



Universitatea Babeş-Bolyai Cluj-Napoca

Facultatea de Ştiinţa şi Ingineria Mediului

**Aplicarea spectrometriei gamma şi alfa pentru o evaluare
cantitativă a radionuclizilor naturali în diferite arhive
sedimentare, cum ar fi lacurile, turbăriile şi loessul**

Kelemen Szabolcs

-Rezumatul tezei de doctorat-

Conducător de doctorat: Prof. Dr. Alida Gabor (Timar)

Cluj-Napoca 2023

Cuvinte cheie

Spectrometrie alfa, spectrometria gama, metoda de datare cu ^{210}Pb , sediment, turbă, loess, mobilitate, dezechilibrare $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$

Contents

1. Introducere	1
2. Spectrometrie gama și alfa	3
2.1 Spectrometrie gama	3
2.2 Spectrometrie alfa	3
2.3 Cronologia ^{210}Pb	4
3. Examinarea mobilității izotopilor ^{210}Po , ^{210}Pb și ^{137}Cs în coloana de sedimente în condiții chimice diferite.....	6
4. Aplicarea metodei de datare ^{210}Pb în sistemul lacustru din Delta Dunării centrale.....	7
4.1 Locul studiului	8
4.2 Material și metode.....	8
4.3 Rezultate și discuții	9
5. Îmbunătățirea metodelor de digestie pentru determinarea ^{210}Po prin spectrometrie alfa din probele de turbărie	15
5.1 Materiale și metode.....	15
6. Aplicarea metodelor de spectrometrie gama și alfa pentru determinarea radionuclizilor naturali în probele de loess.....	19
6.1 Rezultate	19
7. Concluzii finale	23
8. Referințe	25

1.Introducere

Scopul acestei teze de doctorat este de a investiga prezența diferiților radionuclizi naturali și determinarea cantitativă a activității specifice a acestora folosind diverse metodologii experimentale, în speță spectrometria gama și alfa. Sunt investigate diverse probe de mediu, cum ar fi sedimentele, turbăriile și loessul, examinând în același timp schimbările temporale și aplicațiile radionuclizilor în impactului activității umane asupra mediului. De asemenea, această teză explorează mobilitatea radionuclizilor, implicațiile dezechilibrului radioactiv și optimizarea tehnicilor de digestie chimică pentru o analiză îmbunătățită a probelor, cu accent pe metoda de datare cu ^{210}Pb .

Teza este organizată în mai multe secțiuni, începând cu un capitol introductiv, care este urmat de **capitolul II (Spectrometrie Gama și Alfa)**, care prezintă succint spectrometrele de gama și alfa și utilizarea lor în determinarea concentrației de activitate a radionuclizilor în probele de mediu. În plus, acest capitol include tehnicile folosite în pregătirea probelor de mediu, precum și descrierea metodei de datare ^{210}Pb .

Scopul studiului din **capitolul III (Examinarea mobilității izotopilor ^{210}Po , ^{210}Pb și ^{137}Cs în coloana de sedimente în diferite condiții chimice)** a fost de a oferi noi informații despre mobilitatea izotopilor ^{210}Po , ^{210}Pb și ^{137}Cs în sedimente în diferite condiții chimice și impactul acestora asupra acurateței metodei de datare cu ^{210}Pb . În mod specific, am examinat schimbările în mobilitatea ^{210}Po în mediile sedimentare în raport cu modificările pH-ului, ale concentrațiilor de Cl^- și NO_3^- și am identificat factorii care influențează acuratețea metodei de datare ^{210}Pb . Constatările au contribuit în mod semnificativ la îmbunătățirea acurateței metodei de datare ^{210}Pb , permițând estimări mai fiabile ale ratelor de sedimentare.

Scopul **capitolului IV (Aplicarea metodei cronologice ^{210}Pb la sistemul lacustru central al Deltei Dunării)** a constat în studierea schimbărilor în dinamica sedimentelor din regiunea centrală a Deltei Dunării, un sit al Patrimoniului Mondial UNESCO, prin analiza a patru lacuri și a douăsprezece carote de sedimente folosind metoda cronologică ^{210}Pb . Cercetarea prezentată în acest capitol este unică prin faptul că analizează dinamica sedimentelor din partea centrală a Deltei Dunării înainte și după construirea Porților de Fier. Studiul evidențiază impactul intervențiilor umane, în special a centralelor hidroenergetice de la Porțile de Fier, asupra mediului

din Deltă. Ipoteza acestui studiu oferă informații despre construcția Porților de Fier care au avut un impact semnificativ asupra dinamicii sedimentelor din Deltă, ceea ce a dus la scăderea aportului de sedimente și la o eroziune costieră severă. Cercetarea oferă numeroase informații noi despre dinamica sedimentelor, care pot fi utilizate pe scară largă în studiile viitoare. Rezultatele acestui studiu pot ajuta la obținerea unei mai bune înțelegeri a impactului intervențiilor umane asupra dinamicii sedimentelor din Delta Dunării și pot contribui la dezvoltarea unor strategii de management mai eficiente pentru conservarea acestui ecosistem unic. Prezentul capitol se bazează pe două articole științifice publicate (Begy et al., 2018, a,b).

