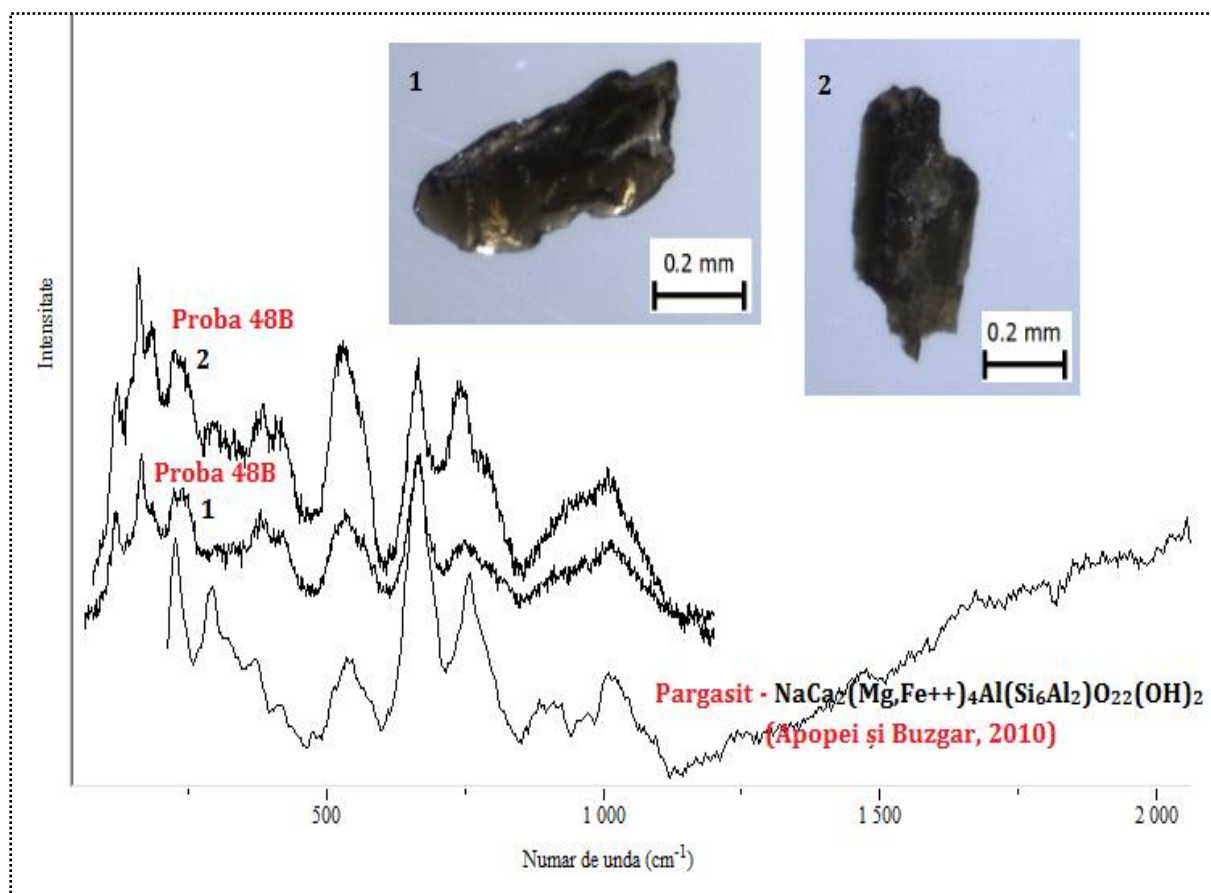


Figura 16. Spectrul micro-Raman al pargasitului

Linia spectrală Raman principală a piroluzitului din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) a fost observată la 640 cm^{-1} , iar alte două peak-uri cu intensități mai scăzute la 287 cm^{-1} și 339 cm^{-1} (Figura 17). Identificarea piroluzitului a fost realizată prin compararea spectrului obținut cu cele raportate din literatură (Buzgar et al., 2009).

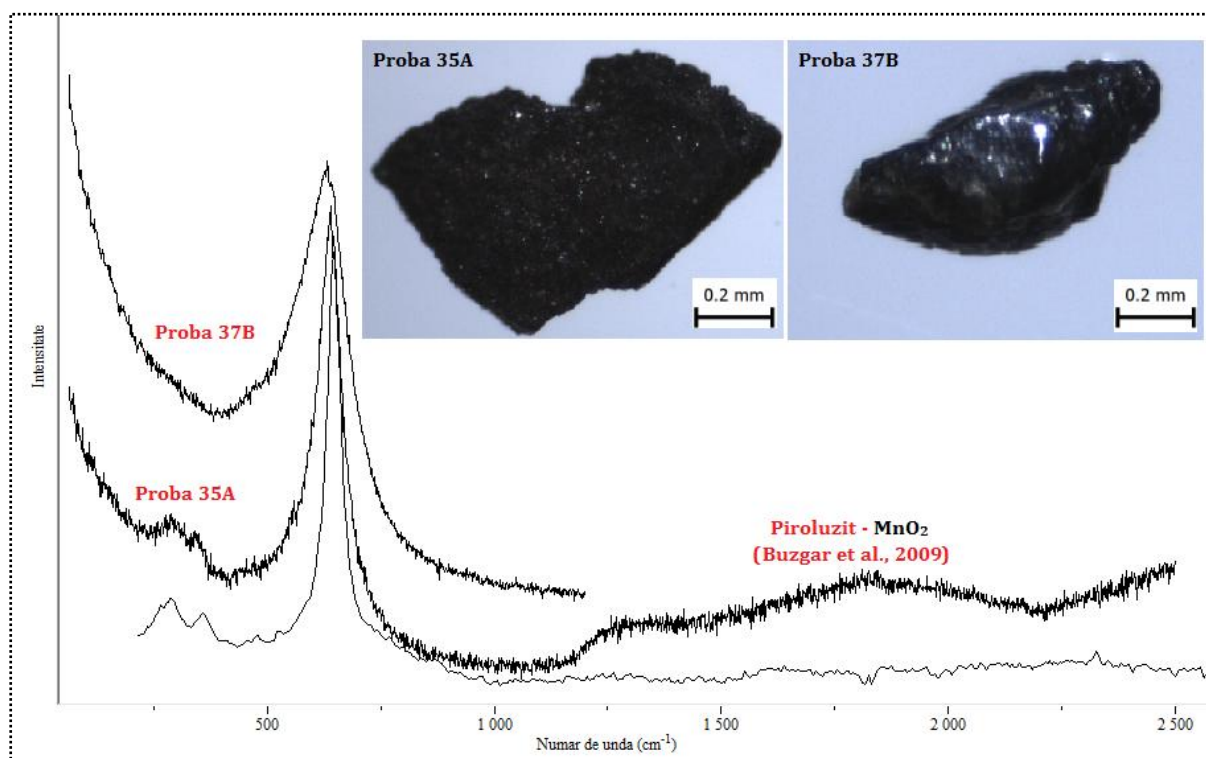


Figura 17. Spectrul micro-Raman al piroluzitului

III.4. GEOCHIMIA SEDIMENTELOR

Normalizarea concentrațiilor elementelor din sedimente de râu la concentrațiile din crusta continentală superioară (UCC) reprezintă o metodă comună de a evalua mobilitatea elementelor de-a lungul proceselor de alterare și transport (Dalai et al., 2004). Conținuturile în elementele urmă din sedimente sunt controlate de factori litogenici, de alterare și antropici și sunt utilizate în identificarea proceselor geochemice și de contaminare antropică. Pământurile rare sunt cele mai imobile elemente și nu sunt afectate de procese geochemice (Wu et al., 2013).

Concentrația elementelor majore și minore determinate în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) în ordine descrescătoare este următoarea: K (2.23 %) > Na (1.84 %) > Mg (1.75 %) > Ca (1.31 %) > Ti (1.28 %) > Ba (524 mg·kg⁻¹) > Zr (365.16 mg·kg⁻¹) > Sr (98.16 mg·kg⁻¹) > Rb (92.47 mg·kg⁻¹) > Ce (81.56 mg·kg⁻¹) > La (40.41 mg·kg⁻¹) > Nd (36.07 mg·kg⁻¹) > Nb (22.21 mg·kg⁻¹) > Th (20.37 mg·kg⁻¹) > Sm (7.03 mg·kg⁻¹) > Cs (4.17 mg·kg⁻¹).

III.4.1. Sodiu (Na), Magneziu (Mg), Potasiu (K), Calciu (Ca) și Titan (Ti)

Sodiul (Na) este un metal alcalin din seria elementelor litofile și este distribuit în toate clasele de minerale. În sedimentele de râu Na se concentrează în general în mineralele argiloase și plagioclaz. Magneziu (Mg) este inclus în majoritatea claselor de minerale și formează minerale proprii precum magnezit (MgCO₃), dolomit (CaMg(CO₃)₂), pirop (Mg₂Al₂(SiO₄)₃), forsterit (Mg₂SiO₄), enstatit (Mg₂Si₂O₆), serpentin, biotit, clorit, montmorilonit etc. K face parte din clasa elementelor litofile și biofile și este un constituent major în feldspați alcalini, muscovit, biotit și în unii amfiboli. Ca este distribuit în minerale precum calcit, feldspați plagioclazi, amfiboli, piroxeni și este adesea asociat cu minerale argiloase precum Ca-montmorilonitul, iar Ti se concentrează în sedimentele de râu ca element principal în minerale precum ilmenit (FeTiO₃), rutil (TiO₂), anataz (TiO₂) și titanit (CaTiSiO₅) (Salminen, 2005).

Conținuturile de Na, Mg, K, Ca, și Ti din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) sunt cuprinse în intervalele 1.25% și 2.13% (cu o medie de 1.84%) - Na, 1.25% și 2.60% (cu o medie de 1.75%) - Mg, 1.41% și 3.55% (cu o medie de 2.23%) - K, 0.44% și 2.55% (cu o medie de 1,31%) - Ca și respectiv 0.87% și 1.93% (cu o medie de 1.28%), în cazul concentrației de Ti (figura 18).

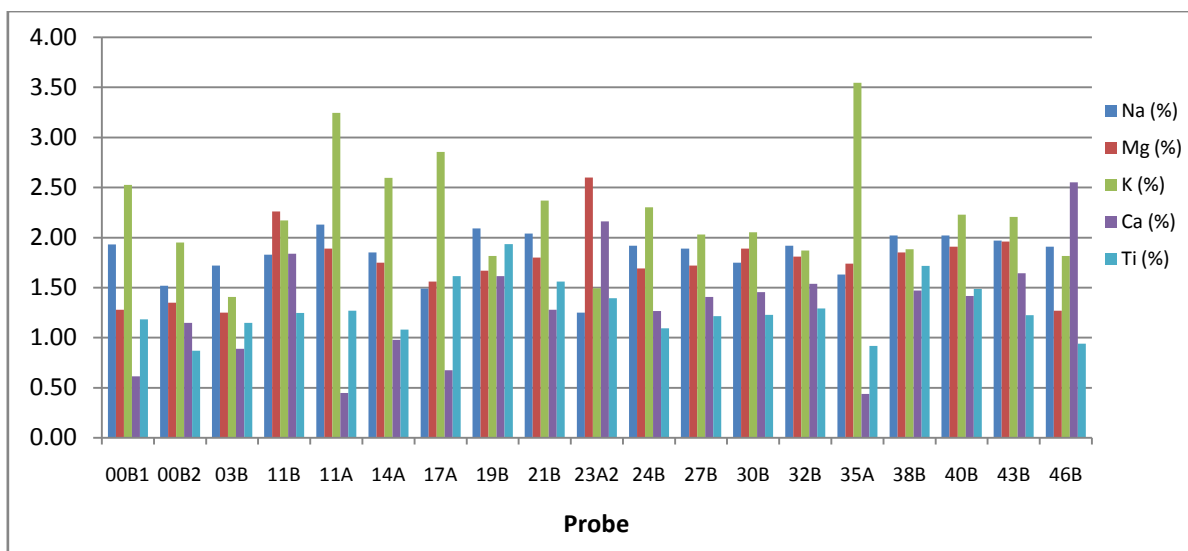


Figura 18. Distribuția Na, Mg, K, Ca și Ti (%) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

Conținuturile medii de Na, Mg, K, Ca și Ti din crusta continentală superioară raportate de Rudnick și Gao (2003) variază de la 3,59% (Ca), 3,27% (Na), 2,80% (K), 2,48% (Mg) la 0,64% (Ti). Concentrațiile medii de Ca, Na, Mg și K din sedimentele râurilor din Europa sunt de 2,44%, 0,90%, 1,20% respectiv 2,01% (Salminen, 2005).

În sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) se observă o scădere a elementelor mobile Mg, Ca, Na și K (figurile 19, 20, 21 și 22). Conținuturile cele mai scăzute de Ca s-au înregistrat în punctele de prelevare 00B1, 11A și 35A (figura 22). Variația conținuturilor de Mg și K este constantă, cu creșteri relativ ușoare în K în punctele de probare 11A și 35A și în Mg în punctele de prelevare 11B și 23A2.

Normalizarea conținutului de Ti din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) la cele din crusta continentală superioară sugerează o creștere moderată (Figura 23). Concentrațiile cele mai ridicate de Ti au fost identificate în punctele de probare 17A, 19B, 21B și 38B.

Seria metalelor alcaline (Na, K, Rb și Cs) și seria metalelor alcalino-pământoase (Mg, Ca, Sr și Ba) sunt cele mai solubile elemente, indicând de cele mai multe ori un proces de sărăcire față de crusta continentală superioară (Wu et al., 2013).

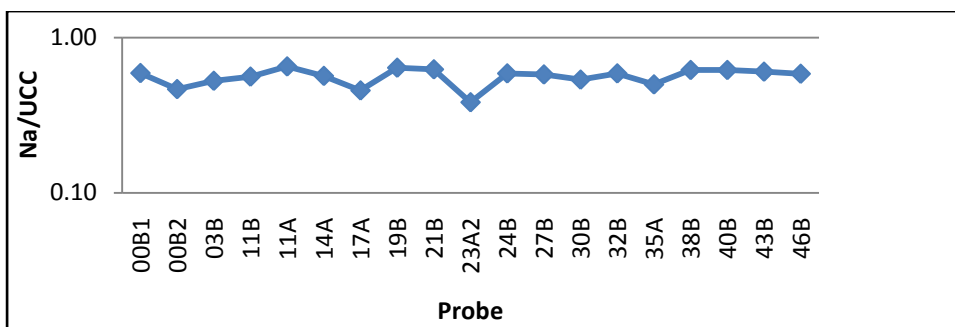


Figura 19. Normarea conținutului de Na (%) la UCC

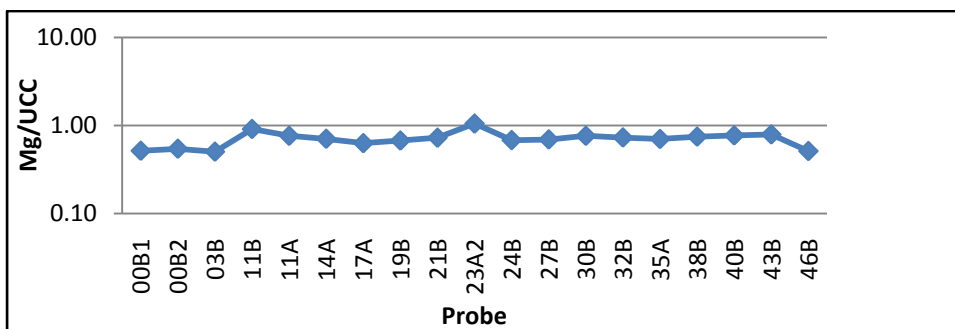


Figura 20. Normarea conținutului de Mg (%) la UCC

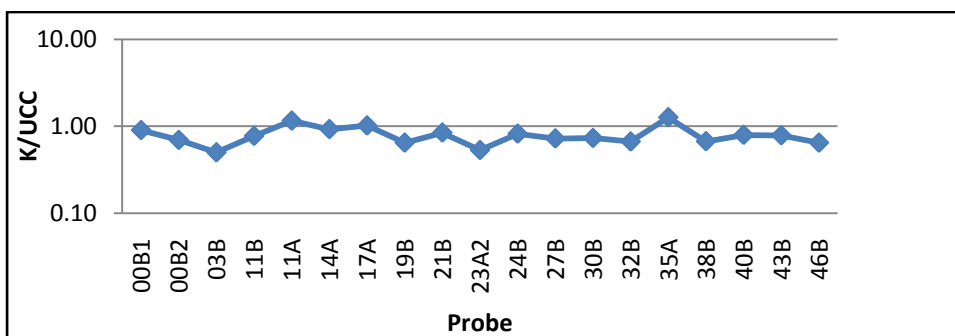


Figura 21. Normarea conținutului de K (%) la UCC

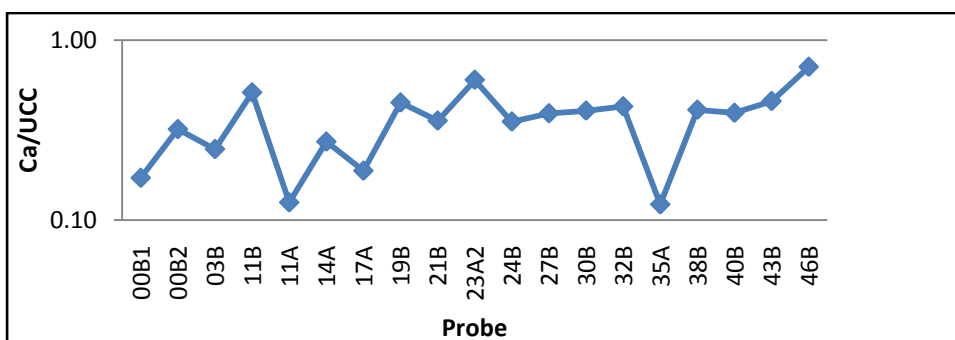


Figura 22. Normarea conținutului de Ca (%) la UCC

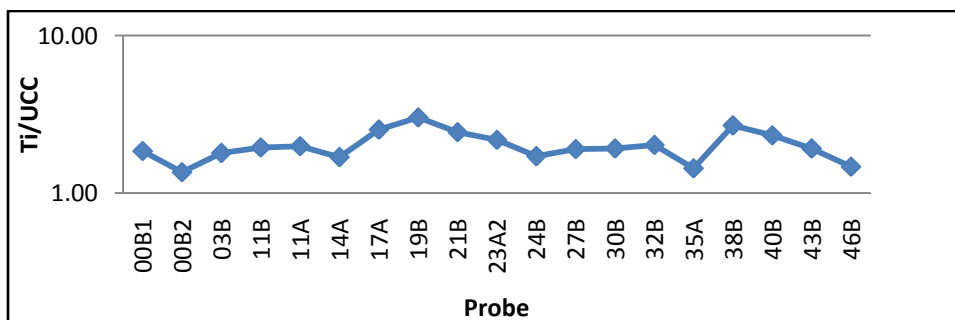


Figura 23. Normarea conținutului de Ti (%) la UCC

III.4.2. Rubidiu și Stronțiu (Rb și Sr)

Rb este un element litofil ce nu formează minerale principale, dar poate substitui K în muscovit, microclin și ortoclaz. Sr este un element litofil ce poate substitui Ca, Ba și K în minerale precum calcit, dolomit, gips, baritină, feldspați potasici și plagioclaz. Mineralele de Sr sunt relativ rare, stronțianit (SrCO_4) și celestina (SrSO_4) și se găsesc în roci sedimentare. În sedimentele de râu Sr poate fi identificat în baritină (BaSO_4), witherit (BaCO_3) și carbonați de calciu (Salminen, 2005).

Abundența acestor elemente în crusta continentală este de $82 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ în cazul Sr și $320 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ în cazul Rb (Rudnick și Gao, 2003).

Conținutul mediu de Rb din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) este de $92.47 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și variază de la $61 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ la $148 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, iar conținutul mediu de Sr este de $96.18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și variază de la $70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ la $139 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (figura 24).

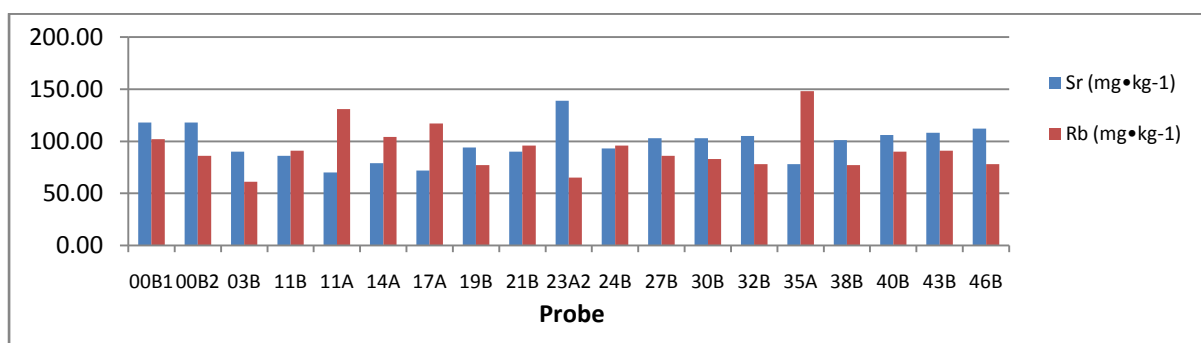


Figura 24. Distribuția Rb și Sr ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

Normalizarea conținuturilor de Rb și Sr din sedimentele râului Bistrița la valorile din crusta continentală superioară, sugerează o creștere accentuată a conținutului de Rb în punctele de probare 11A, 14A, 17A și 35A (figura 25) și o scădere progresivă a conținutului de Sr în toate punctele de probare (figura 26).

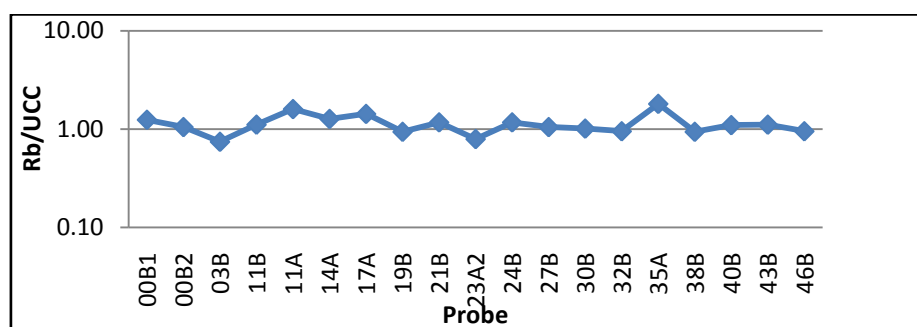


Figura 25. Normarea conținutului de Rb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC

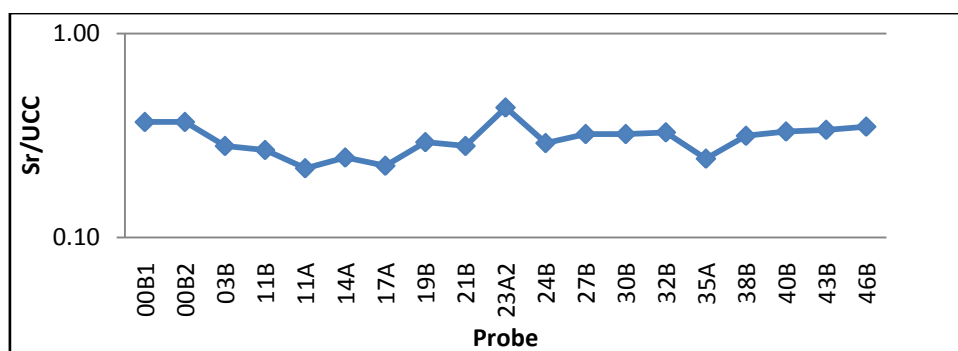


Figura 26. Normarea conținutului de Sr ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC

III.4.3. Zirconiu și Niobiu (Zr și Nb)

Zr formează minerale principale precum zircon (ZrSiO_4), baddeleyite (ZrO_2) și poate substitui Ti în minerale secundare precum ilmenit și rutil, iar Nb este imobil în condiții de mediu și formează minerale rare însă importante din punct de vedere economic, precum piroclor $(\text{Na,Ca})_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6(\text{OH,F})$, columbit-tantalit $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$, stibiocolumbit $\text{Sb}(\text{Nb,Ta})\text{O}_4$, prezentându-se și ca element accesoriu în biotit, rutil, titanit, casiterit și zircon (Salminen, 2005).

Conținutul de Zr din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) este în medie de $356.16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și variază de la $212 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ la $767 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (figura 27). Indicatorii dispersiei (varianța și deviația standard) exclud uniformitatea setului de date sugerând un grad de dispersie foarte ridicat (14304.47) în cazul elementului Zr.

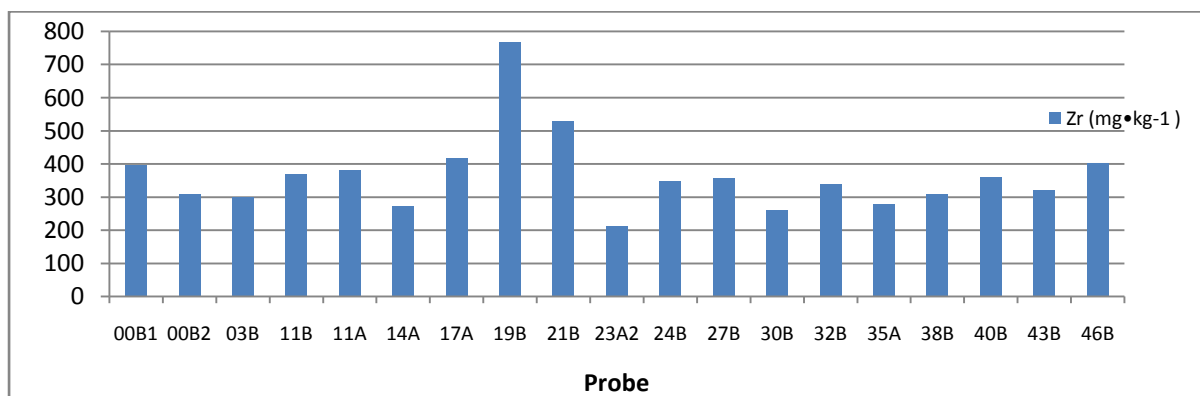


Figura 27. Distribuția Zr ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

Concentrația de Nb din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) variază de la 17 mg·kg⁻¹ la 31 mg·kg⁻¹, cu o valoare medie de 22.21 mg·kg⁻¹ (Figura 28). Deviația standard (s.d.) și varianța (cv%) sunt de 3.52 și respectiv 12.40%.

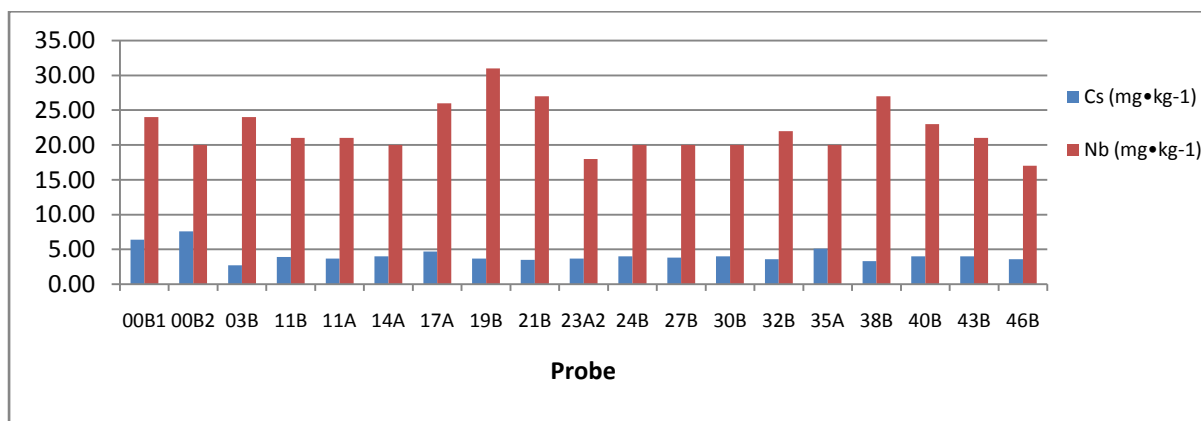


Figura 28. Distribuția Nb și Cs (mg·kg⁻¹) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

Valoarea medie a Zr din crusta continentală superioară este 193 mg·kg⁻¹ (Rudnick și Gao, 2003), iar normalizarea concentrațiilor sugerează o creștere accentuată, valorile cele mai ridicate fiind identificate în punctele de probare 19B (767 mg·kg⁻¹) și 21B (529 mg·kg⁻¹) (figura 29).

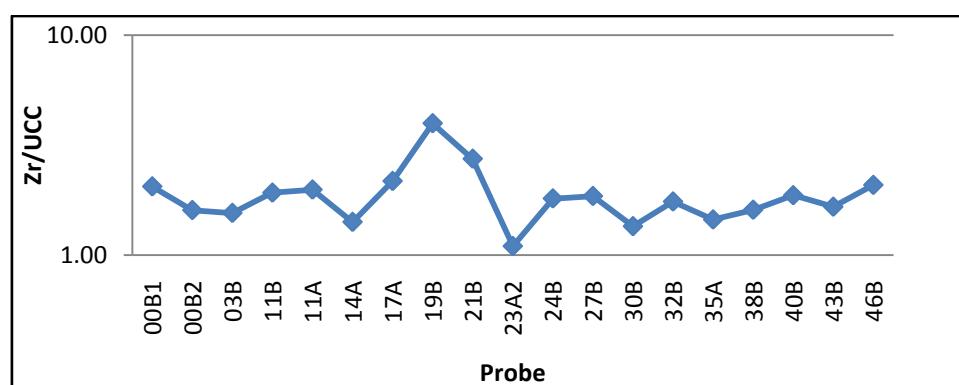


Figura 29. Normarea conținutului de Zr (mg·kg⁻¹) la UCC

Conținutul de Nb prezintă o creștere accentuată față de valorile din crusta continentală superioară, iar concentrațiile cele mai ridicate sunt întâlnite în punctele de prelevare 00B1, 03B, 17A, 19B, 21B și 46B (figura 30).

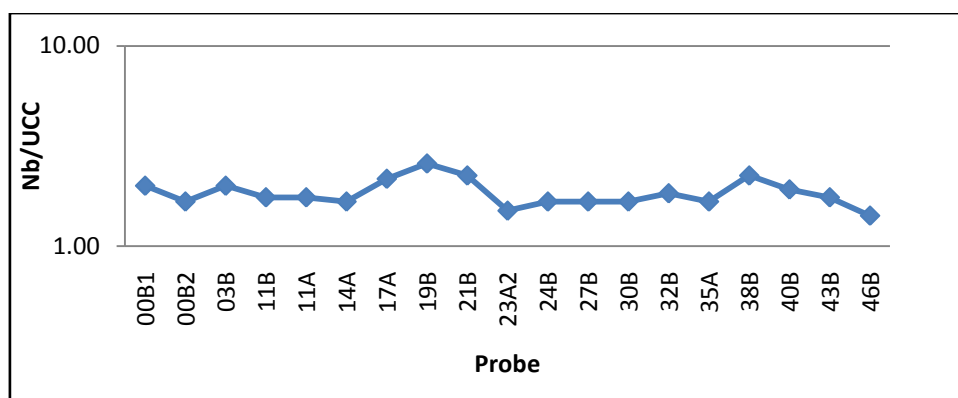


Figura 30. Normarea conținutului de Nb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC

III.4.4. Cesi și Bariu (Cs și Ba)

Cs este un element relativ rar cu o abundență în crusta terestră superioară de $4.90 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Rudnick și Gao, 2003). Acesta apare ca substituent al K în mice și feldspați potasici și este asociat cu Pământurile Rare (REEs), U, Th și Bi.

Ba este un element litofil ce substituie des elementele K și Ca în feldspați potasici, mice, piroxeni, amfiboli, apatit și calcit, iar ca și element principal acesta se concentrează în baritină (BaSO_4) (Salminen, 2005).

Conținuturile de Cs și Ba din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) variază de la $2.70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ la $7.60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ cu o valoare medie de $4.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Cs) și respectiv de la $259.80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ la $925.30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ cu o medie de $524.86 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Ba) (figurile 28 și 31). Indicatorii dispersiei (varianța și deviația standard) exclud uniformitatea setului de date sugerând un grad de dispersie foarte ridicat în cazul elementului Ba (21359) indicând activități de natură antropică datorate aportului de baritina.

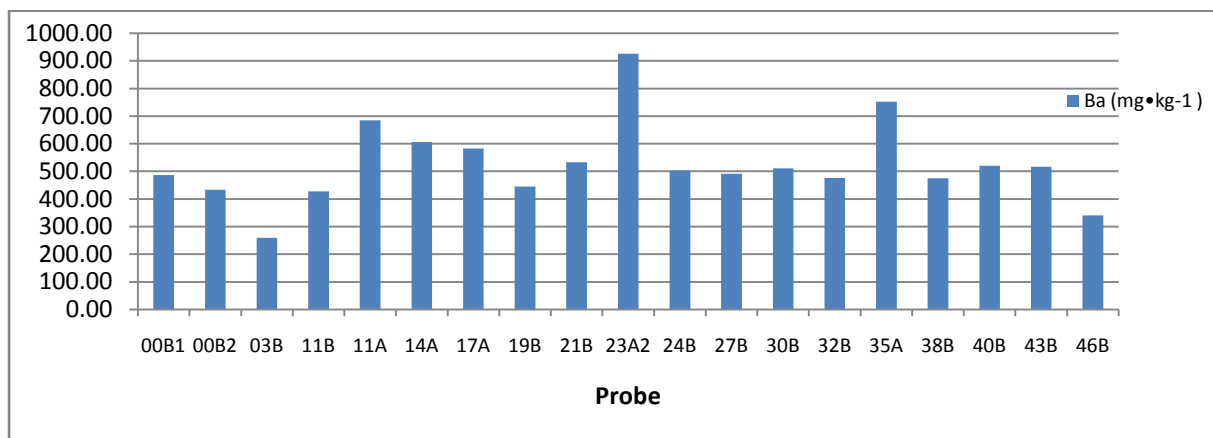


Figura 31. Distribuția Ba ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

Conținutul mediu de Ba din crusta continentală superioară este de $628 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Rudnick și Gao, 2003), iar normalizarea Ba din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) la cele din crusta continentală superioară arată valori mai ridicate a concentrațiilor în punctele de probare 23A2 ($925.30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) și 35A ($752.50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) și o scădere accentuată față de conținuturile din crustă în punctul de prelevare 03B ($259.80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Figura 32). În sedimentele râurilor din Europa concentrația medie de Ba este de $386 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Salminen, 2005).

Valorile de conținut pentru Cs sunt în general ușor mai scăzute decât cele din crusta superioară, cu excepția a două probe, 00B1 și 00B2, la care valorile sunt aproape duble față de cele din crusta continentală superioară (Figura 33).

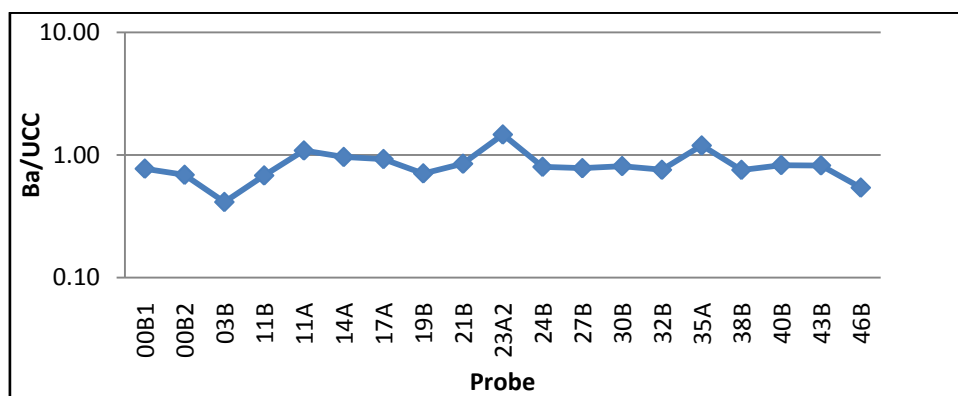


Figura 32. Normarea conținutului de Ba ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC

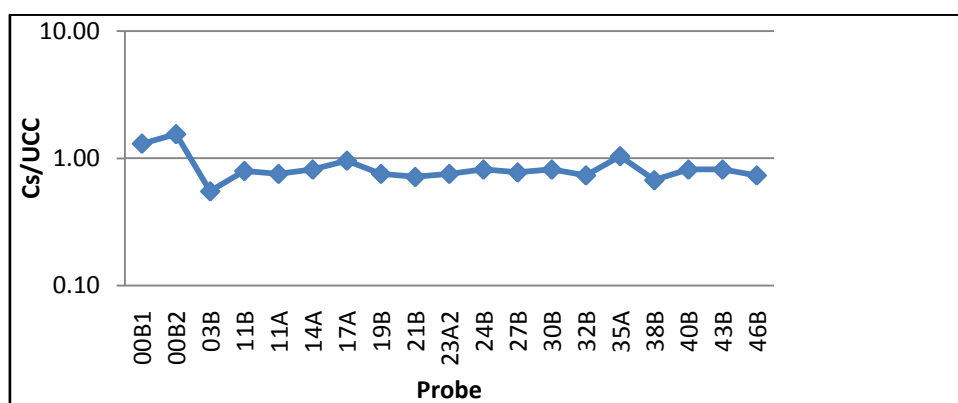


Figura 33. Normarea conținutului de Cs ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC

III.4.5. Lantanide și Thoriu ((La, Ce, Nd, Sm) și Th)

Pământurile rare (REEs) sunt utilizate pentru a identifica proveniența sedimentelor deoarece mobilitatea lor este foarte scăzută în procesele ce au loc la suprafața pământului (Um et al., 2013). Seria lantanidelor include elementele de la Lantan (La) la Lutețiu (Lu) cu numere atomice ce variază de la 57 la 71. În literatură acestea sunt grupate în trei subgrupe: lantanide ușoare (La - Nd), lantanide medii (Pm - Ho) și lantanide grele (Er - Lu). Analiza geochemică a sedimentelor din râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) cuprinde La, Ce, Nd și Sm.

Lantanul formează minerale precum Lanthanit - (La) $(La,Ce)_2(CO_3)_3 \cdot 8(H_2O)$, bastnasit - (La) $La(CO_3)F$, monazit - (La) $(Ce,La,Nd)[PO_4]$, cerit - (La) $(La,Ce,Ca)_9(Mg,Fe^{3+})(SiO_4)_6[SiO_3(OH)](OH)_3$ și se concentrează ca element urmă în minerale precum biotit, apatit, piroxeni și feldspați (Salminen, 2005). Abundența La în crusta terestră superioară este de $31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Rudnick și Gao, 2003).

Conținutul mediu de La din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) este de $40.41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ și variază de la $23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ la $62.50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (figura 34).

Comparat cu valorile obținute de Salminen (2005) în sedimentele râurilor din Europa ($32.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) aceste conținuturi medii sunt mai mari. Prin normalizarea la valoarea medie din crusta continentală superioară, La indică un conținut mai ridicat în punctul de probare 35A și un conținut scăzut în punctul de probare 23A2 (figura 35).

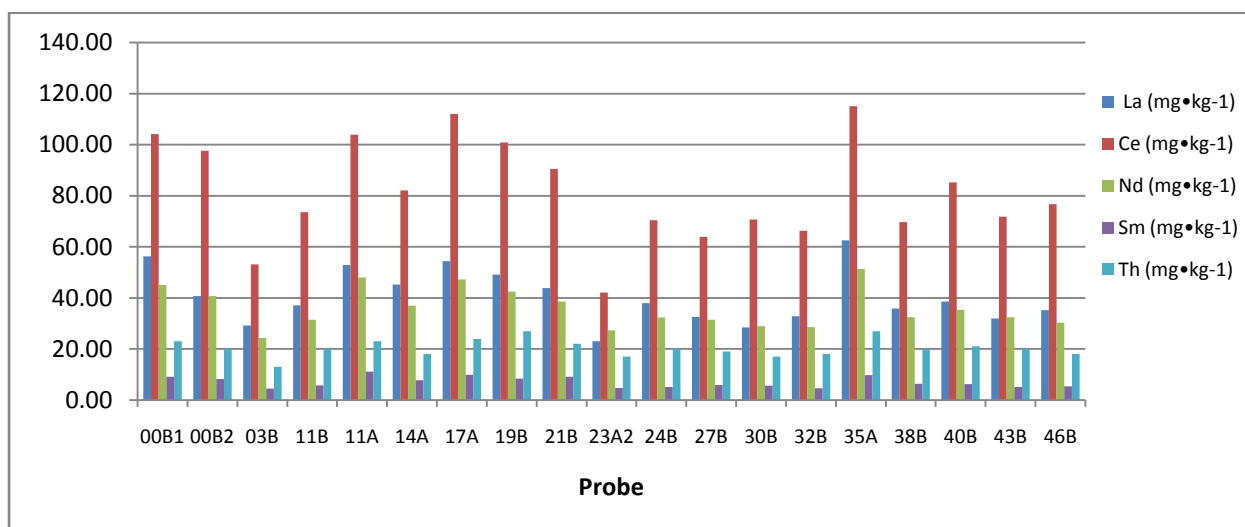


Figura 34. Distribuția Lantanidelor și Th ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

Ceriu este elementul cu abundența cea mai ridicată dintre toate REE și formează minerale precum monazit - (Ce) (Ce,La,Nd,Th)[PO₄], xenotim (Y,Ce)PO₄, cerit - (Ce) (Ce,La,Ca)₉(Mg,Fe³⁺)(SiO₄)₆[SiO₃(OH)](OH)₃. Este întâlnit ca element accesoriu în allanit, apatit, zircon, și titanit (Salminen, 2005).

Concentrația medie a lantanidelor din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) este următoarea: Ce > La > Nd > Sm.

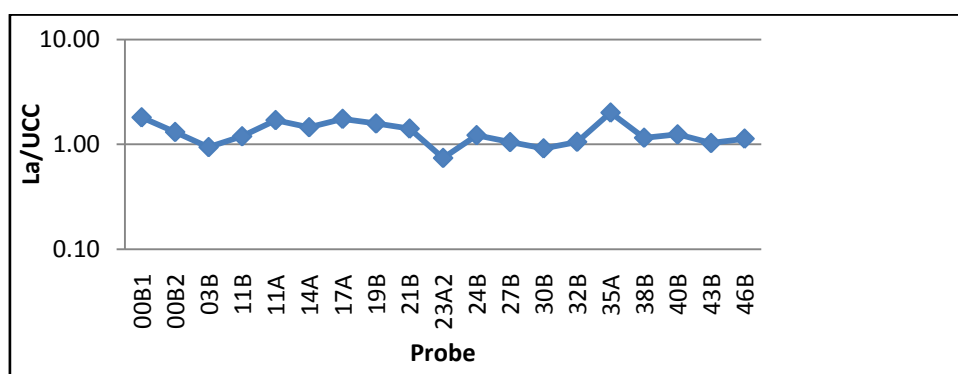


Figura 35. Normarea conținutului de La (mg·kg⁻¹) la UCC

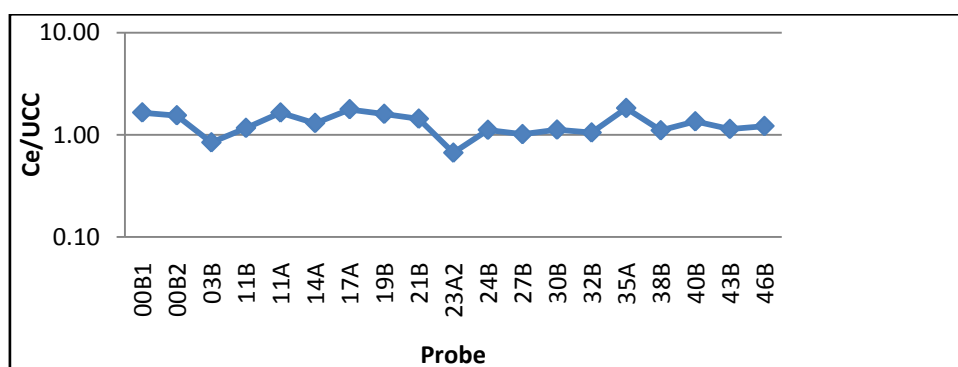


Figura 36. Normarea conținutului de Ce (mg·kg⁻¹) la UCC

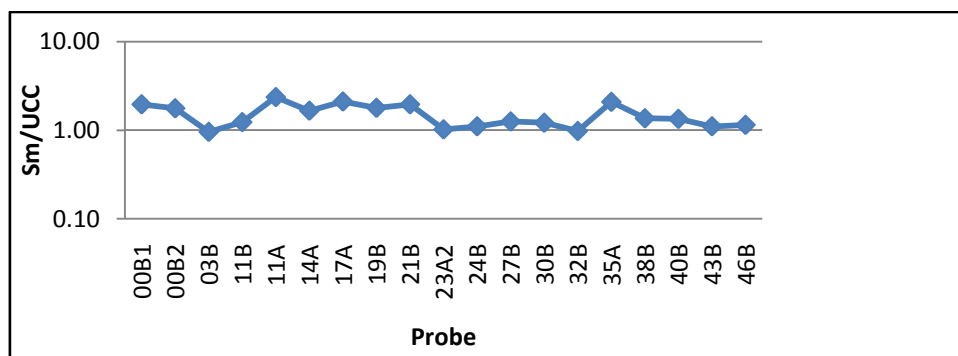


Figura 37. Normarea conținutului de Sm (mg·kg⁻¹) la UCC

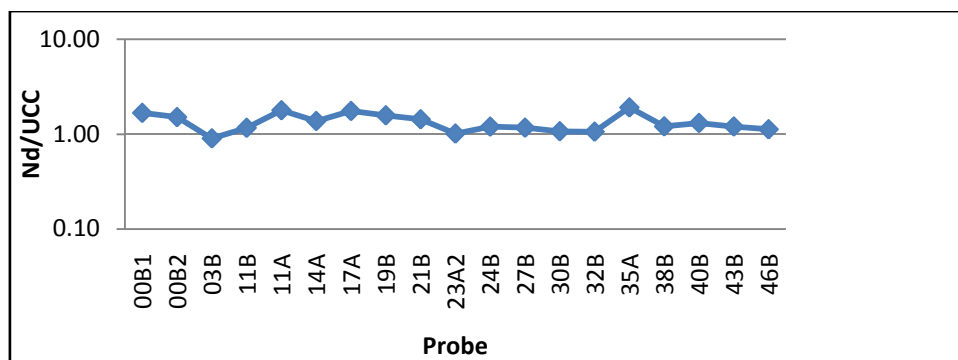


Figura 38. Normarea conținutului de Nd ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC

Rudnick și Gao (2003) indică abundența lantanidelor ușoare la nivelul crustei terestre continentale astfel: La ($31 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Ce ($63 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), Nd ($27 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) și Sm ($4.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Normarea conținuturilor din sedimentele râului Bistrița la cele din crustă indică o creștere accentuată a conținuturilor de pământuri rare în punctul de probare 35A (figurile 35, 36, 37 și 38). Zăcămintele de U prezintă concentrații în elemente radioactive precum radiu (Ra), thoriu (Th) și plumb (Pb) și conțin minerale cu conținuturi semnificative în pământuri rare (REEs), calciu și alte elemente ce substituie cationii în structura cristalină (Laidlow, 2013). Valorile de conținut pentru Th sunt mai ridicate decât cele din crusta continentală superioară (figura 39).