Obiectivul **capitolului V (Îmbunătățirea metodelor de digestie pentru determinarea ^{210}Po prin spectrometrie alfa din probele de turbărie)** a fost de a investiga și de a stabili o abordare optimă pentru digestia probelor de turbărie, cu scopul de a produce surse alfa de poloniu care să prezinte caracteristici spectrale favorabile și să producă o eficiență maximă de depunere într-un interval de timp minim. Am comparat patru proceduri diferite de digestie chimică care au utilizat diverse combinații de acid azotic, acid clorhidric, acid fluorhidric, peroxid de hidrogen și digestie termică, cu o metodă tradițională utilizată în mod obișnuit în literatura științifică. Pe baza acestor rezultate, am demonstrat că este posibil să se reducă semnificativ timpul de digestie până la câteva ore. Această cercetare contribuie la îmbunătățirea eficienței analizei probelor de turbărie, ușurând astfel studiile de mediu. Rezultatele acestui studiu au fost trimise spre publicare (Kelemen et al., 2023).

Scopul **capitolului VI (Aplicarea metodelor de spectrometrie gama și alfa pentru determinarea radionuclizilor naturali în probele de loess)** a fost de a examina relația dintre diferiți radionuclizi naturali în probe de loess prin utilizarea spectrometriei gama. Studiul a utilizat spectrometria gama pentru a determina concentrațiile de activitate ale radionuclizilor (^{210}Pb , ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra și ^{40}K) în opt depozite de loess situate în regiunile din Statele Unite, Europa și China. Studiul abordează, de asemenea, problema dezechilibrului dintre ^{222}Rn și ^{226}Ra , care este observabilă în toate probele de loess. Cercetările efectuate au arătat că diferența dintre activitățile specifice ale ^{210}Pb și ^{226}Ra în probele de loess nu se datorează erorilor de măsurare, ci mai degrabă rezultatului difuziei radonului (^{222}Rn). Acest lucru poate avea un impact asupra acurateții metodei de luminescență stimulată optic (OSL) pentru determinarea vârstei straturilor de loess. Prin urmare, aceste rezultate pot avea o mare importanță pentru determinarea vârstei depozitelor de

loess. Vârstele depozitelor de loess examinate au fost discutate în două articole științifice (Constantin et al., 2019, Avram et al., 2020).

2. Spectrometria gama și alfa

2.1 Spectrometria gama

Măsurătorile conținutului de radionuclizi au fost efectuate cu ajutorul unui spectrometru gama ORTEC cu un detector semiconductor ORTEC GML HPGe Coaxial Well (FWHM la 1,33MeV de 1,92KeV cu fereastră de Al de 0,1 mm pentru energii joase, cu o geometrie de 4π , cu o eficiență absolută ridicată de numărare pentru probe mici), având un ecranaj pasiv de 10 cm grosime de plumb și 3 cm de cupru, cu o geometrie de tip "Sarpagan", cu un tub cilindric cu dimensiuni adecvate. Probele au fost introduse în tuburi de plastic și depozitate timp de cel puțin 21 de zile pentru a asigura echilibrul între ^{222}Rn și ^{226}Ra . Software-ul Gama Maestro-32 a fost utilizat pentru a analiza vârfurile de interes: ^{210}Pb la 46,5 keV, ^{238}U la 63 keV, 92 keV, ^{232}Th 238 keV, 338 keV, 583 keV, ^{137}Cs la 661 keV, ^{226}Ra (pentru Pb) prin $^{210}_{\text{sup}}\text{Pb}$ la 295 keV și 351 keV, și prin ^{214}Bi la 609 keV.

2.2 Spectrometria alfa

Spectroscopia alfa este o tehnică utilizată pentru identificarea și cuantificarea radionuclizilor. Acest lucru se realizează prin analiza particulelor alfa care sunt emise în timpul procesului de dezintegrare. Spectrele de energie sunt produse cu ajutorul detectoarelor de particule alfa și a unor dispozitive electronice avansate, cu o precizie ridicată, similar cu procesul de spectroscopie gama. Aceste spectre sunt apoi analizate cu ajutorul unui software specializat. În general, se utilizează separarea chimică pentru a izola radionuclizii de interes înainte de măsurarea probelor. Studiul a fost efectuat cu măsurători spectrometrice alfa utilizând un detector Ortec Soloist PIPS cu o rezoluție de 19 keV. Pentru achiziția de date a fost utilizat dispozitivul ASPEC-927 Dual Multichannel. Limitele de detecție pentru ^{209}Po și ^{210}Po sunt exprimate în Bq kg^{-1} . Software-ul Maestro32 a fost utilizat pentru a achiziționa spectre, iar concentrațiile de activitate au fost determinate prin scăderea fondului din măsurătorile anterioare.

2.3 Cronologia ^{210}Pb

Tehnica de datare radioactivă pe baza ^{210}Pb , cu un timp de înjumătățire de 22,3 ani, este utilizată în mod obișnuit pentru a determina ratele de creștere a turbăriilor pe termen scurt, depunerea de sedimente și ratele de sedimentare (0-200 de ani) în diverse medii acvatice, cum ar fi oceanele, estuarele, râurile și lacurile. Această metodă este considerată extrem de fiabilă și este utilizată frecvent datorită timpului de înjumătățire prelungit și a insolubilității relative a ^{210}Pb . Rata de acumulare sau fluxul de ^{210}Pb , așa cum a fost stabilit de Appleby și Oldfield în 1978, permite reconstituirea variațiilor ratei de sedimentare în timp. Fiind un constituent al seriei de dezintegrare ^{238}U , acest element radioactiv natural poate fi găsit atât în sedimentele terestre, cât și în mediul aerian. Sedimentele ^{210}Pb pot fi atribuite la două surse distincte. În primul rând, ^{210}Pb susținut, care suferă o dezintegrare continuă în mediul sedimentar, provine din radionuclidul său părinte, ^{226}Ra , și se presupune că se află într-o stare de echilibru secular. În al doilea rând, ^{210}Pb nesusținut este produs de emanația de ^{222}Rn din soluri, care ulterior suferă o dezintegrare într-o serie de radionuclizi cu durată de viață scurtă. Acești radionuclizi sunt în cele din urmă depozitați în zona de captare și direct în lac.