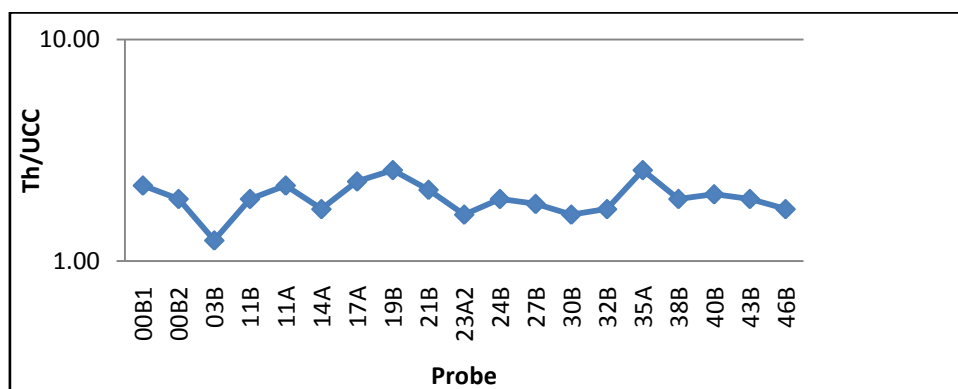


Figura 39. Normarea conținutului de Th ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) la UCC

Per ansamblu concentrațiile elementelor analizate prezintă valori mai mari sau mai mici comparativ cu valorile din crusta continentală superioară (figura 40). Se constată conținuturi mai scăzute pentru Sr și Ca și semnificativ mai ridicate pentru Ti, Zr și Nb. Explicația este dată de mineralogia sedimentelor și distribuția zăcămintelor în

raport cu punctele de probare. Relația dintre Ca și Sr este explicată de substituția Ca de către Sr în calcitul și dolomitul din sedimente, iar Nb se concentrează în rutilul și zirconiul din probe.

Th prezintă o scădere intensă a concentrațiilor față de valorile din crusta continentală superioară.

Concordanța dintre varianță și deviația standard este dată de seria: Na > Ti > Mg > K > Ca > Cs > Sm > Th > Nb > Nd > La > Sr > Ce > Rb > Zr > Ba.

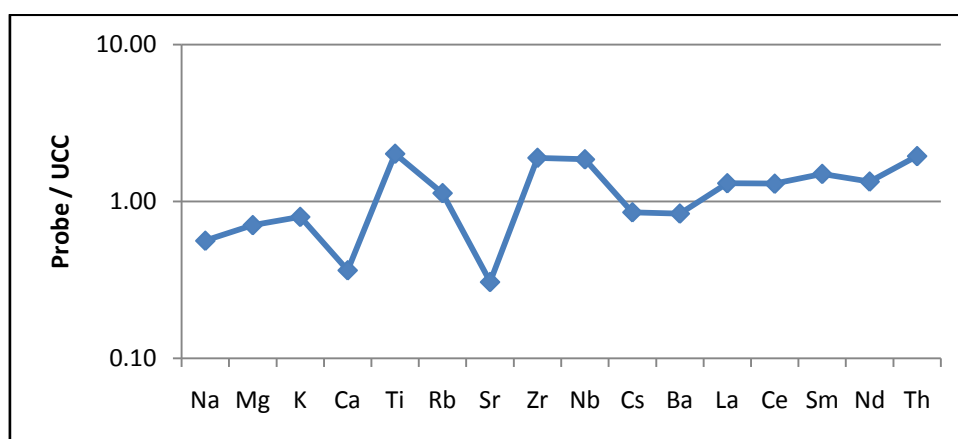


Figura 40. Compoziția chimică a elementelor din sedimentele râului Bistrița normalizată la UCC

III.5. SUSCEPTIBILITATEA MAGNETICĂ

Concentrația medie de Fe din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) este de 5.50% și variază de la 4.26% la 8.51%. Probele analizate prezintă valori scăzute ale susceptibilității magnetice. Conținuturile de Fe obținute prin XRF prezintă o corelație relativ bună cu aceste valori de susceptibilitate magnetică, ceea ce indică o concentrare a Fe și în minerale feromagnetice (ex. magnetit).

Tabel 5. Determinarea susceptibilității magnetice

Probe	Susceptibilitatea magnetică (10^{-3} SI)	Fe ₂ O ₃ (%)
00B1	0.08	6.08
03B	0.34	4.60
09A	0.13	4.95
11B	0.15	4.97
11A	0.07	5.14
14A	0.18	5.25
17A	0.11	5.72
19B	0.31	5.46
21B	0.18	5.52
23A2	0.97	8.51
24B	0.23	4.91
27B	0.45	5.17
30B	0.49	5.57
32B	0.46	5.32
35A	0.13	6.31
38B	0.46	5.76
40B	0.33	5.66
43B	0.29	5.33
46B	0.07	4.26

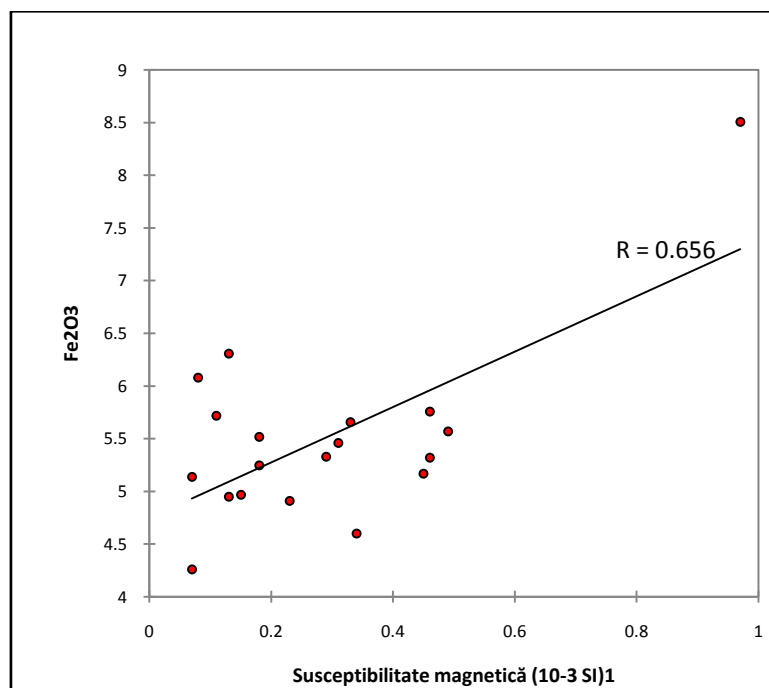


Figura 41. Corelația conținutului de Fe (%) cu susceptibilitatea magnetică

Capitolul IV: EVALUAREA RISCULUI GEOCHIMIC PRODUS DE POLUAREA CU ELEMENTE MINORE ÎN SEDIMENTELE RÂULUI BISTRIȚA (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

IV.1. PARAMETRI STATISTICI

IV.1.1. Statistică descriptivă

Pentru elementele Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd și Pb au fost determinați o serie de parametri statistici: numărul de probe (n), valorile minime și maxime, media aritmetică, media geometrică, mediana, modulul, deviația standard, Skewness (asimetria), curba Kurtosis, cuartilele 1 și 3, intervalul intercuartil și varianța. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 6.

Tabel 6. Analiza parametrilor statistici pe râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

Parametri	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
	<i>mg·kg⁻¹</i>							
Nr. de probe (n)	52	52	52	52	52	52	52	52
Minim	39	11.2	16	17	50	8.2	0.11	17
Maxim	99	38.5	48	451	1117	170	2.38	139
Media aritmetică	71.44	14.90	30.10	45.63	126.19	24.44	0.43	36.35
Media geometrică	70.26	14.61	30.87	34.76	102.91	18.93	0.37	33.36
Mediana	71.5	14.6	29	31	98.5	16.1	0.37	32
Modul	75	14.7	-	-	82	10.6	0.27	-
Deviația standard	12.77	3.80	6.82	62.91	151.24	26.00	0.32	19.92
Kurtosis	2.86	30.09	3.17	34.84	37.14	20.56	27.14	16.87
Skewness	-0.11	4.78	0.19	5.47	5.71	3.89	4.42	3.48
Cuartila 1	64.25	13.32	26	23.25	79	11.82	0.27	27
Cuartila 3	78	15.2	35	42	116.5	24.97	0.51	38.75
Intervalul intercuartil	13.75	1.88	9	18.75	37.5	13.15	0.24	11.75
Varianța	163.19	14.41	46.56	3957.41	22872.55	676.12	0.10	396.94

Media aritmetică a fost calculată cu relația:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

unde n = numărul de determinări, x_i = valoarea determinărilor individuale.

Media geometrică se calculează cu relația:

$$\bar{x}_g = \left(\prod_{i=1}^n x_i \right)^{1/n}$$

\bar{x}_g = media geometrică, iar x_i = valoarea determinărilor ($i = 1, 2, 3, \dots, n$).

Mediana reprezintă valoarea situată în centrul unui set de date aranjate în ordine crescătoare sau descrescătoare împărțind valorile în două părți egale.

Moda unui ansamblu de date reprezintă valoarea întâlnită cel mai frecvent.

Varianța (σ^2) – este o metodă obișnuită de măsură a dispersiei și reprezintă media aritmetică a pătratelor abaterilor observate în raport cu media.

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

Deviația standard (σ) – reprezintă variația datelor de la medie. Se calculează ca fiind radical din varianță, după relația:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Cuartile – împart domeniul valorilor observate în 4 părți, de frecvențe egale cu o pătrime. Ca ordin de mărime, prima cuartilă (Q_1) este inferioară medianei, a doua cuartilă (Q_2) este egală cu mediana, iar a treia cuartilă (Q_3) este superioară acesteia. *Intervalul intercuartil* reprezintă diferența dintre cuartila superioară (Q_3) și cea inferioară (Q_1).

Skewness (asimetria) – reprezintă o măsură statistică a direcției și gradului de asimetrie. La valoare 0 indică o distribuție simetrică, o valoare pozitivă indică o asimetrie spre dreapta, iar o valoare negativă spre stânga. Valorile între -3 și +3 sunt tipice probelor cu o distribuție normală. Se calculează astfel:

$$\sqrt{b_1} = \frac{m_3}{m_2^{3/2}}$$

unde m_3 și m_2 reprezintă momente centrate de ordinul 3, respectiv 2, date de formula:

$$m_r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^r$$

Kurtosis (aplatizarea) – reprezintă o măsură a gradului de aplatizare a curbei de distribuție și se poate calcula după relația:

$$b_2 = \frac{m_4}{m_2^2}$$

Datele au fost grupate în șapte intervale egale conform formulei:

$$k = 1 + \frac{10}{3} \log_{10} N$$

unde k reprezintă numărul de clase, N reprezintă numărul de probe.

Rezultatele obținute pentru conținuturile de Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, și Pb, prin analiza statistică, sunt redate în Tabelul 6.

Valorile determinate pentru conținutul în elemente minore au înregistrat variații diferite. Parametrii de tendință centrală, precum media aritmetică și mediana indică valori mai ridicate pentru elementele Zn și Cr. Parametrul Skewness sugerează un grad ridicat de asimetrie pozitivă spre dreapta, cu o distribuție lognormală (excepție doar în cazul Cr), iar varianța arată un grad foarte ridicat de dispersie doar în cazul Zn.

IV.1.2. Fondul geochimic

Termenul de fond geochimic a fost introdus inițial pentru a diferenția valorile normale de anomalii care indică prezența unei mineralizații. Pentru a stabili această limită dintre fond geochimic și anomalii a fost introdusă noțiunea de *prag geochimic* (Reimann și Garrett, 2005).

Fondul geochimic a devenit o referință importantă odată cu creșterea gradului de poluare în mediu și cu un număr tot mai mare de investigații asupra poluării în aer, apă sol și sediment (Matschullat et al., 2000). Acesta reprezintă un interval de valori folosit pentru a deduce nivelul de concentrații reflectat în procesele naturale neinfluențate de activitățile antropice. Pragul geochimic reprezintă limita superioară a acestui interval și separă valorile de fond de anomalii geochimice (Reimann și Garrett, 2005).

Fondul geochimic sau fondul natural este o măsură relativă care face distincția dintre sursele naturale și influențele antropogene (Matschullat et al., 2000).

Pentru a stabili abundența normală sau concentrațiile de fond, un număr substanțial de probe trebuie colectate pentru a diferenția posibilele surse naturale sau antropice.

Matschullat et al. (2000) a identificat mai multe metode de determinare a fondului geochimic. *Metoda Lepeltier* se bazează pe o evaluare grafică a sumelor cumulate în scară dublu-logaritmică. Graficul prezintă o discontinuitate în aranjarea liniară a datelor ce indică separarea a două populații. Această metodă nu poate fi utilizată în cazul unui număr mic de probe. *Curba frecvenței relative cumulate* se bazează pe același principiu grafic. *Metoda intervalului normal* este o metodă des utilizată pentru stabilirea fondului geochimic și se calculează după următoarea relație:

$$\text{Fondul geochimic} = \text{media} \pm 2\sigma$$

Utilizarea metodei intervalului normal este bazată pe o interpretare greșită. În scop geochimic este dorită identificarea valorilor excepționale, și nu a valorilor extreme a distribuțiilor normale sau lognormale de care adesea statisticienii sunt interesați. Anomaliile geochimice nu reprezintă aceste valori extreme, ci valori cu origine diferită asociate cu procese de mediu. Valorile anormale pot fi uneori identice cu valorile extreme ale distribuției, din acest motiv metoda „media $\pm 2\sigma$ ” pare să funcționeze adecvat în unele situații, dar nu oferă rezultate acceptabile atunci când anomaliile sunt în număr relativ mare față de populația de fond (Reimann et al., 2005).

Reimann et al. (2005) sugerează o metodă mai precisă de calcul a fondului geochimic, și anume după relația următoare:

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

unde, *MAD* reprezintă deviația absolută a medianei.

Această ultimă metodă a fost utilizată și în cazul rezultatelor obținute pe probele prelevate de pe râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui). Rezultatele obținute pentru fond, respectiv prag geochimic, sunt prezentate în tabelul 7.

Tabel 7. Determinarea fondului geochimic pe râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

Element	Fond geochimic	Prag geochimic	Fond mediu geochimic
	<i>mg·kg⁻¹</i>	<i>mg·kg⁻¹</i>	<i>mg·kg⁻¹</i>
Cr	84.5 - 58.5	84.5	67.40
Co	16.3 - 12.9	16.3	13.95
Ni	37 - 21	37	28.5
Cu	49 - 13	49	30.70
Zn	136.5 - 60.5	136.5	92.48
As	27.1 - 5.1	27.1	15.75
Cd	0.59 - 0.15	0.59	0.35
Pb	44 - 20	44	30.87

IV.1.3. Indici de poluare

Indexul de poluare (PLI)

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \times \dots \times CF_n}$$

Unde n este numărul de elemente analizate în probele de sediment (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd și Pb) iar $CF = C_{\text{metal}} / C_{\text{metal din fondul geochimic}}$.

Dacă valoarea PLI este mai mare ca 1 zona este contaminată, iar dacă valoarea PLI este mai mică decât 1, nu există contaminare (Kabir et al., 2011; Chen et al., 2012; Wijaya et al., 2013).

Indexul de risc ecologic (RI)

$$RI = \sum_{m=1}^n (T_m \times \frac{C_m}{C_b})$$

Unde n = numărul de elemente analizate (în această situație au fost luate în calcul 7 elemente : Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb și As), iar T_m = factor de toxicitate pentru o substanță dată (Cr = 2, Cd = 30, Zn = 1, As = 10 și Pb, Cu, Ni = 5) (Yang et al., 2009; Kabir et al., 2011; Wijaya et al., 2013). C_m = concentrația elementului analizat din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui), iar C_b = valoarea medie a fondului geochimic.

Interpretarea rezultatelor (Kabir et al., 2011):

RI < 300	Index de risc ecologic scăzut spre moderat
300 < RI < 600	Ridicat
RI > 600	Extrem de ridicat

Indexul de prioritate (P_{index})

$$P_{index} = \sum PLI^N, RI^N, sI_{geo}^N$$

$$0 \leq P_{index} \leq 3$$

$$sI_{geo} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{I_{geoi}}{(I_{geoi})_{max}} \right],$$

unde n = numărul total de elemente determinate, I_{geoi} = valorile indicelui de geo-acumulare calculate pentru fiecare element

P_{index} este utilizat de mai mulți autori (Kabir et al., 2011; Wijaya et al., 2013) pentru a combina nivelul de risc ecologic determinat de concentrația elementelor minore în sedimentele unui râu.

RI^N poate fi calculat divizând valoarea indexului de risc ecologic calculat pentru fiecare probă de sediment în parte, la valoarea maximă a indexului de risc ecologic calculată pentru un set de probe de sediment ($RI^N = RI/RI_{\text{max}}$). Situația este similară atât în cazul indexului de poluare ($PLI^N = PLI/PLI_{\text{max}}$) cât și în cazul indexului de geo-acumulare ($SI_{\text{geo}}^N = SI_{\text{geo}}/SI_{\text{geo max}}$).

Valorile obținute după normalizare au fost aplicate în relația de calcul de mai sus a indexului de prioritate (P_{index}) (Kabir et al., 2011; Wijaya et al., 2013).

În cazul sedimentelor din râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) indexul de prioritate a fost determinat pentru următoarele opt elemente: Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd și Pb.

Valorile cele mai ridicate au fost identificate în punctul de prelevare 35 A, situat în zona minelor de exploatare a uraniului (Crucea, județul Suceava) (figura 42).

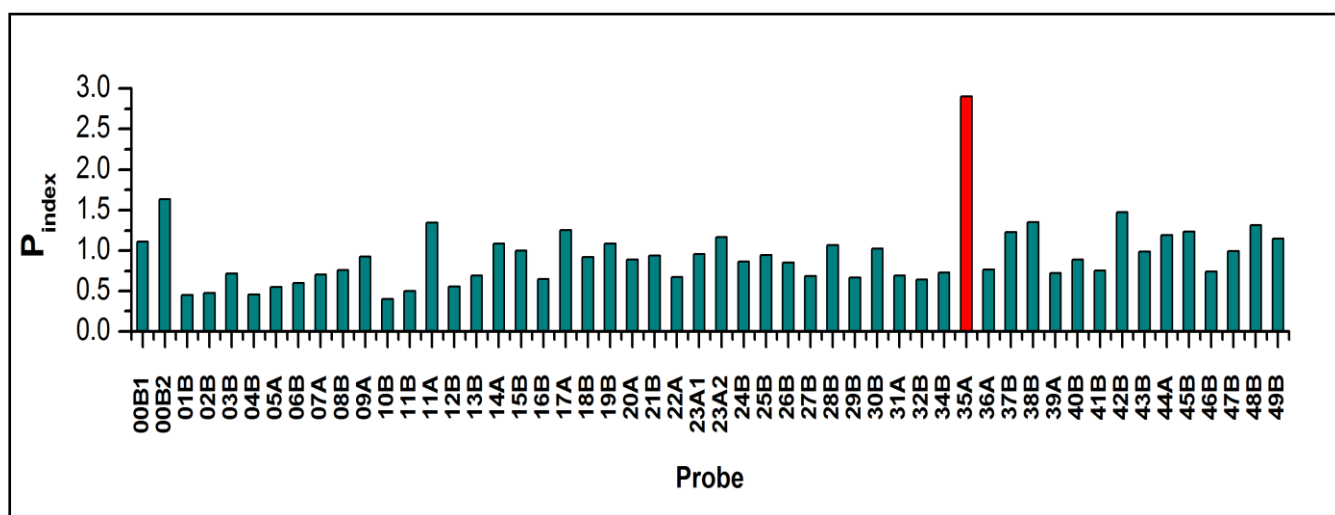


Figura 42. Evaluarea indexului de prioritate pentru conținutul de metale grele din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

Indicele de geo-acumulare (I_{geo})

Un criteriu de a evalua gradul de poluare cu elemente minore în sedimente îl reprezintă indicele de geo-acumulare, introdus în mod original de Müller (1969), pentru a determina și a defini gradul de contaminare cu metale grele în sedimente (Zhang et al., 2009).

Indicele de geo-acumulare este foarte utilizat în studiul poluării sedimentelor. (Audry et al., 2004; Moore et al., 2009; Mohiuddin et al., 2010; Olubunmi, 2010; Jiang et al., 2013; Wijaya et al., 2013).

Indicele de geo-acumulare se calculează după relația:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_x}{1.5 \times B_x} \right)$$

unde C_x reprezintă concentrația metalului în sediment, B_x reprezintă fondul geochimic sau natural al metalului, iar 1.5 este un factor de corecție al fondului natural, datorat modificărilor ce pot să apară în litologie (Zhang et al., 2009).

În relația de calcul a indicelui de geo-acumulare unii autori utilizează ca valori ale fondului geochimic, valori ale elementului din crusta terestră.

Interpretarea rezultatelor obținute se realizează în funcție de următoarele intervale sau clase ce sunt reprezentate în tabelul 8.

Tabel 8. Evaluarea indicelui de geo-acumulare

<i>Clase</i>	<i>Valori</i>	<i>Calitatea sedimentului</i>
0	$I_{geo} < 0$	Practic necontaminat
1	$0 < I_{geo} < 1$	Necontaminat spre moderat contaminat
2	$1 < I_{geo} < 2$	Moderat contaminat
3	$2 < I_{geo} < 3$	Moderat spre puternic contaminat
4	$3 < I_{geo} < 4$	Puternic contaminat
5	$4 < I_{geo} < 5$	Puternic contaminat spre foarte puternic contaminat
6	$5 < I_{geo}$	Foarte puternic contaminat

Factorul de îmbogățire (EF)

Factorul de îmbogățire (EF) se bazează pe standardizarea elementelor chimice la un element de referință (Kumar și Edward, 2009). EF se calculează pentru a observa

dacă nivelul elementelor din sedimente este de origine antropică, provenite de exemplu, din contaminare.

La fel ca indicele de geo-acumulare și factorul de îmbogățire este un criteriu foarte frecvent utilizat de determinare a gradului de poluare cu elemente minore în sedimente (Zhang et al., 2009; Mohiuddin et al., 2010; Ahiamadjie et al., 2011; Zhou et al., 2014).

Factorul de îmbogățire se calculează după relația:

$$EF = \frac{[C_x / C_{ref}]_{probă}}{[C_x / C_{ref}]_{fond\ gc.}}$$

unde C_x reprezintă concentrația elementului din probă, respectiv fondul geochimic al elementului, iar C_{ref} reprezintă concentrația elementului referință din probă, respectiv fondul geochimic al acestuia (Ahiamadjie et al., 2011).

Cinci clase de contaminare au fost stabilite în funcție de factorul de îmbogățire:

$EF < 2$ – *îmbogățire minimă*

$EF = 2 - 5$ – *îmbogățire moderată*

$EF = 5 - 20$ – *îmbogățire semnificativă*

$EF = 20 - 40$ – *îmbogățire ridicată*

$EF > 40$ – *îmbogățire foarte ridicată* (Loska et al., 2003).

Shi et al. (2010) consideră că factorul de îmbogățire care conține valori cuprinse între 0.5 și 2 indică faptul că sedimentele nu sunt afectate de activități antropice (conținutul ridicat poate fi datorat proceselor de alterare chimică), iar un conținut al factorului mai mare de 2 indică o îmbogățire în elemente minore datorate unui aport antropic.

Pentru a determina concentrațiile anormale în sedimente, s-au realizat normalizări geochimice a elementelor minore la un element de referință, ca de exemplu Al, Fe sau Si (Seshan et al., 2010; Ahiamadjie et al., 2011). Loska et al. (2003) propune ca referință utilizarea elementelor Sc, Mn, Al și Fe în determinarea factorului de îmbogățire.

Elementul de referință utilizat în calcularea factorului de îmbogățire trebuie să îndeplinească condițiile: să fie inert din punct de vedere al alterării chimice și să nu dețină nicio sursă semnificativă de origine antropică. Zr este utilizat ca element de referință în determinarea factorului de îmbogățire, deoarece aparține clasei de

elemente litofile, se găsește sub formă de oxid sau silicat și prezintă un grad de stabilitate chimică ridicată în procesele de alterare (Krishna et al., 2011).

Ahiamadjie et al. (2011) consideră că elementul de referință este caracterizat de un grad de variabilitate scăzut, iar pentru determinarea factorului de îmbogățire se pot folosi următoarele elemente: Al, Fe, Ti, Si, Sr sau K.

O altă condiție de selecție a elementului de referință este dată de corelația dintre elementele din probă. De exemplu, Radakovitch et al. (2008) consideră că Cs îndeplinește criteriul de selecție, deoarece prezintă corelații ridicate cu elementele concentrate în fracțiunea fină de sediment.

Majoritatea compușilor geochimici din sedimente sunt reprezentați de material alumosilicatic (Krishna et al., 2011). Ca reprezentant al alumosilicaților Al a fost selectat de mulți autori ca element important de referință în determinarea factorului de îmbogățire. În alte studii, Fe a fost selectat ca element de referință, însă acesta prezintă anumite incertitudini. Fe este foarte sensibil în condiții redox și este foarte probabil să provină din poluare antropogenă (Shi et al., 2010).

Unii autori raportează concentrațiile elementelor din probe la valori ale elementelor din crusta terestră.

În cazul probelor de sediment din râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui), factorul de îmbogățire a fost calculat pentru elementele Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd și Pb, în funcție de concentrația elementelor din probă și fondul geochimic, utilizând Si ca element de referință.

În general, media valorilor prezintă o îmbogățire moderată pentru elementele analizate (tabelul 9). Cuprul înregistrează o îmbogățire semnificativă în punctul de prelevare 11A (valoarea maximă a factorului de îmbogățire fiind de 15.41). Zincul prezintă de asemenea, o îmbogățire în punctul de prelevare 35A, aflat în apropierea minei de exploatare a uraniului (Crucea, județul Suceava), iar în punctul de prelevare 23A2 situat pe afluentul Neagra Șarului se observă o îmbogățire în arsen (valoarea maximă fiind de 10.94).

Prin urmare, media factorului de îmbogățire calculată pentru concentrația fiecărui element din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) este dată de seria: **As > Cu > Zn > Cd > Pb > Co > Cr > Ni**.

Tabel 9. Factorul de îmbogățire calculat pentru o serie de metale grele din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

Probe	EF (Cr)	EF (Co)	EF(Ni)	EF (Cu)	EF(Zn)	EF(As)	EF (Cd)	EF (Pb)
00B1	0.88	1.38	0.89	1.04	0.83	2.26	0.75	1.34
00B2	0.76	3.63	0.74	0.77	0.80	5.29	2.15	0.72
01B	1.39	1.31	0.83	0.70	0.81	1.08	1.39	0.70
02B	1.06	0.72	0.81	0.73	0.60	0.56	0.65	0.52
03B	0.97	0.88	1.08	0.67	0.69	0.54	0.63	0.70
04B	1.16	0.92	1.18	0.79	0.73	0.57	0.29	0.63
05A	1.37	1.07	1.58	0.74	0.93	1.13	0.52	1.06
06B	1.08	0.92	1.08	0.61	0.67	0.62	0.71	0.67
07A	1.26	1.02	1.35	0.80	0.94	0.77	1.35	0.93
08B	1.12	1.05	1.38	0.72	0.86	0.75	0.91	0.85
09A	0.99	0.98	1.00	1.15	1.04	0.89	1.37	1.02
10B	1.33	0.94	1.21	0.69	0.77	0.65	0.54	0.90
11B	1.53	1.10	1.21	0.71	0.92	0.85	1.86	0.95
11A	1.35	1.14	1.03	15.41	2.82	1.00	2.93	1.87
12B	1.32	0.92	1.25	0.80	0.88	0.70	1.20	0.86
13B	0.97	0.84	0.66	0.68	0.90	0.67	0.75	1.18
14A	0.99	1.08	1.44	1.17	1.06	1.33	1.28	0.90
15B	0.86	0.90	1.02	0.85	0.92	0.71	1.01	0.97
16B	1.08	0.95	1.00	0.93	1.02	0.75	0.53	0.90
17A	0.98	1.22	1.16	3.37	1.03	4.36	0.82	1.04
18B	1.09	1.00	0.99	1.31	1.24	0.89	1.82	1.24
19B	1.04	0.89	0.83	3.22	2.12	0.98	1.77	2.16
20A	1.06	1.03	1.30	0.77	1.17	1.04	0.82	1.31
21B	1.11	1.01	0.91	2.52	1.76	1.00	1.43	1.58
22A	0.93	0.84	0.82	0.52	0.63	0.49	0.69	0.70
23A1	0.89	0.81	0.47	1.05	0.46	4.31	0.81	2.82
23A2	1.04	1.49	0.57	0.99	0.68	10.94	0.89	1.77
24B	1.10	1.04	1.01	1.45	1.31	0.84	1.40	1.25
25B	1.11	1.05	1.02	1.53	1.34	1.92	1.33	1.30
26B	0.97	1.03	0.89	1.08	1.10	1.24	0.69	1.01
27B	1.30	1.05	0.94	1.29	1.15	1.66	1.37	1.22
28B	0.96	1.05	1.02	1.43	1.24	1.93	1.04	1.29

Probe	EF (Cr)	EF (Co)	EF(Ni)	EF (Cu)	EF(Zn)	EF(As)	EF (Cd)	EF (Pb)
29B	1.14	0.97	1.04	1.06	1.13	1.49	0.44	1.05
30B	1.10	1.15	0.90	1.57	1.39	2.20	1.71	1.43
31A	1.31	1.58	1.12	0.93	1.27	0.86	1.03	1.19
32B	1.39	1.04	0.91	1.43	1.22	1.81	1.60	1.19
34B	1.30	1.15	0.94	1.24	1.28	1.43	1.74	1.10
35A	0.81	1.25	1.22	5.95	12.75	4.85	7.10	4.75
36A	1.30	1.23	1.38	0.92	1.29	0.91	1.37	1.09
37B	0.75	1.01	0.91	1.26	1.26	1.44	0.91	1.11
38B	0.71	1.00	0.75	1.68	1.51	1.53	1.21	1.15
39A	1.13	1.18	1.02	0.73	0.94	0.84	0.88	1.04
40B	1.01	1.08	0.89	1.46	1.40	1.55	0.77	1.14
41B	1.04	0.82	1.16	0.83	0.86	0.89	0.74	0.79
42B	0.67	1.01	0.86	1.05	1.10	1.41	1.71	1.05
43B	0.94	1.04	0.99	1.27	1.32	1.52	0.74	1.14
44A	0.87	1.17	1.74	0.94	0.98	1.17	0.79	0.77
45B	0.78	0.82	1.21	0.96	1.21	0.92	1.21	0.93
46B	1.08	0.83	1.36	0.74	0.73	0.64	1.02	0.83
47B	0.83	0.80	1.37	0.94	0.79	0.68	0.50	0.72
48B	0.86	1.00	1.14	1.35	4.51	1.42	1.25	1.25
49B	0.88	0.84	1.17	1.03	1.11	1.15	1.59	0.87
Min.	0.67	0.72	0.47	0.52	0.46	0.49	0.29	0.52
Max.	1.53	3.63	1.74	15.41	12.75	10.94	7.10	4.75
Medie	1.06	1.08	1.05	1.50	1.37	1.57	1.23	1.17

IV.2. DISTRIBUȚIA ELEMENTELOR

IV.2.1. Crom (Cr)

Este elementul cu numărul atomic 24 și masa atomică 51 care face parte din metalele tranzitionale (admite mai multe stări de oxidare), grupa a VIB a sistemul periodic al elementelor. Prezintă două stări de oxidare (+3 și +6) și patru izotopi naturali (^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr și ^{54}Cr) dintre care cel mai abundent este izotopul ^{52}Cr (84% din masa totală).

Cr^{3+} se găsește în oxizi precum cromitul (FeCr_2O_4), în carbonați – stichtit ($\text{Mg}_6\text{Cr}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), în silicați – uvarovit ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_2)_3$). Cr^{6+} apare mai rar în natură sub forma mineralului crocoit (PbCrO_4) (Petrescu, 2007a). Cromul se întâlnește și ca element accesoriu în spineli, amfiboli, mice, granați și piroxeni (Salminen, 2005). În lipsa oxigenului are un caracter calcofil, iar în prezența oxigenului are un caracter litofil (Petrescu, 2007a).

Speciațiile Cr sunt dependente de Eh și pH în marea majoritate a condițiilor de mediu. Geochimia Cr este complexă datorită trecerii rapide de la o stare de oxidare la alta (Kabata-Pendias și Mukherjee, 2007). Este un element cu o mobilitate redusă în special în condiții moderate de oxidare și reducere la valori apropiate de un pH neutru.

Principalele surse de poluare a Cr sunt date de arderea petrolului, gazelor naturale, cărbunilor, utilizarea fertilizatorilor în agricultură, industria chimică, metalurgică, incinerarea deșeurilor și mëlul din apele uzate (Iancu și Buzgar, 2008).

Abundența Cr în crusta terestră este de $92.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Rudnick și Gao, 2003).

În sedimentele râurilor din Europa concentrația medie de Cr este de $92.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Salminen, 2005).

Legislația de mediu din România conform Ordonanței numărul **161/ 16.02.2006** a Ministerului Mediului și Gospodării Apelor cu privire la clasificarea calității apelor de suprafață în vederea stabilirii stării ecologice a corpurilor de apă, estimează un conținut maxim de **Cr total** ($\text{Cr}^{3+} + \text{Cr}^{6+}$) de $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

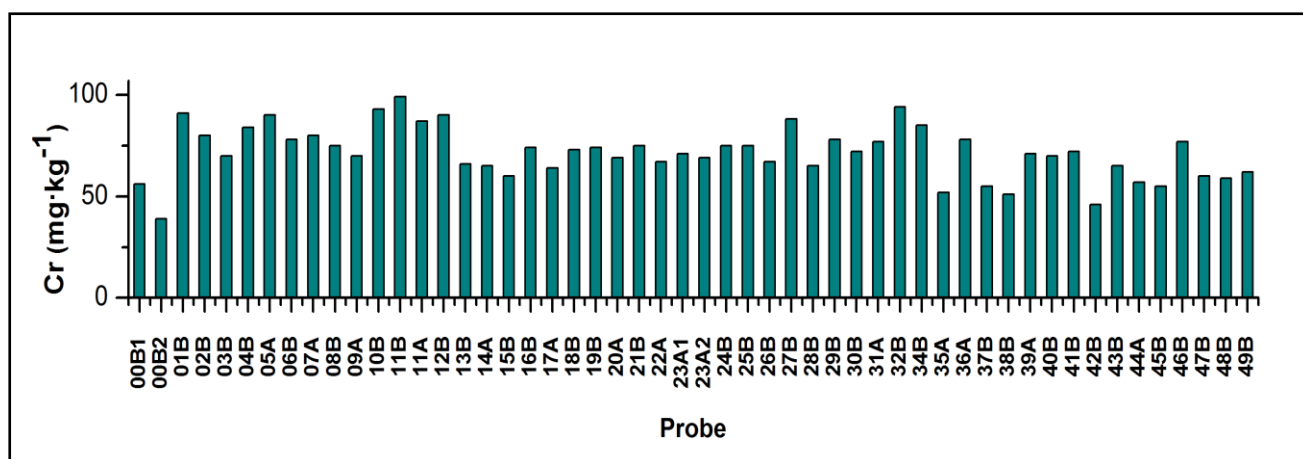


Figura 43. Distribuția Cr (mg·kg⁻¹) în sedimentele râului Bistrița (Maftai et al., 2014)

În sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) valoarea Cr variază între 39 mg·kg⁻¹ și 99 mg·kg⁻¹ cu o medie de 71.44 mg·kg⁻¹. Comparativ cu valorile obținute de Grigoraș (2011) în aval (concentrația medie de Cr = 115 mg·kg⁻¹), concentrațiile din amonte sunt mai scăzute. Petrescu (2007b) a obținut pe râul Bistrița în două puncte de prelevare, în apropiere de localitatea Crucea, județul Suceava, concentrații de Cr de 87.18 mg·kg⁻¹ și respectiv 86.92 mg·kg⁻¹.

Fondul natural al Cr indică un conținut cuprins între 84.5 mg·kg⁻¹ și 58.5 mg·kg⁻¹, pragul geochemic fiind ușor depășit în punctele de probare **01B, 05A, 10B, 11B, 11A, 12B, 27B, 32B și 34B** (figura 43 și figura 44).

Analiza indicilor de contaminare nu indică poluare în cazul concentrației de Cr din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui).

IV.2.2. Cobalt (Co)

Este metalul tranzițional cu numărul atomic 29 și masa atomică 59 din grupa a VIIIB a sistemului periodic al elementelor. Prezintă două stări de oxidare +2 și +3 și are un singur izotop natural ⁵⁹Co. Cobaltul are un caracter siderofil și prezintă afinitate pentru mineralele cu conținut ridicat de S, As și Se.

Formează minerale principale precum: asbolan – n(Co,Ni)O*MnO₂*nH₂O (cu conținut empiric de Co ce variază între 4% și 35%), cobaltină – CoAsS (29% - 35.5% Co), eritrina – Co₃(AsO₄)₂*8H₂O (până la 29.5% Co), glaucodot – (Co,Fe)AsS (16% - 25% Co), safflorit – CoAs₂ (13% - 28% Co) (Patriciu, 1983), smaltit - (Co,Ni)As_{2-2.5},

arsenosulfuri – CoAsS și este prezent în minerale accesorii ca olivină, proxeni, amfiboli, mice, sfalerit și granați.

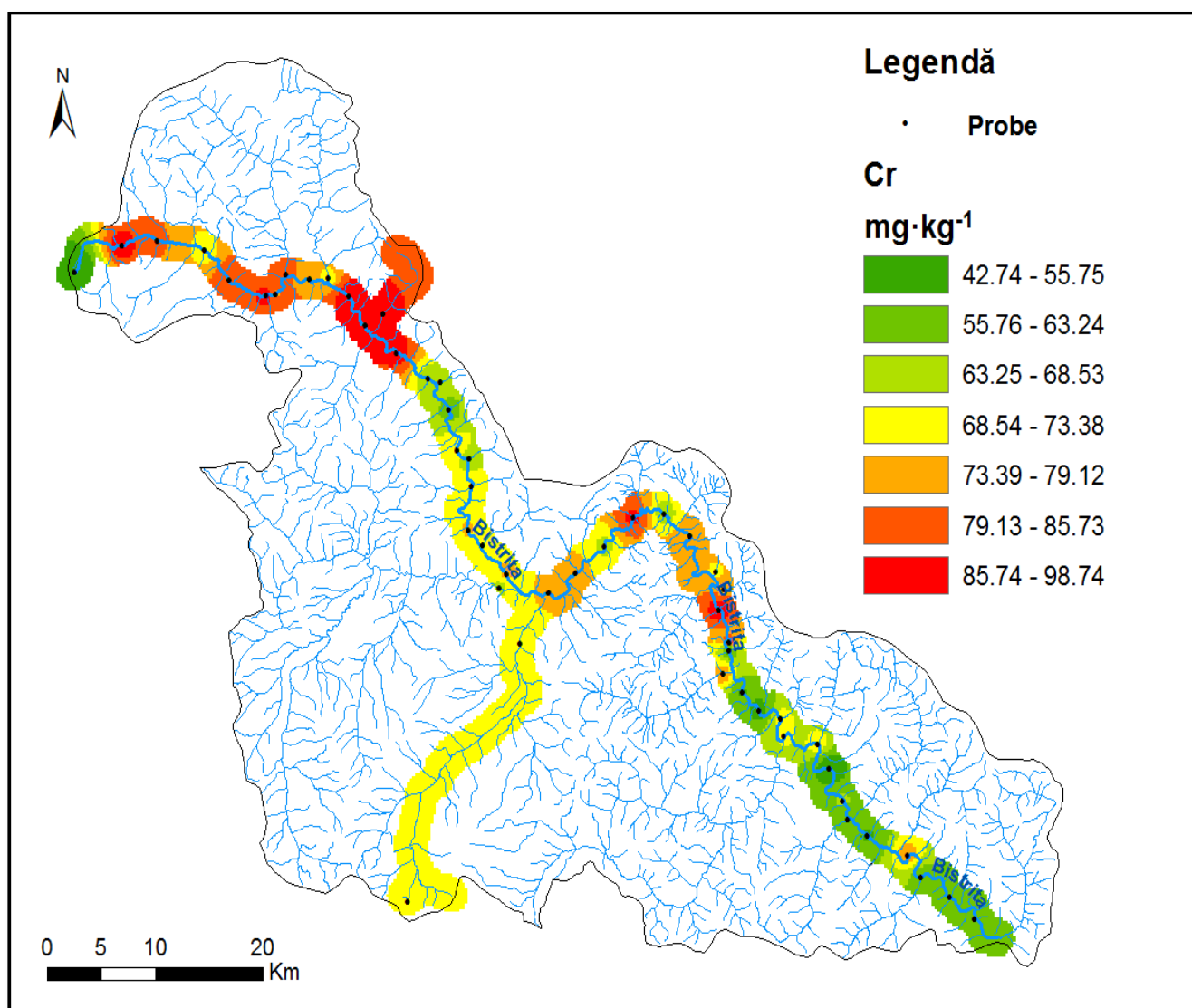


Figura 44. Harta distribuției Cr ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)
(Maftai et al., 2014)

În procesele magmatice timpurii, datorită razelor ionice asemănătoare, Co^{2+} substituie Fe^{2+} și Mg^{2+} astfel că rocile mafice apar ca fiind mai îmbogățite în comparație cu cele felsice (Salminen, 2005). Co este foarte mobil în mediul de suprafață în condiții acide și reducătoare, unde formarea fazelor cu valență ridicată de Fe și Mn este inhibată.

În timpul proceselor de alterare Co^{3+} este instabil în mediul apos și precipită sub formă de sulfuri sau poate fi adsorbit de către oxizi hidroși (Kabata-Pendias și Mukherjee, 2007). Poluarea apei cu Co este reflectată în concentrațiile sedimentelor.

Cobaltul apare în natură datorită erupțiilor vulcanice și a alterării rocilor și a minereurilor din substrat, iar sursele antropice sunt date de arderea cărbunilor, fabricarea oțelurilor provenite din industria metalurgică, utilizarea fertilizatorilor în agricultură, extracția și procesarea Pb, Fe și Ag (Iancu și Buzgar, 2008). Poluarea cu Co este în general mai puțin semnificativă în comparație cu poluarea generată de alte elemente minore (Salminen, 2005).

În crusta terestră Co are o abundență de $17.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Rudnick și Gao, 2003). În Europa concentrația medie a Co din sedimentele de râu analizată de Salminen (2005) este de $11.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. România nu prevede un standard de calitate pentru Co în zonele afectate de un impact antropic.

În urma analizelor XRF au fost obținute pe râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) conținuturi de Co cuprinse în intervalul 38.5 și $11.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, cu o medie de $14.90 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Valorile obținute de Grigoraș (2011) pe râul Bistrița în aval de lacul Izvorul Muntelui indică o ușoară scădere ce variază între 5.79 și $12.07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ cu o medie de $8.72 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

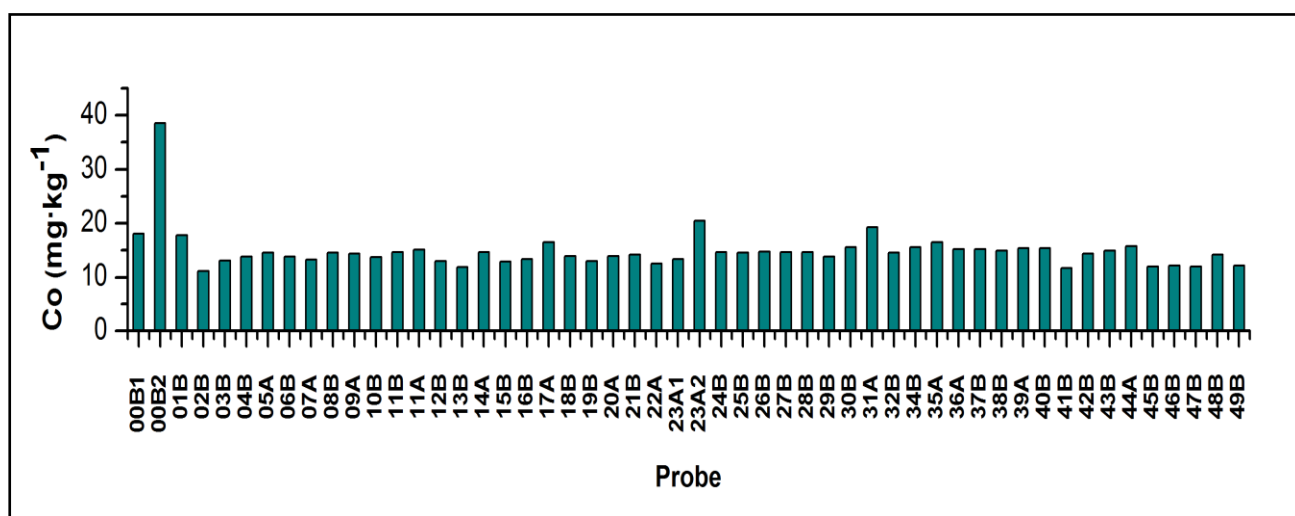


Figura 45. Distribuția Co ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)
(Maftai et al., 2014)

În urma calcului statistic s-a constatat că, fondul geochimic natural al Co este cuprins între 16.3 și $12.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, pragul geochimic înregistrând cea mai ridicată valoare în punctul de prelevare **00B2** (figura 45). Concentrația de Co este ridicată și în punctul de probare 31A, însă fără efecte antropogene, deoarece valorile indicate de RI,

PLI și Igeo sunt în limite admise. Situația este destul de diferită în cazul punctelor de probare 17A, 23A2 și 35A unde valorile ridicate sugerează o sursă de natură antropică.

Concentrația Co estimată peste prag în cazul probei **00B2** (figura 46) ar putea fi explicată de prezența mlaștinilor cu turbă. În zona lacului Știol (în apropierea izvorului râului Bistrița) a fost identificată o astfel de mlaștină cu turbă (Tanțău et al., 2011). Turbăriile au rolul de a reține elementele chimice din apele subterane, din poluanții atmosferici, praf și prin urmare concentrația în elemente urmă poate atinge valori foarte ridicate (Smieja-Krol et al., 2010).

Indicele de geo-acumulare nu înregistrează contaminare pentru Co. Factorul de îmbogățire este moderat în punctul de prelevare **00B2**, acesta înregistrând valoarea cea mai ridicată în comparație cu celelalte probe ($EF_{(Co)} = 3.63$).

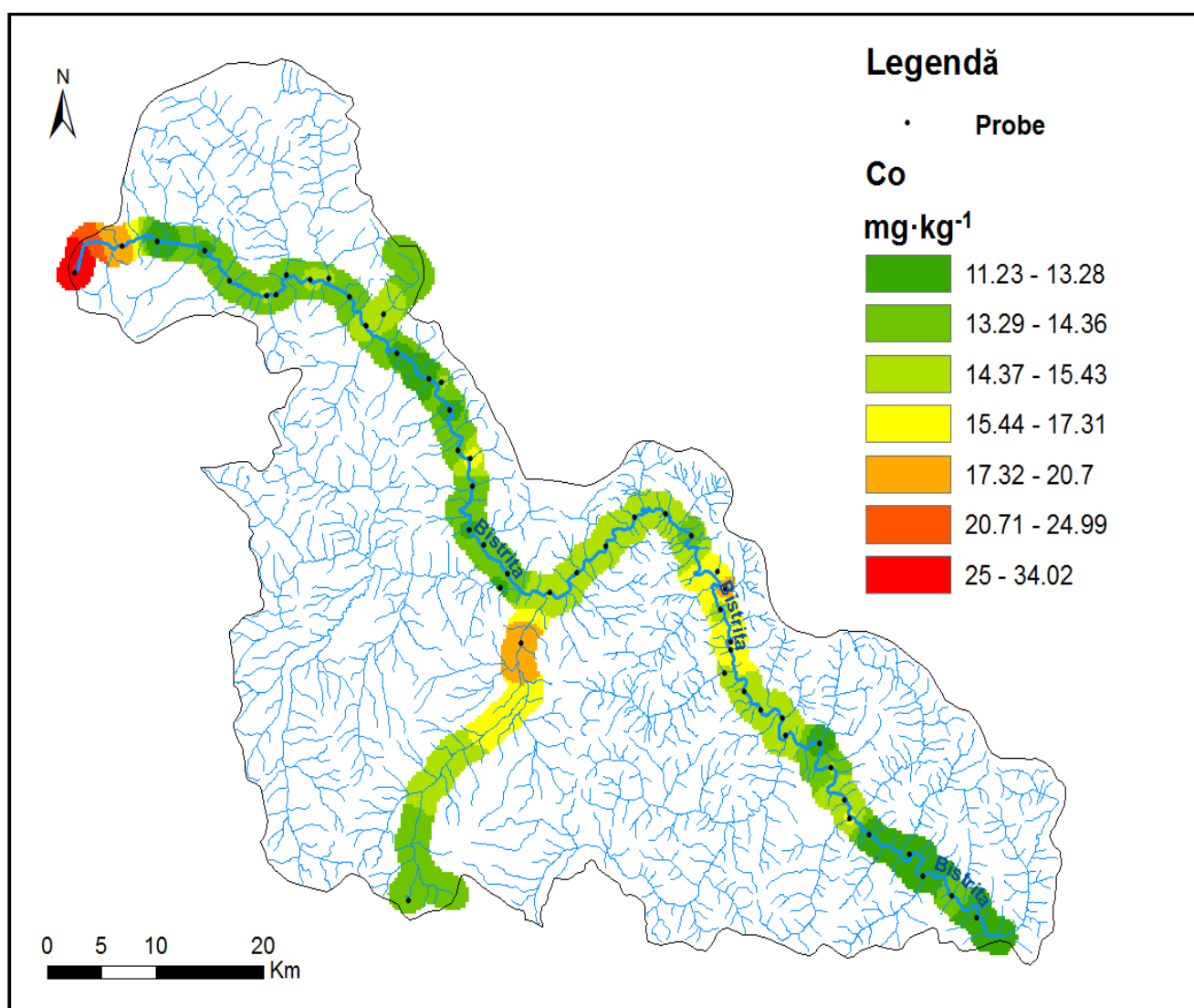


Figura 46. Harta distribuției Co ($mg \cdot kg^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)
(Maftai et al., 2014)

IV.2.3. Nichel (Ni)

Ni, elementul cu numărul atomic 28 și masa atomică 59, face parte din grupa a VIIIB a sistemului periodic al elementelor. Prezintă două stări de oxidare (+2 și +3) și cinci izotopi naturali (^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni , ^{64}Ni), iar ^{58}Ni este cel mai abundent element (68.3%) (Salminen, 2005).

Ni formează minerale precum pentlandit – $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ (cu un conținut teoretic de Ni de 34.2%), nichelină – NiAs (43.9% Ni), polidimit – Ni_3S_4 (57.9% Ni), millerit - NiS (este sulfura de nichel cu un conținut de Ni foarte ridicat – 64.7%), gersdorfitul – NiAsS (cu un conținut teoretic de 35.4% Ni, 45.3% As și 19.3% S) (Patriciu, 1983).

Adesea, formează sulfuri și arseniuri de sulf împreună cu Fe și Co, și este asociat în mai multe minerale de Fe. După alterare, Ni coprecipitează cu oxizii de Mn și Fe, fiind inclus în goethit, limonit, serpentinit, precum și alte minerale cu Fe. Ni se mai găsește asociat cu carbonați, fosfați și silicați.

O mare parte a Ni din sedimentele de râu este reținută în materialul silicatic detritic și în oxizii mineralelor rezistenți la alterare. Limita de solubilitatea a Ni^{2+} se situează la un pH redus, dar mobilitatea sa este limitată de tendința de a fi adsorbit de minerale argiloase sau de oxi-hidroxizi de Fe sau Mn. Ni are o mobilitate ridicată în mediul acid, în condiții oxidante (Salminen, 2005). Poluarea apei cu Ni este în general reflectată de acumularea acestuia în sedimentele de râu (Kabata-Pendias și Mukherjee, 2007).

Abundența Ni în crusta terestră este de $47 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Rudnick și Gao, 2003). În sedimentele râurilor din Europa concentrația medie de Ni este de $35.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Salminen, 2005).

Ni este un poluant ce poate proveni din arderea petrolului și a cărbunelui sau din utilizarea detergenților (Iancu și Buzgar, 2008). Îngrășămintele cu fosfat pot reprezenta o altă sursă importantă de Ni utilizată în terenurile agricole (Kabata-Pendias și Mukherjee, 2007).

Legislația de mediu din România estimează un conținut maxim de Ni de $35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pragul de toxicitate estimat pentru Ni în SUA este de $37.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Agenția de Mediu din Ontario prevede o valoare pentru pragul de toxicitate de $75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Mohiuddin et al., 2010).

În sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui), concentrația de Ni prezintă valori situate în intervalul $16 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și $48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, cu o medie de 30.10

mg·kg⁻¹ (figura 47). În aval de lacul Izvorul Muntelui, Grigoraș (2011) a obținut conținuturi de Ni cuprinse în intervalul 15.64 mg·kg⁻¹ și 50.33 mg·kg⁻¹ cu o medie de 32.62 mg·kg⁻¹. Petrescu (2007b) a obținut pe râul Bistrița în două puncte de prelevare, în apropiere de localitatea Crucea, județul Suceava, concentrații de Ni de 43.35 mg·kg⁻¹ și respectiv 35.78 mg·kg⁻¹.

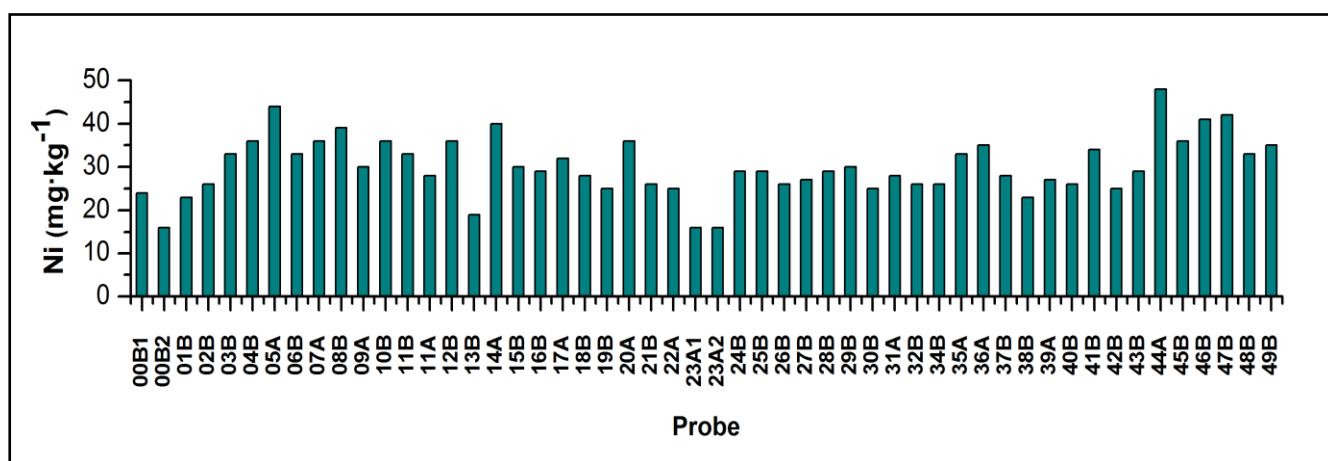


Figura 47. Distribuția Ni (mg·kg⁻¹) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) (Maftai et al., 2014)

Fondul geochimic al Ni estimat statistic prezintă concentrații cuprinse în intervalul de valori 37 mg·kg⁻¹ și 21 mg·kg⁻¹. Pragul geochimic este depășit în punctele de probare **05A**, **08B**, **14A**, **44A**, **46B** și **47B** (figura 48). La fel ca și în cazul Cr conținuturile aflate peste pragul geochimic nu depășesc cu mult valoarea acestuia.

Indicii de poluare nu prezintă niciun grad de contaminare.

IV.2.4. Cupru (Cu)

Cu este elementul cu numărul atomic 29 și masa atomică 63. Prezintă două stări de oxidare principale, +1 și +2, și doi izotopi naturali, ⁶³Cu și ⁶⁵Cu, cu abundențe de 69.17 % respectiv 30.83 %. Principalele minerale de Cu sunt sulfurile - calcozina (Cu₂S), calcopirita (CuFeS₂), bornitul (Cu₅FeS₄) (Nenițescu, 1979), covelina (CuS) și malachitul (Cu₂CO₃(OH)₂), dar este mai mult dispersat ca element urmă în biotit, piroxeni și amfiboli, manifestând o afinitate mai mare pentru rocile magmatice mafice decât pentru cele felsice.

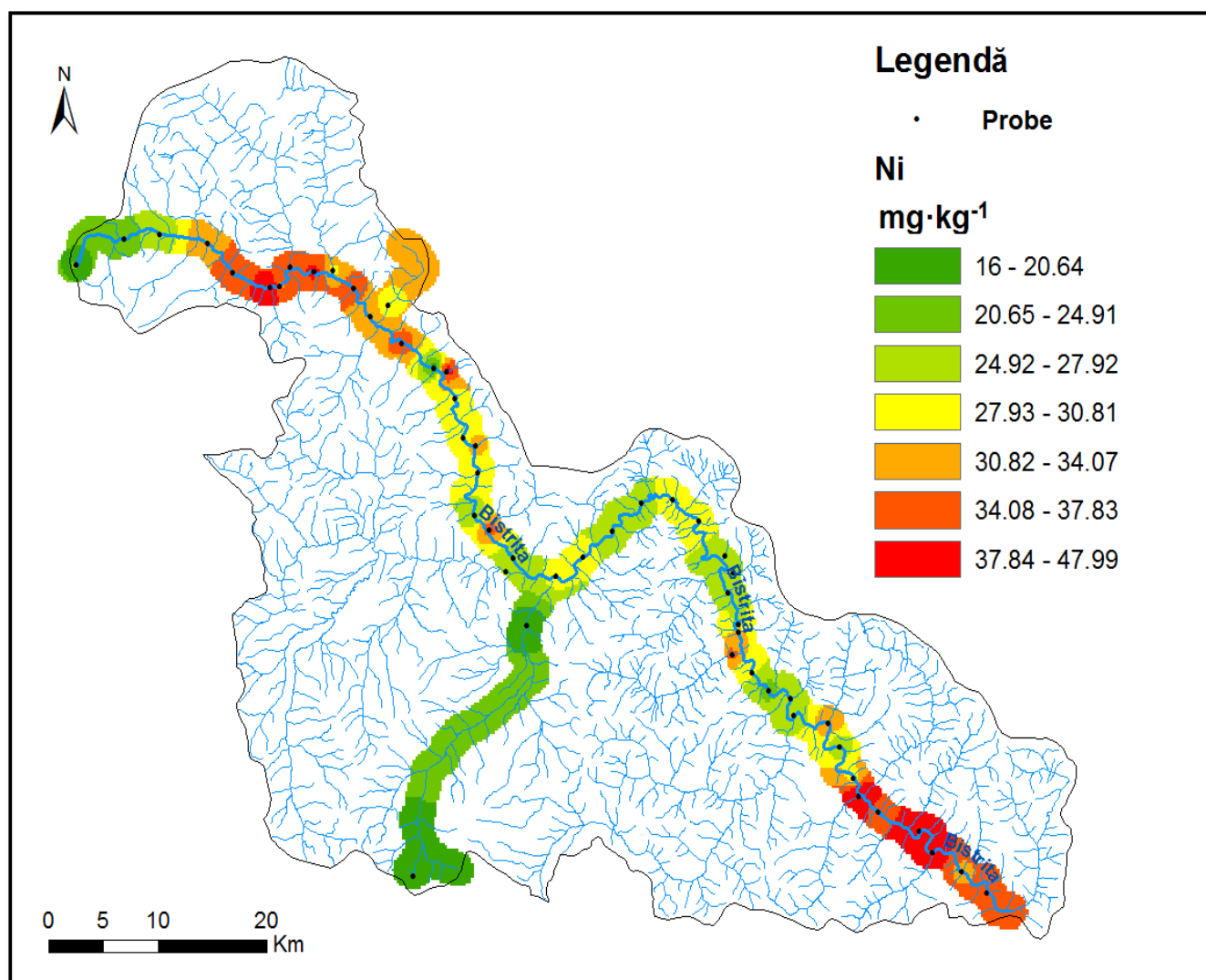


Figura 48. Harta distribuției Ni ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)
(Maftai et al., 2014)

Cu este mobil în mediu oxidant acid în special la valori ale pH-ului cuprinse între 5 și 6, predominând specia Cu^{2+} . Acesta prezintă afinitate pentru materia organică găsindu-se în concentrații mari în apele ce drenează zone mlăștinoase și cu productivitate algală ridicată. Împreună cu Ag și Pb, apare asociat cu fracțiunea grosieră a sedimentelor, dar fiind mai solubil este transportat în avalul râurilor. Co-precipitarea Cu și Zn apare în prezența oxizilor de Fe hidratați (Salminen, 2005).

Abundența Cu în crusta terestră este de $28 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Rudnick și Gao, 2003). În sedimentele râurilor din Europa concentrația medie de Cu este de $22.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Salminen, 2005). În multe zone sedimentele de lac sau de râu pot reprezenta rezervoare pentru Cu. În general concentrații ridicate de Cu au fost observate în apropierea zonelor miniere și a oțelăriilor și în zona deversărilor apelor de canalizare

(Kabata-Pendias și Mukherjee, 2007). Alte surse antropice de Cu pot fi industria electrică și agricultura (Salminen, 2005).

În cazul cuprului, legislația română prevede un conținut maxim de 40 mg·kg⁻¹.

Legislația din alte țări prevede diferite standarde de calitate a mediului în evaluarea sedimentelor de râu. În SUA valoarea maximă a Cu ce nu implică un grad de toxicitate este considerată a fi de 54.8 mg·kg⁻¹, iar pragul de toxicitate este de 77.7 mg·kg⁻¹. În Canada, standardul de calitate a mediului impune o valoare normală a concentrației Cu de 35.7 mg·kg⁻¹, iar pragul de alertă este de 197 mg·kg⁻¹. Ministerul Mediului din Japonia prevede o valoare standard a conținutului de Cu din sediment de 125 mg·kg⁻¹ (Mohiuddin et al., 2010).

În sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) au fost observate concentrații de Cu cuprinse între 17 mg·kg⁻¹ și 451 mg·kg⁻¹ cu o medie de 45.63 mg·kg⁻¹ (figura 49). Petrescu (2007b) a înregistrat în localitatea Crucea, în apropiere de exploatarea minieră de uraniu, concentrații de Cu ce variază între 52.88 mg·kg⁻¹ și 50.57 mg·kg⁻¹. În aval de lacul Izvorul Muntelui, Grigoraș (2011) a obținut concentrații de Cu cuprinse între 23 mg·kg⁻¹ și 44.22 mg·kg⁻¹ cu o medie de 31.76 mg·kg⁻¹.

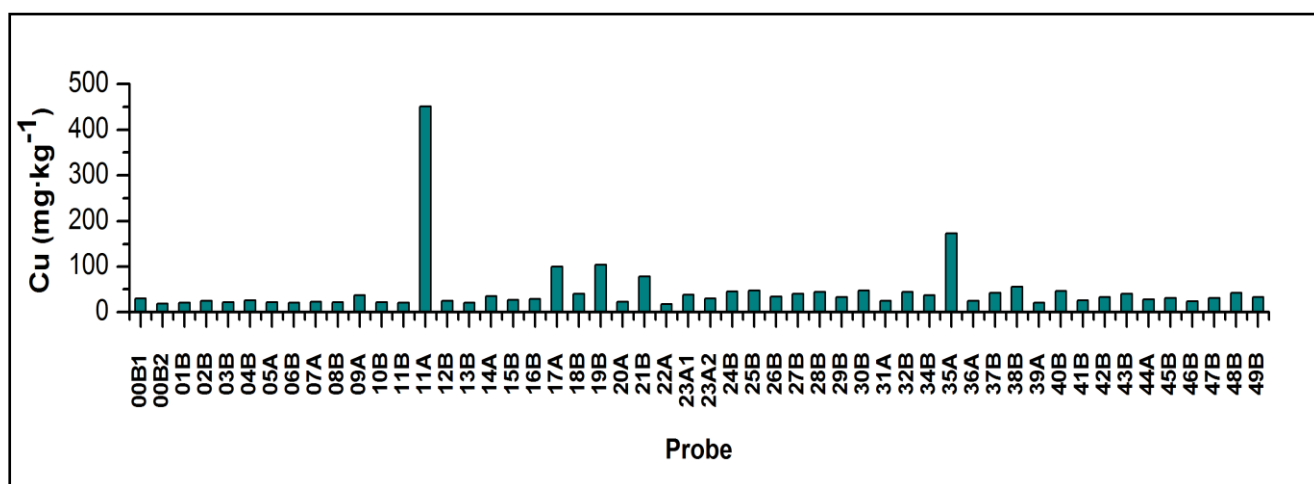


Figura 49. Distribuția Cu în (mg·kg⁻¹) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

(Maftai et al., 2014)

Fondul geochemic calculat al Cu este cuprins în intervalul 13 mg·kg⁻¹ și 49 mg·kg⁻¹. Valori depășite ale pragului geochemic se regăsesc în punctele de prelevare **11A, 17A, 19B, 21B, 35A și 38B** (figura 50). În probele enumerate valorile depășesc cu puțin pragul, cu excepția probei **11A** unde s-a înregistrat valoarea de 452 mg·kg⁻¹.

Indicele de geo-acumulare sugerează o contaminare puternică pentru proba **11A** ($I_{\text{geo}}=3.20$) și contaminări moderate pentru punctele de prelevare **17A**, **19B** și **35A** ($I_{\text{geo}}=1.12$, $I_{\text{geo}}=1.18$ și respectiv $I_{\text{geo}}=1.91$).

IV.2.5. Zinc (Zn)

Zn este un metal tranzițional din grupa IIB a sistemului periodic al elementelor, cu numărul atomic 30 și masa atomică 65, cu o singură stare de oxidare (+2) și cinci izotopi naturali (^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn și ^{70}Zn). Cei mai abundenți izotopi sunt ^{64}Zn , ^{66}Zn , și ^{68}Zn , cu abundențele 48.6%, 27.9% și respectiv 18.8%.

Zn este un element metalic calcofil și formează minerale proprii precum sfalerit (ZnS), smithsonit (ZnCO_3), zincit (ZnO) (Salminen, 2005), compuși precum ZnCl_2 și ZnSO_4 (Kabata-Pendias și Mukherjee, 2007). Ca element urmă este răspândit în piroxeni, amfiboli, mice, granați și magnetit (Salminen, 2005).

Zn este destul de uniform răspândit în rocile magmatice, iar în rocile sedimentare se concentrează în minerale argiloase. Este foarte mobil în timpul proceselor de alterare și compușii săi ușor solubili sunt precipitați prin reacții cu carbonații, sau aceștia sunt adsorbiți de compuși minerali și organici în prezența anionilor de sulf (Kabata-Pendias și Mukherjee, 2007). La un pH cuprins între 7.5 - 8.0, Zn apare predominant sub forma de Zn^{2+} , la valori mai ridicate ale pH-ului acesta formează complecși ușori solubili cu ionii de carbonați și hidroxil (Salminen, 2005).

Abundența Zn în crusta terestră este de $67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Rudnick și Gao, 2003). În sedimentele râurilor din Europa concentrația medie de Zn este de $120 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Salminen, 2005).

Poluarea sedimentelor de râu cu Zn este în special influențată de activități industriale și miniere, producerea oțelurilor, arderea cărbunilor și a deșeurilor, fabricarea bateriilor și a produselor de cauciuc.

În cazul Zn, legislația de mediu din România prevede un conținut maxim de $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Agenția de Protecție a Mediului din SUA impune o valoare a pragului de toxicitate pentru conținutul de Zn de $110 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, iar în Canada standardul de calitate a mediului prevăzut pentru conținutul de Zn este de $315 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Mohiuddin et al., 2010).

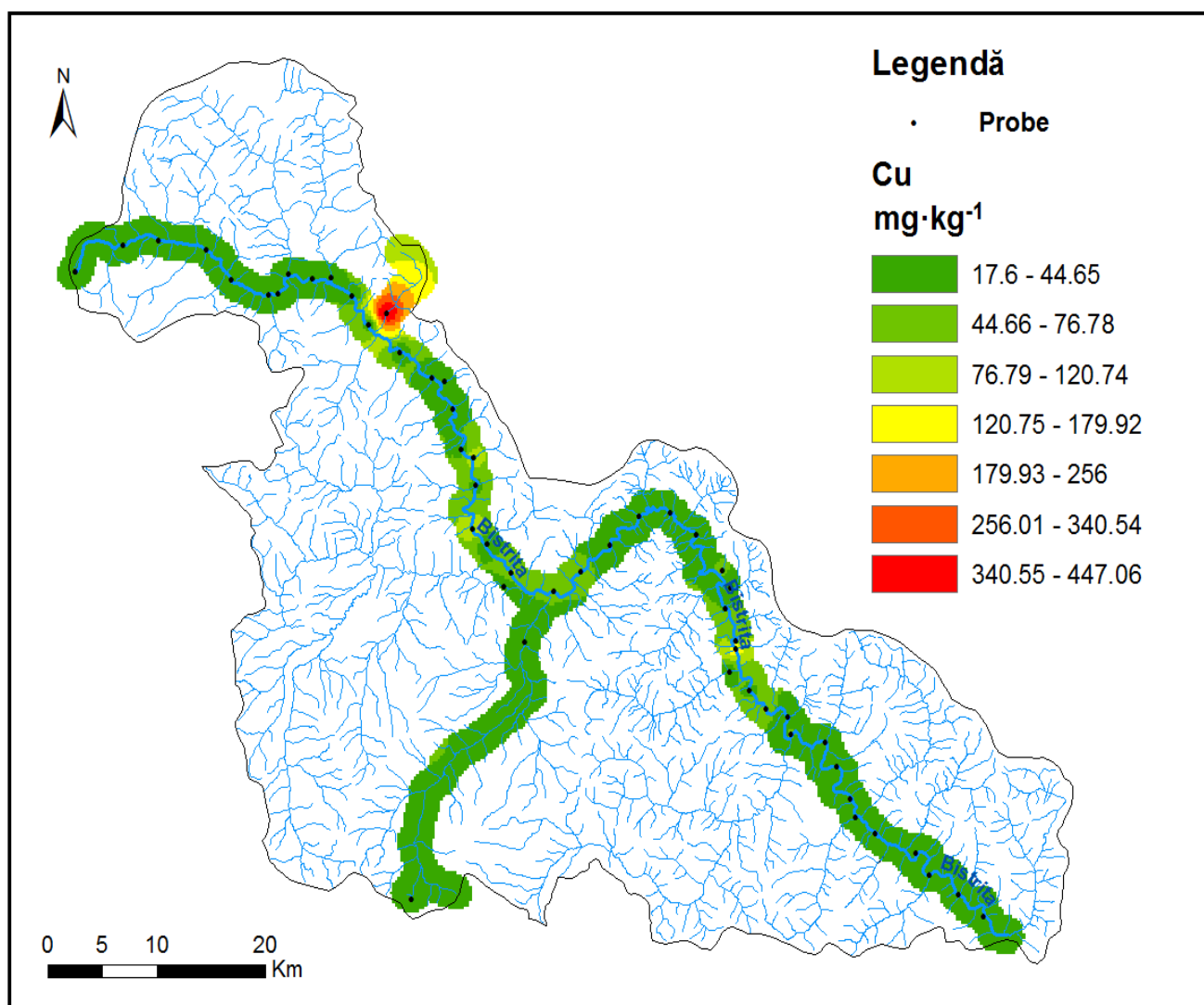


Figura 50. Harta distribuției Cu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)
(Maftai et al., 2014)

În urma studiului realizat pe râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) s-au observat valori ale concentrațiilor de Zn cuprinse în intervalul $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și $1117 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, cu o medie de $126.19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Valoarea maximă a conținutului de Zn ($1117 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ - Figura 42) s-a înregistrat în punctul de probare 35A. Petrescu (2007b) a obținut pe râul Bistrița, în apropiere de zăcămintul de uraniu de la Crucea valori medii cuprinse între $124.63 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și $126.66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Concentrația de Zn din aval de lacul Izvorul Muntelui este mai scăzută, valorile fiind cuprinse în intervalul $67.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și $109.91 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ cu o medie de $85.58 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Grigoraș, 2011).

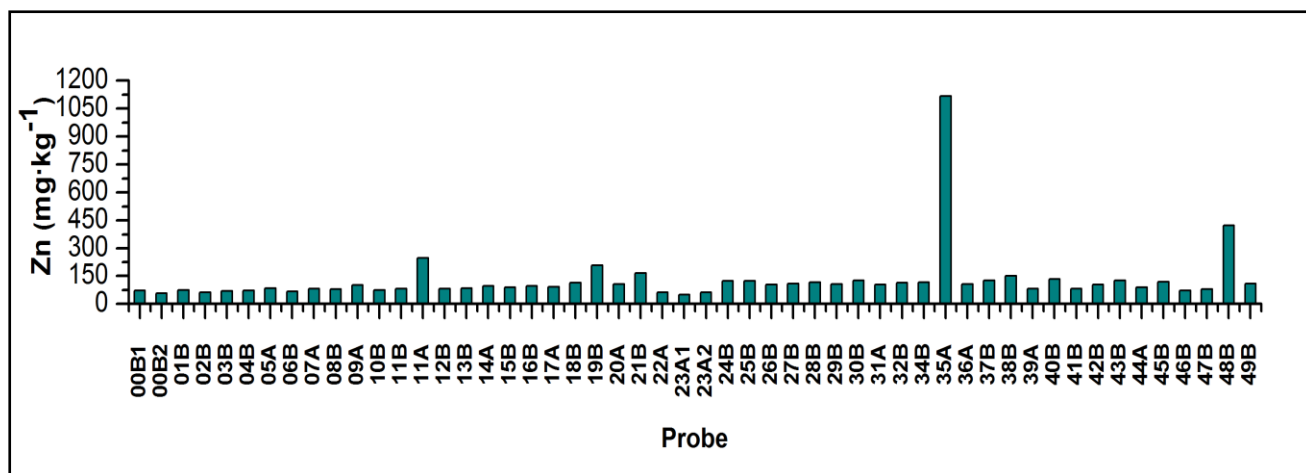


Figura 51. Distribuția Zn ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)
(Maftai et al., 2014)

Calculul statistic al fondului geochemic al Zn estimează concentrații cuprinse în intervalul $60.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și $136.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Valori depășite ale pragului geochemic se întâlnesc în punctele de probare **11A, 19B, 21B, 35A, 38B și 48B**.

Conținuturile ridicate de Zn și Pb peste pragul limită din aceleași probe, pot sugera o sursă potențială comună (Iancu și Buzgar, 2008), gradul de poluare cu Zn fiind mai ridicat în comparație cu concentrația de Pb. Se remarcă corelații bune între Zn - Cd (0.76) și Zn - Pb (0.55).

Valoarea peste pragul geochemic în cazul probei 35A sugerează un aport antropic cu un grad puternic de poluare. Indicele de geo-acumulare confirmă acest lucru pentru proba 35A (contaminare puternică) și pentru proba 48B (contaminare moderată).

IV.2.6. Arsenul (As)

Arsenul, elementul semi-metalic din grupa 15 a sistemului periodic are numărul atomic 33 și masa atomică 75 și prezintă trei stări de oxidare (-3, +3 și +5) și un singur izotop natural (^{75}As). Principalele minerale de arsen sunt reprezentate prin sulfuri: realgar (As_4S_4), auripigment (As_2S_3) și arsenopirita (FeAsS) și printr-o serie de arseniuri metalice precum: cobaltina (CoAsS), smaltina (CoAs_2), nichelina (Ni_2As_2). Se întâlnește ca element urmă în special în sulfuri precum galenă, pirită și sfalerit (Nenițescu, 1979). Poate fi prezent și în unele minerale silicatice primare ca substituent al Fe^{3+} sau Al^{3+} (Reimann et al., 2009). Substituția P^{5+} de către As^{5+} conduce la concentrații ridicate de

As în minerale fosfatice precum apatitul datorită similarității dintre grupările PO_4^{3-} și AsO_4^{3-} (Salminen, 2005).

În rocile sedimentare As se concentrează în minerale argiloase, oxii-hidroxizi de fier și mangan, sulfuri și fosfați. În sedimentele de râu, As se găsește ca oxizi As_2O_3 sau As_2O_5 care formează compuși solubili de arseniți și arseniați, ca sulfuri, arseniați ai unor metale grele sau sub formă de complecși co-precipitați cu oxizii de fier, forme mai puțin solubile (Salminen, 2005).

Mobilitatea As este controlată de numeroase procese precum reacțiile de disoluție/precipitare, de adsorbție/dezadsorbție și de activitatea bacteriană. As este foarte sensibil la variațiile potențialului redox, iar mobilitatea sa este în întregime legată de condițiile redox din mediu. În mediul acvatic As^{3+} este mult mai mobil și mai toxic pentru organisme în comparație cu As^{5+} (Kabata-Pendias și Mukherjee, 2007).

As prezintă în crusta terestră o abundență de $4.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Rudnick și Gao, 2003). În sedimentele din unele râuri din Europa, Salminen (2005) a înregistrat o concentrație medie de As de $10.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Contaminările cu As sunt cauzate în principal de utilizarea îngrășămintelor, erbicidelor, de industria metalurgică, arderea combustibililor fosili, insecticidelor, fungicidelor, care conțin compuși ai arsenului și creșterea animalelor (păsări și porci) (Salminen, 2005).

Legislația de mediu din România prevede în Ordonanța numărul **161/16.02.2006** un conținut standard de As^{3+} de $29 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Concentrația de As din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui), raportată la conținuturile medii de As din sedimentele râului Bistrița (aval de lacul Izvorul Muntelui) analizate de Grigoraș (2011), prezintă o îmbogățire relativ ridicată (valoarea medie fiind de $24.44 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ în amonte în comparație cu concentrația medie de $10.64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pentru fracțiunile mai mici de 0.125 mm, în aval de lacul Izvorul Muntelui).

Valoarea maximă a conținutului de As este observată în punctul de prelevare 23A2, situat pe afluentul Pr. Neagra ($170 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (figura 53 și figura 54). Acest afluent drenează zona Carierei de Sulf, Călimani-Negoiu Românesc, însă concentrația ridicată este locală, și nu este cauzată doar de activitatea minieră din carieră. O potențială sursă de contaminare poate fi generată de prezența realgarului (As_4S_4), auripigmentului (As_2S_3) și a apelor minerale cu conținut ridicat în arsen (Mihalca și Alexe, 2013).

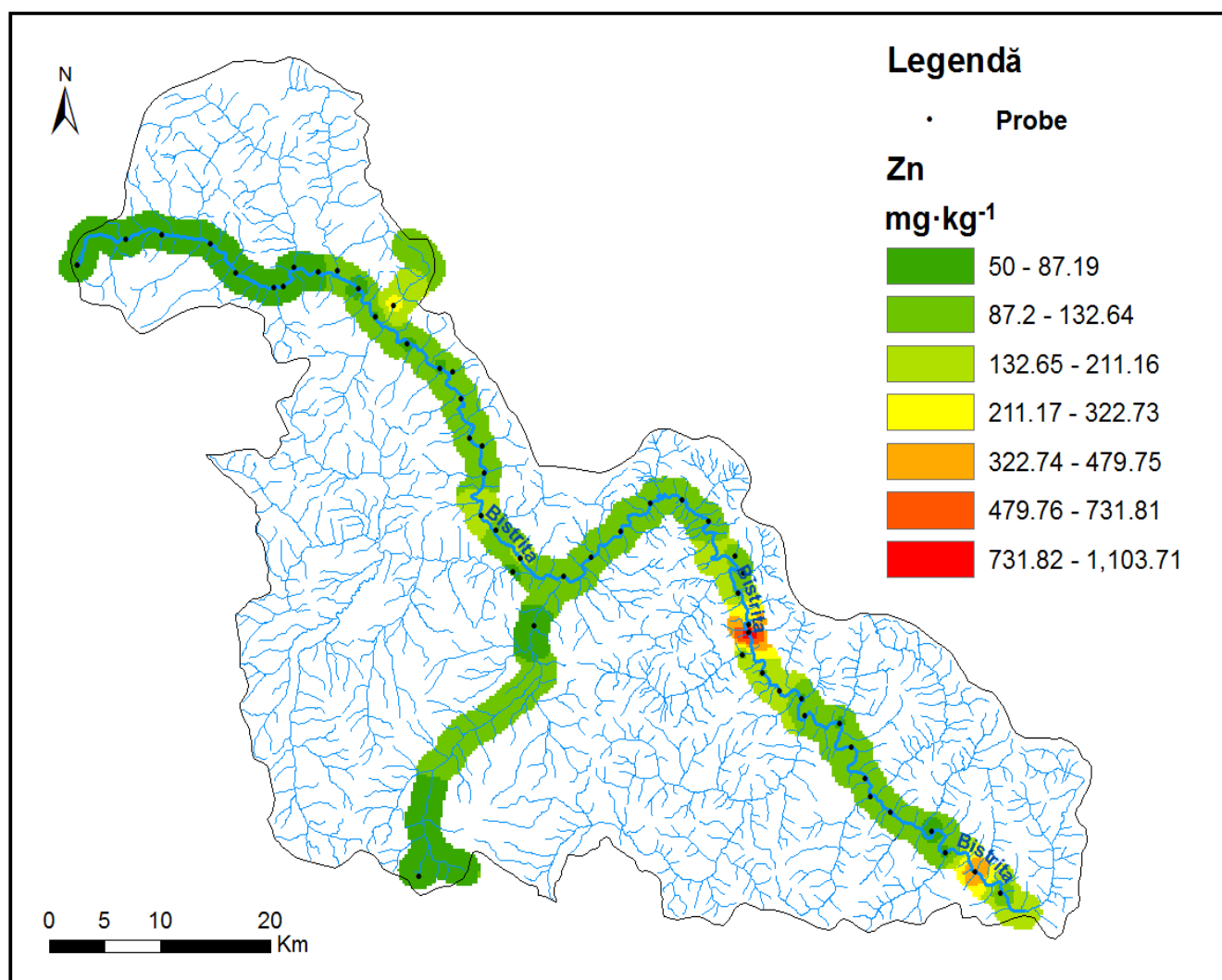


Figura 52. Harta distribuției Zn ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)
(Maftai et al., 2014)

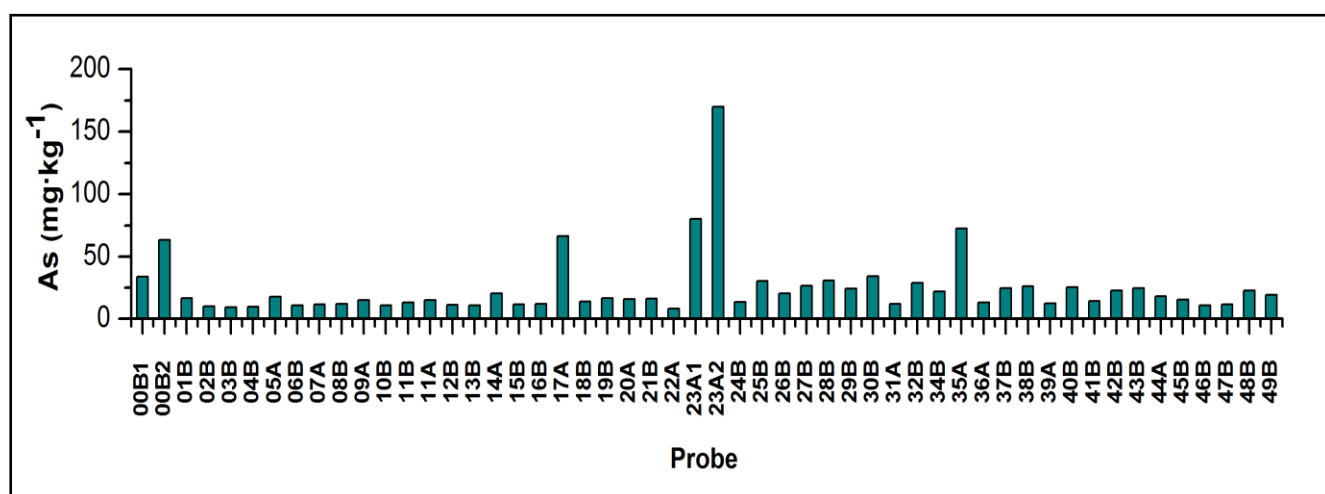


Figura 53. Distribuția As ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)
(Maftai et al., 2014)

Fondul geochimic estimează o concentrație de As situată în intervalul 27.1 și 5.1 mg·kg⁻¹ cu depășirea pragului geochimic în punctele de prelevare **00B1, 00B2, 17A, 23A2, 25B, 28B, 30B, 32B și 35A** (cea mai ridicată valoare fiind în punctul de prelevare 23A2).

Indicii de contaminare sugerează un grad ridicat de poluare a probei 23A2 (Igeo = 2.85).

IV.2.7. Cadmiu (Cd)

Cd este un metal tranzițional ce se găsește în aceeași grupă a sistemului periodic al elementelor (IIB) cu Hg și Zn, de unde reiese că are proprietăți comune cu acestea. Cd este elementul cu numărul atomic 48 și masa atomică 112, cu o singură stare de oxidare (+2) și opt izotopi naturali (¹⁰⁶Cd, ¹⁰⁸Cd, ¹¹⁰Cd – ¹¹⁶Cd), dintre care cei mai abundenți sunt ¹¹⁴Cd, ¹¹²Cd, ¹¹¹Cd, ¹¹⁰Cd și ¹¹³Cd cu următoarele abundențe 28.73%, 24.13%, 12.80%, 12.49% și respectiv 12.22%. În natură apare în special ca sulfură - greenockit și hawleyit (CdS), ca oxid - monteponit (CdO), carbonat - otavit (CdCO₃) (Petrescu, 2007a) și cel mai des ca substituent al Hg, Zn, Pb și Cu în sulfuri, în special în sfalerit (ZnS) și mai puțin în alte minerale de Zn, ca de exemplu smithsonit (ZnCO₃) (Salminen, 2005).

Cu toate acestea Cd prezintă o afinitate mai puternică pentru S decât Zn, iar mobilitatea acestuia într-un mediu acid este mai mare decât cea a Zn. Cd are valență și rază ionică similară cu ionul de Ca, însă nu substituie Ca în minerale. În timpul proceselor de alterare, Cd formează compuși simpli precum CdO, Cd(OH)₂, CdCl₂ și CdF₂, care sunt ușori mobili și urmați de Zn în procesele de sedimentare (Kabata-Pendias și Mukherjee, 2007).

Cd este un element ușor mobil în condiții oxidante, la un pH < 8. Odată cu scăderea pH - ului și creșterea debitului de apă, crește și mobilitatea Cd (Salminen, 2005).