Există diverse modele de datare ^{210}Pb bazate pe mai multe ipoteze legate de activitățile inițiale ale ^{210}Pb , fluxul de ^{210}Pb sau rata de acumulare (Appleby & Oldfield, 1978), care fac posibilă reconstituirea variațiilor ratei de sedimentare de-a lungul timpului. Modelul utilizat în acest studiu este modelul (CRS) ratei constante de sedimentare (cunoscut și sub numele de modelul fluxului constant - CF). Ipoteza fundamentală a acestuia se bazează pe un transfer eficient din coloana de apă la sediment, un flux constant de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ pe suprafața sedimentului și inexistența difuziei în timp. Cronologiile sunt generate prin compararea inventarului de ^{210}Pb a coloanelor la inventare parțiale sub adâncimea i , prin integrarea concentrației de ^{210}Pb in situ, densității și grosimii fiecărui strat de sediment, obținând astfel sedimentarea masică a fiecărui strat și vârstele la limitele stratelor de sediment (Mabit et al., 2014). Ratele de acumulare a masei și concentrațiile inițiale $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ se pot modifica în timp în straturi, dar trebuie să fie invers proporționale (Appleby, 2001). Creșterea aportului de sedimente nu implică întotdeauna fluxuri mai mari $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ în stratul superior de sedimente. Cu alte cuvinte, rata de sedimentare și concentrația inițială $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ pot fi variabile sau neregulate de-a lungul timpului.

Activitatea depozitul acumulat sub stratul i poate fi scris sub forma:

$$A_i = A_0 e^{-\lambda t} \quad (2.1)$$

Vârsta stratului i poate fi calculată după cum urmează:

$$t_i = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A_i} \quad (2.2)$$

Rata de acumulare a masică r pentru stratul i poate fi calculată folosind:

$$r_i = \frac{\lambda A_0 e^{-\lambda t}}{C_i} = \frac{\lambda A_i}{C_i} \quad (2.3)$$

Modelul CRS poate fi și a fost validat prin mai multe metode independente și, prin urmare, este cea mai aplicată metodă de datare. Acesta poate fi utilizat în cazul în care ratele de sedimentare variază semnificativ și dacă sedimentul a fost predispus la amestecare (Szarlowicz et al., 2013).

3. Examinarea mobilității izotopilor ^{210}Po , ^{210}Pb și ^{137}Cs în coloana de sedimente în condiții chimice variabile

Metoda de datare cu ^{210}Pb este folosită în mod obișnuit pentru a stabili cronologiile și ratele de sedimentare în mediile acvatiche. Metoda de datare cu ^{210}Pb presupune că fluxul de ^{210}Pb către sedimente este constant și că activitatea ^{210}Pb din sedimente scade exponențial cu adâncimea datorită dezintegrării radioactive. Această metodă poate fi afectată de mai mulți factori care pot modifica distribuția ^{210}Pb în sedimente, cum ar fi bioturbarea, eroziunea, depunerea și procesele chimice. Una dintre sursele potențiale de eroare în metoda de datare cu ^{210}Pb este mobilitatea ^{210}Po , fiica emițătoare alfa a ^{210}Pb . ^{210}Po este produs prin dezintegrarea ^{210}Pb în sedimente, dar poate migra între straturi într-o formă solubilă. Această migrare poate duce la erori în estimarea vârstei ^{210}Pb .

Înțelegerea comportamentului lui ^{210}Po în diferite medii sedimentare este crucială pentru a aplica cu acuratețe metoda de datare cu ^{210}Pb . (Sanchez-Cabeza et al. 2012)

Studiul a examinat mobilitatea izotopilor ^{210}Po , ^{210}Pb și ^{137}Cs în coloanele de sedimente în diferite condiții chimice. Metoda de datare ^{210}Pb , utilizată în mod obișnuit pentru stabilirea cronologiilor sedimentelor, presupune un flux constant de ^{210}Pb și o scădere exponențială cu adâncimea. Cu toate acestea, mobilitatea ^{210}Po , urmașul lui ^{210}Pb , poate introduce erori în metoda de datare. Studiul a urmărit să înțeleagă comportamentul ^{210}Po și impactul acestuia asupra metodei de datare ^{210}Pb . Patru coloane de sedimente cu concentrații cunoscute de ^{210}Pb , ^{210}Po și ^{137}Cs au fost expuse la condiții chimice diferite. **Figura 3.1**