Sursele de poluare naturale și antropice care determină creșterea concentrațiilor de Cd sunt generate de erupții vulcanice, arderea pădurilor, de activitatea industriei miniere, chimice, utilizarea fertilizatorilor în agricultură, arderea combustibililor fosili,

vopsele, baterii, mase plastice, solubilizarea deșeurilor ce pot avea un impact puternic asupra chimiei apelor de suprafață (Iancu și Buzgar, 2008).

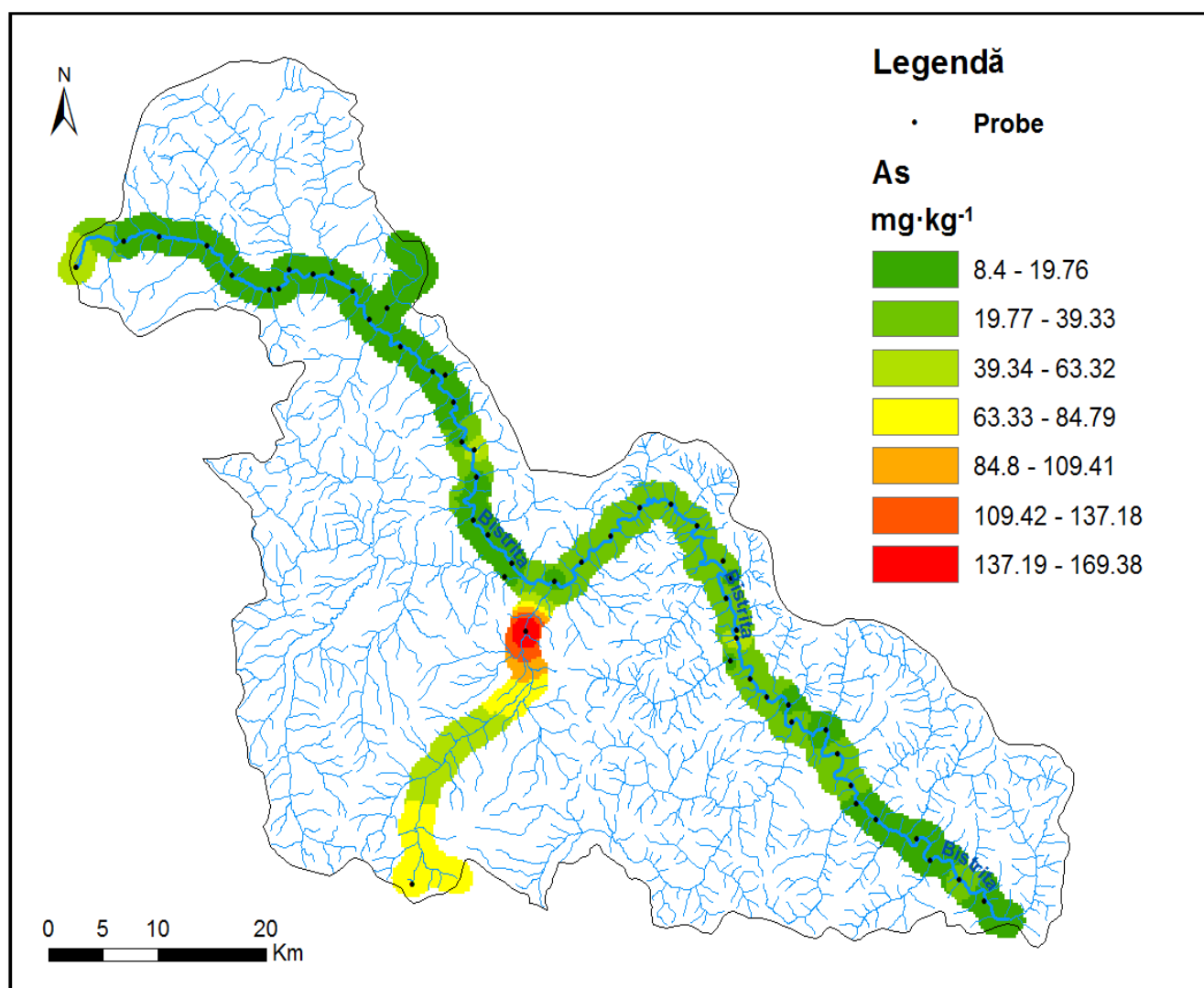


Figura 54. Harta distribuției As ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)
(Maftai et al., 2014)

Abundența Cd în crusta terestră este de $0.09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Rudnick și Gao, 2003). Salminen (2005) a obținut pe sedimentele de râu din Europa, o concentrație medie a Cd de $0.527 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Conform Ordonanței numărul **161/ 16.02.2006**, România prevede în legislația de mediu un conținut standard pentru Cd de $0.8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. În SUA Agenția de Protecție a Mediului impune o concentrație standard pentru pragul de toxicitate a Cd de $0.60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, iar în Japonia standardul de toxicitate pentru Cd este $1.00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Mohiuddin et al., 2010).

Analizele realizate pe sedimentele din râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) estimează un conținut mediu de Cd de $0.43 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ situat în intervalul 0.11 și $2.38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (figura 55).

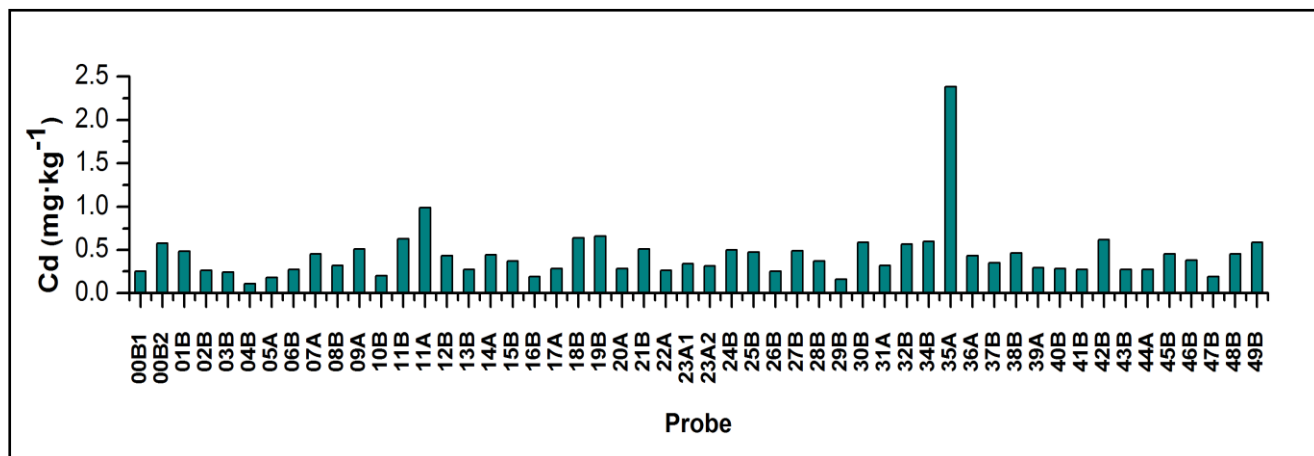


Figura 55. Distribuția Cd în ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)
(Maftai et al., 2014)

Fondul natural al Cd indică un conținut cuprins între 0.15 și $0.59 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, pragul geochemic fiind depășit în punctele de probare **11B, 11A, 18B, 19B, 34B, 35A și 42B** (figura 56).

Indicele de geo-acumulare indică o contaminare moderată în proba **35A**, iar celelalte probe nu prezintă niciun grad de poluare.

IV.2.8. Plumb (Pb)

Pb este elementul din grupa IVA a sistemul periodic al elementelor cu numărul atomic 82 și masa atomică 207. Prezintă două stări de oxidare (+2 și +4) și patru izotopi naturali – ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb și ^{208}Pb , cel mai abundent fiind izotopul ^{208}Pb (abundență 52%). Plumbul este cel mai abundent element din seria metalelor tranziționale, are un caracter calcofil și formează minerale proprii precum galena (PbS), anglezitul (PbSO_4), ceruzitul (PbCO_3) și minium (Pb_3O_4). Este mult mai răspândit ca element urmă în feldspat potasic, plagioclaz, mice, zircon și magnetit. Ionul Pb^{2+} este intermediar ca mărime între K^+ și Ca^{2+} înlocuind acești ioni din feldspatul potasic, mice, plagioclaz și apatit. Prin urmare el este mai bogat în rocile acide felsice în comparație cu cele mafice (Popa și Olosu, 1975).

Plumbul este prezent în mediul apos sub formă de $Pb^{2+}_{(aq)}$ la valori ale pH-ului mai mici ca 6 și formează compuși complecși cu anioni organici, cloruri și hidroxizi sau compuși insolubili sau greu solubili cu sulfuri, sulfati, carbonați și fosfați. Mobilitatea Pb este limitată de sorbția de către mineralele argiloase, de materia organică, de Fe secundar, de oxizi de Mn și de formarea mineralelor secundare cu o solubilitate scăzută, precum anglezitul, ceruzitul și piromorfitul ($Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$) (Salminen, 2005).

Abundența Pb în crusta terestră este de $17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Rudnick și Gao, 2003). În sedimentele râurilor din Europa concentrația medie de Pb este de $38.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Salminen, 2005).

Odată cu scăderea concentrației Pb din apă acesta se acumulează pe termen lung în sedimente de râu într-o formă imobilă. Cel mai bun indicator de poluare a apelor de râu cu Pb îl reprezintă acumularea acestuia în sedimente într-un procent mare. Poluarea sedimentelor de râu cu Pb este în special influențată de activități industriale și miniere (Kabata-Pendias și Mukherjee, 2007).

În sedimentele din râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) au fost înregistrate valori ale concentrațiilor de Pb cuprinse în intervalul $17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și $139 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, cu o medie de $36.35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (figura 57). În aval de lac, Grigoraș (2011), a obținut concentrații de Pb situate în intervalul $10.87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și $21.43 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ cu o medie de $16.19 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Valoarea maximă a concentrației de Pb este observată în punctul de prelevare **35A** (Figura 58).

Calculul statistic al fondului geochimic al Pb indică conținuturi cuprinse în intervalul $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și $44 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pragul geochimic este depășit în punctele de probare **11A, 19B, 21B, 23A1, 23A2** și **35A**.

Deși conținuturile din probele precizate anterior au arătat o depășire a fondului geochimic, acesta este minimă și nu indică un grad de poluare avansat, valorile fiind cu mult mai mici decât pragurile impuse de legislație. Acest lucru este evidențiat și de indicele de geo-acumulare, unde I_{geo} estimează valori sub zero pentru toate probele, indicând necontaminarea sedimentelor de râu, cu excepția probelor **23A1** și **35A**, unde valoarea indicelui este mai mare ca 1 ($I_{geo}=1.15$ și respectiv $I_{geo}=1.59$) ceea ce sugerează o contaminare moderată.

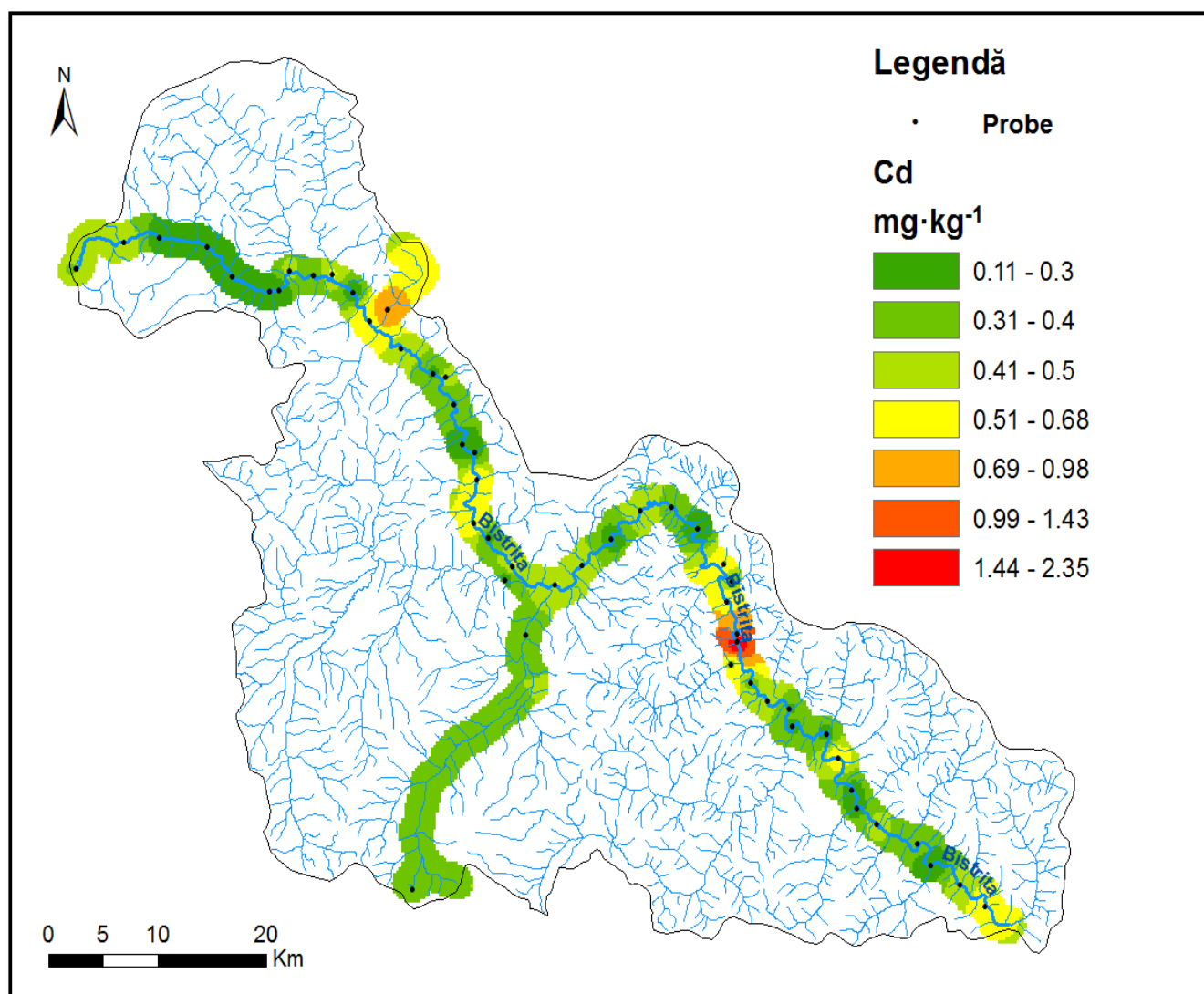


Figura 56. Harta distribuției Cd ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

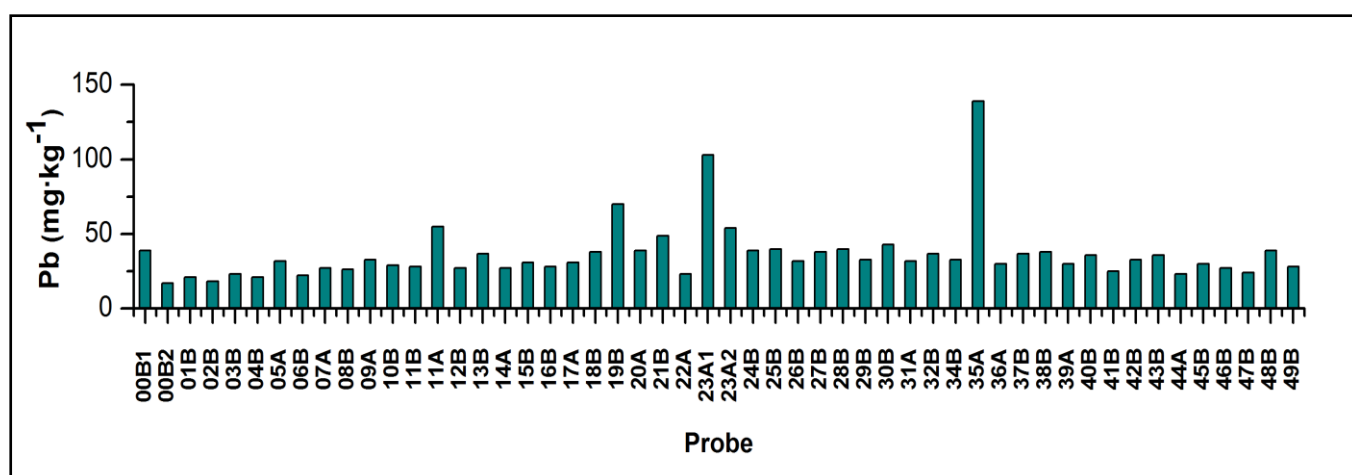


Figura 57. Distribuția Pb ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)

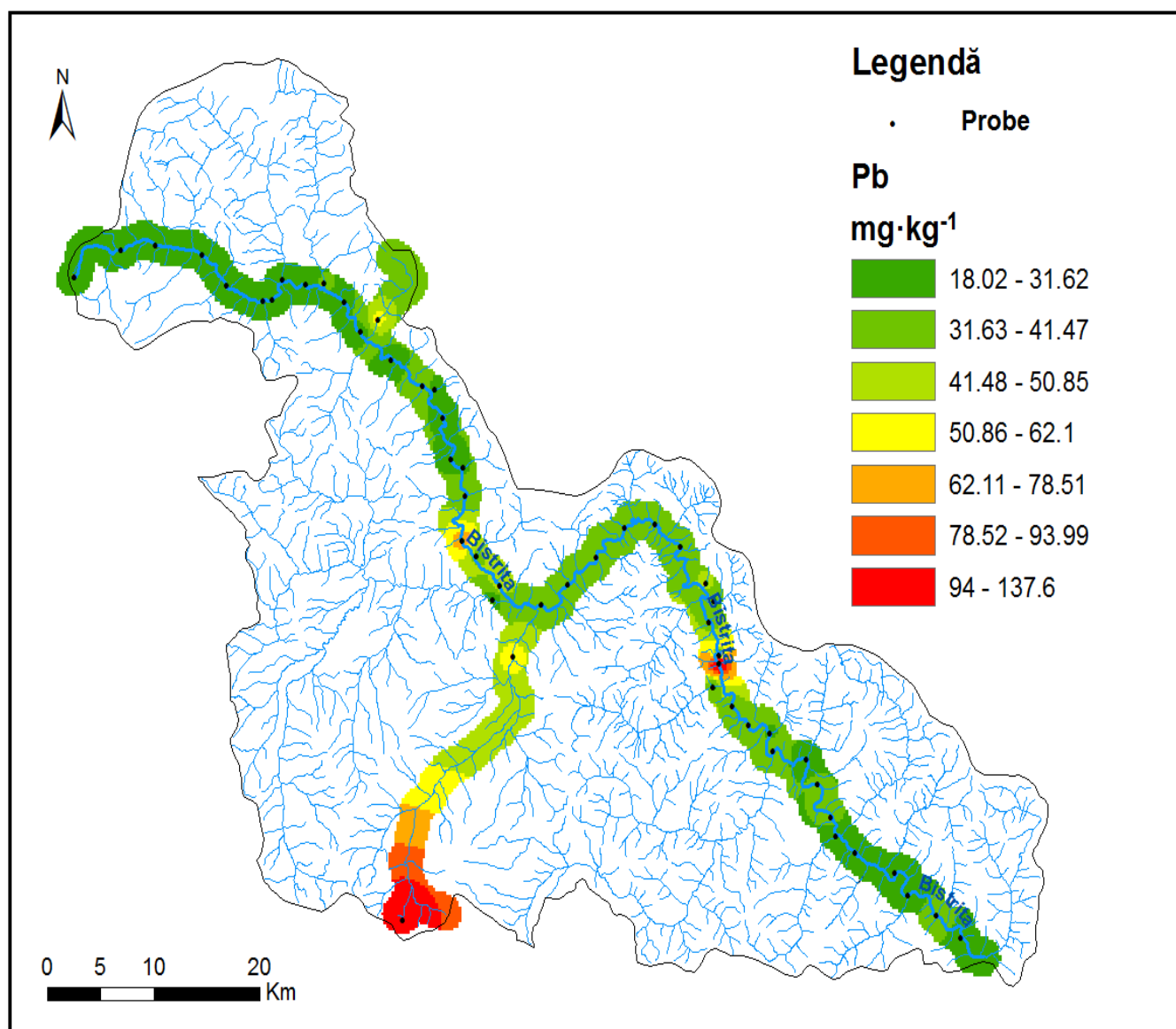


Figura 58. Harta distribuției Pb (mg·kg⁻¹) în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui)
(Maftai et al., 2014)

CONCLUZII

În cadrul acestui studiu a fost determinată compoziția chimică și mineralogică a sedimentelor din râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui), după care au fost corelate aspectele chimice și mineralogice prin intermediul analizei statistice multivariabile cluster. Sursa a fost identificată prin comparația la conținuturile medii din crusta continentală superioară. A fost realizată determinarea distribuției spațiale a elementelor minore: Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb și apoi evaluat riscul de contaminare prin intermediul indicilor de poluare și al fondului geochemic.

Analiza statistică a elementelor chimice din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) indică variații diferite. Parametrii de tendință centrală, precum media aritmetică și mediana indică valori ridicate în cazul concentrațiilor de Cr, Zn, Rb, Sr, Zr, Ba și Ce. Gradul de asimetrie al setului de date este pozitiv spre dreapta (excepție în cazul elementelor Na și Cr), cu o distribuție normală, iar varianța prezintă un grad de dispersie ridicat în cazul elementelor Zn, Zr și Ba.

Analiza ierarhică cluster grupează valorile în trei serii. Prima grupă cuprinde seria elementelor: K – Rb – Cs – La – Nd – Ce – Sm – Th, a II-a grupă este formată din: Na – Ti – Nb – Zr, iar a III-a grupă cuprinde seria Mg – Ba – Ca – Sr. Primul grup (K, Rb, La, Nd, Ce și Sm) se află în corelație puternic negativă cu al III-lea grup (Ca și Sr). Corelația puternic pozitivă dintre Rb și K ($r = 0.995$) sugerează un control al feldspaților alcalini în sedimente.

Concentrația de Sr este corelată pozitiv ($r = 0.591$) cu cea de Ca ceea ce sugerează substituția Ca de către Sr datorită asemănării dintre razele ionice. Ba și Mg sunt asociate pozitiv ($r = 0.651$) datorită retenției Ba în mineralele argiloase din sedimente. Nb se concentrează în minerale mafice precum piroxeni, amfiboli și biotit însă corelațiile puternic pozitive cu Ti ($r = 0.818$) și Zr ($r = 0.722$) sugerează concentrarea acestuia și în mineralele grele din sedimente. Concentrarea Nb în rutil și zircon este indicată de corelațiile Nb-Ti, și respectiv Nb-Zr.

În sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) au fost identificate prin difracție de raze X (XRD) următoarele minerale principale: cuarț - SiO_2 , muscovit - $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$, illit - $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$, feldspați potasici și plagioclazi (KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) clorit -

$(\text{Mg,Fe,Li})_6\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ și următoarele minerale accesorii: hornblendă - $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Al})_5(\text{Si,Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, dolomit - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, hematit - Fe_2O_3 , calcit - CaCO_3 .

În urma analizei mineralogice prin spectroscopie în infraroșu a sedimentelor râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) s-au obținut următoarele compoziții:

Muscovit (38.37%) > Plagioclaz (29.26%) > Feldspat potasic (26.88%) > Cuarț (2.31%) > Caolinit (2.18%) > Illit (0.43%) > Epidot (0.35%) > Vermiculit (0.31%).

Prin spectrometrie micro-Raman au fost identificate în sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul muntelui), următoarele minerale: anataz - TiO_2 , calcit - CaCO_3 , cuarț - SiO_2 , diopsid - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, goethit - $\text{FeO}(\text{OH})$, hematit - Fe_2O_3 , Muscovit - $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH,F})$, pargasit - $\text{NaCa}_2(\text{Mg}_4\text{Al})(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ și piroluzit - MnO_2 .

Concentrația medie în elemente majore și urmă din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) este dată de seria: K (2.23 %) > Na (1.84 %) > Mg (1.75 %) > Ca (1.31 %) > Ti (1.28 %) > Cd (0.43 %) > Ba (524.86 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Zr (365.16 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Zn (126.19 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Sr (98.16 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Rb (92.47 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Ce (81.56 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Cr (71.44 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Cu (45.63 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > La (40.41 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Pb (36.35 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Nd (36.07 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Ni (30.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > As (24.44 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Nb (22.21 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Th (20.37 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Co (14.90 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Sm (7.03 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > Cs (4.17 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Conținuturile de Na, Mg, K, Ca, și Ti din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) sunt cuprinse în intervalele 1.25% și 2.13% (cu o medie de 1.84%) - Na, 1.25% și 2.60% (cu o medie de 1.75%) - Mg, 1.41% și 3.55% (cu o medie de 2.23%) - K, 0.44% și 2.55% (cu o medie de 1,31%) - Ca și respectiv 0.87% și 1.93% (cu o medie de 1.28%), în cazul concentrației de Ti. Conținuturile cele mai scăzute de Ca s-au înregistrat în punctele de prelevare 00B1, 11A și 35A. Variația conținuturilor de Mg, Na și K este constantă, cu îmbogățiri relativ ușoare în K în punctele de probare 11A și 35A și în Mg în punctele de prelevare 23A2.

Concentrația medie de Rb din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) este de 92.47 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și variază de la 61 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ la 148 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, iar conținutul mediu de Sr este de 96.18 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și variază de la 70 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ la 139 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Concentrația de Zr este în medie de 356.16 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ și variază de la 212 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ la 767 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Conținuturile de Nb și Cs din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) variază de la 17 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ la 31 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, cu o valoare medie de 22.21 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

(Nb) și respectiv de la $2.70 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ la $7.60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ cu o valoare medie de $4.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Cs). Cs prezintă o scădere constantă în toate punctele de probare cu excepția punctelor 00B1 și 00B2 unde valorile au înregistrat îmbogățiri ușor semnificative.

Prin comparație, concentrația de Nb prezintă o creștere accentuată față de valorile din crusta continentală. Concentrațiile cele mai ridicate sunt întâlnite în punctele de prelevare 00B1, 03B, 17A, 19B, 21B și 48B.

Concentrația de Ba din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) variază de la $259.80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ la $925.30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ cu o medie de $524.86 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Normalizarea Ba din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) la cele din crusta continentală superioară sugerează conținuturi ridicate în punctele de probare 23A2 ($925.30 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) și 35A ($752.50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) și scădere accentuată în punctul de prelevare 03B ($259.80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Concentrația medie a lantanidelor din sedimentele râului Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) este dată de seria: $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Sm}$.

Normarea conținuturilor din sedimentele râului Bistrița la cele din crustă indică o creștere accentuată a conținuturilor de pământuri rare în punctul de probare 35A. În acest perimetru este localizat zăcămintul de U de la Crucea (județul Suceava). Zăcămintele de U prezintă concentrații în elemente radioactive precum radium (Ra), thoriu (Th) și plumb (Pb) și conțin minerale adesea asociate cu pământuri rare (REE), calciu și alte elemente ce substituie cationii în structura cristalină.

Relațiile dintre elemente (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd și Pb) și sursele geogene și/sau antropogene au fost explicate prin evaluarea indicilor de poluare precum I_{geo} (indicele de geo-acumulare), PLI (indicele de poluare), CF (factorul de contaminare), RI (indicele de risc ecologic) și P_{index} (indicele de prioritate).

Formațiunile geologice influențează concentrația elementelor minore în sedimente și ar putea explica valorile ridicate ce au fost înregistrate în punctele de probare unde nu există o sursă de contaminare antropică (de exemplu, punctele de probare 00B1, 00B2 și 23A2).

Indicele de contaminare (CF) indică un grad ridicat de poluare cu As în punctul de probare 23A₂, cauzată de substratul litologic (prezența realgarului - AsS, auripigmentului - As₂S₃ și a apelor minerale cu conținut ridicat în As din Șaru Dornei).

P_{index} prezintă un grad de contaminare cu As foarte mare în punctul de prelevare 35A. În acest caz, sursa de contaminare este generată de prezența zăcămintului de U (Crucea, județul Suceava) situat în apropierea punctului de probare 35A.

Conform analizei indicilor de poluare, sedimentele din râul Bistrița (amonte de lacul Izvorul Muntelui) nu prezintă niciun risc de contaminare cu Ni și Cr.

Conținutul de Co este ridicat în punctele de probare 01B și 31A, însă fără efecte antropogene, deoarece valorile indicate de RI, PLI și Igeo sunt în limite admise. Situația este destul de diferită în cazul probelor 17A, 23A2 și 35A, unde sursa contaminării este de natură antropică. Concentrația ridicată de Co din punctul de probare 00B2 este locală și este generată de prezența mlaștinilor cu turbă.

Elementele Cd, Cu, Pb și Zn prezintă un risc ecologic ridicat în punctele de probare 11A, 19B și 35A, unde concentrațiile depășesc pragul geochimic și de asemenea indicii de poluare prezintă un grad ridicat de contaminare. Analiza factorului de contaminare (CF) pentru fiecare element în parte sugerează un grad de poluare ridicat pentru Cu în punctul de prelevare 11A și în cazul elementelor Cd, Pb și Zn în punctul de probare 35A.

Valoarea cea mai ridicată a indicelui de poluare (PLI) a fost identificată în punctul de probare 35A ($PLI = 3.16$), ceea ce indică o contaminare din surse antropice. Valori ridicate au fost înregistrate, de asemenea, în punctele 11A, 17A și 43B. P_{index} confirmă gradul de poluare foarte mare cu elementele Cd, As, și Cu în punctul de probare 35A.

Conținuturile în elemente minore, cu excepția Cr și Ni, depășesc pragurile admise de Legislația din România, însă la nivel local, în punctele de probare menționate mai sus și indicate de asemenea și de coeficienții de poluare. Valorile medii sunt în limite admisibile pentru toate elementele.

Utilizarea indicilor de poluare s-a dovedit a fi foarte utilă în evaluarea riscului de contaminare cu elemente minore în sedimente de râu. Acești indici au oferit informații cu privire la gradul de contaminare și, de asemenea, au ajutat în a se face distincția între surse naturale și antropice.

BIBLIOGRAFIE

- Ahiamadjie, H., Adukpo, O.K., Tandoh, J.B., Gyampo, O., Nyarku, M., Mumuni, I.I., Agyemang, O., Ackah, M., Otoo, F., Dampare, S.B., 2011. Determination of the Elemental Contents in Soils Around Diamond Cement Factory, Aflao. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences* 3, 46-50.
- Apopei, A.I., Buzgar, N., 2010. The Raman study of amphiboles. *Anal. Șt. Univ. "Al. I. Cuza" Iași Geologie*, LVI/1.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.M., 2004. Fifty - year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution* 132, 413-426.
- Balintoni, I., 1997. *Geotectonica terenurilor metamorfice din România*, Editura Carpatica, Cluj-Napoca.
- Balintoni, I., 2010. Crystalline-Mesozoic Zone of the East Carpathians. A review, in: Iancu, O.G., Kovacs, M. (Eds.), *Ore deposits and other classic localities in the Eastern Carpathians: From metamorphics to volcanics. Field trip guide. Acta Mineralogica-Petrographica, Field Guide Series, 20th Meeting of the International Mineralogical Association Budapest*, pp. 1-55.
- Bowitz, J., Ehling, A., 2008. Non-destructive infrared analyses: a method for provenance analyses of sandstones. *Environmental Geology* 56, 623-630.
- Buzatu, A., Buzgar, N., 2010. The Raman study of single-chain silicates. *Anal. Șt. Univ. "Al. I. Cuza" Iași Geologie*, LVI/1.
- Buzgar, N., Apopei, A.I., 2009. The Raman study on certain carbonates. *Analele Stiintifice ale Universitatii "Al. I. Cuza" - Iasi Tome 55*, 97-112.
- Buzgar, N., Apopei, A.I., Buzatu, A., 2009. Romanian Database of Raman Spectroscopy <http://rdrs.uaic.ro>.
- Chabukdhara, M., Nema, A.K., 2012. Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: a chemometric and geochemical approach. *Chemosphere* 87, 945-953.
- Chen, C.W., Chen, C.F., Dong, C.D., 2012. Copper contamination in the sediments of Salt River Mouth, Taiwan. *Energy Procedia* 16, 901-906.
- Dalai, T.K., Rengarajan, R., Patel, P.P., 2004. Sediment geochemistry of the Yamuna River System in the Himalaya: Implications to weathering and transport. *Geochem J* 38, 441-453.
- Das, A., Krishnaswami, S., 2007. Elemental geochemistry of river sediments from the Deccan Traps, India: Implications to sources of elements and their mobility during basalt-water interaction. *Chemical Geology* 242, 232-254.
- Davis, J.C., 2002. *Statistics and Data Analysis in Geology - Third Edition*, John Wiley & Sons Inc., New York
- Downs, R.T., 2006. The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan. 003-13.
- Forina, M., Armanino C., Raggio V., 2002. Clustering with dendrograms on interpretation variables. *Analytica Chimica Acta* 454, 13-19.
- Grigoraș, A.V., 2011. *Geochimia sedimentelor de râu din Bazinul Bistriței, aval de Lacul Izvorul Muntelui*. Teză de doctorat. Iași.

- Hîrtopanu, P., 2004. Mineralogeneza centurii manganifere din munții Bistriței, Editura Cartea Universitară, București.
- Iancu, O.G., Buzgar, N., 2008. Atlasul geochimic al metalelor grele din solurile Municipiului Iași și împrejurimi, Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza” Iași.
- Ianovici, V., Codarcea, M.D., Ioja, T., Alexandrescu, G., Bercia, I., Mutihac, V., Dimian, M., 1968a. Harta geologică, 5 Rădăuți L-35-XI. Institutul Geologic al României, București.
- Ianovici, V., Rădulescu, D., Alexandrescu, G., Mureșan, G., Peltz, S., Săndulescu, M., 1968b. Harta geologică, 12 Toplița L-35-VII. Institutul Geologic al României, București.
- Ionce, A., 2010. Impactul sistemic al activității de preparare a substanțelor minerale utile în județul Suceava. Teză de doctorat. Iași.
- Islam, M.S., Ahmed, M.K., Raknuzzaman, M., Habibullah -Al- Mamun, M., Islam, M.K., 2015. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators* 48, 282-291.
- Jiang, J., Wang, J., Liu, S., Lin, C., He, M., Liu, X., 2013. Background , baseline, normalization and contamination of heavy metals in the Liao River Watershed sediments of China. *Journal of Asian Earth Sciences* 73, 87-94.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007. Trace Elements from Soil to Human, Ed. Springer, New-York
- Kabir, M.I., Lee, H., Kim, G., Jun, T., 2011. Correlation assessment and monitoring of the potential pollutants in the surface sediments of Pyeongchang River, Korea. *International Journal of Sediment Research* 26, 152-162.
- Krishna, A.K., Mohan, K.R., Murthy, N.N., 2011. A Multivariate Statistical Approach for Monitoring of Heavy Metals in Sediments: A Case Study from Wailpalli Watershed, Nalgonda District, Andhra Pradesh, India. *Research Journal of Environmental and Earth Sciences* 3, 103-113.
- Kumar, S.P., Edward, J.K.P., 2009. Assessment of metal concentration in the sediment cores of Manakudy estuary, south west coast of India. *Indian Journal of Marine Sciences* 38, 235-248.
- Laidlow, A.M., 2013. Characterization of uranium and rare earth element mobility and attenuation downstream of decommissioned tailings impoundments at the Bicroft uranium mine near Bancroft, Ontario. Phd thesis. Department of Geological Sciences & Geological Engineering, Queen's University Kingston, Ontario, Canada.
- Legodi, M.A., Waal, D., 2007. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. Department of Chemistry, University of Pretoria, 0002 Pretoria, South Africa 0002 Pretoria, South Africa.
- Li, F., Huang, J., Zeng, G., Yuan, X., Li, X., Liang, J., Wang, X., Tang, X., Bai, B., 2013. Spatial risk assessment and sources identification of heavy metals in surface sediments from the Dongting Lake, Middle China. *Journal of Geochemical Exploration* 132, 75-83.
- Loska, K., Wiechula, D., Barska, B., Cebula, E., Chojnecka, A., 2003. Assessment of Arsenic Enrichment factor of cultivated soils in southern Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 12, 187-192.
- Maftai, A.E., Iancu, O.G., Buzgar, N., 2014. Assessment of minor elements contamination in Bistrița River sediments (upstream of Izvorul Muntelui Lake, Romania) with the implication of mining activity. *Journal of Geochemical Exploration* 145, 25-34.

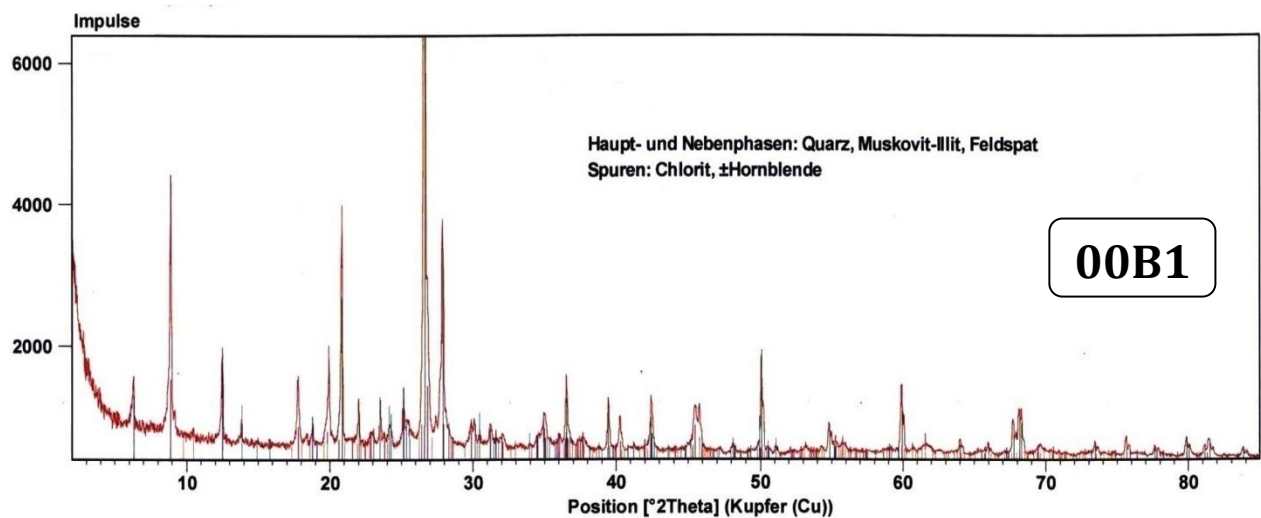
- Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C., 2000. Geochemical background - can we calculate it? *Environmental Geology* 39, 990-1000.
- Mihalca, I.A., Alexe, M., 2013. The Role of Hydro Mineral Resources in the Territorial Development of the Land of Dorna. Cluj University Press, pp. 476-483.
- Milligan, G.W., Cooper, M.C., 1988. A Study of Standardization of Variables in Cluster-Analysis. *J Classif* 5, 181-204.
- Mohiuddin, K.M., Zakir, H.M., Otomo, K., Sharmin, S., Shikazono, N., 2010. Geochemical distribution of trace metal pollutants in water and sediments of downstream of an urban river. *International Journal of Environmental Science and Technology* 7, 17-28.
- Moore, F., Forghani, G., Qishlaqi, A., 2009. Assessment of heavy metal contamination in water and surface sediments of the Maharlu Saline Lake, SW Iran. *Iranian Journal of Science and Technology* 33, 43-55.
- Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *GeoJournal* 2, 108-118.
- Munteanu, M., Dumitraşcu, C., 2010. Geologia ferestrei tectonice Iacobeni. Abordare în contextul geologic al spațiului carpatic, Editura Tehnopress, Iași.
- Murariu, T., 2005. Geochimia și metalogenia uraniului, Editura Universității Al. I. Cuza, Iași.
- Mutihac, V., 2010. Geologia României în contextul geostructural central-est-european, Editura Didactică și Pedagogică, București.
- Nenițescu, C.D., 1979. Chimie generală Editura Didactică și Pedagogică, București.
- Olubunmi, F.E., 2010. Evaluation of the status of heavy metal pollution of sediment of Agbabu bitumen deposit area, Nigeria. *European Journal of Scientific Research* 41, 373-382.
- Patriciu, V., 1983. Nichelul și Cobaltul Editura Tehnică, București.
- Petrescu, L., 2007a. Date de geochimie a elementelor, Editura Universității din București.
- Petrescu, L., 2007b. Haldele de minereuri de uraniu din Munții Bistriței. Implicații asupra factorilor de mediu, Editura Universității din București.
- Popa, A., Olosu, P., 1975. Plumbul și Zincul Editura Tehnică București.
- Radakovitch, O., Roussiez, V., Ollivier, P., Ludwig, W., Grenz, C., Probst, J.L., 2008. Input of particulate heavy metals from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 77, 285-295.
- Ranasinghe, P.N., Fernando, G.W.A.R., Dissanayake, C.B., Rupasinghe, M.S., 2008. Stream sediment geochemistry of the Upper Mahaweli River Basin of Sri Lanka—Geological and environmental significance. *Journal of Geochemical Exploration* 99, 1-28.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garret, R.G., 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment* 346, 1-16.
- Reimann, C., Garrett, R.G., 2005. Geochemical background - concept and reality. *Science of the Total Environment* 350, 12-27
- Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M., Salminen, R., 2009. Arsenic distribution in the environment: The effects of scale. *Applied Geochemistry* 24, 1147-1167.
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry: The Crust*, Amsterdam (Elsevier).
- Salminen, R., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G.,

- Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., O'Connor, P.J., Olsson, S. Å., Ottesen, R.T., Petersell, V., Plant, J.A., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A., Tarvainen, T. , 2005. Geochemical Atlas of Europe. Part 1 - Background Information, Methodology and Maps. Geological Survey of Finland, Finland.
- Seshan, B.R.R., Natesan, U., Deepthi, K., 2010. Geochemical and statistical approach for evaluation of heavy metal pollutant in core sediments in southeast coast of India. *International Journal of Environmental Science and Technology* 7, 291-306.
- Shannon, W., Culverhouse, R., Duncan, J., 2003. Analyzing microarray data using cluster analysis. *Pharmacogenomics* 4, 41-52.
- Sharma, A., Sensarma, S., Kumar, K., Khanna, P.P., Saini, N.K., 2013. Mineralogy and geochemistry of the Mahi River sediments in tectonically active western India: Implications for Deccan large igneous province source, weathering and mobility of elements in a semi-arid climate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 104, 63-83.
- Shi, Q., Thomas, L., Peter, R., Zhou, D., Jan, H., 2010. Geochemical sources, deposition and enrichment of heavy metals in short sediment cores from the Pearl River Estuary, Southern China. *Journal of Marine Systems* 82, S28-S42
- Smieja-Krol, B., Fialkiewicz-Koziel, B., Sikorski, J., Palowski, B., 2010. Heavy metal behaviour in peat--a mineralogical perspective. *The Science of the total environment* 408, 5924-5931.
- Tanțău, I., Feurdean, A., Beaulieu, J.L., Reille, M., Farcaș, S., 2011. Holocene vegetation history in the upper forest belt of the Eastern Romanian. *Carpathians. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 309, 281-290.
- Um, I., Choi, M.S., Bahk, J.J., Song, Y.H., 2013. Discrimination of sediment provenance using rare earth elements in the Ulleung Basin, East/Japan Sea. *Marine Geology* 346, 208-219.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Science of the Total Environment* 407, 853-868.
- Wijaya, A.R., Ouchi, A.K., Tanaka, K., Cohen, M.D., Sirirattanachai, S., Shinjo, R., Ohde, S., 2013. Evaluation of heavy metal contents and Pb isotopic compositions in the Chao Phraya River sediments: Implications for anthropogenic inputs from urbanized areas, Bangkok. *Journal of Geochemical Exploration* 126-127, 45-54.
- Wu, W., Zheng, H., Xu, S., Yang, J., Wen, L., 2013. Trace element geochemistry of riverbed and suspended sediments in the upper Yangtze River. *Journal of Geochemical Exploration* 124, 67-78.
- Yan, J., Wu, G., Guan N., Li, L., Li, Z., X., C., 2013. Understanding the effects of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂ : Anatase versus Rutile (Supporting Information). *Electronic Supplementary Material (ESI) for Physical Chemistry Chemical Physics* This journal is © The Owner Societies 2013.
- Yang, Z., Wang, Y., Shen, Z., Niu, J., Tang, Z., 2009. Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream, tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan, China *Journal of Hazardous Materials* 166, 1186-1194.
- Zhang, C., Yu, Z.G., Zeng, G.M., Jiang, M., Yang, Z.Z., Cui, F., Zhu, M.Y., Shen, L.Q., Hu, L., 2014. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment international* 73C, 270-281.
- Zhang, W., Feng, H., Chang, J., Qu, J., Xie, H., Yu, L., 2009. Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: An assessment from different indexes *Environmental Pollution* 157, 1533-1543.