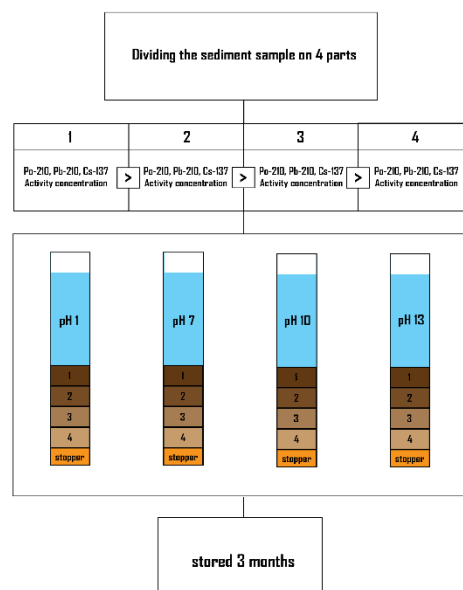


Figura 3.1. Pregătirea coloanei de sedimente

După trei luni, coloanele au fost sectionate și s-au măsurat concentrațiile de radionuclizi. Rezultatele au arătat că ^{210}Po a prezentat variații semnificative ale concentrației în funcție de pH și de straturile de sedimente. Acesta a fost mai solubil și mai mobil în condiții acide, fiind în același timp adsorbit și imobilizat în condiții neutre și alcaline. Studiul a concluzionat că ^{210}Pb este relativ stabil și poate fi utilizat pentru datarea ratelor de acumulare a sedimentelor, dar trebuie luată în considerare mobilitatea ^{210}Po , în special în condiții de pH scăzut, pentru a evita subestimarea activității ^{210}Pb și a ratelor de sedimentare. Cu toate acestea, ^{210}Po prezintă variații semnificative ale concentrației în funcție de pH și de strat. În special, stratul 3->4 al probei cu pH 1 prezintă o migrare ridicată a ^{210}Po , cu aproximativ 35 Bq/kg (40% din activitatea inițială) care se deplasează în straturile inferioare. **Figura 3.2** prezintă factorii de mediu care influențează distribuția ^{210}Po trebuie luați în considerare atunci când se utilizează metoda de datare ^{210}Pb .

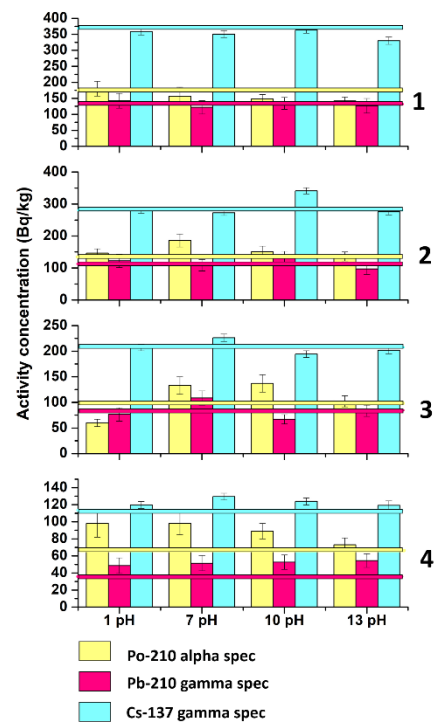


Figura 3.2 Concentrația activității ^{210}Pb , ^{210}Po și ^{137}Cs în diferite straturi cu diferite medii de pH

4. Aplicarea metodei de datare ^{210}Pb în sistemul lacustru din Delta Dunării centrale

Studiul examinează dinamica sedimentelor în partea centrală a Deltei Dunării, concentrându-se pe perioada de dinainte și de după construirea Porților de Fier pentru a înțelege efectele acesteia, analizând 4 lacuri și 12 carote de sedimente și evidențiind perioada de după construirea Porților de Fier. Centralele hidroenergetice de la Porțile de Fier, construite în 1972 și 1986, influențează în mare măsură conținutul de sedimente al deltei prin captarea unor cantități mari de sedimente, perturbarea fluxului natural de sedimente și provocarea eroziunii costiere. (ICPDR, 2015., Laszlo, 2007). Acest impact este evident în scăderea debitului solid al fluviului Dunărea din 1971 până în 1990. (Coman, 2002).

4.1 Lacurile studiate

Din partea centrală a Deltei Dunării (**Fig.4.1**), între brațele Sfântul Gheorghe și Sulina au fost folosite patru lacuri și anume: Iacob, Cuibida, Isac și Uzlina. Lacul Iacob face parte din complexul lacustru Roșu-Puiu și are o suprafață totală de 2208 ha.

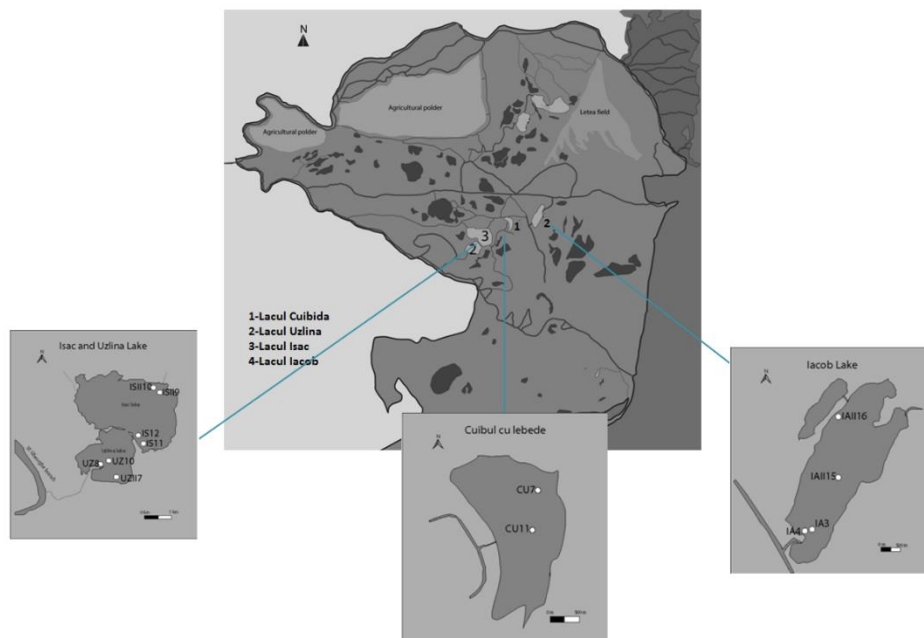


Figura. 4.1 Lacurile Iacob, Cuibida, Isac și Uzlina și amplasarea carotelor de sedimente prelevate

4.2 Materiale și metode

Carotele de sedimente au fost tăiate în secțiuni de 1-3 cm pentru subeșantionare și uscate într-un cuptor de uscare la 75°C. Subeșantioanele, cu o greutate de 2-5 g, au fost folosite pentru a măsura proprietățile fizice, cum ar fi densitatea aparentă, conținutul de apă și porozitatea (Saravana Kumar *et al.*, 1999). Restul subeșantioanelor au fost uscate, măcinate, cernute și depozitate pentru măsurători spectrometrice. Măsurătorile LOI la diferite temperaturi au determinat masa organică (OM) și conținutul de carbonat (IOC), care împreună au dat conținutul total de carbon (TOC). Pentru o cronologie ^{210}Pb , a se vedea în capitolul 2.

Concentrațiile de metale grele au fost măsurate cu ajutorul unui spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv de tip SCIEX Perkin-Elmer Elan DRC II. Pentru determinarea metalelor grele s-a utilizat metoda exactă de măsurare descrisă în Baceva et al., 2011.

4.3 Rezultate și discuții

Lacul Iacob

Hakanson (1977) a observat o corelație între conținutul de OM și de apă din sedimente atunci când a analizat lacul suedez Akoln. Această legătură este evidentă în sedimentele lacului Iacob, cu excepția carotei IA3, unde conținutul de apă nu crește în același mod ca și OM. Depunerea materiei anorganice a fost mai mare decât cea a OM, iar presiunea din straturile superioare a fost mai mică decât cea din straturile inferioare. Concentrația medie ^{226}Ra a avut o medie de 20 ± 2 Bq/kg în cazul IA3, IA4 și IAII15, în timp ce în cazul IAII15 a fost de numai 15 ± 2 Bq/kg. Concentrația de Pb de pe^{210} a scăzut conform legii dezintegrării, unele perturbări fiind vizibile în toate carotele de sedimente. Orizonturile de datare au fost prelevate la 49 cm pentru IA3, la 55 cm pentru IA4, la 69 cm pentru IAII15 și la 37 cm pentru IAII16. (Fig. 4.2)

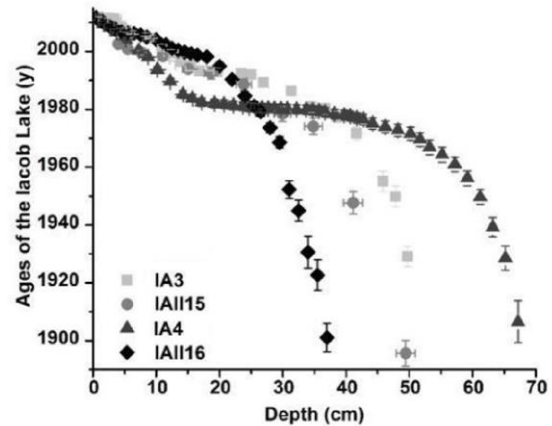


Figura. 4.2 Vârstele carotelor din lacul Iacob

Figura 4.3 arată o corelație între adâncimea carotelor de sedimente și distribuția vârstelor. Datele relevă două maxime perceptibile pentru ^{137}Cs , unul în 1986 (atribuit accidentului nuclear de la Cernobîl) și celălalt în 1963 (asociat cu testele cu arme nucleare). Contaminarea ^{137}Cs provenită de la accidentul nuclear de la Cernobîl este relativ scăzută, dar testul cu arme termonucleare cu contaminare maximă ^{137}Cs din 1963 a provocat o contaminare generală. Punctele de prelevare situate în vecinătatea canalului principal de afluență și cel situat pe malul izolat prezintă creșteri similare ale masei cumulate, atingând valori în intervalul $27\text{-}32 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, în timp ce cel situat în mijlocul lacului (IAII15) primește cea mai mică cantitate de sedimente ($17 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$).