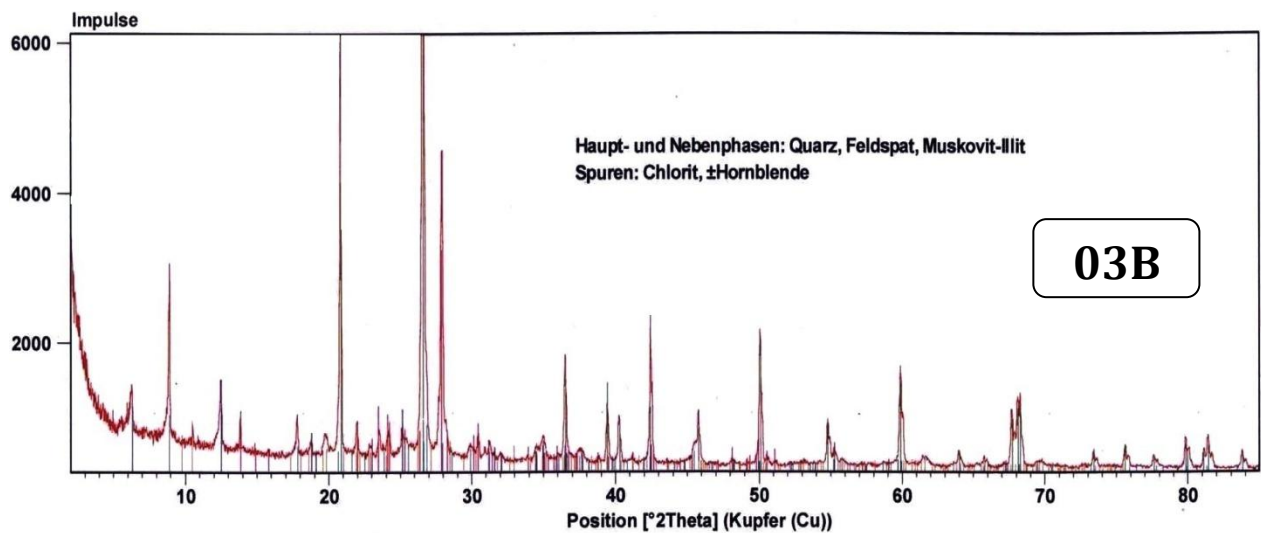
Zhou, G., Sun, B., Zeng, D., Wei, H., Liu, Z., Zhang, B., 2014. Vertical distribution of trace elements in the sediment cores from major rivers in east China and its implication on geochemical background and anthropogenic effects. *Journal of Geochemical Exploration* 139, 53–67.

ANEXE

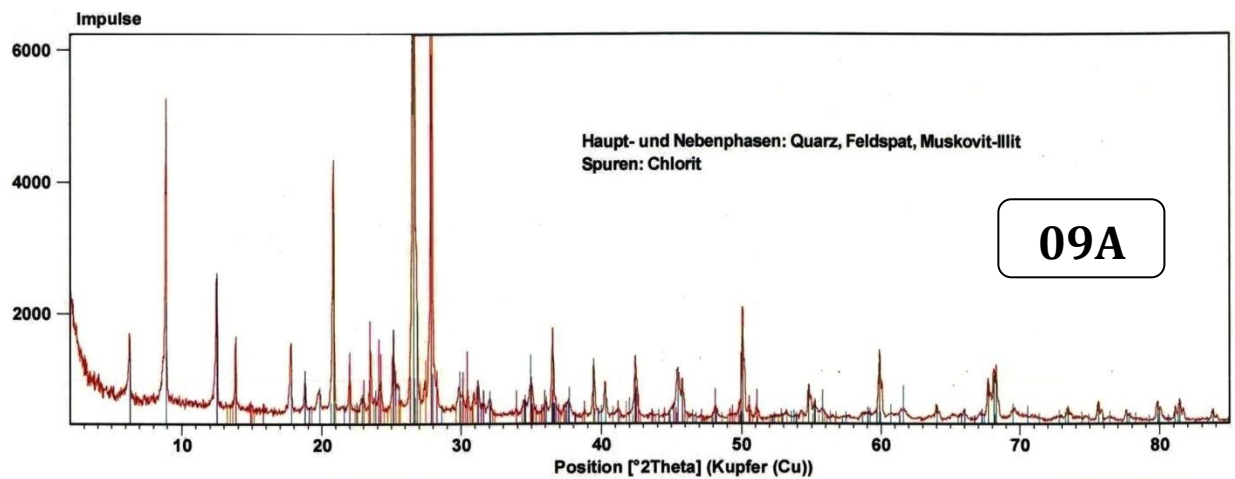
Anexa 1. Difractogramme XRD ale probelor de sediment



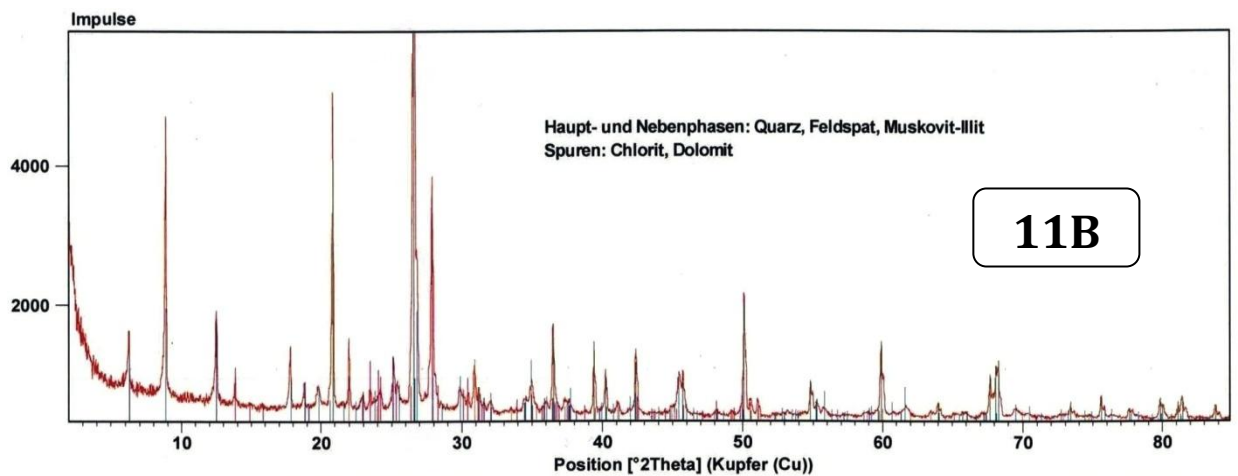
Reflexliste
03-065-0466; Quartz low, syn; O2 Si
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH , F) ₂
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al ₃ O ₈
00-029-0701; Clinocllore-1M1b, ferroan; (Mg , Fe) ₆ (Si , Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
01-089-7282; Magnesiohornblende; Ca ₂ Mg ₄ (Al , Fe +3) Si ₇ Al O ₂₂ (OH) ₂



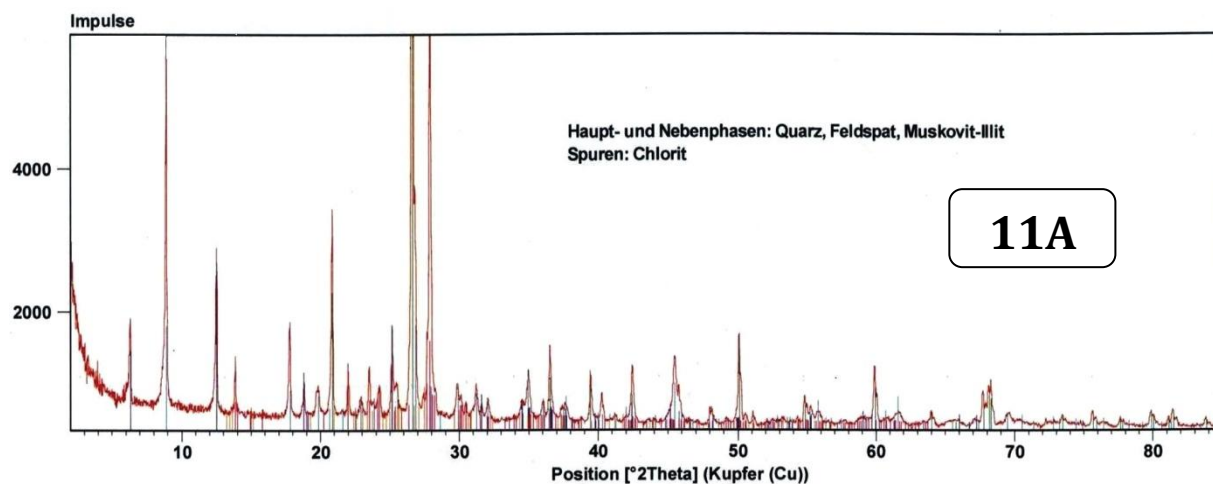
Reflexliste
01-070-3755; Quartz; Si O ₂
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al ₃ O ₈
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH , F) ₂
00-029-0701; Clinocllore-1M1b, ferroan; (Mg , Fe) ₆ (Si , Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
01-089-7282; Magnesiohornblende; Ca ₂ Mg ₄ (Al , Fe +3) Si ₇ Al O ₂₂ (OH) ₂



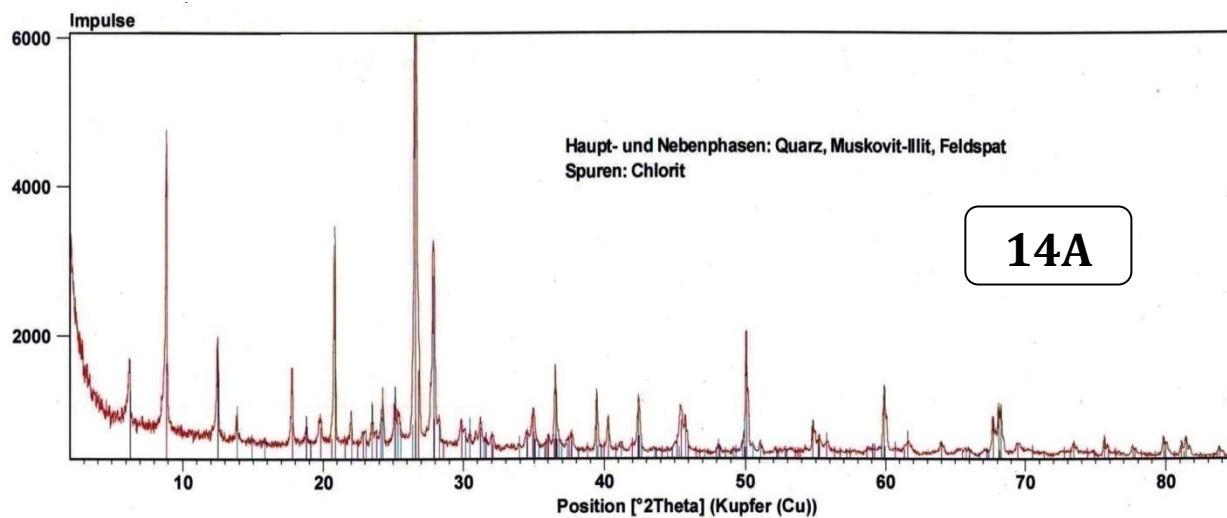
Reflexliste
01-070-3755; Quarz; Si O ₂
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al Si ₃ O ₈
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH, F) ₂
00-029-0701; Clinocllore-1M1b, ferroan; (Mg, Fe) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
00-019-0932; Microcline, intermediate; K Al Si ₃ O ₈



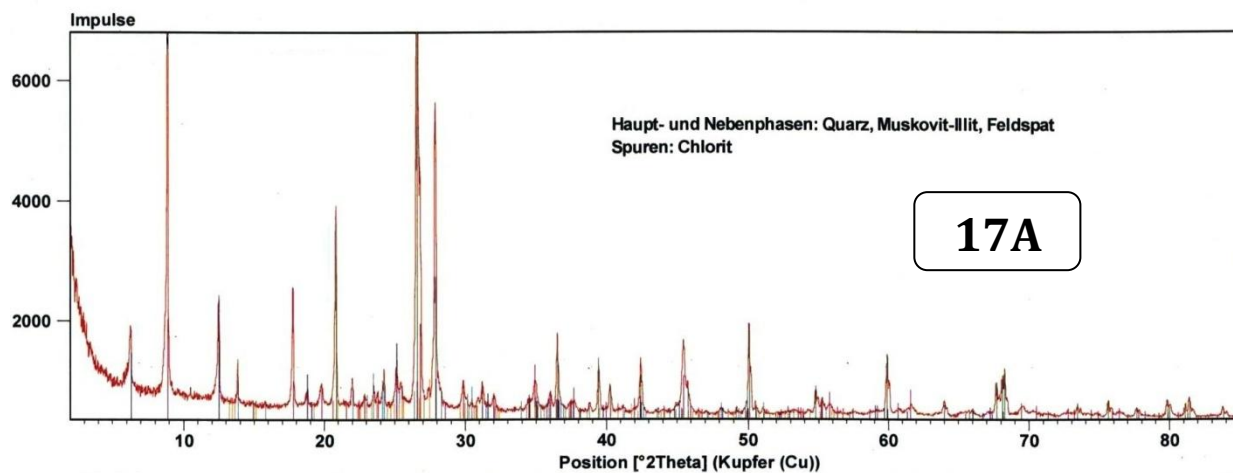
Reflexliste
01-070-3755; Quarz; Si O ₂
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al Si ₃ O ₈
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH, F) ₂
00-029-0701; Clinocllore-1M1b, ferroan; (Mg, Fe) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
00-036-0426; Dolomite; Ca Mg (C O ₃) ₂



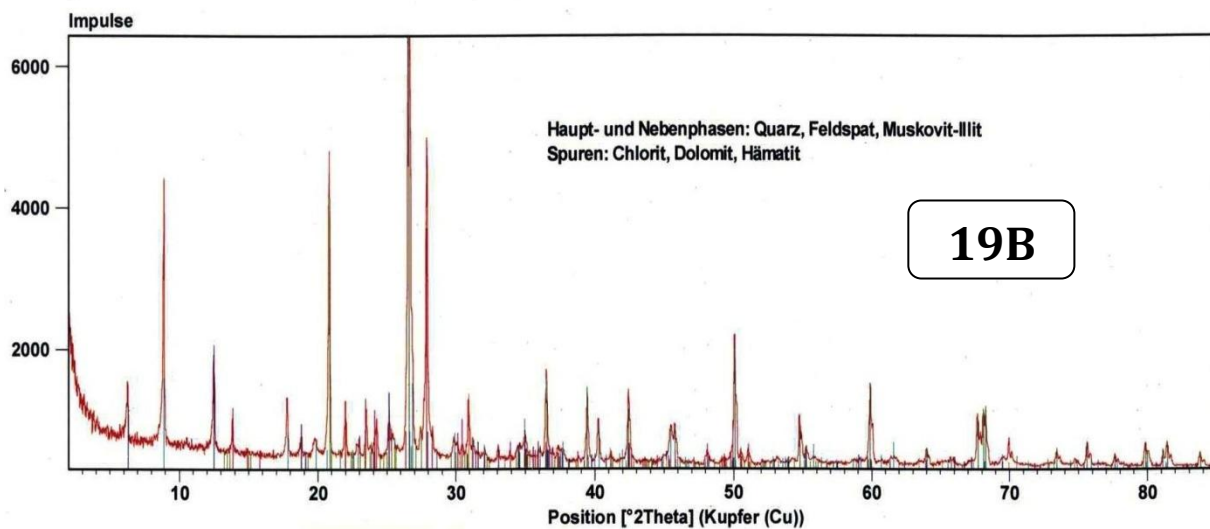
Reflexliste
03-065-0466; Quartz low, syn; O2 Si
01-070-3752; Albite; (Na0.98 Ca0.02) (Al1.02 Si2.98 O8)
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al2 (Si3 Al) O10 (O H , F)2
00-029-0701; Clinocllore-1Mlib, ferroan; (Mg , Fe)6 (Si , Al)4 O10 (O H)8
00-019-0932; Microcline, intermediate; K Al Si3 O8



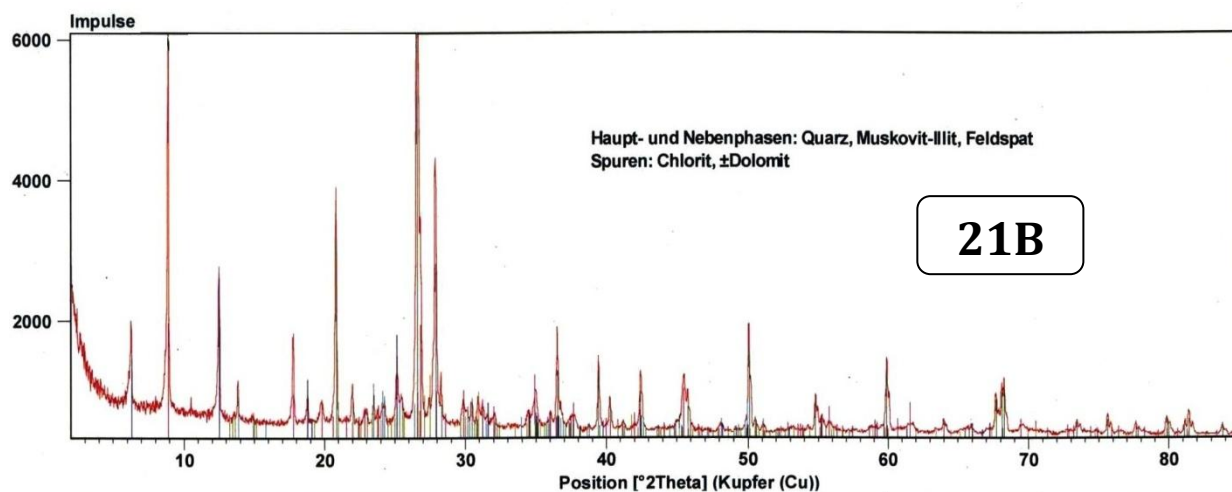
Reflexliste
01-070-3755; Quartz; Si O2
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al2 (Si3 Al) O10 (O H , F)2
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al Si3 O8
00-029-0701; Clinocllore-1Mlib, ferroan; (Mg , Fe)6 (Si , Al)4 O10 (O H)8



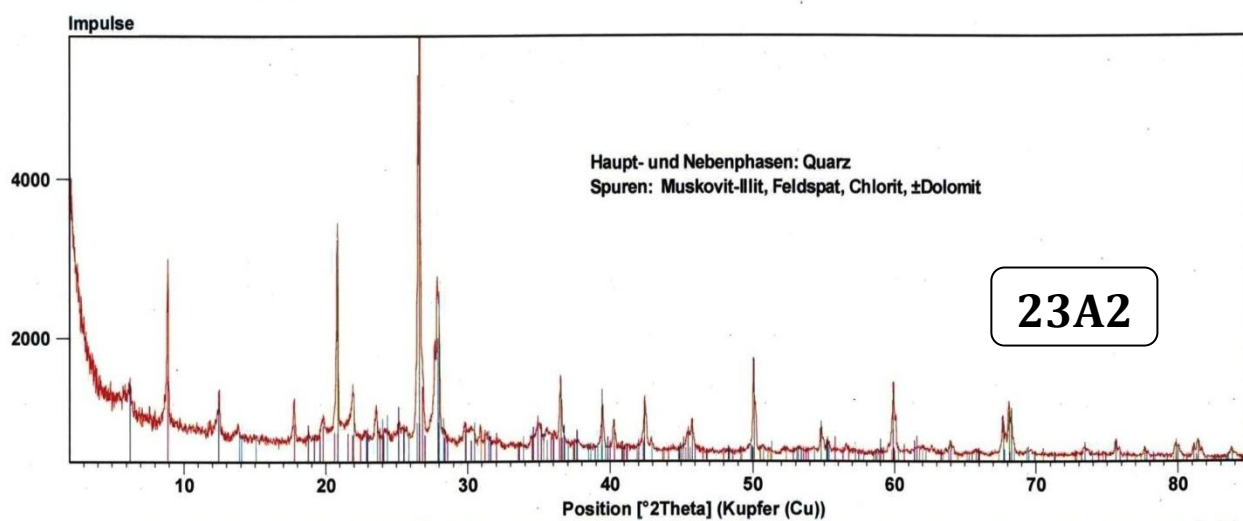
Reflexliste
01-070-3755; Quarz; Si O ₂
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH, F) ₂
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al Si ₃ O ₈
00-029-0701; Clinocllore-1M1b, ferroan; (Mg, Fe) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
00-019-0932; Microcline, intermediate; K Al Si ₃ O ₈



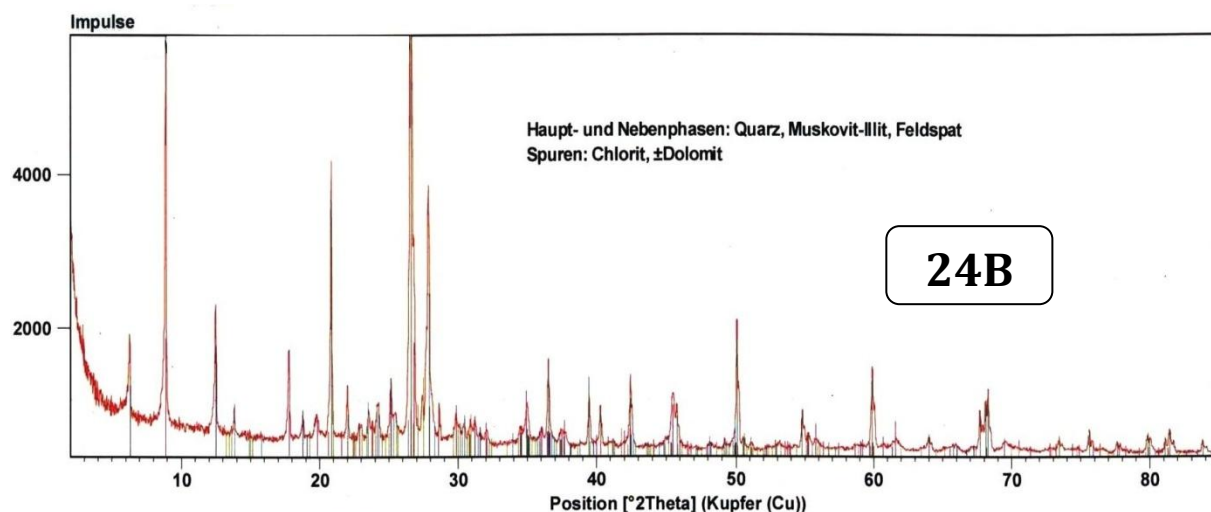
Reflexliste
01-070-3755; Quarz; Si O ₂
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al Si ₃ O ₈
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH, F) ₂
00-029-0701; Clinocllore-1M1b, ferroan; (Mg, Fe) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
00-036-0426; Dolomite; Ca Mg (C O ₃) ₂
00-019-0932; Microcline, intermediate; K Al Si ₃ O ₈
00-024-0072; Hematite; Fe ₂ O ₃



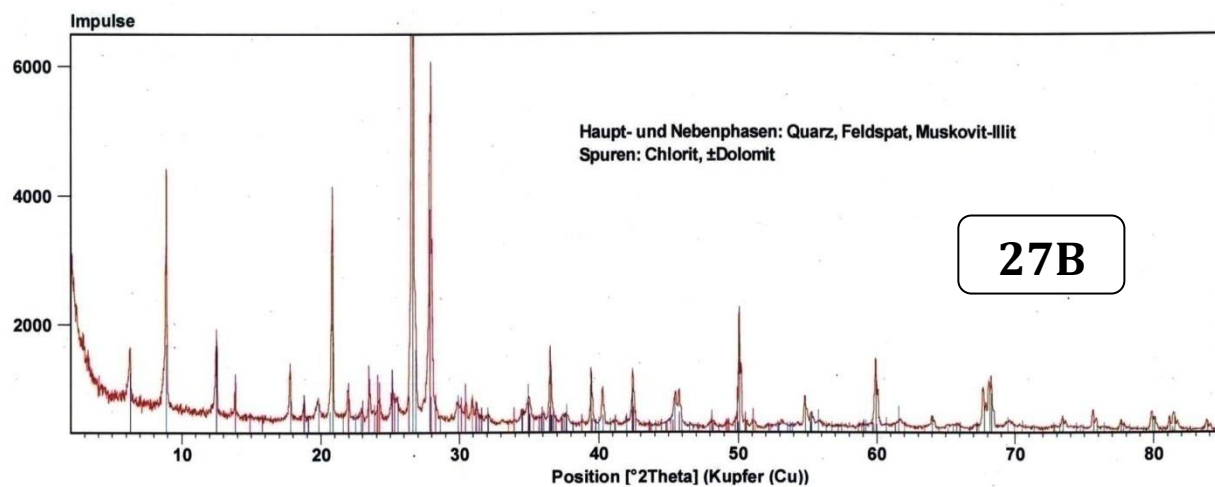
Reflexliste
01-070-3755; Quarz; Si O ₂
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH, F) ₂
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al Si ₃ O ₈
00-029-0701; Clinocllore-1M1b, ferroan; (Mg, Fe) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
00-036-0426; Dolomite; Ca Mg (C O ₃) ₂
00-019-0932; Microcline, intermediate; K Al Si ₃ O ₈



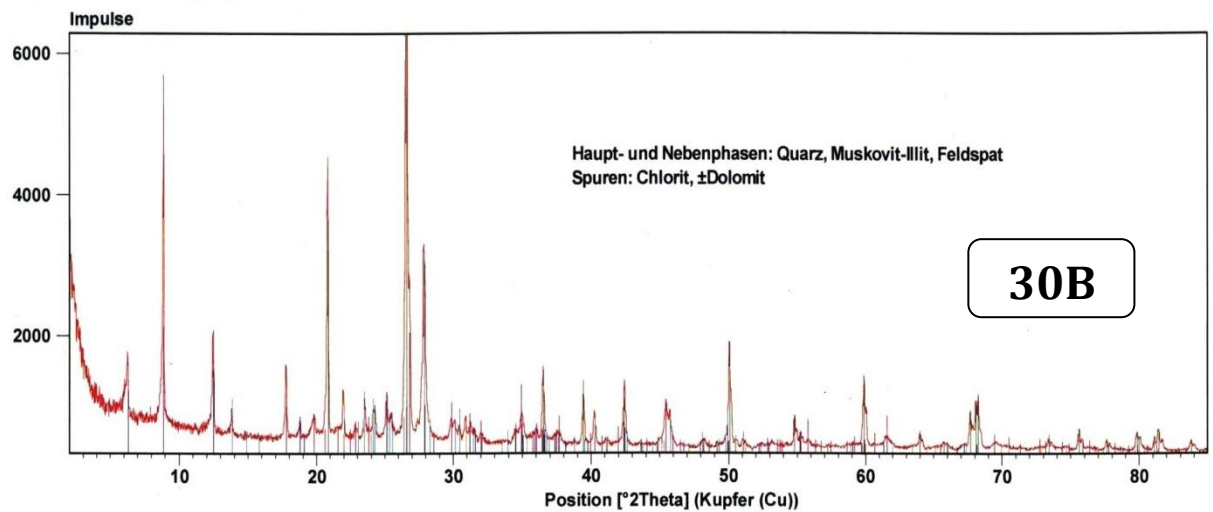
Reflexliste
01-070-3755; Quarz; Si O ₂
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH, F) ₂
00-041-1480; Albite, calcian, ordered; (Na, Ca) Al (Si, Al) ₃ O ₈
00-046-1323; Clinocllore-1M1b; (Mg, Al, Fe) ₆ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
00-036-0426; Dolomite; Ca Mg (C O ₃) ₂



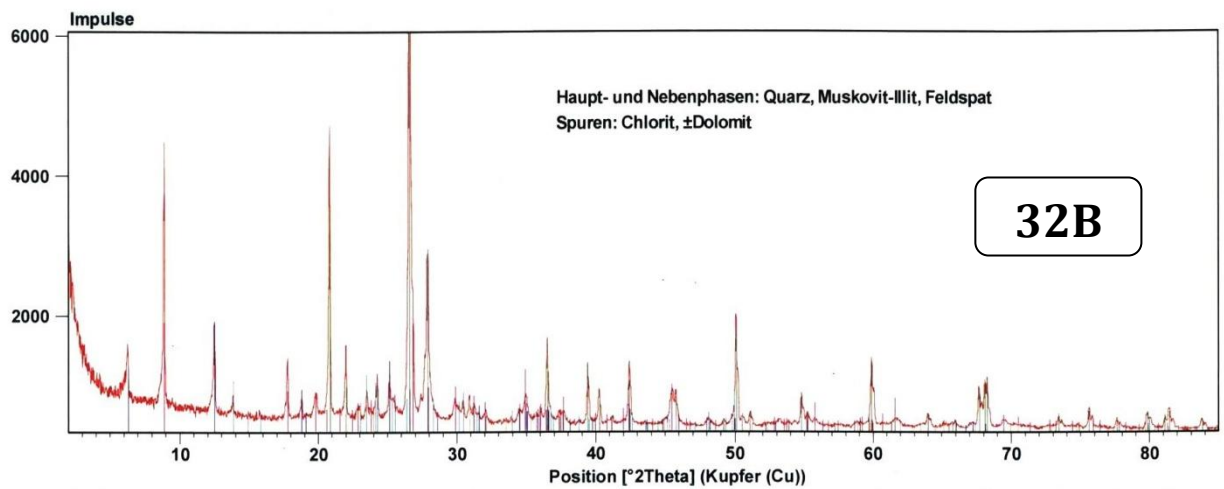
Reflexliste
01-070-3755; Quartz; Si O ₂
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH , F) ₂
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al Si ₃ O ₈
00-029-0701; Clinocllore-1M1b, ferroan; (Mg , Fe) ₆ (Si , Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
00-036-0426; Dolomite; Ca Mg (C O ₃) ₂
00-019-0932; Microcline, intermediate; K Al Si ₃ O ₈



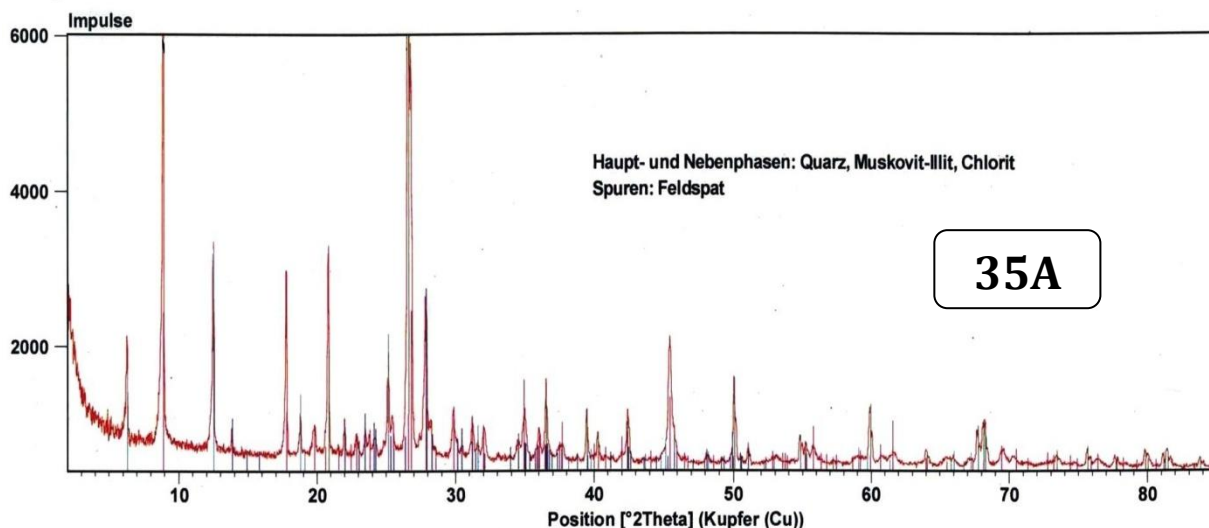
Reflexliste
03-065-0466; Quartz low, syn; O ₂ Si
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al Si ₃ O ₈
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH , F) ₂
00-029-0701; Clinocllore-1M1b, ferroan; (Mg , Fe) ₆ (Si , Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
00-036-0426; Dolomite; Ca Mg (C O ₃) ₂



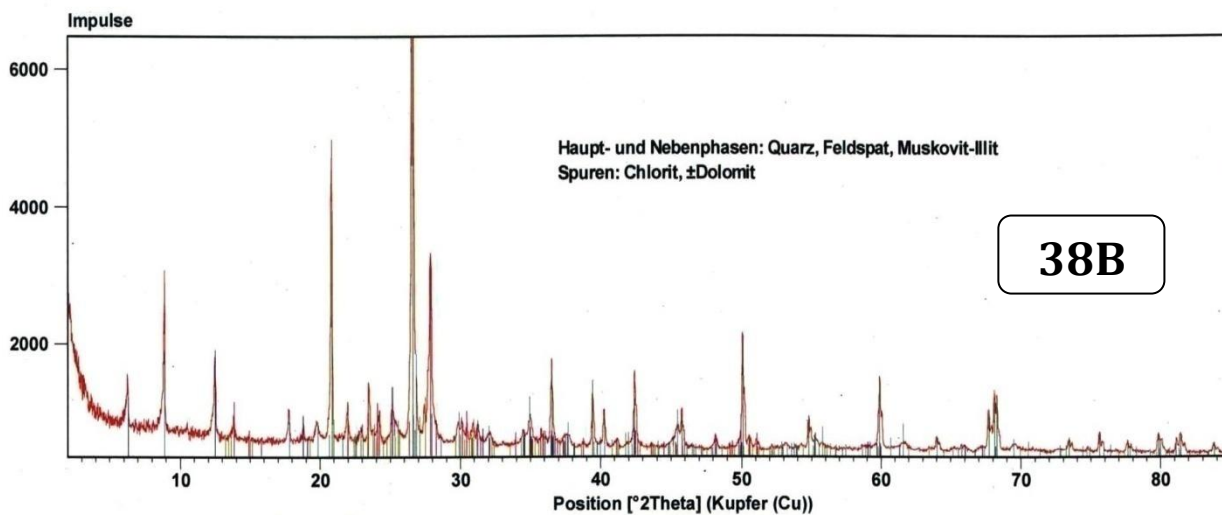
Reflexliste
01-070-3755; Quartz; Si O ₂
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH , F) ₂
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al Si ₃ O ₈
00-029-0701; Clinochlore-1M1b, ferroan; (Mg , Fe) ₆ (Si , Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
00-036-0426; Dolomite; Ca Mg (C O ₃) ₂



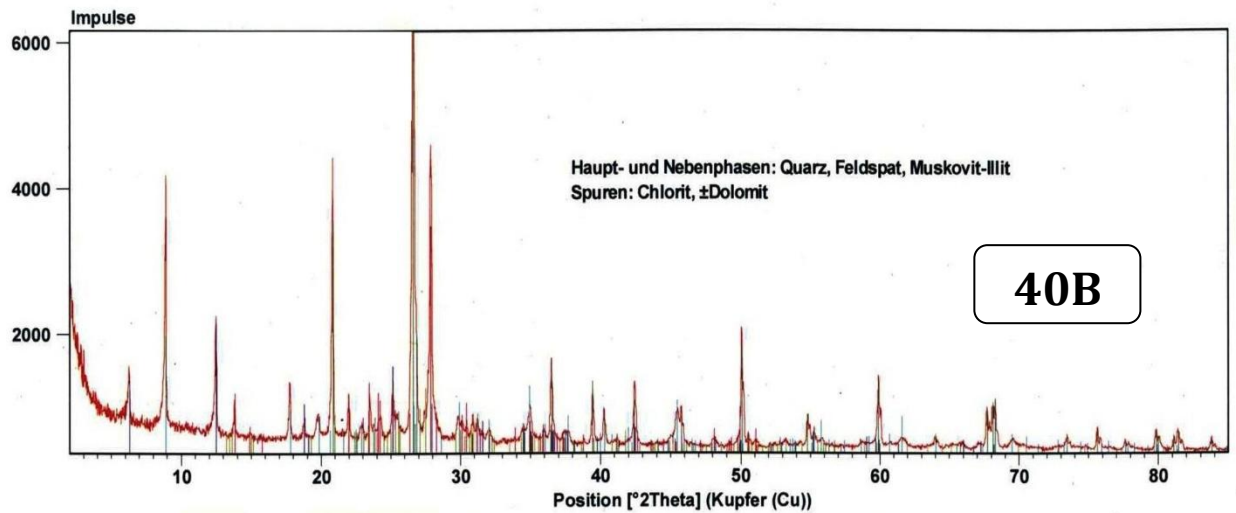
Reflexliste
01-070-3755; Quartz; Si O ₂
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH , F) ₂
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al Si ₃ O ₈
00-029-0701; Clinochlore-1M1b, ferroan; (Mg , Fe) ₆ (Si , Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
00-036-0426; Dolomite; Ca Mg (C O ₃) ₂



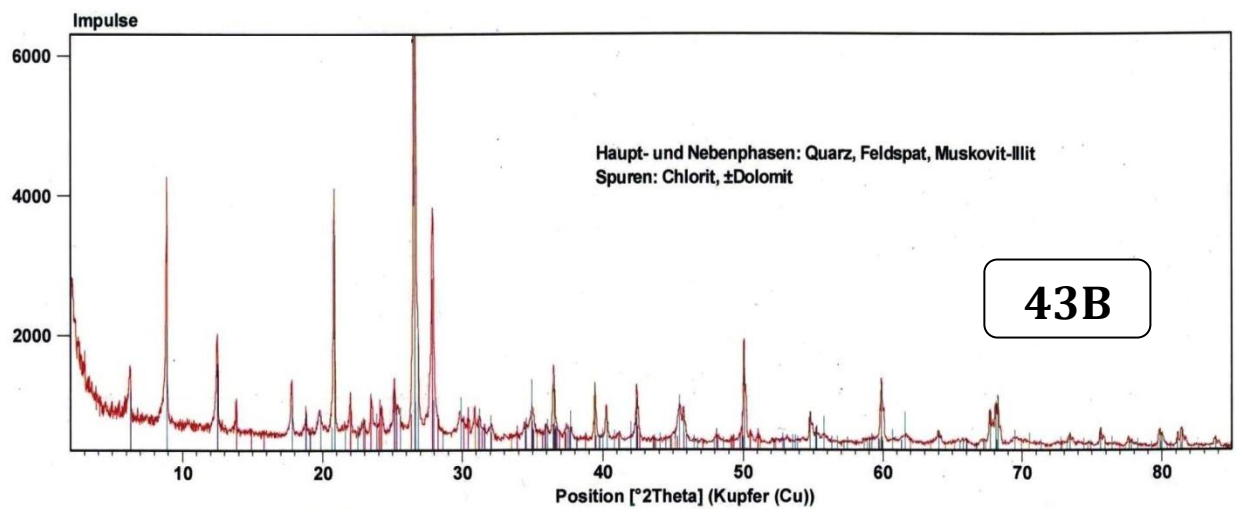
Reflexliste
00-046-1045; Quartz, syn; Si O ₂
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH , F) ₂
00-029-0701; Clinocllore-1M1b, ferroan; (Mg , Fe) ₆ (Si , Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al Si ₃ O ₈



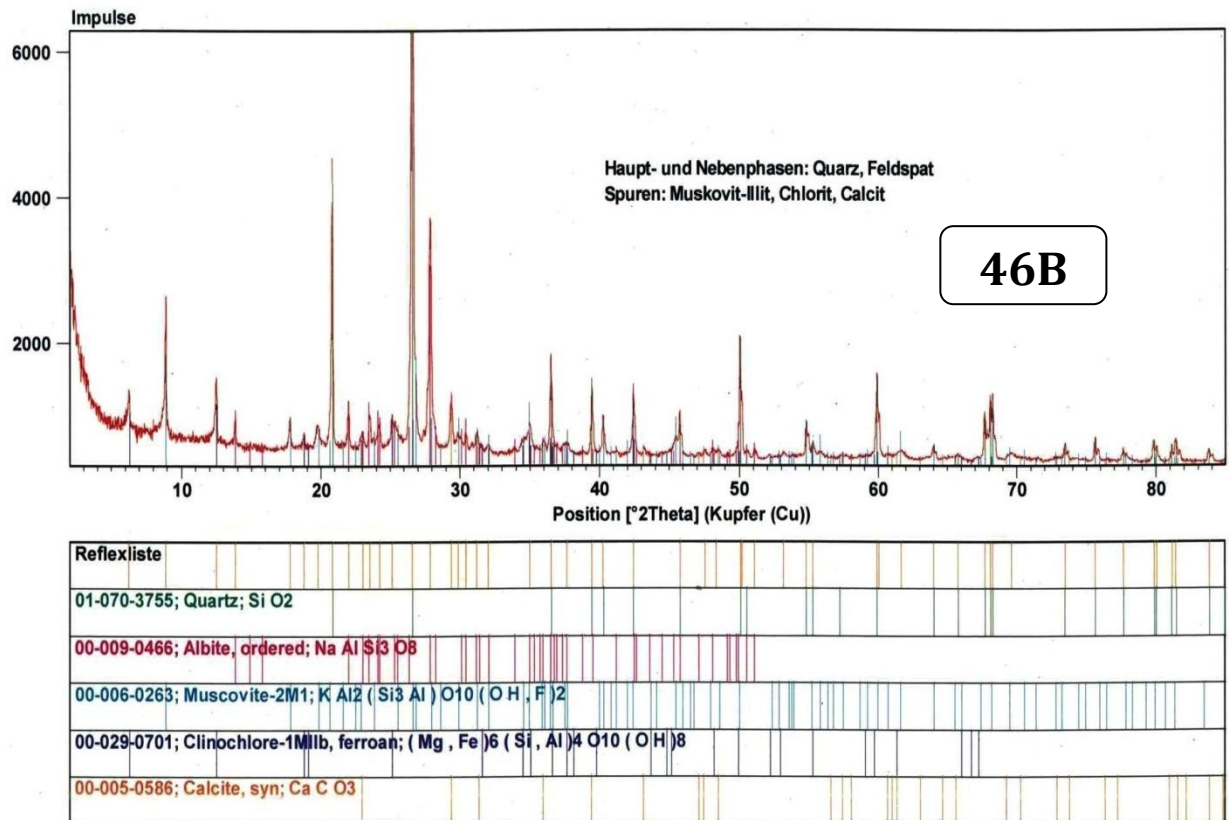
Reflexliste
01-070-3755; Quartz; Si O ₂
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al Si ₃ O ₈
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al ₂ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH , F) ₂
00-029-0701; Clinocllore-1M1b, ferroan; (Mg , Fe) ₆ (Si , Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈
00-036-0426; Dolomite; Ca Mg (C O ₃) ₂
00-019-0932; Microcline, intermediate; K Al Si ₃ O ₈



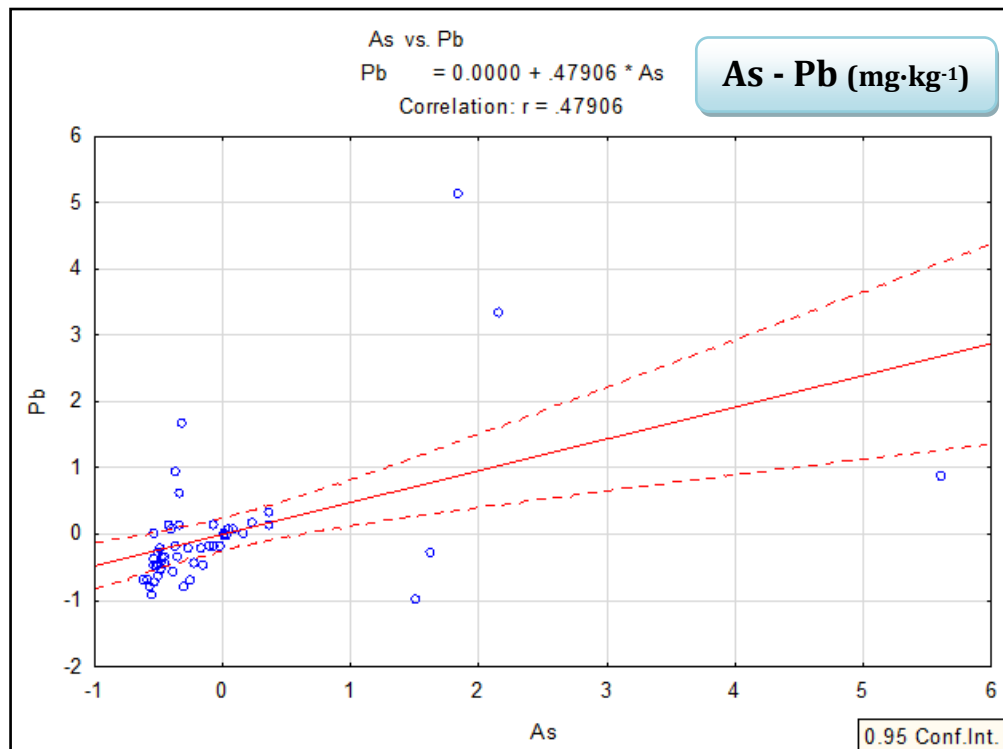
Reflexliste
01-070-3755; Quarz; Si O2
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al Si3 O8
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al2 (Si3 Al) O10 (OH, F)2
00-029-0701; Clinocllore-1M1b, ferroan; (Mg, Fe)6 (Si, Al)4 O10 (OH)8
00-036-0426; Dolomite; Ca Mg (C O3)2
00-019-0932; Microcline, intermediate; K Al Si3 O8