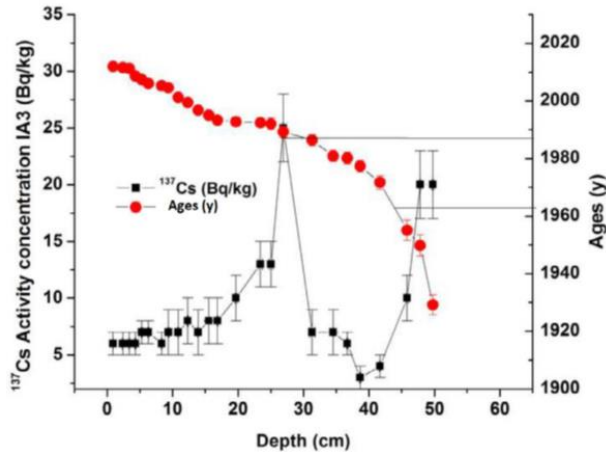


Figura. 4.3 Concentrațiile de activitateale ^{137}Cs în punctul IA3

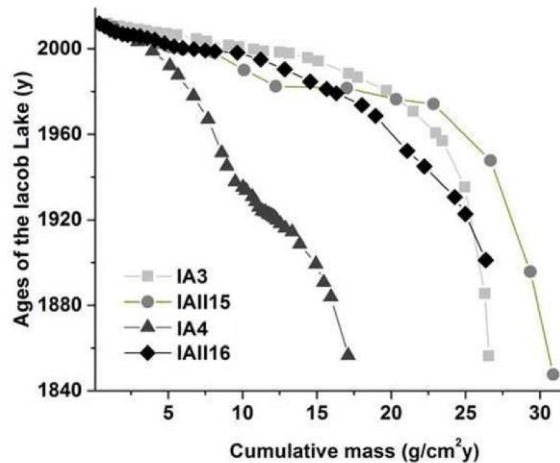
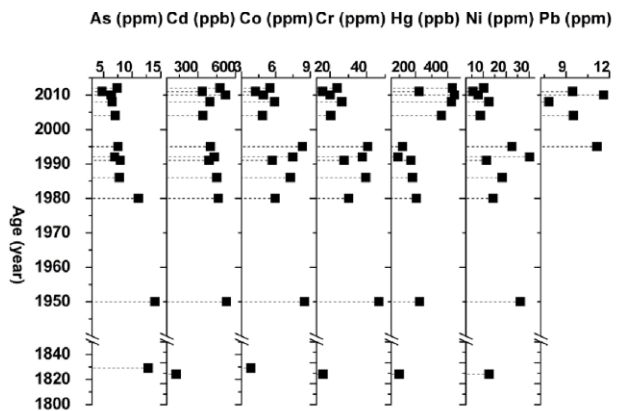


Figura. 4.4 Masele cumulate ale carotelor din lacul Iacob

Concentrația de metale grele în lacul Iacob

Măsurătorile concentrației de metale grele au fost efectuate pe carota sedimentară IA3 din sud, la intrarea principală a lacului. Concentrațiile medii au fost de 16,933 ppm Li, 3,955% Mg, 10,726% Al, 2,275% K, 28,554 ppm Cr, 291,408 ppm Mn, 14,09% Fe, 6,006 ppm Co, 14,924 ppm Ni, 22,883 ppm Cu, 8,289 ppm As, 401,883 ppb Cd, și 245,45 ppb Hg. În cazul Zn și Pb, jumătate din probele măsurate au fost sub limita de detecție, cele mai mari valori ale acestora fiind de 78,469 ppm și, respectiv, 11,575 ppm.

Figura 4.5 Concentrația de metale grele în IA3



As, Cd, Co, Cr, Hg și Ni au început să apară în 1980, când Delta Dunării a primit o cantitate mare de sedimente (fapt confirmat de ratele ridicate de sedimentare din perioada 1974-1982) (**fig.4.5**). Industria metalurgică din România a fost cea mai înfloritoare în perioada 1950-1982, când au fost construite 6 fabrici metalurgice, una dintre ele fiind la marginea Delta Dunării, la Tulcea Slatina. Scăderea conținutului de metale grele în anii 1990 poate fi un indicator al eșecului producției industriale din cauza schimbărilor politice din Europa de Est și implicit din România.

Concentrațiile de Hg și Pb au fost în creștere în straturile superioare ale carotei sedimentare, în timp ce Cr, Co și Ni au prezentat valori mai mici în comparație cu valorile de 1,45 ori mai mari înregistrate în perioada 1980-1995. Concentrațiile de As au prezentat o tendință de scădere în comparație cu cele 14 ppb măsurate în substratul marin, ajungând la 4 ppm în 2013. Conținutul mediu de As în solul de pe Pământ a fost de 6,8 ppm.

Lacul Cuibida

Două carote de sedimente au fost prelevate din lacul Cuibida și este vizibil un maxim de 28% de materie organică (MO) (**fig. 4.6**). Profilul exponențial al ^{210}Pb în funcție de adâncime este vizibil în ambele carote, cu unele minime (**fig. 4.7**). Distribuția vârstelor în funcție de adâncime arată că punctul de prelevare CU7 este supus unei sedimentări mai serioase decât CUII11. Un total de 27 cm de sediment a fost depus în ultimii 100 de ani în punctul CUII11, în timp ce aceeași cantitate a fost depusă la intrarea în canalul de nord-est (CUII11) pe o perioadă de 10 ani. În cazul punctului CU7 s-a format un platou în distribuția vârstă-profunditate după anul 2000 și, până în 2013, s-au depus 40 cm de sedimente, ceea ce înseamnă o sedimentare liniară de 3 cm y^{-1} (**fig. 4.8**).

Sedimentarea ridicată a acestui punct de prelevare poate fi explicată prin localizarea și frecvența inundațiilor de pe brațul Sulina. Concentrația de activitate ^{137}Cs a carotei CU7 poate fi observată în **figura 4.8**. Măsurătorile de cesiu au fost efectuate pentru toate carote de sedimente, iar valorile pentru ^{210}Pb și ^{137}Cs au fost în bună concordanță. Ratele medii de sedimentare în masă sunt de $0,51\text{ g cm}^{-2}\text{ y}^{-1}$ pentru CU7 și de $0,43\text{ g cm}^{-2}\text{ y}^{-1}$ pentru CUII11. O creștere drastică poate fi observată după 1989, când media pe 14 ani a crescut în medie de la $0,38 \pm 0,06\text{ g cm}^{-2}\text{ y}^{-1}$ la $0,68 \pm 0,10\text{ g cm}^{-2}\text{ y}^{-1}$ (**fig. 4.9**).

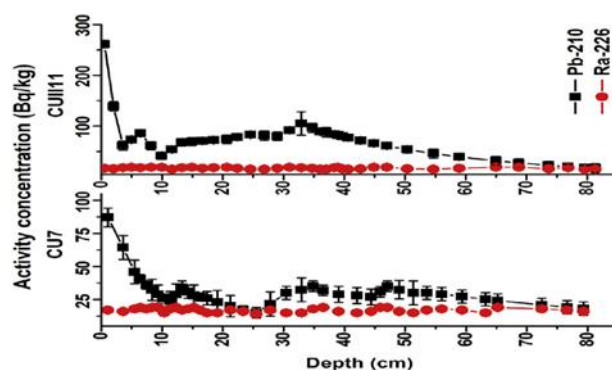
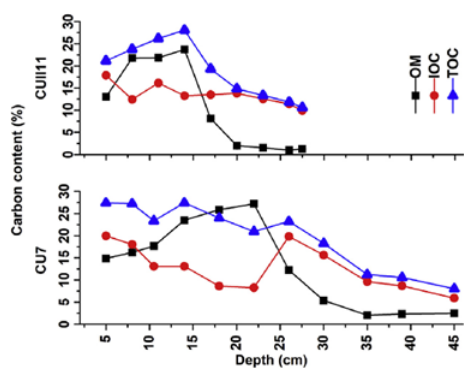


Figura 4.6 Conținutul de carbon al carotelor din Lacul Cuibida

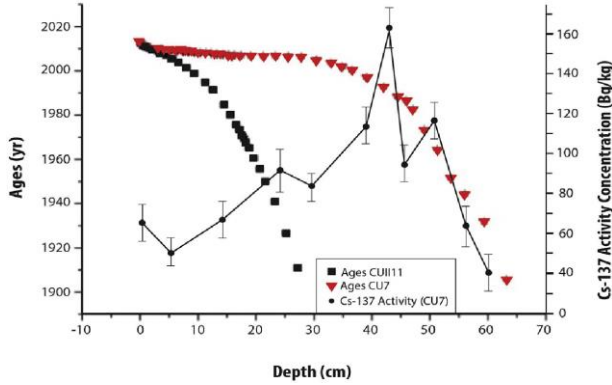


Figura. 4.8 Modelul de adâncime a vârstei și concentrația activității¹³⁷ Cs pentru carote din lacul Cuibida

Datele din 2006 și 2011 relevă maxime simultane în sedimentarea organică și anorganică, confirmând că conținutul de carbon al sedimentelor nu provine din descompunera vegetației. Între 1988 și 2004, sedimentarea cu conținut de carbon ($0,05 \text{ g cm}^{-2}$) a fost mai mică decât sedimentarea fără carbon ($0,4-0,8 \text{ g cm}^{-2}$).

Lacul Isac

În funcție de zonele de prelevare, cele patru carote prelevate pot fi grupate în două grupe: probele ISII9 și ISII10 din partea de nord-est a lacului, aproape de canalul de intrare, și IS11 și IS12 din partea de sud-est, aproape de canalul de intrare.

În cazul IS12 și ISII9, concentrația ²²⁶Ra a avut o medie de $30 \pm 4 \text{ Bq/kg}$, în timp ce în cazul IS11 și ISII10 această valoare a fost mai mică: $13 \pm 2 \text{ Bq/kg}$. Ultimele două puncte de prelevare de probe se află în apropierea canalelor de afluență și o cantitate mai mare de ²²⁶Ra ar putea fi dizolvată. Orizonturile de datare au fost prelevate la 34 cm pentru IS11, la 75 cm pentru IS12, la 65 cm pentru ISII9 și la 51 cm pentru ISII10 (fig. 4.10).

În cazul IS11, sedimentarea medie este de $0,45 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, în timp ce în cazul IS12, sedimentarea medie este de $0,82 \pm 0,07 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. Carota sedimentară IS12 este predispusă la o tendință de depunere sedimentară în creștere începând cu anii 1980, având o serie de maxime

Figura. 4.7 Concentrația activității²¹⁰ Pb și²²⁶ Ra din carote din lacul Cuibida

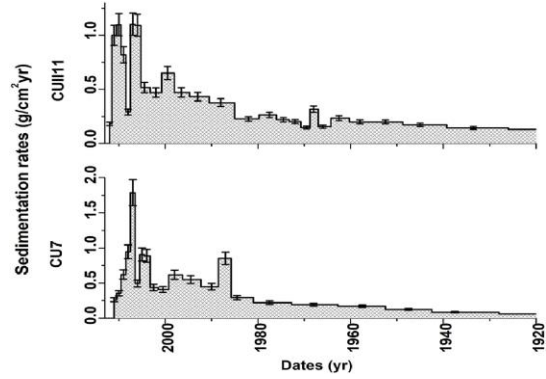


Figura. 4.9 Ratele de sedimentare ale carotelor din lacul Cuibida

locale. Îndreptarea Meandrului Mahmudia (1984-1988) a crescut aportul de sedimente până aproape de două ori în 1986. Primii zece ani pentru carota ISII10 arată o scădere de la $0,86 \pm 0,12 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ la $0,13 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ până în anii 1950 (fig. 4.11).

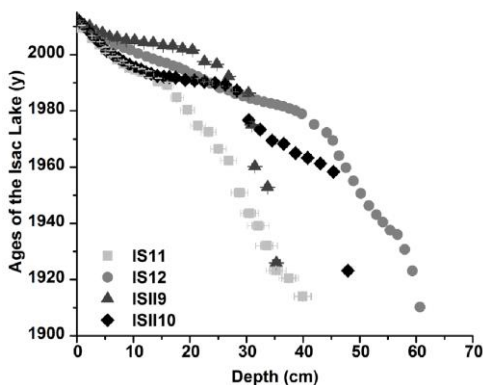


Figura 4.10 Vârstele nucleelor din lacul Isac.