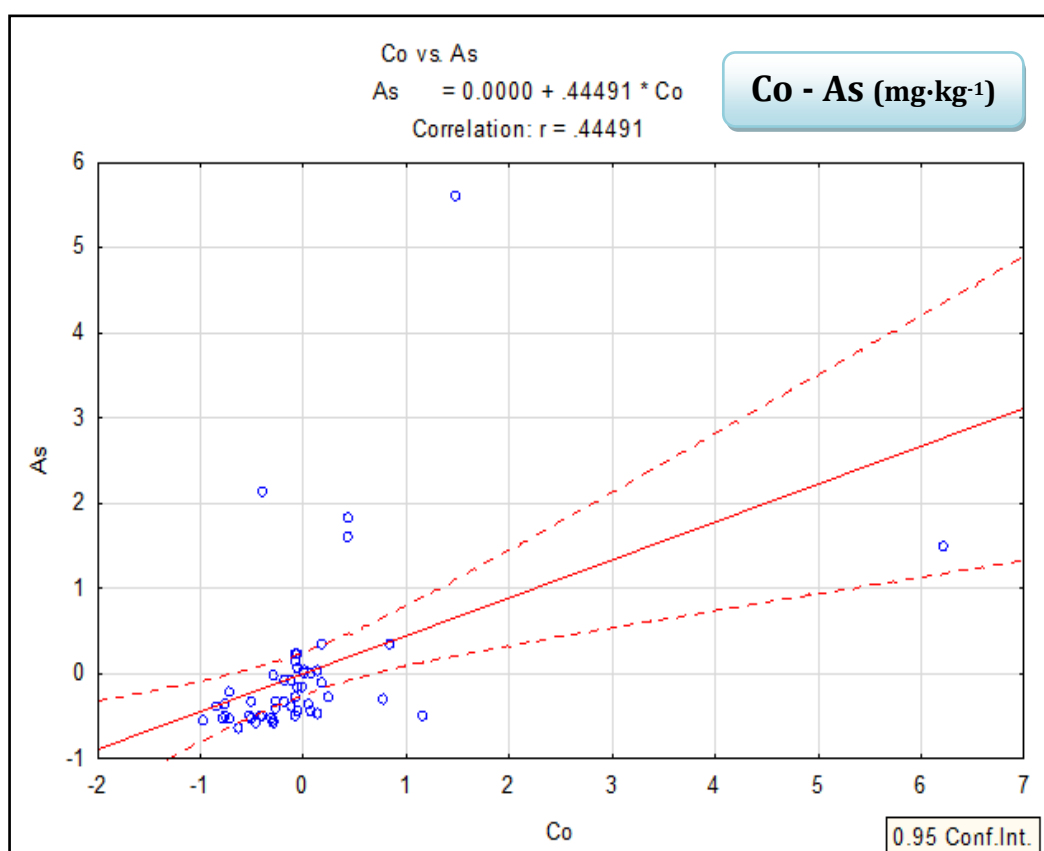
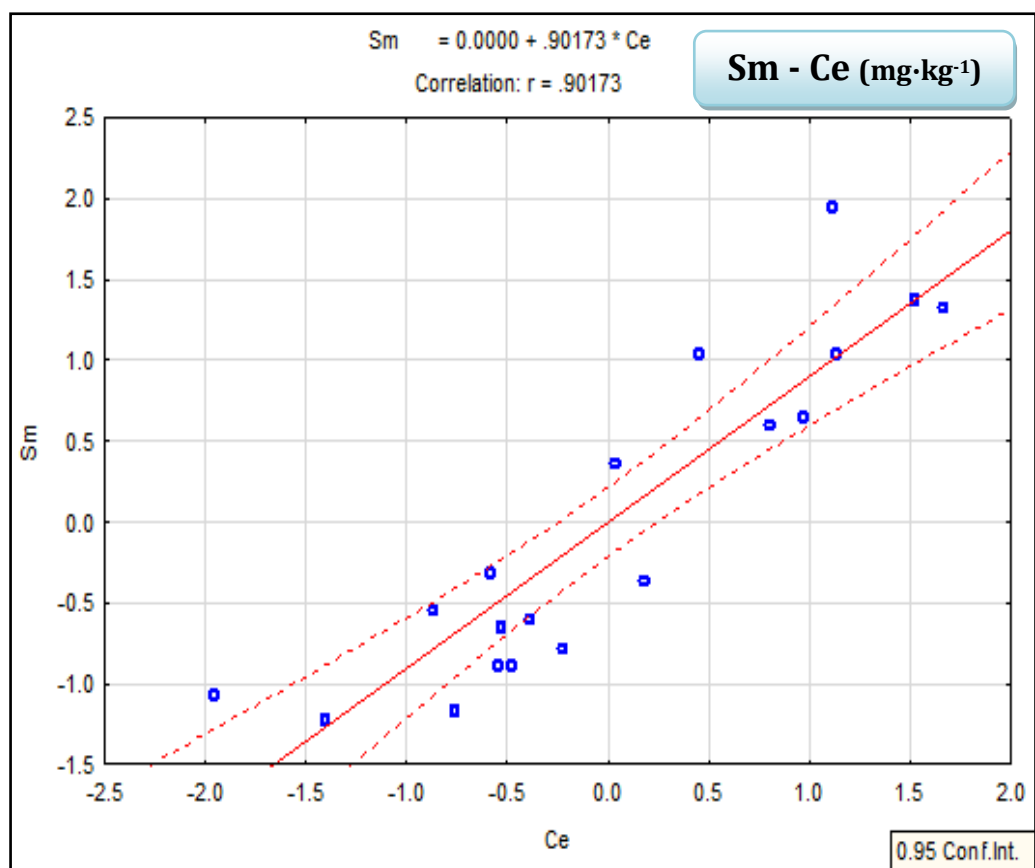


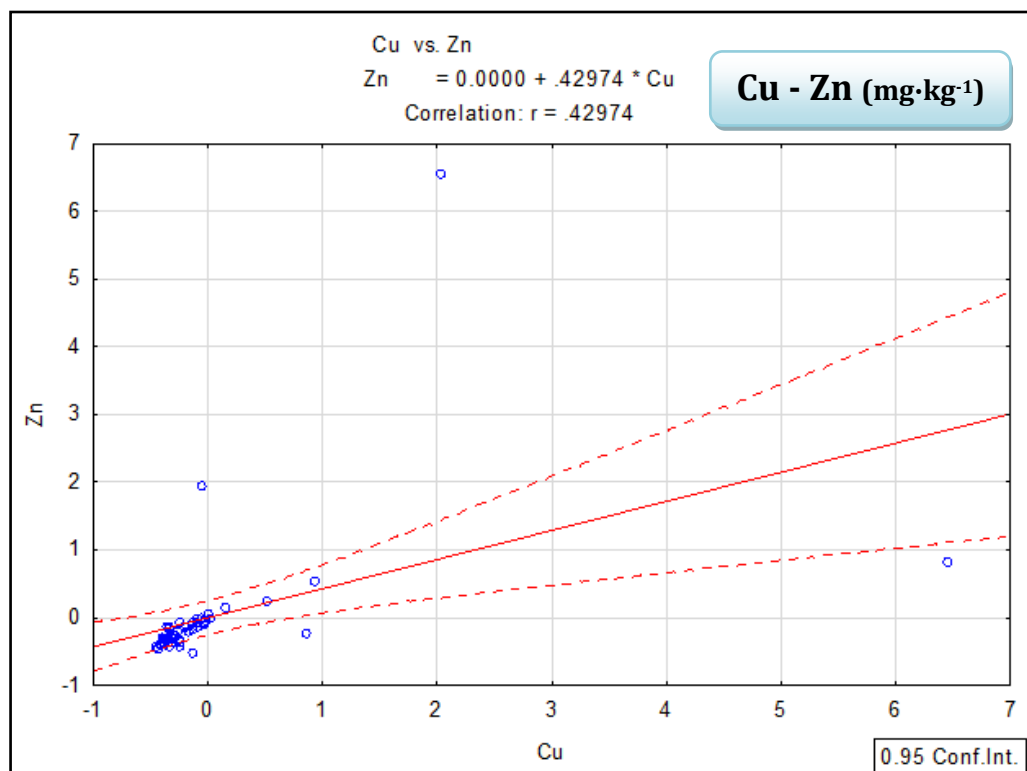
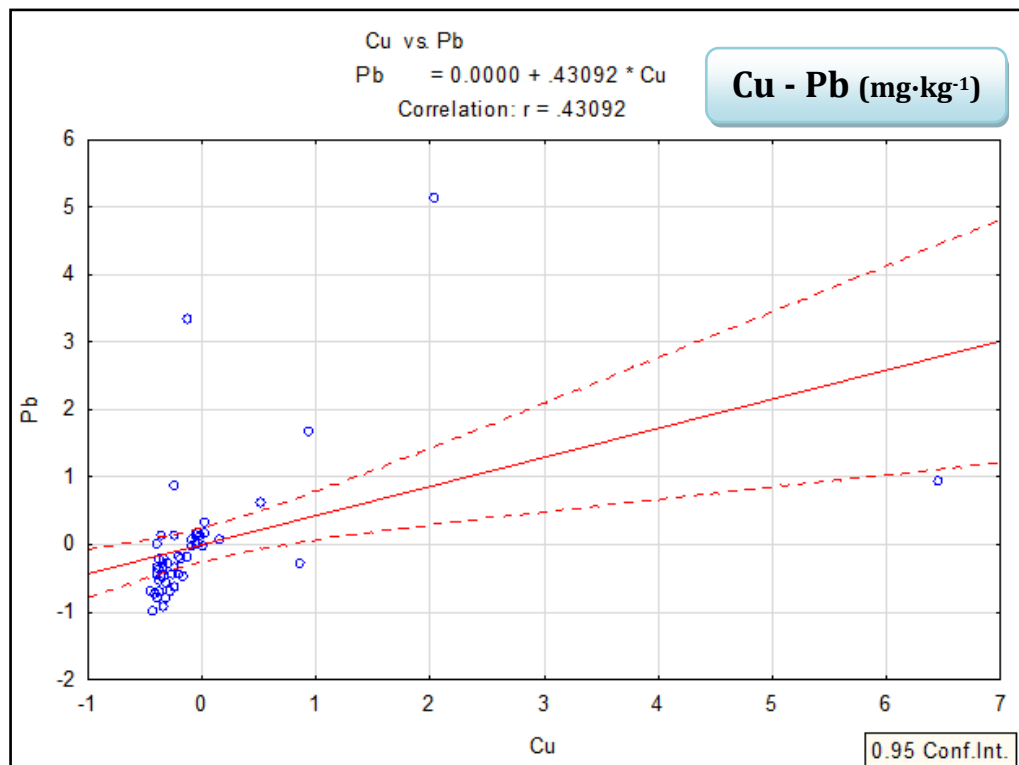
Reflexliste
01-070-3755; Quarz; Si O2
00-009-0466; Albite, ordered; Na Al Si3 O8
00-006-0263; Muscovite-2M1; K Al2 (Si3 Al) O10 (OH, F)2
00-029-0701; Clinocllore-1M1b, ferroan; (Mg, Fe)6 (Si, Al)4 O10 (OH)8
00-036-0426; Dolomite; Ca Mg (C O3)2

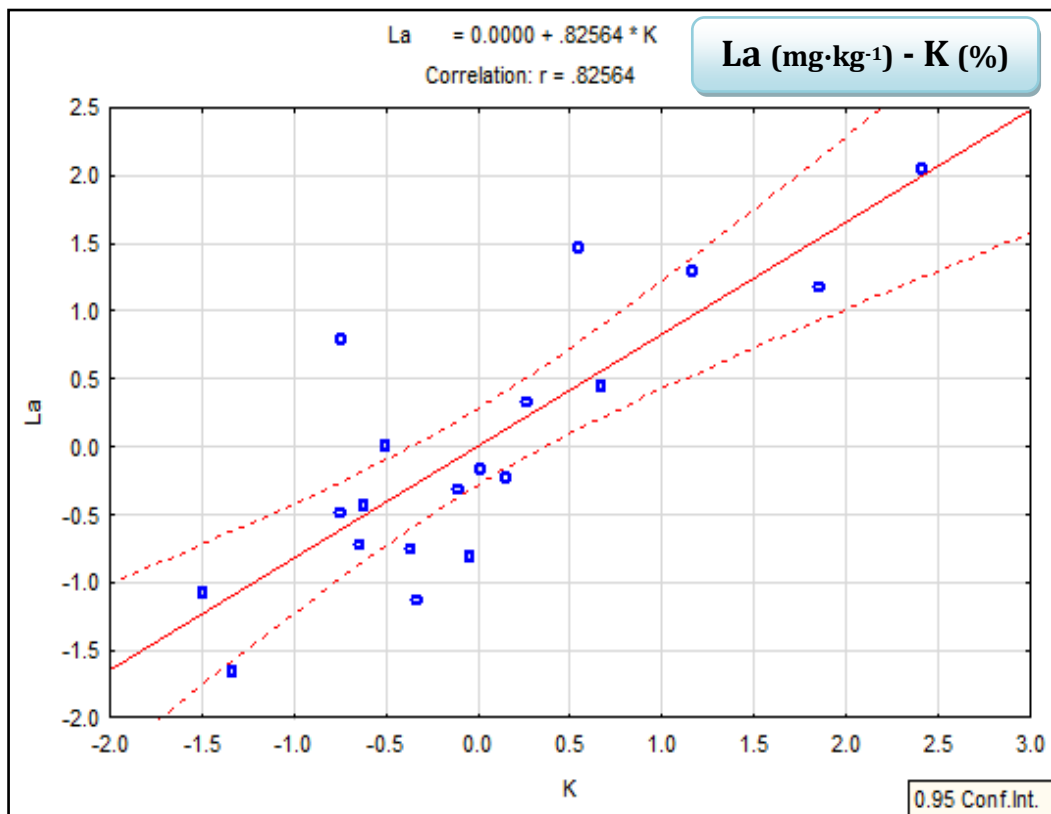
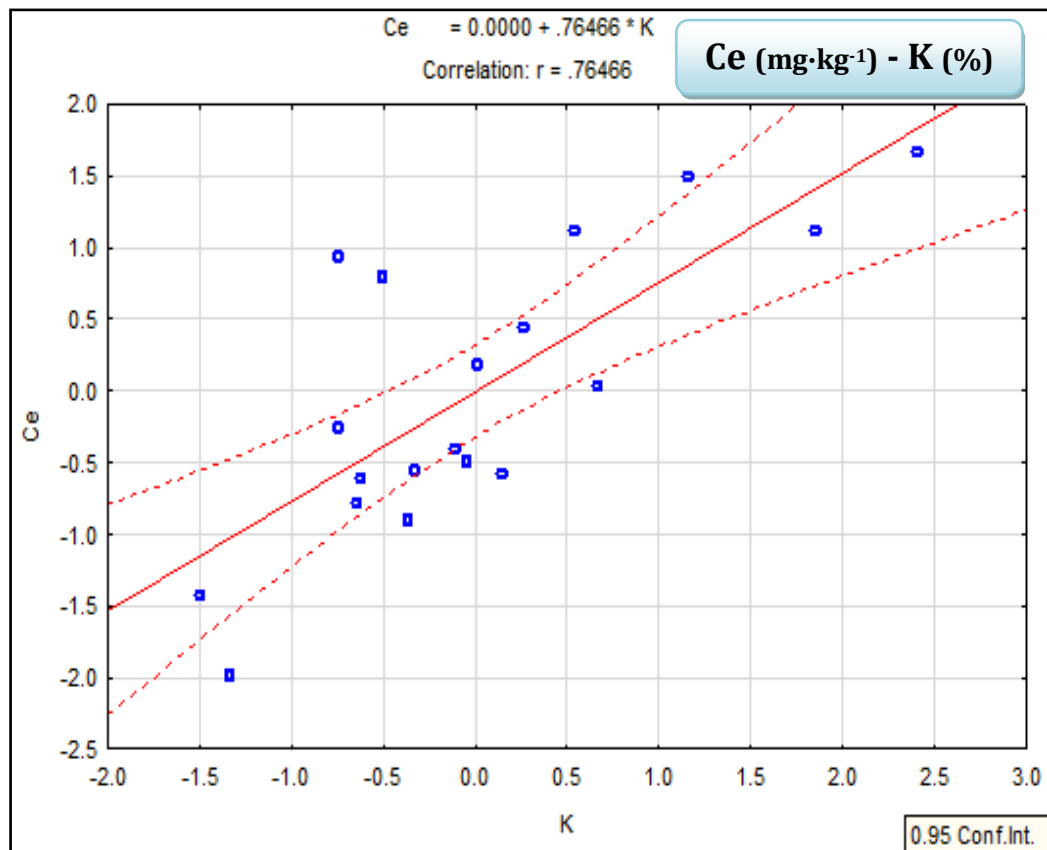


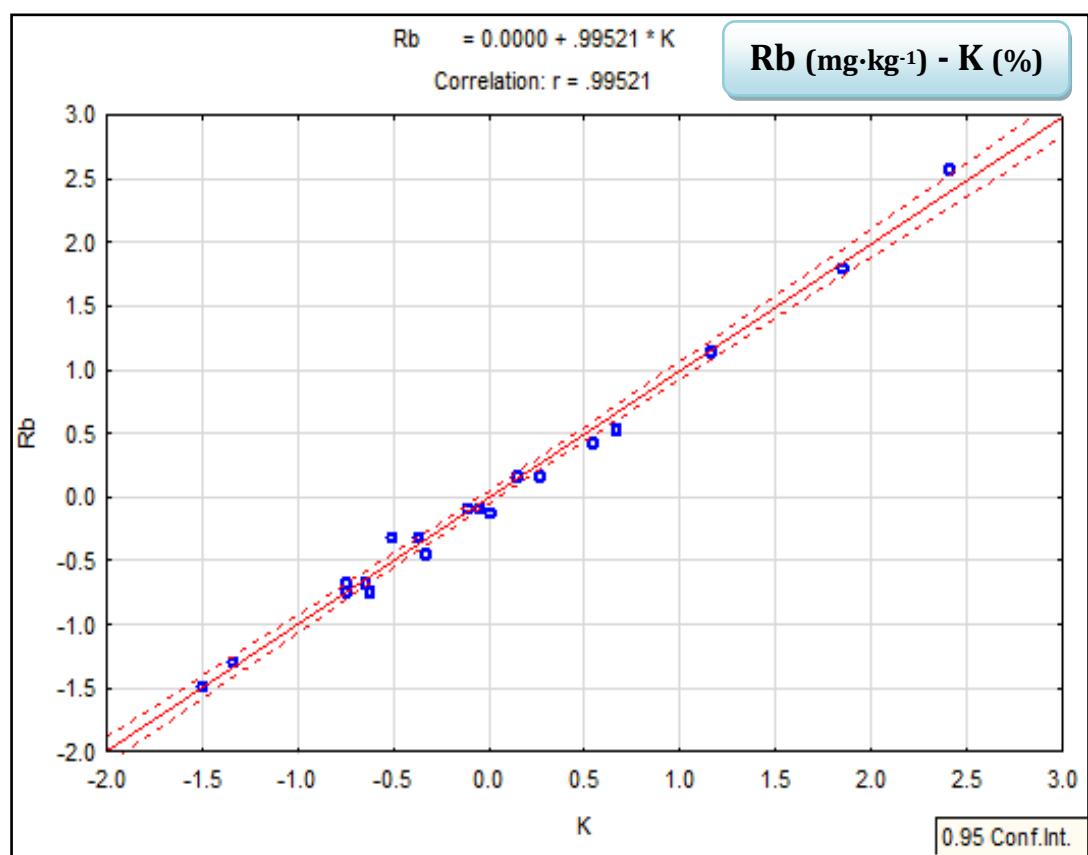
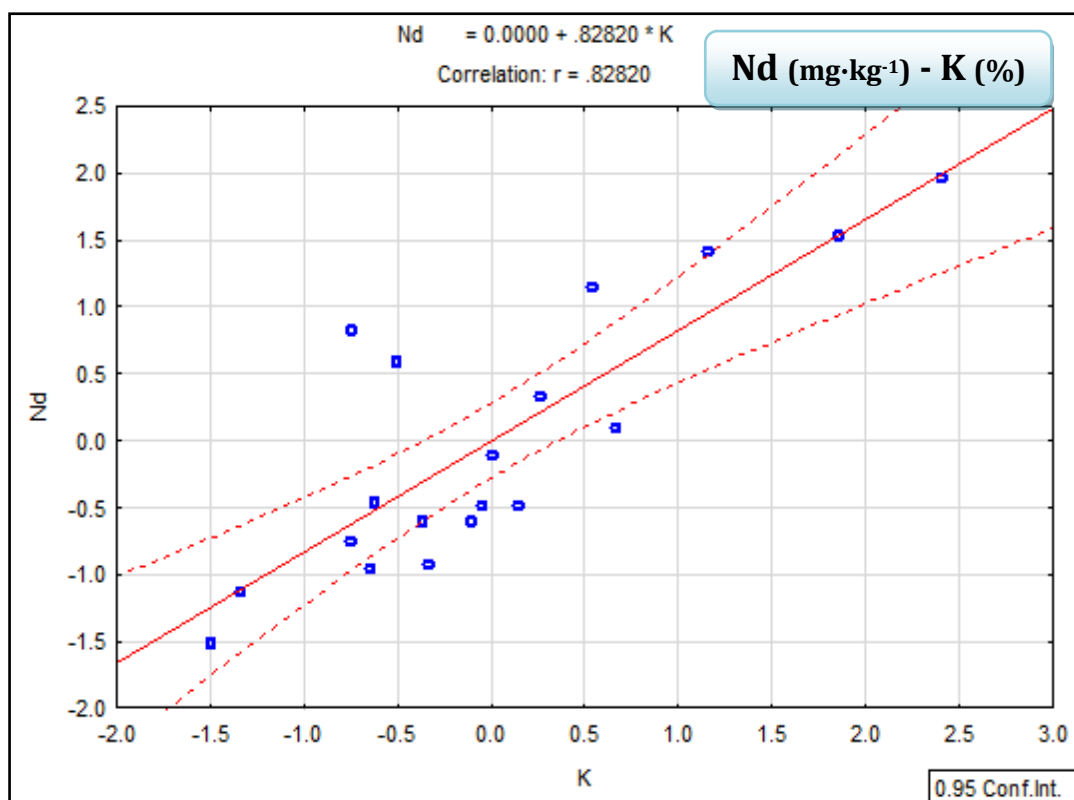
Anexa 2. Grafice de corelație

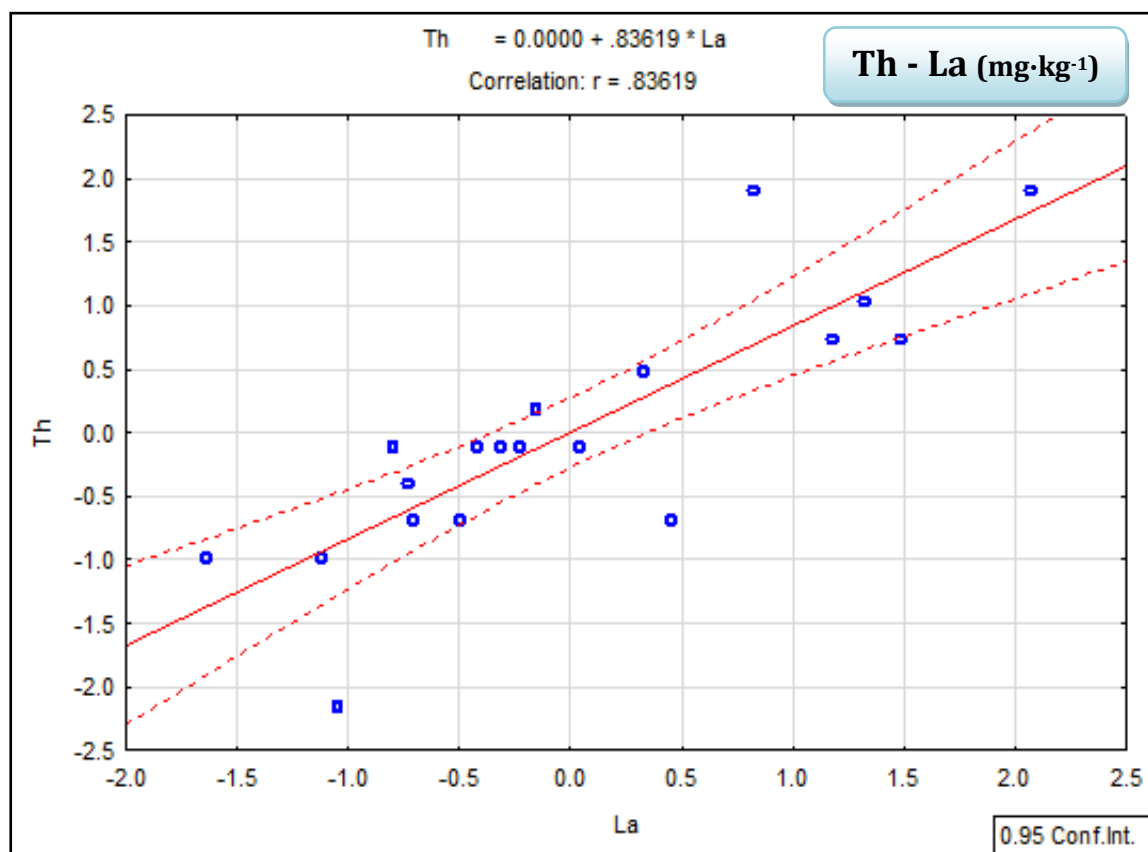
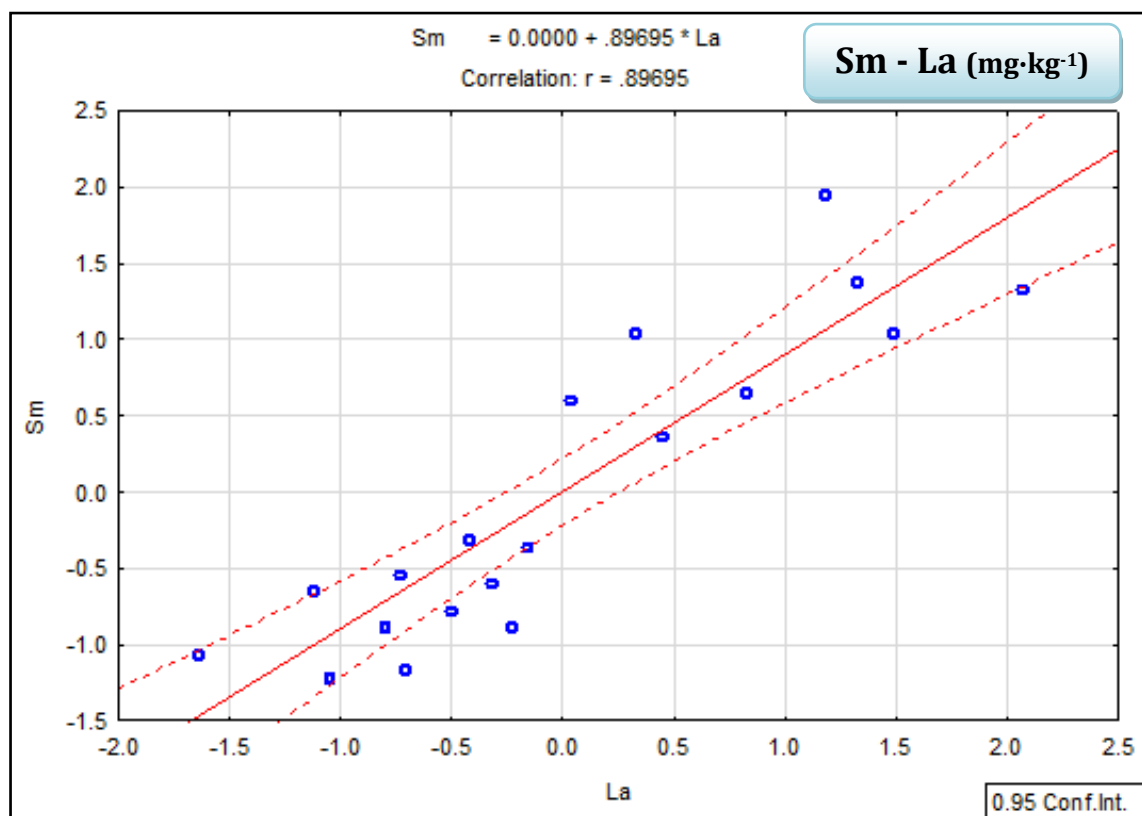


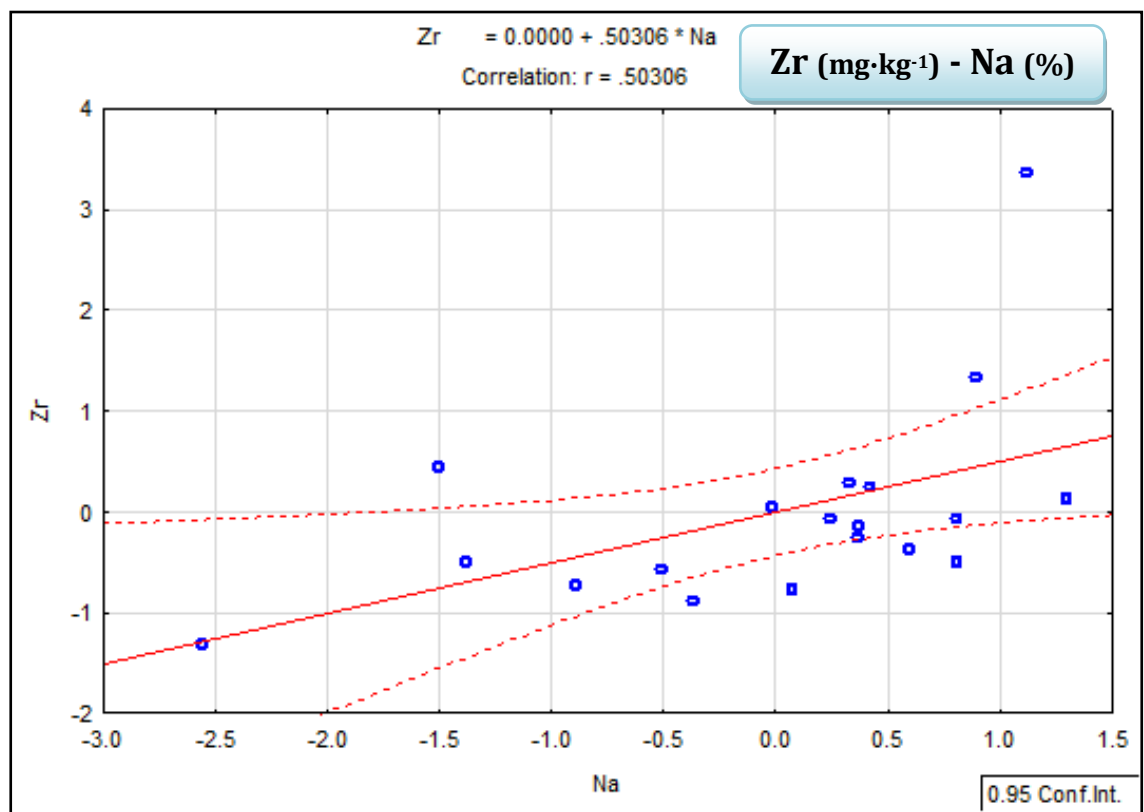
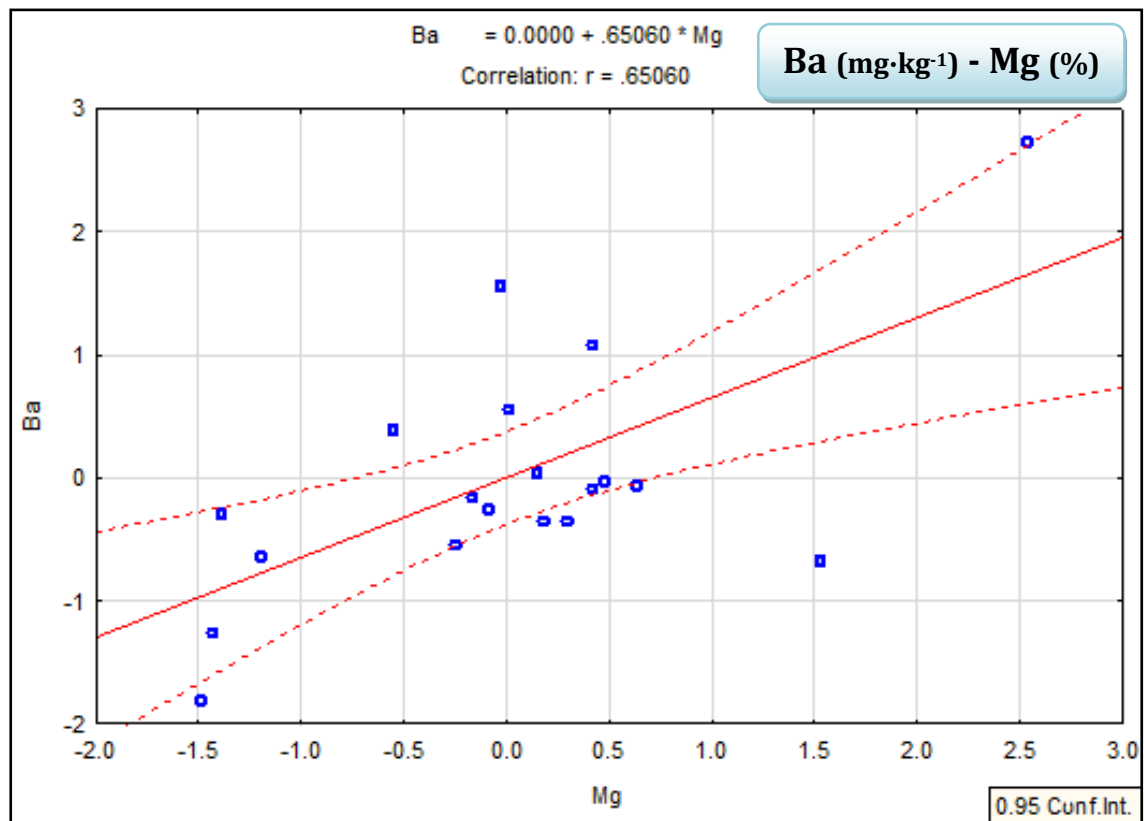


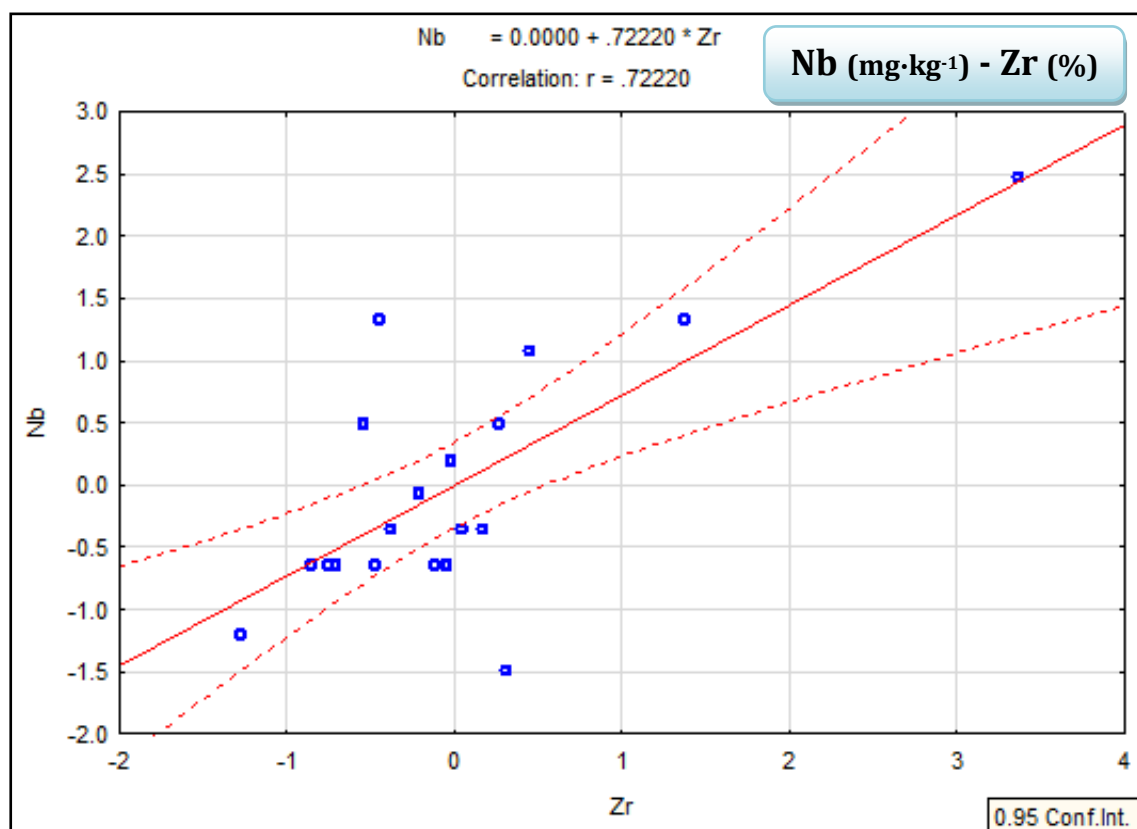
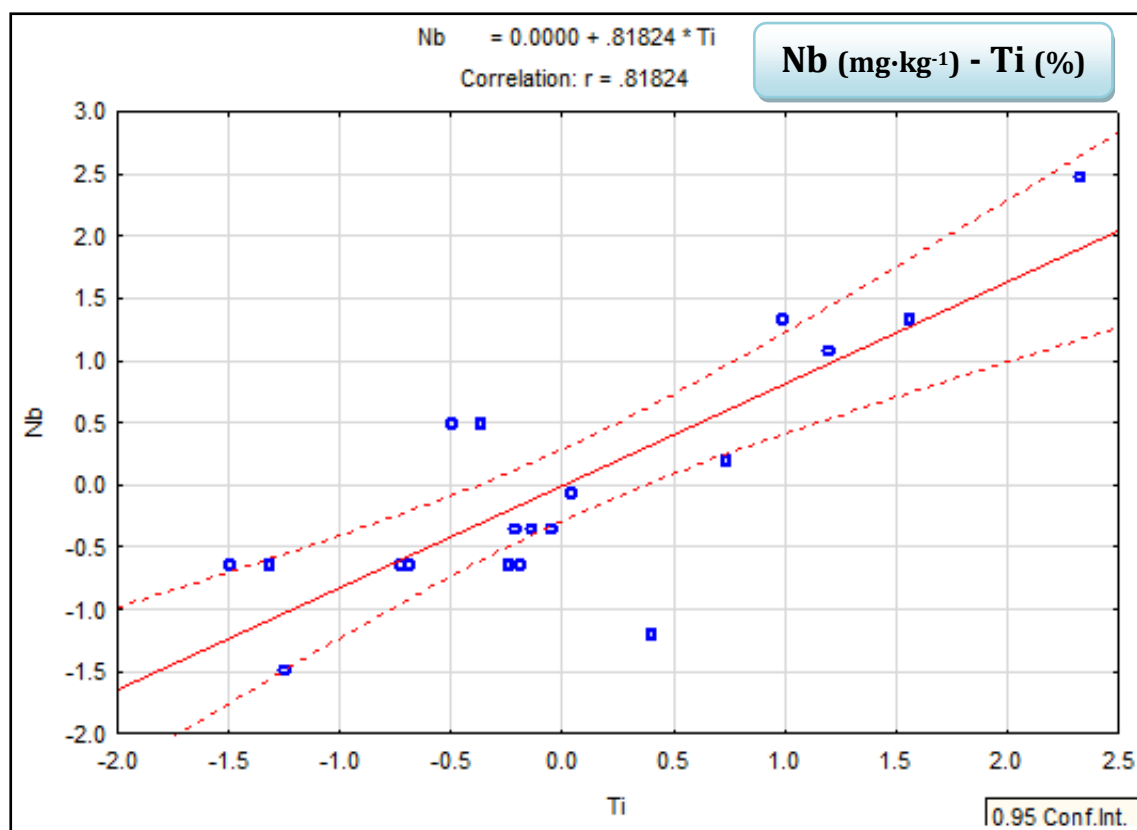


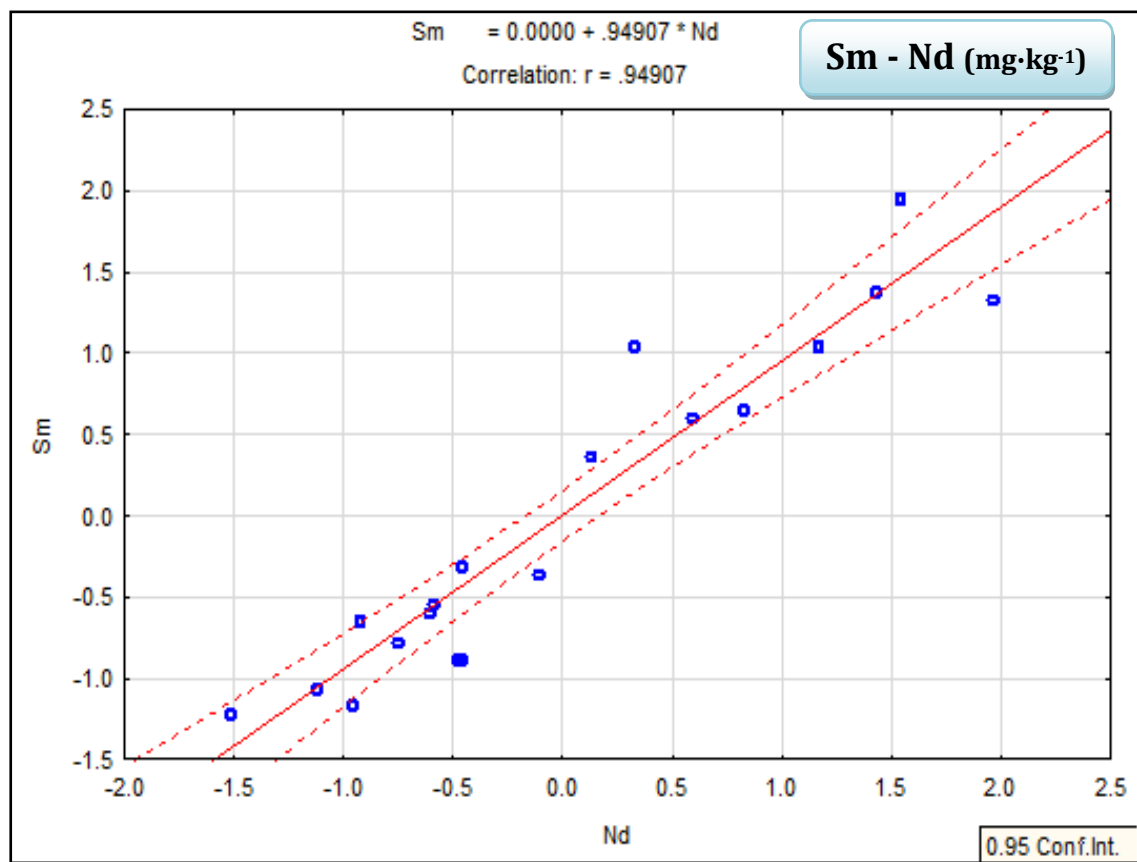
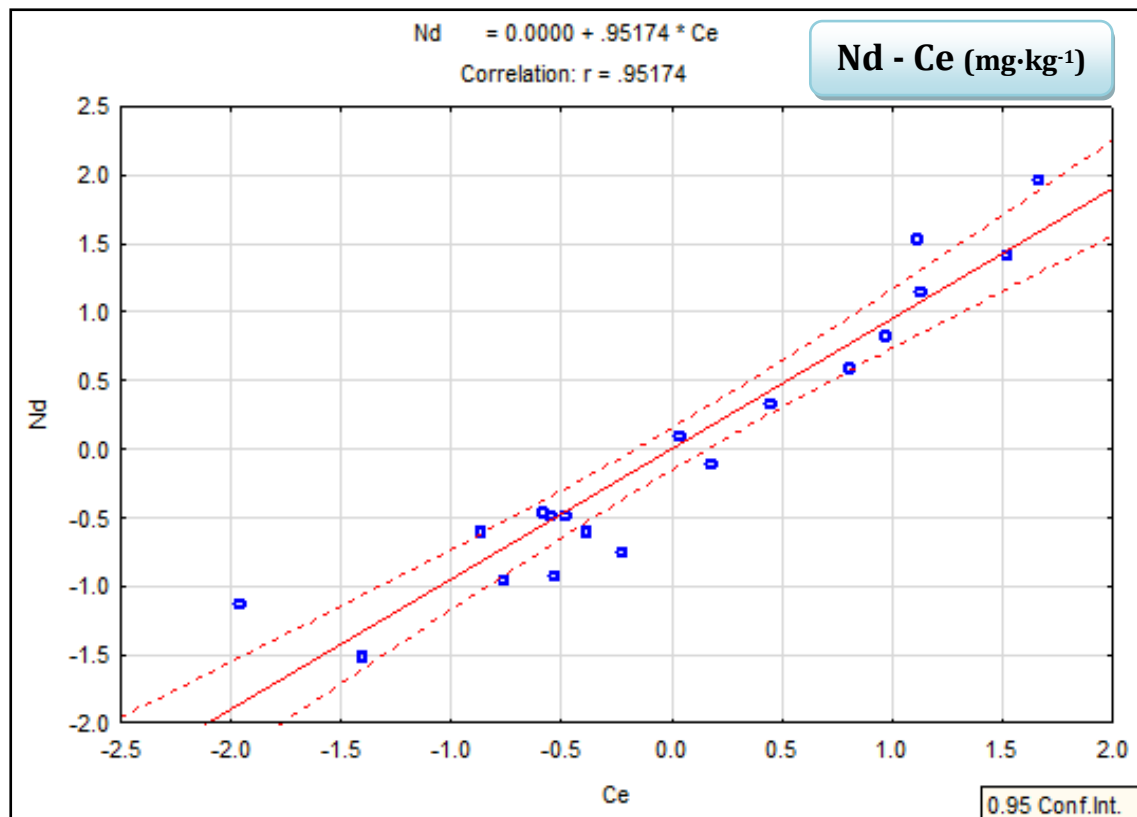


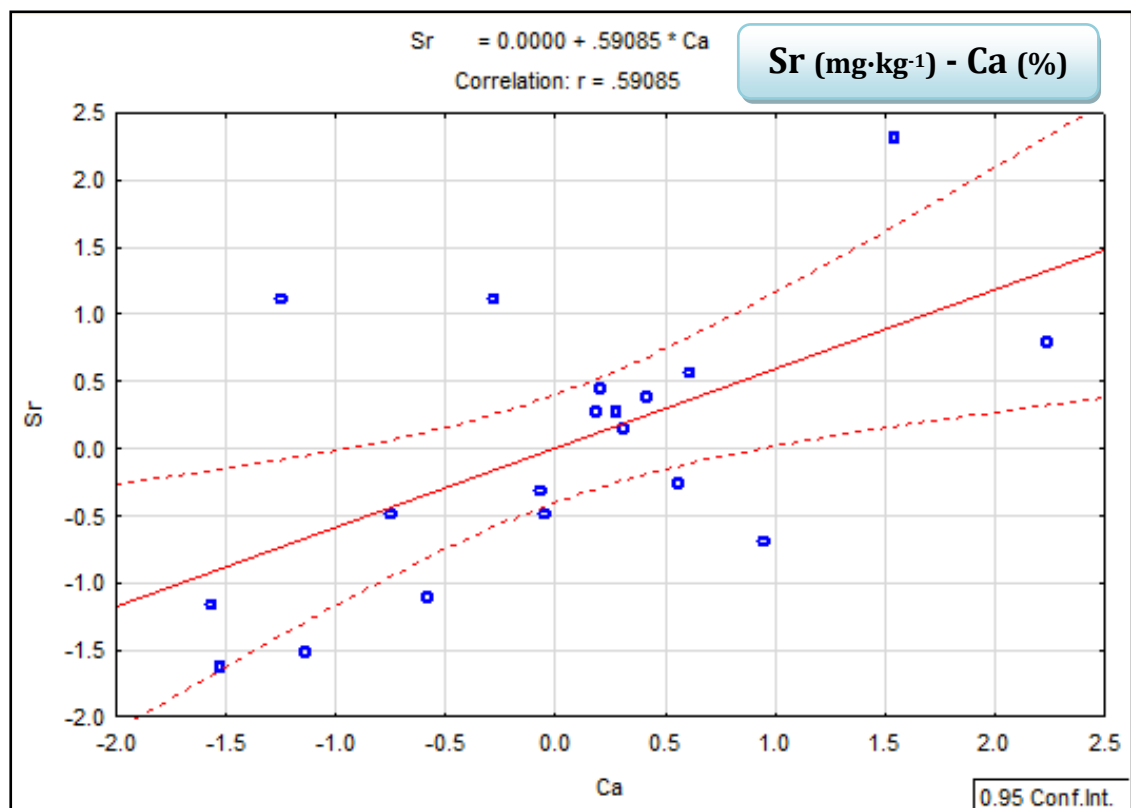
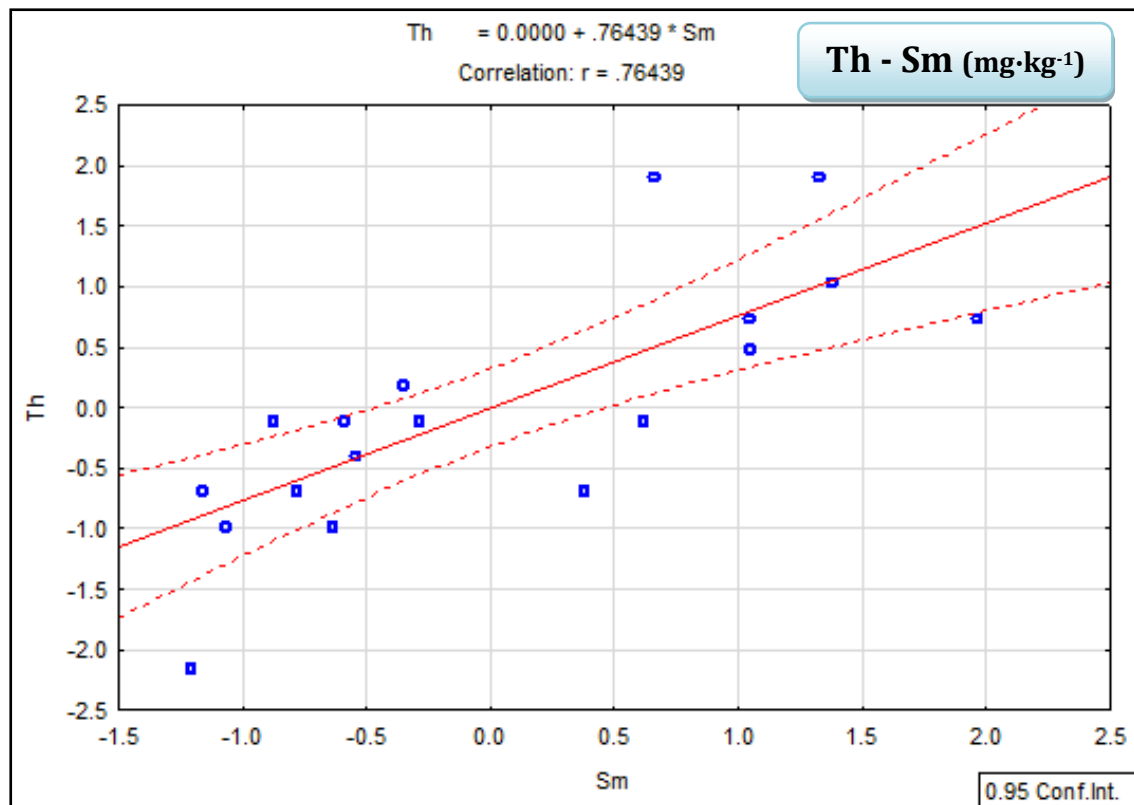


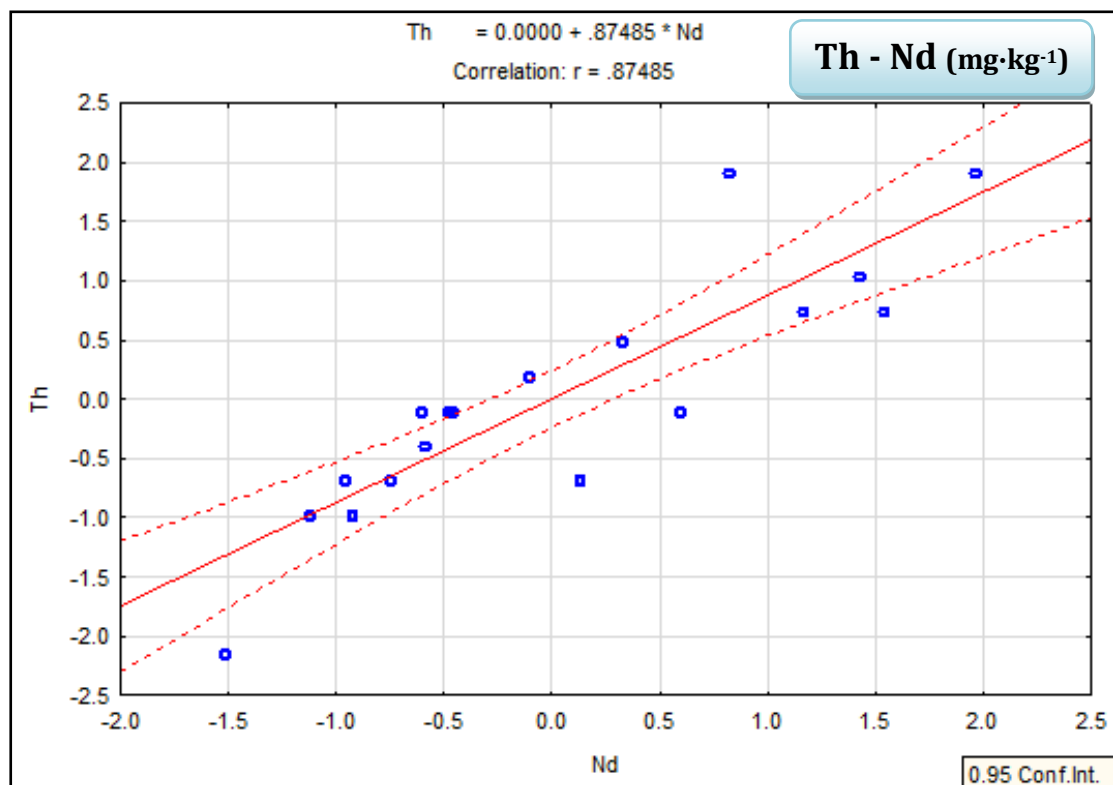
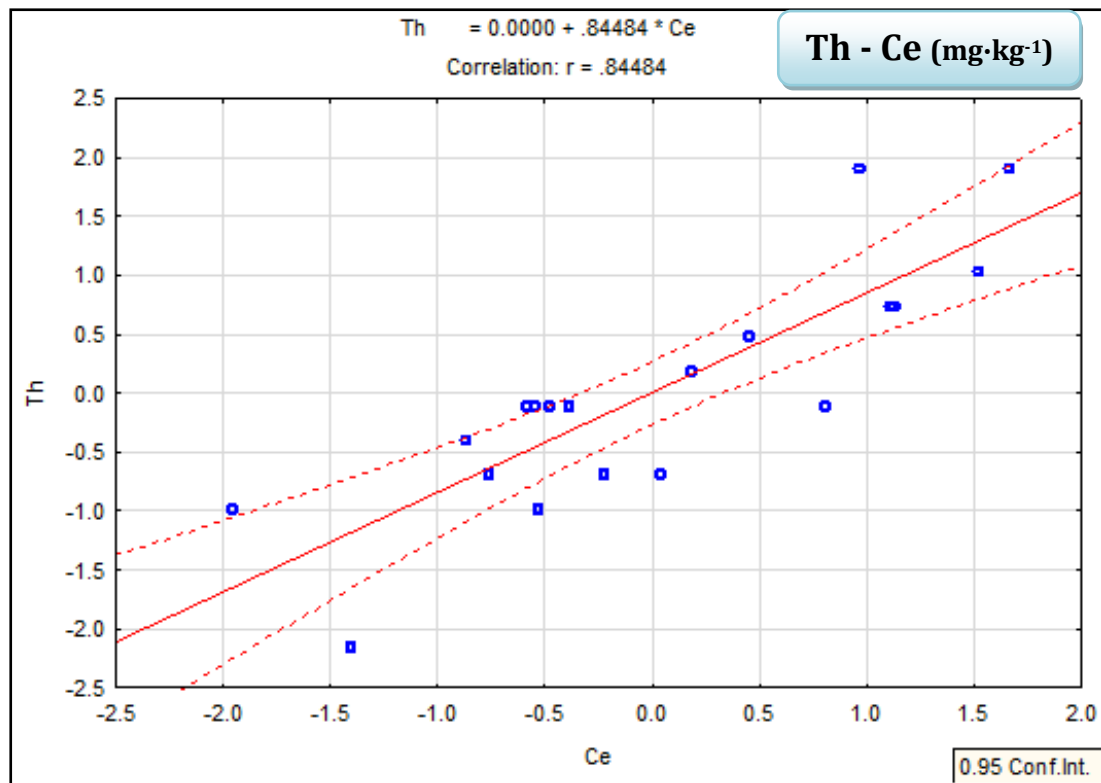


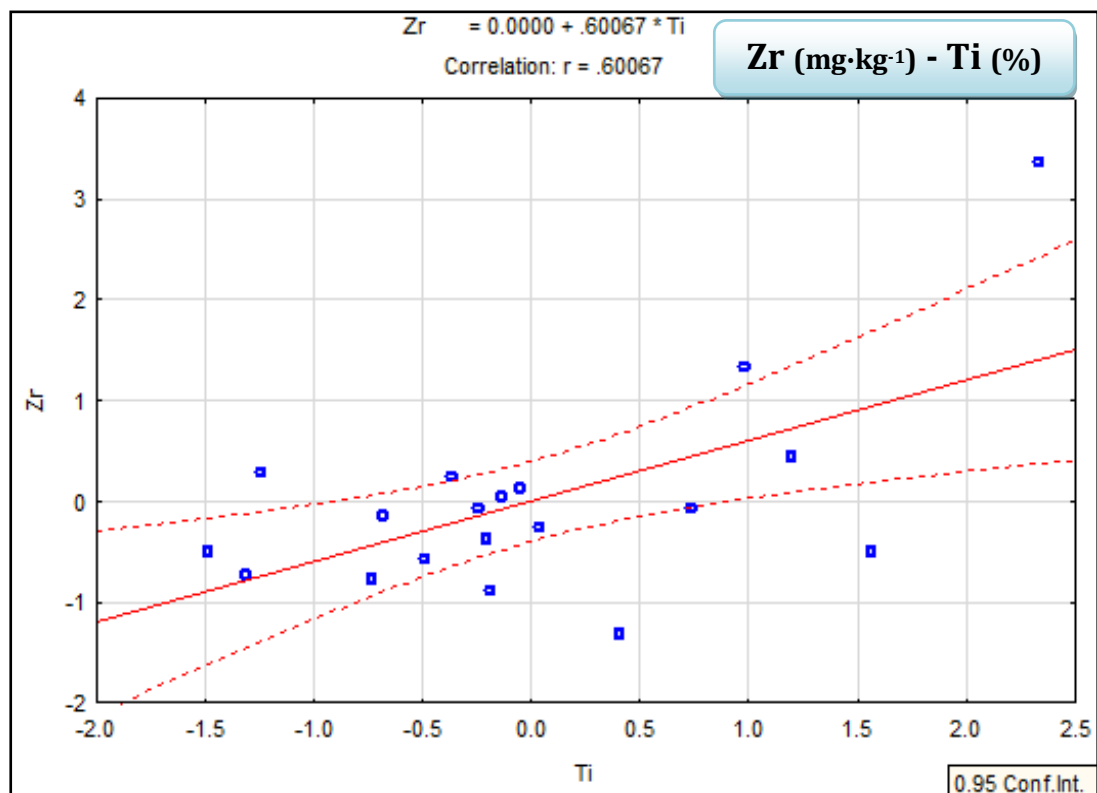
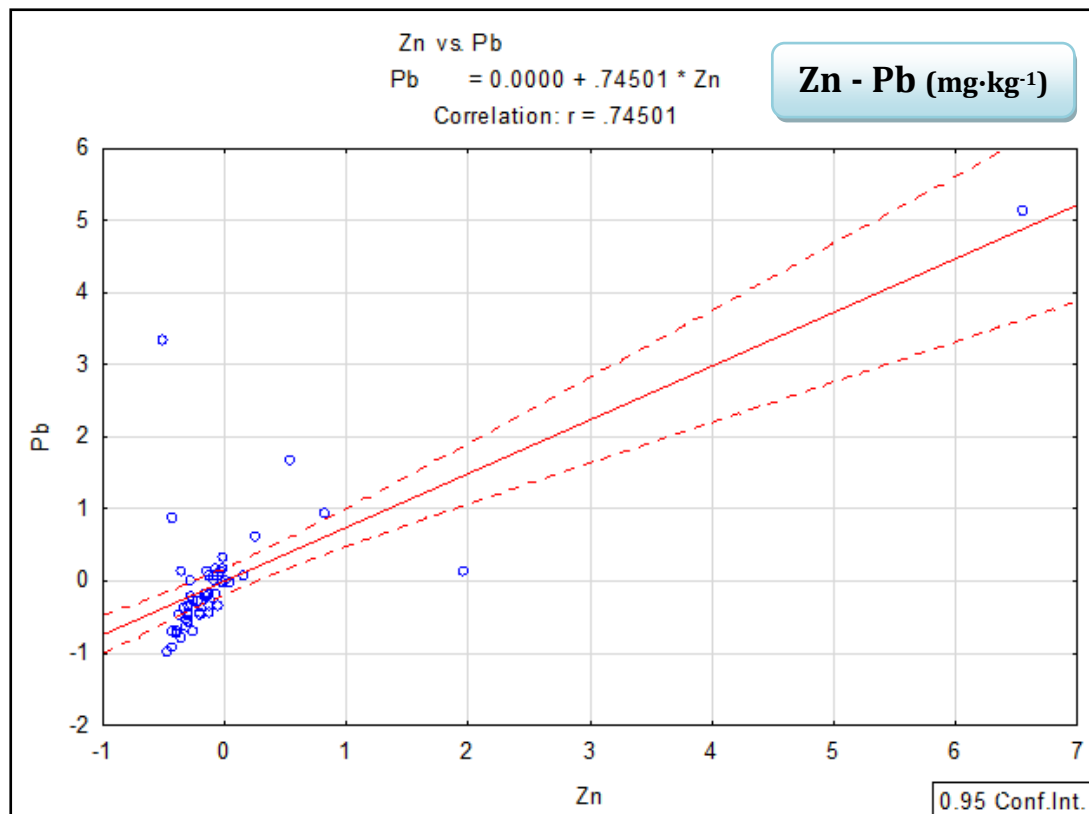












Anexa 3. Analiza indicilor PLI, RI și I_{geo} din sedimentele râului Bistrița (în amonte de lacul Izvorul Muntelui)

PROBE	PLI	RI	I_{geo}							
			As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
00B1	1.03	60.37	0.51	-1.09	-0.21	-0.85	-0.62	-0.83	-0.25	-0.95
00B2	1.02	99.66	1.42	0.13	0.88	-1.37	-1.35	-1.42	-1.45	-1.31
01B	0.96	65.56	-0.51	-0.15	-0.23	-0.15	-1.13	-0.89	-1.14	-0.93
02B	0.77	42.91	-1.26	-1.03	-0.90	-0.34	-0.88	-0.72	-1.36	-1.16
03B	0.80	42.03	-1.38	-1.15	-0.68	-0.53	-1.07	-0.37	-1.01	-1.03
04B	0.78	32.70	-1.28	-2.27	-0.60	-0.27	-0.82	-0.25	-1.14	-0.95
05A	0.98	46.37	-0.44	-1.56	-0.52	-0.17	-1.07	0.04	-0.53	-0.72
06B	0.83	45.19	-1.17	-0.98	-0.60	-0.37	-1.20	-0.37	-1.07	-1.07
07A	0.97	63.07	-1.05	-0.24	-0.65	-0.34	-1.00	-0.25	-0.78	-0.76
08B	0.93	52.33	-1.00	-0.73	-0.52	-0.43	-1.07	-0.13	-0.83	-0.81
09A	1.10	72.36	-0.68	-0.06	-0.54	-0.53	-0.32	-0.51	-0.49	-0.46
10B	0.88	41.83	-1.16	-1.41	-0.61	-0.12	-1.07	-0.25	-0.68	-0.91
11B	1.05	79.09	-0.88	0.25	-0.51	-0.03	-1.13	-0.37	-0.73	-0.76
11A	2.00	185.98	-0.66	0.90	-0.47	-0.22	3.29	-0.61	0.25	0.84
12B	0.98	61.81	-1.09	-0.30	-0.69	-0.17	-0.88	-0.25	-0.78	-0.76
13B	0.82	45.22	-1.16	-0.98	-0.81	-0.62	-1.13	-1.17	-0.32	-0.72
14A	1.11	70.29	-0.21	-0.27	-0.51	-0.64	-0.40	-0.10	-0.78	-0.55
15B	0.93	56.07	-1.04	-0.52	-0.70	-0.75	-0.77	-0.51	-0.58	-0.66
16B	0.89	41.24	-0.99	-1.48	-0.64	-0.45	-0.67	-0.56	-0.73	-0.53
17A	1.39	95.76	1.49	-0.92	-0.34	-0.66	1.12	-0.42	-0.58	-0.59
18B	1.16	84.04	-0.77	0.27	-0.59	-0.47	-0.20	-0.61	-0.29	-0.28
19B	1.53	103.37	-0.54	0.31	-0.69	-0.45	1.18	-0.77	0.60	0.57
20A	1.01	53.32	-0.58	-0.92	-0.59	-0.55	-1.00	-0.25	-0.25	-0.40
21B	1.35	82.52	-0.57	-0.06	-0.56	-0.43	0.76	-0.72	0.08	0.24
22A	0.73	40.78	-1.53	-1.03	-0.74	-0.59	-1.44	-0.77	-1.01	-1.16
23A1	1.26	108.12	1.76	-0.64	-0.64	-0.51	-0.28	-1.42	1.15	-1.47
23A2	1.32	153.35	2.85	-0.78	-0.03	-0.55	-0.62	-1.42	0.22	-1.16
24B	1.17	73.16	-0.82	-0.09	-0.51	-0.43	-0.03	-0.56	-0.25	-0.19
25B	1.30	81.79	0.35	-0.18	-0.52	-0.43	0.03	-0.56	-0.21	-0.16
26B	1.01	52.34	-0.23	-1.09	-0.50	-0.59	-0.44	-0.72	-0.53	-0.42
27B	1.24	79.40	0.15	-0.12	-0.51	-0.20	-0.20	-0.66	-0.29	-0.37
28B	1.22	72.62	0.37	-0.52	-0.51	-0.64	-0.07	-0.56	-0.21	-0.27
29B	1.01	48.18	0.02	-1.73	-0.60	-0.37	-0.48	-0.51	-0.49	-0.39
30B	1.35	93.95	0.52	0.15	-0.42	-0.49	0.03	-0.77	-0.11	-0.15
31A	1.00	52.24	-0.99	-0.73	-0.12	-0.39	-0.88	-0.61	-0.53	-0.43
32B	1.30	88.19	0.28	0.10	-0.52	-0.10	-0.07	-0.72	-0.32	-0.30
34B	1.22	84.45	-0.11	0.18	-0.42	-0.25	-0.32	-0.72	-0.49	-0.27
35A	3.16	317.76	1.62	2.16	-0.34	-0.96	1.91	-0.37	1.59	3.01
36A	1.04	63.10	-0.88	-0.30	-0.46	-0.37	-0.88	-0.29	-0.63	-0.39

37B	1.15	66.02	0.06	-0.60	-0.46	-0.88	-0.13	-0.61	-0.32	-0.14
38B	1.22	77.64	0.13	-0.21	-0.49	-0.99	0.26	-0.89	-0.29	0.10
39A	0.90	48.45	-0.93	-0.87	-0.44	-0.51	-1.13	-0.66	-0.63	-0.78
40B	1.16	61.06	0.09	-0.92	-0.44	-0.53	0.00	-0.72	-0.36	-0.06
41B	0.91	49.23	-0.72	-0.98	-0.84	-0.49	-0.82	-0.33	-0.89	-0.76
42B	1.09	84.55	-0.06	0.22	-0.54	-1.14	-0.48	-0.77	-0.49	-0.42
43B	1.12	59.21	0.06	-0.98	-0.49	-0.64	-0.20	-0.56	-0.36	-0.15
44A	0.99	53.53	-0.41	-0.98	-0.41	-0.83	-0.72	0.17	-1.01	-0.66
45B	1.04	66.91	-0.64	-0.24	-0.80	-0.88	-0.57	-0.25	-0.63	-0.25
46B	0.93	57.46	-1.16	-0.48	-0.78	-0.39	-0.94	-0.06	-0.78	-0.97
47B	0.86	42.34	-1.04	-1.48	-0.80	-0.75	-0.57	-0.03	-0.95	-0.81
48B	1.40	77.82	-0.06	-0.24	-0.56	-0.78	-0.13	-0.37	-0.25	1.61
49B	1.11	81.05	-0.32	0.15	-0.78	-0.71	-0.48	-0.29	-0.73	-0.37
MIN	0.73	32.70	-1.53	-2.27	-0.90	-1.37	-1.44	-1.42	-1.45	-1.47
MAX	3.16	317.76	2.85	2.16	0.88	-0.03	3.29	0.17	1.59	3.01
MEDIE	1.12	74.19	-0.32	-0.51	-0.52	-0.52	-0.41	-0.54	-0.47	-0.43

Anexa 4. Analiza indexului de prioritate (P_{index})

PROBE	PLI ^N	RI ^N	SI ^N _{geo}	P _{index}
00B1	0.33	0.19	0.60	1.12
00B2	0.32	0.31	1.00	1.64
01B	0.30	0.21	-0.06	0.45
02B	0.24	0.14	0.09	0.47
03B	0.25	0.13	0.33	0.72
04B	0.25	0.10	0.11	0.45
05A	0.31	0.15	0.09	0.55
06B	0.26	0.14	0.20	0.60
07A	0.31	0.20	0.20	0.71
08B	0.29	0.16	0.30	0.76
09A	0.35	0.23	0.35	0.93
10B	0.28	0.13	-0.01	0.40
11B	0.33	0.25	-0.08	0.50
11A	0.63	0.59	0.13	1.34
12B	0.31	0.19	0.05	0.55
13B	0.26	0.14	0.29	0.70
14A	0.35	0.22	0.51	1.09
15B	0.29	0.18	0.53	1.00
16B	0.28	0.13	0.24	0.65
17A	0.44	0.30	0.51	1.25
18B	0.37	0.26	0.29	0.92
19B	0.48	0.33	0.28	1.09
20A	0.32	0.17	0.40	0.89
21B	0.43	0.26	0.26	0.94
22A	0.23	0.13	0.32	0.68
23A1	0.40	0.34	0.22	0.96
23A2	0.42	0.48	0.27	1.17
24B	0.37	0.23	0.27	0.87
25B	0.41	0.26	0.28	0.94
26B	0.32	0.16	0.37	0.85
27B	0.39	0.25	0.05	0.69
28B	0.39	0.23	0.46	1.07
29B	0.32	0.15	0.20	0.67
30B	0.43	0.30	0.31	1.03
31A	0.32	0.16	0.21	0.69
32B	0.41	0.28	-0.04	0.65
34B	0.39	0.27	0.08	0.73
35A	1.00	1.00	0.90	2.90
36A	0.33	0.20	0.24	0.77
37B	0.36	0.21	0.66	1.23
38B	0.39	0.24	0.72	1.35

39A	0.28	0.15	0.29	0.73
40B	0.37	0.19	0.33	0.89
41B	0.29	0.15	0.31	0.75
42B	0.35	0.27	0.87	1.48
43B	0.36	0.19	0.45	0.99
44A	0.31	0.17	0.71	1.19
45B	0.33	0.21	0.70	1.24
46B	0.29	0.18	0.27	0.75
47B	0.27	0.13	0.59	1.00
48B	0.44	0.24	0.63	1.31
49B	0.35	0.26	0.54	1.15
MIN	0.23	0.10	-0.08	0.40
MAX	1.00	1.00	1.00	2.90
MEDIE	0.36	0.23	0.34	0.93



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Geochemical Exploration

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jgeoexp



Assessment of minor elements contamination in Bistrița River sediments (upstream of Izvorul Muntelui Lake, Romania) with the implication of mining activity



Andreea Elena Maftai*, Ovidiu Gabriel Iancu, Nicolae Buzgar

"Alexandru Ioan Cuza" University of Iași, Faculty of Geography and Geology, Department of Geology, 20A, Carol I Boulevard, 700505 Iași, Romania

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 November 2013

Accepted 9 May 2014

Available online 19 May 2014

Keywords:

Sediments

Bistrița

Geochemical background

Pollution indices

ABSTRACT

This study is based on the distribution and risk assessment of pollution with minor elements in the surface sediments of the Bistrița River, Romania (upstream Izvorul Muntelui Lake).

The concentrations for the elements Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb and As were measured by X-ray fluorescence and the results vary between 39 and 99 mg·kg⁻¹ for Cr, 11.2 to 38.5 mg·kg⁻¹ – Co, 16 to 48 mg·kg⁻¹ – Ni, 17 to 451 mg·kg⁻¹ – Cu, 50 to 1117 mg·kg⁻¹ – Zn, 0.11 to 2.38 mg·kg⁻¹ – Cd, 17 to 139 mg·kg⁻¹ – Pb and 8.2 to 170 mg·kg⁻¹ – As.

Several indicators of contamination as pollution load index (PLI), contamination factor (CF), ecological risk index (RI), geoaccumulation index (I_{geo}) and priority index (P_{index}) were used to assess the degree of minor element pollution. The contribution of each chemical element in PLI for the entire length of the river, is the following: As (15.6%) > Cu (14.9%) > Zn (13.6%) > Cd (12.2%) > Pb (11.8%) > Co (10.7%) > Ni (10.6%) = Cr (10.6%). P_{index} confirms the very high contamination with Cd, As and Cu in a single sampling point. CF for each element indicates only a local high contamination for Cu, Pb, Zn, As and Cd.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The heavy metal concentration in sediments is in close relation with the geological setting, as well as with some anthropogenic activity (Wijaya et al., 2013). The minor element contamination in sediments can affect the water quality and has drawn attention due to their toxicity, persistence and biological accumulation (Li et al., 2013). These toxic elements can be introduced into aquatic environments by anthropogenic sources and therefore it is critical to assess the contamination in sediments and to understand the river pollution status (Jiang et al., 2013). Different pollution indices such as the enrichment factor (EF), pollution load index (PLI), ecological risk index (RI), geoaccumulation index (I_{geo}) and priority index (P_{index}) have been successfully used to estimate the impact of human activities on sediment quality (Jiang et al., 2013; Kabir et al., 2011; Mohiuddin et al., 2010; Olubunmi, 2010; Wijaya et al., 2013; Yang et al., 2009). Besides all of these, another way to assess the contamination level more accurately is by using the geochemical background. Moreover, the use of the pollution indices together with the geochemical background values, can give more suitable information about contamination levels and sources. The integration of geochemical

background for the same river in the pollution indices analysis helped to eliminate any errors in establishing the possible contamination sources.

The hydrographic basin of Bistrița River has a great importance mainly in upstream of Izvorul Muntelui Lake, where manganese deposits, polymetallic ore deposits, native sulfur and uranium ore have been extracted. In this paper the attention is focused on Bistrița River upstream of Izvorul Muntelui Lake, an area which is affected by the presence of many waste dumps and underground mining works (closed or still active) which cause the well-known process of acid mine drainage. These sources contribute to an increasing level of contamination of waters, soils and river sediments.

The purposes of the present study can be described as follows: (1) to determine the spatial distributions of certain minor elements (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As) in the stream sediments of Bistrița River; (2) to assess the contamination degree of sediments using pollution indices together with the geochemical background values; and (3) to differentiate between geogenic and anthropogenic sources of contamination.

2. Geological setting and mining activity

The Bistrița hydrographic basin (upstream of Izvorul Muntelui Lake) is superimposed on three geological units (Fig. 1), known as Crystalline–Mesozoic (or Median Dacides), Carpathian and Transcarpathian flysch

* Corresponding author. Tel.: +40 232201074.

E-mail address: andreea_maftai@yahoo.com (A.E. Maftai).

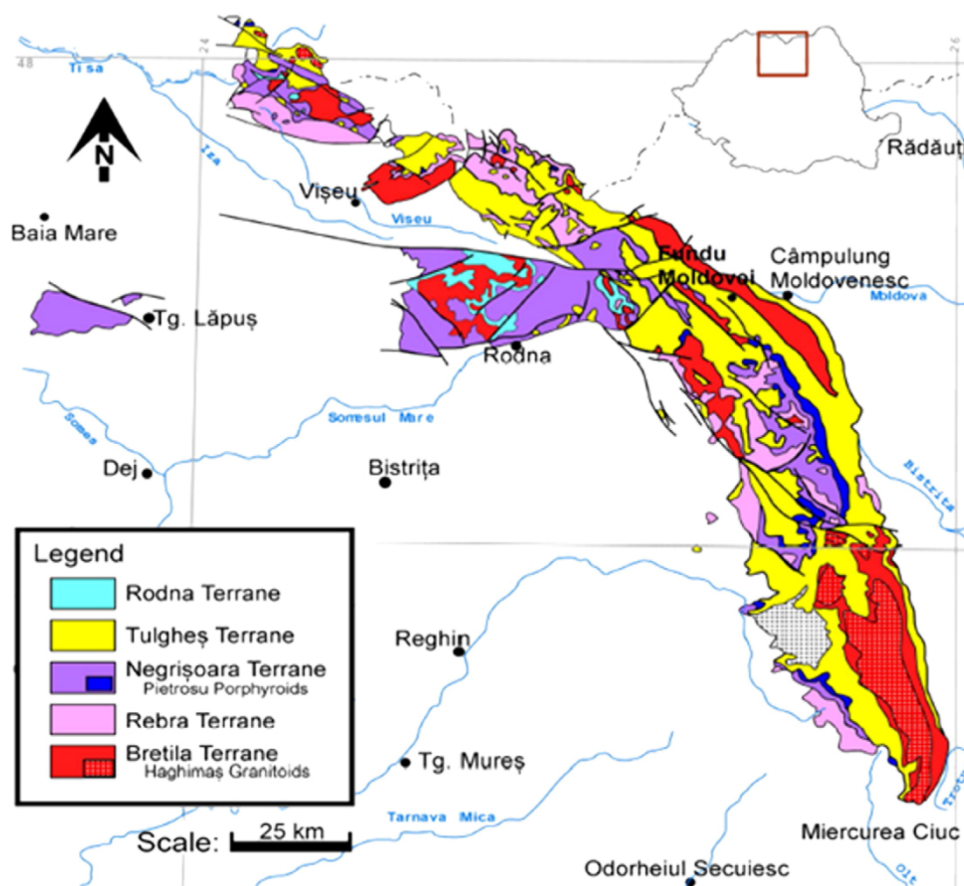


Fig. 1. Geological map of the studied area (Balintoni, 2010).

zones. The Median Dacides are composed of alpine tectonic units of Infrabucovinian, Subbucovinian and Bucovinian nappes. The upper part of the studied area comprises a variety of rocks such as black quartzites, metabasites, paragneiss, microcline gneiss, amphibolites, mica-schists and porphyroids (Balintoni, 2010).

The Crystalline-Mesozoic zone has complex mineralogical and metallogenic features due to the Fe, Mn, U and polymetallic sulfides accumulations (Rusoia, Fluturica Cîrlibaba, Dadu, Orata, Colacu, Oița, Mestecăniș, Tolovanu, Iacobenii, Căprăria, Arșița, Argestrul, Fagu, Crucea, Leșul Ursului, Valea Leșului, Isipoaia, Holdița and Broșteni). These deposits are found on the Eastern and Western alignments along Bistrița River (Fig. 2) and they have a major impact on the environment. The mining activities from this area were mostly closed, but modern rehabilitation methods have not been applied so far.

The Mn deposits are placed in black quartzites belonging to the Tulgheș group (Munteanu and Dumitrașcu, 2010) and belong to the following districts: Cîrlibaba (Rusoia, Fluturica Cîrlibaba, Dadu and Orata ore deposits), Ciocănești (Colacu, Oița, Tolovan and Mestecăniș deposits) and Iacobenii (Arșița, Argestrul and Căprăria) (Ionce, 2010). The syngenetic sulfide mineralizations were exploited at Leșul Ursului, Valea Leșului, Isipoaia, Crucea and Fagu mining sites. They are composed of black quartzites in the deepest parts, on top of which are developed sericite schists and porphyric rocks, and sulfide-bearing schists in the upper parts (Petrescu, 2007). The genetic type of the mineralizations from Bistrița area is metamorphosed volcano-sedimentary. They occur as lenses along the rock schistosity (Rusoia, Dadu, Oița, Iacobenii), massive lenses and stratiform disseminations (Arșița, Fagu, Crucea, Leșul Ursului, Valea Leșului, Isipoaia), and veins (Mestecăniș).

The mineralogy is very complex, the main minerals being rhodochrosite, rhodonite, tephroite, spessartine, manganogrunerite and Fe–Mn oxyhydroxides. The Mn sulfide either represents 10% from Mn ore or appears as constituent in massive Fe–Cu–Zn sulfides ores such as Holdița, Broșteni, Leșul Ursului, Valea Leșului, and Isipoaia. The Ni, Co, Bi and As sulfides appear as accessory minerals associated either with the Mn ore or with massive sulfides ores (chalcopyrite, pyrite, pyrrhotite, bornite, and sphalerite) (Hirtopanu, 2004). From the geochemical point of view, the major elements are Fe, Mn, U, Pb, Cu and Zn, and the elements Ca, Mg, Al, Cd, Ag, Bi, As, Sb, Ni and Co are present as minor elements.

The U ore from Crucea contains sulfides and sulfosalts together with gangue minerals such as ankerite, calcite, siderite, dolomite, quartz, hematite and clay minerals. The U ore is hydrothermal and appears as lenses, veins or massive textures (Murariu, 2005).

The mining activity of the East Carpathians manganese deposits started since the 18th century, first for the iron and later for the manganese. About 10,000,000 t of manganese ore have been extracted so far from this area (Munteanu et al., 2004), resulting in more than 1.7×10^6 m² of waste dumps all over the region (Popescu and Popescu, 2009). The uranium deposits are exploited since 1962 and over 1,200,000 t of uraninite ore were mined until today. The intensive mining activity created over 30 radioactive waste dumps in Crucea–Botușana area, disposed next to the mining facilities in piles of variable sizes that are spread over an area of 364,000 m² (Petrescu et al., 2010).

From the climatological point of view, the studied area has a transition temperate-continental climate. The mean annual temperatures are of 6–9 °C and the annual rain falls are abundant (600–800 mm/year).

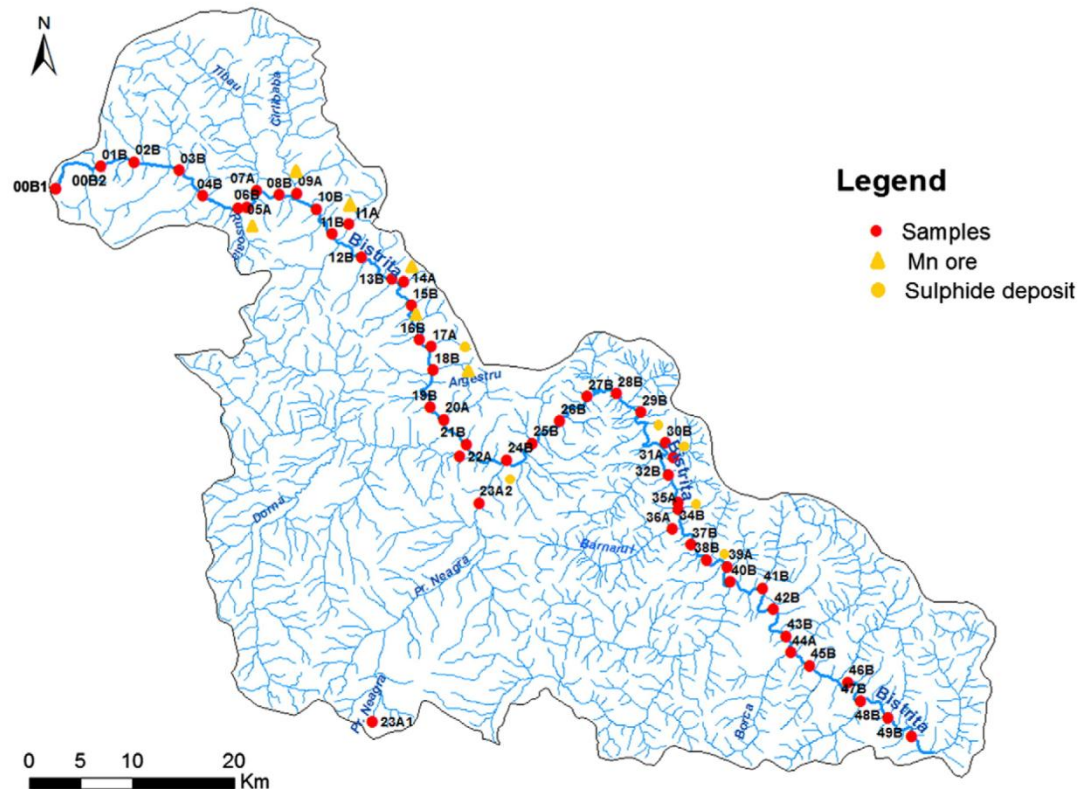


Fig. 2. Sampling sites of Bistrița River (upstream of Izvorul Muntelui Lake).

3. Material and methods

3.1. Sediment sampling and analysis

A number of 52 stream sediment samples were collected in June 2012 from Bistrița River (upstream of Izvorul Muntelui Lake) with an equidistance of about 3–4 km, depending on accessibility and pollution sources. The sampling sites are shown in Fig. 2. The samples, with a weight of about 2 kg, were placed into plastic bags. At the laboratory, each sample was dried and sieved at room temperature. The fraction of less than 0.16 mm diameter was homogenized in a mill. For chemical analysis, the powder pressed samples were prepared using a sediment/binding agent ratio of 5:1 and 20 t/cm² pressure. For each sediment sample two powder pressed samples were prepared, each of them weighing 9 g.

The chemical analysis of Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb and As was done using an EDXRF Epsilon 5 Spectrometer. It has the following characteristics: Gd anode, Be window (300 μm), rating 25–100 kV, 0.5–24 mA, maximum power 600 W, Ge-X-ray detector, 30 mm², 5 mm thick, Be window (8 μm), resolution ≤ 140 eV, polarizing optics with 3-dimensional design, secondary targets Al, Ti, Fe, Co, Cu, Zn, Ge, Zr, Mo, Ag, Ce₂O₃, Al₂O₃, BaF₂, CsI and KBr. The standardization was performed using 24 CRM (LKSD₁₋₄, STSD₁₋₄, TiI₁₋₄, SO₁₋₄, JLK₁₋₃, RT, RTH, GSD etc.). The exposure time was 50 s, with the exception of As and Cd, in which case the exposure time was 100 s. The lower limit of detection for measured elements is cca 2 mg·kg⁻¹ (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb), 1 mg·kg⁻¹ for As and 0.1 mg·kg⁻¹ for Cd. Quality control and quality assurance were assessed using the SO-4 certified reference material. The standard was measured after each 10 sample measurements. The results for Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb and As indicated an analytical precision better than 5% relative standard deviation (RSD) and accuracy was within 4%. For Cd the results were slightly higher (precision 21% RSD and accuracy 13%) due to the low

concentrations of this element in CRM (0.34 mg·kg⁻¹) very close to the detection limit of the instrument (0.1 mg·kg⁻¹).

3.2. Pollution assessment in the sediments

3.2.1. Geochemical maps

The data set was managed by GIS methods (Geographic Information Systems) which allows a very fast and good visualization of element distribution in the river sediments. The statistical interpolation maps were made for each analyzed chemical element. The maps were obtained using the Inverse Distance Weighting interpolation method.

3.2.2. Geochemical background

The geochemical background was calculated as Reimann et al. (2005) suggested:

$$\text{Geochemical background} = \text{Median} \pm 2\text{MAD},$$

where MAD is the median absolute deviation.

3.2.3. Pollution indices

Pollution load index (PLI) was calculated for all analyzed elements using the following equation:

$$\text{PLI} = \sqrt[n]{\text{CF}_1 \times \text{CF}_2 \times \text{CF}_3 \times \dots \times \text{CF}_n}$$

where, n is the number of elements and $\text{CF} = C_{\text{element}}/C_{\text{background}}$. Contaminant factor (CF) is used for monitoring and evaluating pollution for a single element (Abdel Ghani et al., 2013). Contamination assessment is made as follows: if $\text{PLI} > 1$ = polluted and $\text{PLI} \text{ value} < 1$ = unpolluted (Abdel Ghani et al., 2013; Chen et al., 2012; Kalender and Uçar, 2013; Lim et al., 2013; Usero et al., 2000; Wijaya et al., 2013).

Ecological risk index (RI) was calculated using the formula:

$$RI = \sum_{m=1}^n \left(T_m \times \frac{C_m}{C_b} \right)$$

where, n is the number of element contents (in this situation have been taken into account 7 elements: Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd and As) and T_m is the response coefficient for the toxicity of each element (Cd = 30, As = 10, Cr = 2, Zn = 1, and 5 for Pb, Cu and Ni) (Kabir et al., 2011; Lim et al., 2013; Wijaya et al., 2013; Yang et al., 2009). The results are interpreted as follows: $RI < 300$ – low to moderate; between 300 and 600 – high; and $RI > 600$ – extremely high. C_m is the m minor element content in the sample and C_b represents the background value of the element m .

The geo-accumulation index (I_{geo})

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_x}{1.5 \times B_x} \right)$$

where C_x is the concentration of the element in sediment, B_x is the geochemical background value, and 1.5 is a correction factor due to changes that may occur in lithology (Audry et al., 2004; Jiang et al., 2013; Mohiuddin et al., 2010; Moore et al., 2009; Müller, 1969; Olubunmi, 2010; Wijaya et al., 2013; Zhang et al., 2009). The results are divided into six different classes of quality ranging from unpolluted to extremely polluted.

The priority index (P_{index}) is determined by combining the following items such as PLI , RI and I_{geo} (Kabir et al., 2011; Wijaya et al., 2013) applying the relationships:

$$P_{index} = \sum PLI^N, RI^N, I_{geo}^N$$

$$0 \leq P_{index} \leq 3$$

PLI^N can be determined by dividing the value of the pollution load index which was calculated for each sediment sample to the maximum value calculated for a set of sediment samples ($PLI^N = PLI/PLI_{max}$). The situation is similar to the case of ecological risk index ($RI^N = RI/RI_{max}$) and geoaccumulation index ($sl_{geo}^N = sl_{geo}/sl_{geo\ max}$).

Kabir et al. (2011) and Wijaya et al. (2013) suggested a simplified relationship for I_{geo} :

$$sl_{geo} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{I_{geoi}}{(I_{geoi})_{max}} \right]$$

where, n is the total number of elements, I_{geoi} are the I_{geo} values of the heavy metal. The values obtained by normalization were applied in the P_{index} relationship.

4. Results and discussion

4.1. Descriptive statistics

Statistical analysis showed different variations of the Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb and As contents in the sediments of Bistrița River (upstream of Izvorul Muntelui Lake). Central tendency parameters such as arithmetic mean and median, indicate higher values for Zn and Cr. The skewness parameter suggests a high degree of positive asymmetry to the right, with a lognormal distribution (one exception, Cr). The variance shows a very high degree of dispersion only for Zn (Table 1).

4.2. Assessment of contamination

The spatial distribution of As, Cr, Ni, Co, Zn, Cd, Cu and Pb in Bistrița River sediments (upstream of Izvorul Muntelui Lake) is shown in Figs. 3–5 (the last one containing interpolation maps).

The content variation of trace elements is closely related to the geological features, alteration and transport processes which play a role in the mobilization and deposition of the material along the hydrographic basin. The increase of heavy metal concentrations in river sediments can be a result of leaching metals from the waste material (Förstner, 1998) and changes in pH and Eh values which lead to changes of oxidation states (Petrescu, 2007). In the case of Bistrița River, the pH shows a wide range of value from 3.67 to 8.37 (average 7.68). The lowest values were recorded on tributaries that drain the mining sites.

The obtained values for the geochemical background and geochemical threshold are shown in Table 2. The geochemical threshold shows exceeding values of minor element content in several sampling points, but the pollution indices indicate that these exceedings are minimal and do not involve a high degree of pollution.

The geochemical background of As is situated between 27 mg·kg^{−1} and 5.1 mg·kg^{−1}. An arsenic enrichment was observed in the sample 23A2 which is placed on Neagra Valley tributary. The values of Co geochemical background vary between 16 mg·kg^{−1} and 12 mg·kg^{−1}.

The As and Co values exceed the geochemical threshold in 00B2 sampling point, but these contaminations do not have an anthropogenic source. In the Știol Lake area (spring of the river), a peat bog was identified (Tanău et al., 2011). A peatland environment retains chemical elements from ground waters and atmospheric-dust pollutants and therefore the concentrations of some trace elements can reach very high values (Smieja-Król et al., 2010). Due to this capacity of peat bogs to retain some trace elements and to prevent streams and water pollution (Yoon et al., 2012), the As and Co contamination in the case of 00B2 sample is local.

Table 1
Statistical parameters for the Bistrița River (upstream of Izvorul Muntelui Lake).

Statistical parameter	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	As
	mg·kg ^{−1}							
No. of samples (n)	52	52	52	52	52	52	52	52
Minimum	39	11.2	16	17	50	0.11	17	8.2
Maximum	99	38.5	48	451	1117	2.38	139	170
Arithmetic mean	71.44	14.90	30.10	45.63	126.19	0.43	36.35	24.44
Geometric mean	70.26	14.61	30.87	34.76	102.91	0.37	33.36	18.93
Median	71.5	14.6	29	31	98.5	0.37	32	16.1
Module	75	14.7	–	–	82	0.27	–	10.6
Standard deviation	12.77	3.80	6.82	62.91	151.24	0.32	19.92	26.00
Kurtosis	2.86	30.09	3.17	34.84	37.14	27.14	16.87	20.56
Skewness	−0.11	4.78	0.19	5.47	5.71	4.42	3.48	3.89
Quartile 1	64.25	13.32	26	23.25	79	0.27	27	11.82
Quartile 3	78	15.2	35	42	116.5	0.51	38.75	24.97
Interquartile ranges	13.75	1.88	9	18.75	37.5	0.24	11.75	13.15
Variance	163.19	14.41	46.56	3957.41	22872.55	0.10	396.94	676.12

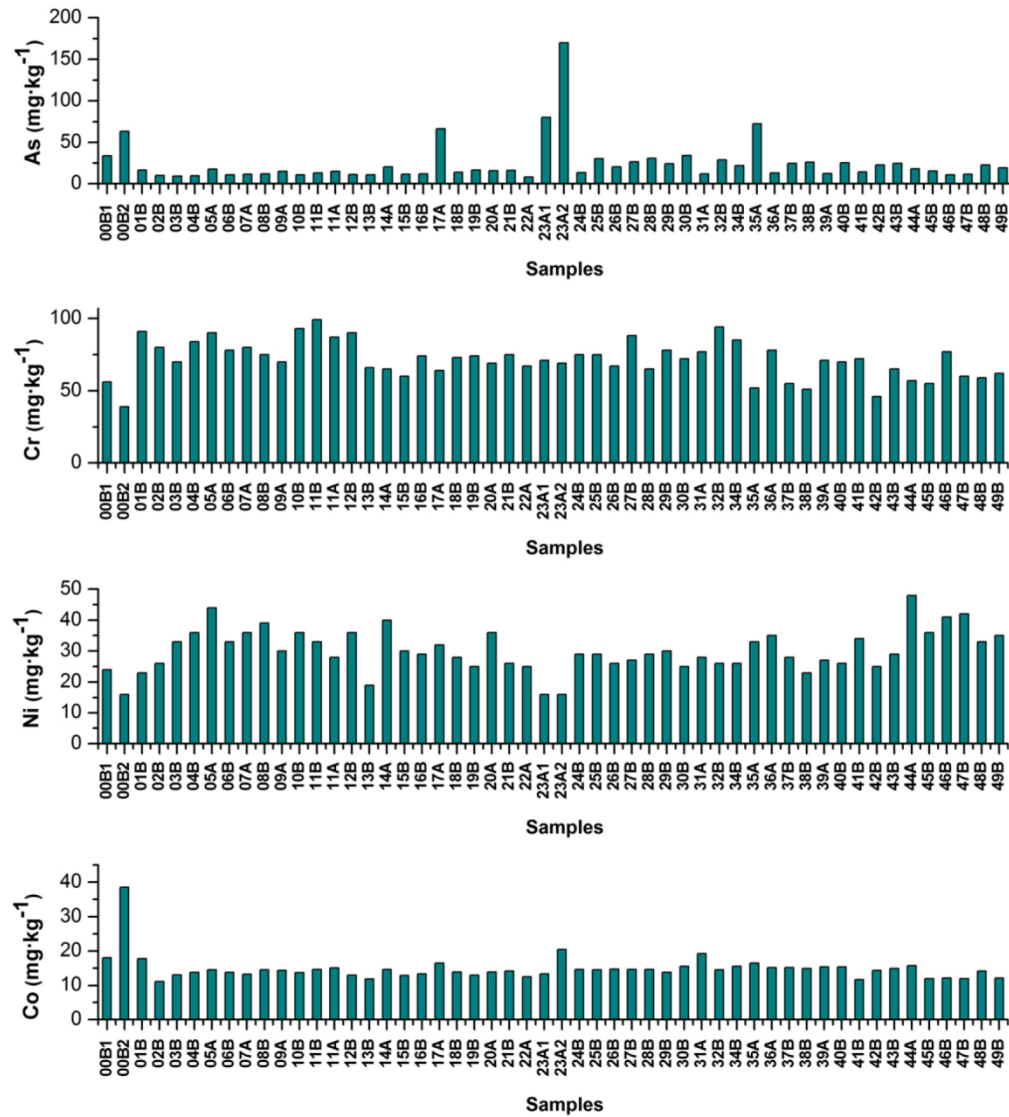


Fig. 3. As, Cr, Ni and Co distribution in the Bistrița River (upstream of Izvorul Muntelui Lake).

The As contamination risk is relatively low in 25B, 28B, 30B and 32B sampling sites. The Co content is also high in samples 01B and 31A, but with no anthropogenic effects since the values showed by RI, PLI and I_{geo} are in the admitted limits. The situation is quite different in the case of samples 17A, 23A2 and 35A, where the high concentration values suggest an anthropogenic source.

The geochemical background of Cr is in the range $84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and the geochemical threshold is slightly exceeding in the sampling points 01B, 05A, 10B, 11B, 11A, 12B, 27B, 32B and 34B. For the 01B sample, the Cr concentrations exceed the geochemical threshold values, but neither the pollution indices indicate high contamination.

The Cd, Cu, Pb and Zn contents point out a high ecological risk for the sampling points 11A, 19B and 35A, where the concentrations exceed the geochemical threshold and pollution indices also point out a higher degree of contamination. Ni does not indicate any pollution risk although the concentration values are slightly exceeding than those of the geochemical threshold in 05A, 08B, 14A, 44A, 46B and 47B sampling points.

In the contamination assessment of Bistrița River by means of pollution indices, background values from the same river were used, and not an average of the values in the crust because the lack of similarity between the texture, chemistry and sediment mineralogy (Lim et al., 2013).

The PLI values in the sediments from Bistrița River (upstream Izvorul Muntelui Lake) range between 0.73 and 3.16 with an average of 1.12 (Table 3). The very high values are caused by the presence of anthropogenic sources, in this case the uranium exploitation from Crucea area, Suceava County. The percentage contribution of each element in PLI of the entire length of the river is the following: As (15.6%) > Cu (14.9%) > Zn (13.6%) > Cd (12.2%) > Pb (11.8%) > Co (10.7%) > Ni (10.6%) = Cr (10.6%).

The P_{index} values calculated for each location are listed in Table 4. The P_{index} values in the Bistrița River sediments (upstream of Izvorul Muntelui Lake) are found to be in the 0.40 to 2.90 interval (with an average of 0.93). The mean contribution of each element to the P_{index} values is the following: Cd (49.32%) > As (20.92%) > Cu (10.01%) > Pb (7.94%) > Ni (7.12%) > Cr (2.86%) > Zn (1.83%). The high values of Cd

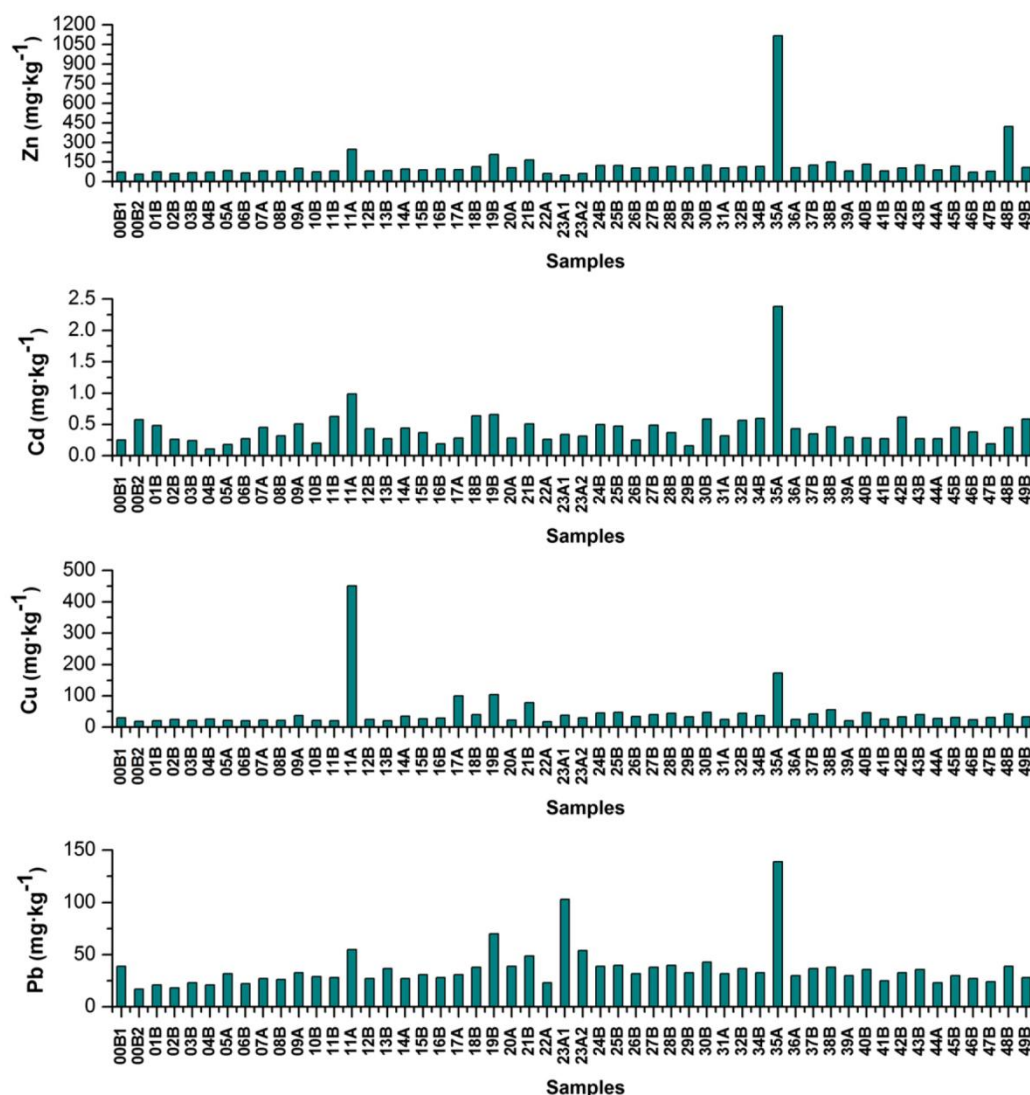


Fig. 4. Zn, Cd, Cu and Pb distribution in the Bistrița River (upstream of Izvorul Muntelui Lake).

are strongly associated with anthropogenic pollution. The highest value of Cd was found at the sampling point 35A which is located near the uranium mines area (Crucea, county Suceava) (Fig. 6).

The levels of Zn, Pb and Cd indicate an anthropogenic intake with a strong degree of pollution in point 35A (Fig. 4). Geochemical background values of Cu in the studied area ranged from 13 mg·kg⁻¹ to 49 mg·kg⁻¹. The maximum value is 452 mg·kg⁻¹ in the sample 11A. Mining and industrial wastewaters have a high contribution to elements such as As, Zn, Cd and Pb.

The natural background indicates a Cr content between 84.5 mg·kg⁻¹ and 58.5 mg·kg⁻¹ and the geochemical threshold is slightly exceeding in the sampling points 01B, 05A, 10B, 11B, 11A, 12B, 27B, 32B and 34B. According to the analysis of the pollution indices, the sediments of the Bistrița River (upstream of Izvorul Muntelui Lake) do not have a Cr contamination. The situation is similar to Ni content. The values of the Ni content are situated slightly above the geochemical threshold but the pollution indices do not suggest any contamination produced by anthropogenic sources.

The Co concentration in the sampling point 00B2 (Fig. 3) is over the geochemical threshold and this fact would be explained by the peat bog environment, as it was discussed above. Sample location does not indicate any source of anthropogenic pollution.

The maximum value of As (170 mg·kg⁻¹) was recorded in 23A2 sampling point, located on Neagra Valley tributary which drains the Călimani-Negoiu Românesc sulfur open-pit. The geo-accumulation index (I_{geo}) suggests a moderate contamination in this case, and in the other samples I_{geo} shows a low contamination degree. The high content of only As in sample 23A2 is not due to the mining works from Călimani-Negoiu Românesc, but more likely to the presence of realgar (AsS), orpiment (As₂S₃) and yellow arsenic sulfide layer in Șaru Dornei compartment which lead to an enrichment of water and sediments in As (Mihalca and Alexe, 2013).

The element concentrations in sediment samples from Bistrița are shown in Table 5 compared with the available Romanian legislation of sediments quality and with other similar environments reported in literature. The concentrations of all elements, except for Cr, exceed the

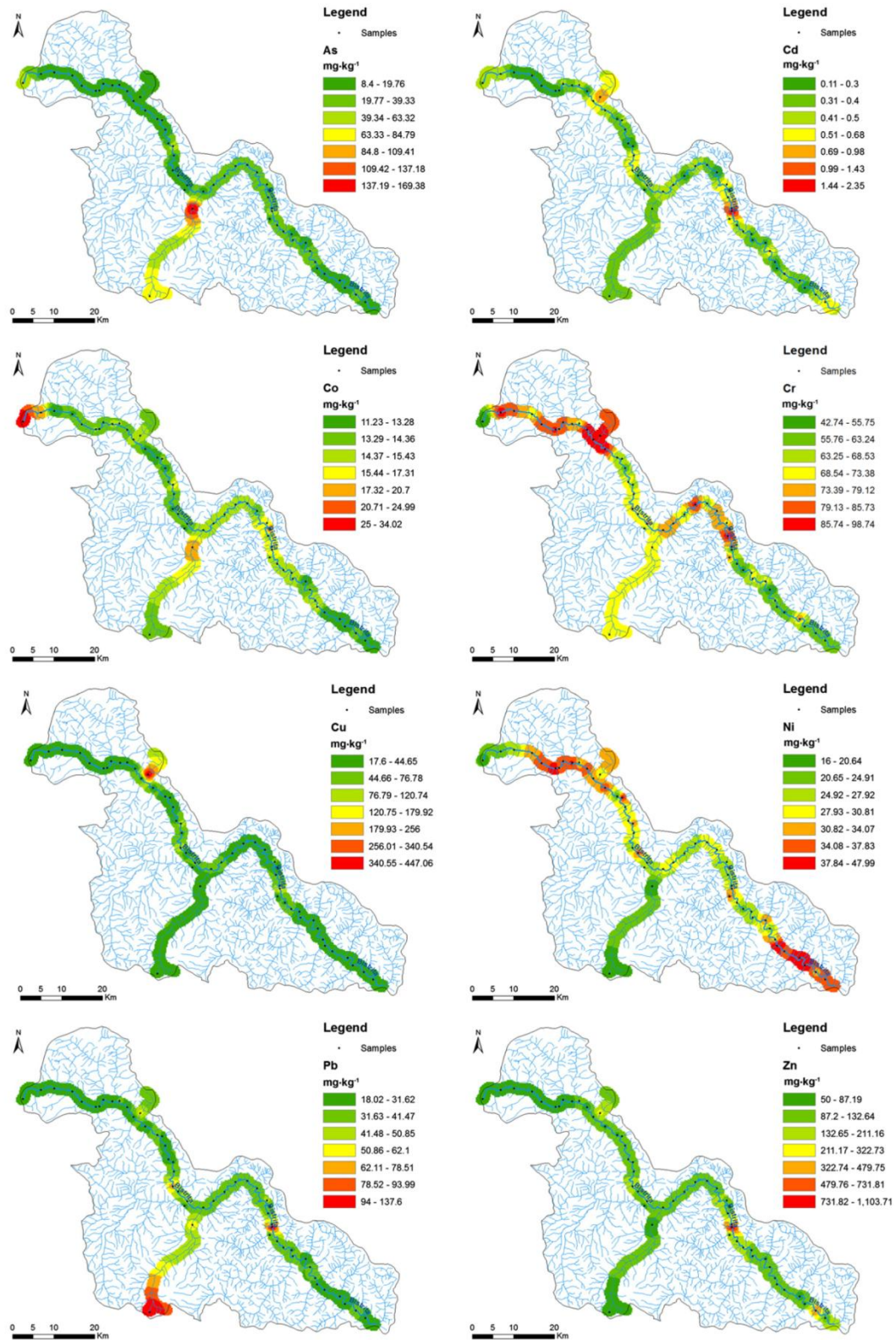


Fig. 5. Distribution maps of the studied elements in the Bistrița River (upstream of Izvorul Muntelui Lake).

Table 2

Determination of geochemical background for the Bistrița River (upstream of Izvorul Muntelui Lake).

Element	Geochemical background mg·kg ⁻¹	Geochemical threshold mg·kg ⁻¹	Mean content mg·kg ⁻¹
Cr	84–58	84	67
Co	16–12	16	14
Ni	37–21	37	28
Cu	49–13	49	31
Zn	136–60	136	92
Cd	0.59–0.15	0.59	0.35
Pb	44–20	44	31
As	27–5.1	27	16

threshold values of Romanian Sediment Quality Guidelines but just locally in the above mentioned sampling points (indicated by the pollution coefficients as well). The median values are in admissible limits for all elements (Table 5). By comparing the results with the concentrations from the rivers of Europe (Salminen et al., 2005) it can be observed that the median values from Bistrița are slightly higher for As, Co, Zn, Cu and Pb, suggesting an anthropogenic source for these elements. The concentrations reported by Salminen et al. (2005) represent data from unpolluted rivers across Europe and can be considered natural values for such environments. The median values obtained on Bistrița are lower or approximately equal with concentrations reported by Singh et al. (2013) on Ganga river, India, in industrial/urban centers. In comparison with river Meža, Slovenia, affected also by an intensive mining

Table 3PLI, RI and I_{geo} for minor elements content along the Bistrița River (upstream Izvorul Muntelui Lake).

Sample	PLI	RI	I _{geo}							
			As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
00B1	1.03	60.37	0.51	−1.09	−0.21	−0.85	−0.62	−0.83	−0.25	−0.95
00B2	1.02	99.66	1.42	0.13	0.88	−1.37	−1.35	−1.42	−1.45	−1.31
01B	0.96	65.56	−0.51	−0.15	−0.23	−0.15	−1.13	−0.89	−1.14	−0.93
02B	0.77	42.91	−1.26	−1.03	−0.90	−0.34	−0.88	−0.72	−1.36	−1.16
03B	0.80	42.03	−1.38	−1.15	−0.68	−0.53	−1.07	−0.37	−1.01	−1.03
04B	0.78	32.70	−1.28	−2.27	−0.60	−0.27	−0.82	−0.25	−1.14	−0.95
05A	0.98	46.37	−0.44	−1.56	−0.52	−0.17	−1.07	0.04	−0.53	−0.72
06B	0.83	45.19	−1.17	−0.98	−0.60	−0.37	−1.20	−0.37	−1.07	−1.07
07A	0.97	63.07	−1.05	−0.24	−0.65	−0.34	−1.00	−0.25	−0.78	−0.76
08B	0.93	52.33	−1.00	−0.73	−0.52	−0.43	−1.07	−0.13	−0.83	−0.81
09A	1.10	72.36	−0.68	−0.06	−0.54	−0.53	−0.32	−0.51	−0.49	−0.46
10B	0.88	41.83	−1.16	−1.41	−0.61	−0.12	−1.07	−0.25	−0.68	−0.91
11B	1.05	79.09	−0.88	0.25	−0.51	−0.03	−1.13	−0.37	−0.73	−0.76
11A	2.00	185.98	−0.66	0.90	−0.47	−0.22	3.29	−0.61	0.25	0.84
12B	0.98	61.81	−1.09	−0.30	−0.69	−0.17	−0.88	−0.25	−0.78	−0.76
13B	0.82	45.22	−1.16	−0.98	−0.81	−0.62	−1.13	−1.17	−0.32	−0.72
14A	1.11	70.29	−0.21	−0.27	−0.51	−0.64	−0.40	−0.10	−0.78	−0.55
15B	0.93	56.07	−1.04	−0.52	−0.70	−0.75	−0.77	−0.51	−0.58	−0.66
16B	0.89	41.24	−0.99	−1.48	−0.64	−0.45	−0.67	−0.56	−0.73	−0.53
17A	1.39	95.76	1.49	−0.92	−0.34	−0.66	1.12	−0.42	−0.58	−0.59
18B	1.16	84.04	−0.77	0.27	−0.59	−0.47	−0.20	−0.61	−0.29	−0.28
19B	1.53	103.37	−0.54	0.31	−0.69	−0.45	1.18	−0.77	0.60	0.57
20A	1.01	53.32	−0.58	−0.92	−0.59	−0.55	−1.00	−0.25	−0.25	−0.40
21B	1.35	82.52	−0.57	−0.06	−0.56	−0.43	0.76	−0.72	0.08	0.24
22A	0.73	40.78	−1.53	−1.03	−0.74	−0.59	−1.44	−0.77	−1.01	−1.16
23A1	1.26	108.12	1.76	−0.64	−0.64	−0.51	−0.28	−1.42	1.15	−1.47
23A2	1.32	153.35	2.85	−0.78	−0.03	−0.55	−0.62	−1.42	0.22	−1.16
24B	1.17	73.16	−0.82	−0.09	−0.51	−0.43	−0.03	−0.56	−0.25	−0.19
25B	1.30	81.79	0.35	−0.18	−0.52	−0.43	0.03	−0.56	−0.21	−0.16
26B	1.01	52.34	−0.23	−1.09	−0.50	−0.59	−0.44	−0.72	−0.53	−0.42
27B	1.24	79.40	0.15	−0.12	−0.51	−0.20	−0.20	−0.66	−0.29	−0.37
28B	1.22	72.62	0.37	−0.52	−0.51	−0.64	−0.07	−0.56	−0.21	−0.27
29B	1.01	48.18	0.02	−1.73	−0.60	−0.37	−0.48	−0.51	−0.49	−0.39
30B	1.35	93.95	0.52	0.15	−0.42	−0.49	0.03	−0.77	−0.11	−0.15
31A	1.00	52.24	−0.99	−0.73	−0.12	−0.39	−0.88	−0.61	−0.53	−0.43
32B	1.30	88.19	0.28	0.10	−0.52	−0.10	−0.07	−0.72	−0.32	−0.30
34B	1.22	84.45	−0.11	0.18	−0.42	−0.25	−0.32	−0.72	−0.49	−0.27
35A	3.16	317.76	1.62	2.16	−0.34	−0.96	1.91	−0.37	1.59	3.01
36A	1.04	63.10	−0.88	−0.30	−0.46	−0.37	−0.88	−0.29	−0.63	−0.39
37B	1.15	66.02	0.06	−0.60	−0.46	−0.88	−0.13	−0.61	−0.32	−0.14
38B	1.22	77.64	0.13	−0.21	−0.49	−0.99	0.26	−0.89	−0.29	0.10
39A	0.90	48.45	−0.93	−0.87	−0.44	−0.51	−1.13	−0.66	−0.63	−0.78
40B	1.16	61.06	0.09	−0.92	−0.44	−0.53	0.00	−0.72	−0.36	−0.06
41B	0.91	49.23	−0.72	−0.98	−0.84	−0.49	−0.82	−0.33	−0.89	−0.76
42B	1.09	84.55	−0.06	0.22	−0.54	−1.14	−0.48	−0.77	−0.49	−0.42
43B	1.12	59.21	0.06	−0.98	−0.49	−0.64	−0.20	−0.56	−0.36	−0.15
44A	0.99	53.53	−0.41	−0.98	−0.41	−0.83	−0.72	0.17	−1.01	−0.66
45B	1.04	66.91	−0.64	−0.24	−0.80	−0.88	−0.57	−0.25	−0.63	−0.25
46B	0.93	57.46	−1.16	−0.48	−0.78	−0.39	−0.94	−0.06	−0.78	−0.97
47B	0.86	42.34	−1.04	−1.48	−0.80	−0.75	−0.57	−0.03	−0.95	−0.81
48B	1.40	77.82	−0.06	−0.24	−0.56	−0.78	−0.13	−0.37	−0.25	1.61
49B	1.11	81.05	−0.32	0.15	−0.78	−0.71	−0.48	−0.29	−0.73	−0.37
Min.	0.73	32.70	−1.53	−2.27	−0.90	−1.37	−1.44	−1.42	−1.45	−1.47
Max.	3.16	317.76	2.85	2.16	0.88	−0.03	3.29	0.17	1.59	3.01
Mean	1.12	74.19	−0.32	−0.51	−0.52	−0.52	−0.41	−0.54	−0.47	−0.43

Table 4
Analysis of priority index (P_{index}).

Sample	PLI ^N	RI ^N	sl ^N _{geo}	P_{index}
00B1	0.33	0.19	0.60	1.12
00B2	0.32	0.31	1.00	1.64
01B	0.30	0.21	−0.06	0.45
02B	0.24	0.14	0.09	0.47
03B	0.25	0.13	0.33	0.72
04B	0.25	0.10	0.11	0.45
05A	0.31	0.15	0.09	0.55
06B	0.26	0.14	0.20	0.60
07A	0.31	0.20	0.20	0.71
08B	0.29	0.16	0.30	0.76
09A	0.35	0.23	0.35	0.93
10B	0.28	0.13	−0.01	0.40
11B	0.33	0.25	−0.08	0.50
11A	0.63	0.59	0.13	1.34
12B	0.31	0.19	0.05	0.55
13B	0.26	0.14	0.29	0.70
14A	0.35	0.22	0.51	1.09
15B	0.29	0.18	0.53	1.00
16B	0.28	0.13	0.24	0.65
17A	0.44	0.30	0.51	1.25
18B	0.37	0.26	0.29	0.92
19B	0.48	0.33	0.28	1.09
20A	0.32	0.17	0.40	0.89
21B	0.43	0.26	0.26	0.94
22A	0.23	0.13	0.32	0.68
23A1	0.40	0.34	0.22	0.96
23A2	0.42	0.48	0.27	1.17
24B	0.37	0.23	0.27	0.87
25B	0.41	0.26	0.28	0.94
26B	0.32	0.16	0.37	0.85
27B	0.39	0.25	0.05	0.69
28B	0.39	0.23	0.46	1.07
29B	0.32	0.15	0.20	0.67
30B	0.43	0.30	0.31	1.03
31A	0.32	0.16	0.21	0.69
32B	0.41	0.28	−0.04	0.65
34B	0.39	0.27	0.08	0.73
35A	1.00	1.00	0.90	2.90
36A	0.33	0.20	0.24	0.77
37B	0.36	0.21	0.66	1.23
38B	0.39	0.24	0.72	1.35
39A	0.28	0.15	0.29	0.73
40B	0.37	0.19	0.33	0.89
41B	0.29	0.15	0.31	0.75
42B	0.35	0.27	0.87	1.48
43B	0.36	0.19	0.45	0.99
44A	0.31	0.17	0.71	1.19
45B	0.33	0.21	0.70	1.24
46B	0.29	0.18	0.27	0.75
47B	0.27	0.13	0.59	1.00
48B	0.44	0.24	0.63	1.31
49B	0.35	0.26	0.54	1.15
Min.	0.23	0.10	−0.08	0.40
Max.	1.00	1.00	1.00	2.90
Mean	0.36	0.23	0.34	0.93

activity, the medians from Bistrița are higher just for Cr and Co, and much lower for Zn, Cd and Pb (Gosar and Miler, 2011). Although such comparisons can give an idea about the degree of pollution in different areas, sometimes it can be misleading since it does not take into account the differences in lithological context which may have a great influence on the background concentrations of certain elements.

5. Conclusions

The geochemical background values instead of the average crust were used to calculate the pollution indices, because there is no similarity between the texture, chemistry and sediment mineralogy. Relationships between elements and geogenic and/or anthropogenic sources were explained by assessing pollution indices like I_{geo} (geo-accumulation index), PLI (pollution load index), CF (contamination factor), RI (ecological risk index) and P_{index} (priority index). Geological formations have an effect on the minor elements concentrations and could explain the higher values where sample locations are not indicating a source of anthropogenic pollution (e.g. 00B1, 00B2, and 23A2 sampling points).

The CF indicates a high As contamination in this 23A2 sample, which is caused by the lithologic substrate (presence of realgar (AsS), orpiment (As₂S₃) and yellow arsenic sulfide layer in Șaru Dornei deposits). P_{index} indicates the very high contamination with As in the point 35A. In this case the source of contamination is the U ore as this sample is located near uranium mines (Crucea, Suceava County).

According to the analysis of the pollution indices, the sediments of the Bistrița River (upstream of Izvorul Muntelui Lake) do not have a Cr and Ni contamination.

The Co concentration is high in samples 01B and 31A, but with no anthropogenic effects since the values showed by RI, PLI and I_{geo} are in the admitted limits. The situation is quite different in the case of samples 17A, 23A2 and 35A, where the high concentration values suggest an anthropogenic source. The high concentration in the sample 00B2 is local and it is produced by the presence of peat bogs.

The elements Cd, Cu, Pb and Zn show a high ecological risk for the sampling points 11A, 19B and 35A, where the concentrations exceed the geochemical threshold and also the pollution indices show a high degree of contamination. The CF for each element indicates a high contamination for Cu in 11A point, and for Cd, Pb and Zn in sample 35A. PLI has a very high value in the sampling point 35A (PLI = 3.16) which indicates a contamination from anthropogenic sources. High values have also been recorded in points 11A, 17A and 43B. P_{index} confirms the very high contamination with Cd, As and Cu in the point 35A. The concentrations of all elements, except for Cr, exceed the threshold values of Romanian Sediment Quality Guidelines but just locally in the above mentioned sampling points (indicated by the pollution coefficients as well). The median values are in admissible limits for all elements.

The use of pollution indices proved to be very useful in the assessment of certain minor element contamination in river sediments. These indices

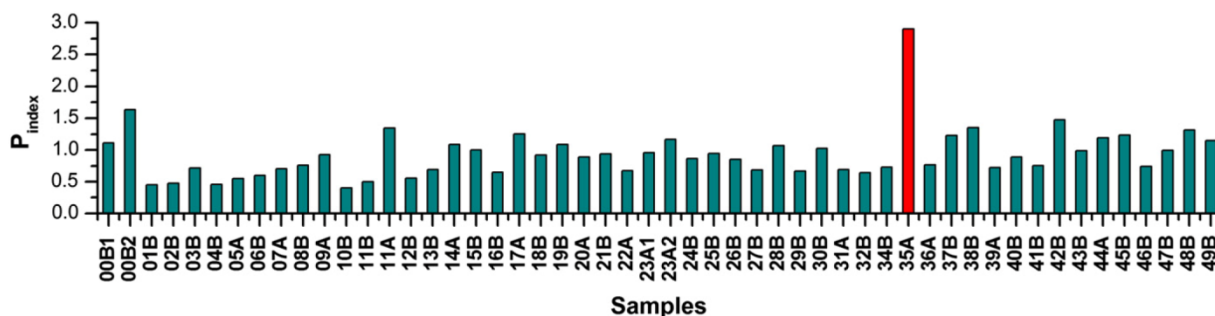


Fig. 6. Evaluation of P_{index} of minor elements content for the Bistrița River (upstream of Izvorul Muntelui Lake).

Table 5

The minor elements concentration in Bistrița samples compared with the national guidelines and with similar environments.

Element	Bistrița River, Romania		Romanian sediment quality guidelines	Ganga River, India (Singh et al., 2013)	Meža River, Slovenia (Gosar and Miler, 2011)	Europe stream sediments (Salminen et al., 2005)
mg·kg ⁻¹	Min.–max.	Median		Median	Median	Median
As	8.2–170	16.1	29	–	16	6
Cr	39–99	71.5	100	157.66	53.90	63
Ni	16–48	29	35	50.33	20.40	21
Co	11.2–38.5	14.6	–	20.33	7.65	8
Zn	50–1117	98.5	150	103.66	1188	71
Cd	0.11–2.38	0.37	0.8	0.67	6.80	0.28
Cu	17–451	31	40	56.66	24.40	17
Pb	17–139	32	85	19	1223.50	20.5

gave suitable information regarding the degree of contamination and also helped to distinguish between natural and anthropogenic sources. The integration of geochemical background for the same river in the pollution indices analysis upholds to eliminate any errors in establishing the possible contamination sources.

Acknowledgments

The authors are grateful to the anonymous reviewers for their valuable suggestions and comments to improve the quality of the paper.

References

- Abdel Ghani, S., El Zokm, G., Shobier, A., Othman, T., Shreadah, M., 2013. Metal pollution in surface sediments of Abu-Qir Bay and Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. *Egypt. J. Aquat. Res.* 39, 1–12.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.M., 2004. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environ. Pollut.* 132, 413–426.
- Balintoni, I., 2010. Crystalline–Mesozoic Zone of the East Carpathians. A review. In: Iancu, O. G., Kovacs, M. (Eds.), *Ore Deposits and Other Classic Localities in the Eastern Carpathians: From Metamorphics to Volcanics. Field Trip Guide. Acta Mineralogica–Petrographica, Field Guide Series, 20th Meeting of the International Mineralogical Association Budapest*, pp. 1–55.
- Chen, C.W., Chen, C.F., Dong, C.D., 2012. Copper contamination in the sediments of Salt River Mouth, Taiwan. *Energy Procedia* 16, 901–906.
- Förstner, U., 1998. *Integrated Pollution Control*. Springer, Germany.
- Gosar, M., Miler, M., 2011. Anthropogenic metal loads and their sources in stream sediments of the Meža River catchment area (NE Slovenia). *Appl. Geochem.* 26, 1855–1866.
- Hirtopanu, P., 2004. *The Mineralo-Genesis of Manganiferous Belt from Bistrița Mountains*. Cartea Universitară Ed., Bucharest.
- Ionce, A., 2010. *Systemic Impact of the Mineral Resources Preparation Activity in Suceava County*. (PhD Thesis, Iasi).
- Jiang, J., Wang, J., Liu, S., Lin, C., He, M., Liu, X., 2013. Background, baseline, normalization and contamination of heavy metals in the Liao River Watershed sediments of China. *J. Asian Earth Sci.* 73, 87–94.
- Kabir, M.I., Lee, H., Kim, G., Jun, T., 2011. Correlation assessment and monitoring of the potential pollutants in the surface sediments of Pyeongchang River, Korea. *Int. J. Sediment Res.* 26, 152–162.
- Kalender, L., Uçar, S.Ç., 2013. Assessment of metal contamination in sediments in the tributaries of the Euphrates River, using pollution indices and the determination of the pollution source, Turkey. *J. Geochem. Explor.* 134, 73–84.
- Li, F., Huang, J., Zeng, G., Yuan, X., Li, X., Liang, J., Wang, X., Tang, X., Bai, B., 2013. Spatial risk assessment and sources identification of heavy metals in surface sediments from the Dongting Lake, Middle China. *J. Geochem. Explor.* 132, 75–83.
- Lim, D., Choi, J.W., Shin, H.H., Jeong, D.H., Jung, H.S., 2013. Toxicological impact assessment of heavy metal contamination on macrobenthic communities in southern coastal sediments of Korea. *Mar. Pollut. Bull.* 73, 362–368.
- Mihalca, I.A., Alexe, M., 2013. *The Role of Hydro Mineral Resources in the Territorial Development of the Land of Dorna*. Cluj University Press, pp. 476–483.
- Mohiuddin, K.M., Zakir, H.M., Otomo, K., Sharmin, S., Shikazono, N., 2010. Geochemical distribution of trace metal pollutants in water and sediments of downstream of an urban river. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 7, 17–28.
- Moore, F., Forghani, G., Qishlaqi, A., 2009. Assessment of heavy metal contamination in water and surface sediments of the Maharlou Saline Lake, SW Iran. *Iran. J. Sci. Technol.* 33, 43–55.
- Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geojournal* 2, 108–118.
- Munteanu, M., Dumitrașcu, C., 2010. *Geology of Iacobeni Tectonic Window* (In Romanian). Tehnopress ed., Iasi.
- Munteanu, M., Marincea, S., Kasper, H.U., Zak, K., Alexe, V., Trandafir, V., Saptefrati, G., Mihalache, A., 2004. Black chert-hosted manganese deposits from the Bistriței Mountains, Eastern Carpathians (Romania): petrography, genesis and metamorphic evolution. *Ore Geol. Rev.* 24, 45–65.
- Murariu, T., 2005. *Uranium Geochemistry and Metallogeny*. Alexandru Ioan Cuza University Ed., Iasi.
- Olubunmi, F.E., 2010. Evaluation of the status of heavy metal pollution of sediment of Aghabu bitumen deposit area, Nigeria. *Eur. J. Sci. Res.* 41, 373–382.
- Petrescu, L., 2007. *Uranium Ore Waste-Dumps from Bistrița Mountains – Environment Implications*. Bucharest University Ed., Bucharest.
- Petrescu, L., Bilal, E., Iatan, L.E., 2010. The impact of a Uranium Mining Site on the Stream Sediments (Crucea mine, Romania). *Scientific Annals, School of Geology* 100, 121–126.
- Popescu, L.G., Popescu, D.A., 2009. The impact on environment of manganese and polymetallic sulfides mining exploitation from Gândacu-Suhărzului Mare area (NV of Suceava county, Eastern Carpathians) (in romanian). *Analele Universitatii Stefan cel Mare Suceava, Geografie XVIII*, 143–159.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Sci. Total Environ.* 346, 1–16.
- Salminen, R., Batista, M.J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamić, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazrek, A., O'Connor, P., Olsson, S.A., Ottesen, R.T., Petersell, V., Plant, J., Reeder, S., Salpeteur, I., Sandström, H., Siewers, U., Steenfelt, A., Tarvainen, T., 2005. *Geochemical Atlas of Europe. Part 1, Background Information, Methodology and Maps*. Geological Survey of Finland.
- Singh, H., Yadav, S., Singh, B.K., Dubey, B., Tripathi, K., Srivastava, V., Shukla, D.N., 2013. Assessment of geochemical environment from study of river sediments in the middle stretch of River Ganga at Ghazipur, Buxar and Ballia area. *Proceedings of the National Academy of Sciences India Section B-Biological Sciences* 83, 371–384.
- Smieja-Król, B., Fialkiewicz-Kozel, B., Sikorski, J., Palowski, B., 2010. Heavy metal behaviour in peat – a mineralogical perspective. *Sci. Total Environ.* 408, 5924–5931.
- Tanțău, I., Feurdean, A., Beaulieu, J.L., Reille, M., Farcaș, S., 2011. Holocene vegetation history in the upper forest belt of the Eastern Romanian Carpathians. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 309, 281–290.
- Usero, U., García, A., Fraidiás, J., 2000. Calidad de las aguas y sedimentos del Litoral Andaluz. *Consejería del Medio Ambiente, Junta de Andalucía, Sevilla (Editorial)*, 164.
- Wijaya, A.R., Ouchi, A.K., Tanaka, K., Cohen, M.D., Sirirattanachai, S., Shinjo, R., Ohde, S., 2013. Evaluation of heavy metal contents and Pb isotopic compositions in the Chao Phraya River sediments: implications for anthropogenic inputs from urbanized areas, Bangkok. *J. Geochem. Explor.* 126–127, 45–54.
- Yang, Z., Wang, Y., Shen, Z., Niu, J., Tang, Z., 2009. Distribution and speciation of heavy metals in sediments from the mainstream, tributaries, and lakes of the Yangtze River catchment of Wuhan, China. *J. Hazard Mater.* 166, 1186–1194.
- Yoon, S., Yáñez, C., Bruns, M.A., Martínez-Villegas, N., Martínez, C.E., 2012. Natural zinc enrichment in peatlands: biogeochemistry of ZnS formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 84, 165–176.
- Zhang, W., Feng, H., Chang, J., Qu, J., Xie, H., Yu, L., 2009. Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: an assessment from different indexes. *Environ. Pollut.* 157, 1533–1543.