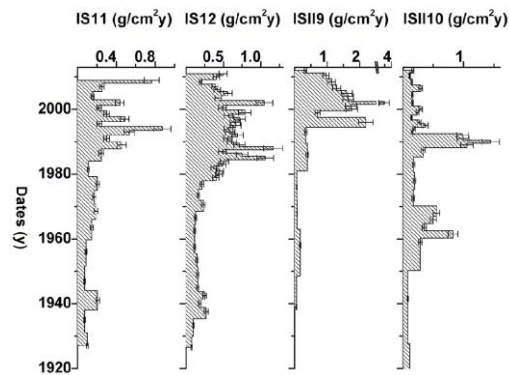


Figura 4.11 Ratele de sedimentare în masă a carotelor din lacul Isac

În 1991, sedimentarea scade până la un minim de $0,14 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. Rata de sedimentare a lacului Isac a crescut semnificativ începând cu 1989, cu un maxim de $3,95 \pm 0,06 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ fiind observat în 2002. Lacul are un conținut ridicat de biomasă și o vegetație intensă în zonele în care au fost prelevate carote, conținutul de OM fiind pe măsură. După primii 15 cm ai carotei ISII10, este vizibil un platou, ceea ce indică un aflux mare de sedimente pe o perioadă de 2 ani. În carota ISII9, gradul de compactare scade odată cu conținutul de OM. Cele mai multe sedimente au fost depuse în zona carotei IS12, ceea ce indică o expunere mai mare. Sunt vizibile cinci maxime: în 2014, 2001, 1998, 1991-1994 și 1988. Cantitatea de sedimentare în masă depusă în carota IS12 arată că perioada de inundații 1991-1993 a fost cea mai semnificativă ($0,82 \pm 0,07 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$). În carota ISII9, cantitatea de sedimentare în masă a crescut brusc la $0,51 \pm 0,06 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ de la $0,06 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. În carota ISII10, rata de sedimentare a scăzut drastic la $0,13 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ de la $0,86 \pm 0,12 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ înregistrată cu zece ani înainte.

După anii 1970, rata de sedimentare a scăzut de la $0,61 \pm 0,14 \text{ g/cm}^2 \text{ yr}^{-1}$ la $0,22 \pm 0,03 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. Creșterile ratelor de sedimentare din ISII9 au avut loc simultan cu scăderile ratelor de sedimentare din punctul de prelevare ISII10. Acest lucru s-ar fi putut datora faptului că, până în anii 1990, partea vestică a intrării în canalul nord-estic a fost mai expusă la depunerea de sedimente.

Lacul Uzlina

Cele trei carote de sedimente analizate din lacul Uzlina au cel mai mare conținut de materie organică (între 19% și 38%) (**fig. 4.12**), fiind situate într-o zonă din apropierea canalelor de afluență. Cele mai afectate zone sunt cele din apropierea canalelor de afluență, cele mai multe inundații fiind înregistrate de UZ8 și UZ10 în perioadele 1995-1996, 1999-2000, 2005-2006 și 2008-2010. Efectul descrescător al construcției Porții de Fier asupra sedimentării poate fi observat în carotele UZ8 și UZII7 situate în apropierea canalului de afluență, în timp ce efectul său nu este vizibil pe UZ10. Acest lucru poate fi cauzat de o serie de factori, cum ar fi locația punctului de prelevare a probelor și influențele naturale și antropice locale.

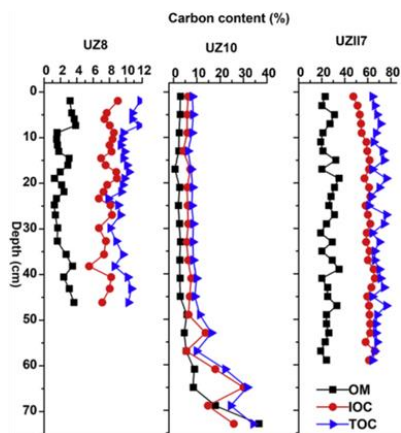


Figura 4.12 Conținutul de carbon al carotelor din lacul Uzlina

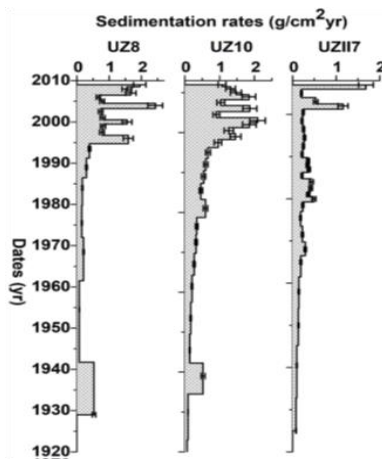


Figura 4.13 Rata de sedimentare a carotelor din lacul Uzlina

Sedimentarea medie a lacului ($0,26 \pm 0,02 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) în perioada 1940-1972 scade cu 16% în perioada 1972-1980. Rata de sedimentare crește drastic după anii 1980, ceea ce ar fi putut fi influențat în mare măsură de îndreptarea meandrului Mahmudia (1984-1988) și de creșterea exploatării forestiere. Rata medie de sedimentare ($0,27 \pm 0,02 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$), calculată pentru perioada 1972-1989, crește de 4 ori în perioada 1989-2013 ($1,00 \pm 0,10 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) (**fig. 4.13**)

5. Îmbunătățirea metodelor de digestie pentru determinarea²¹⁰ Po prin spectrometrie alfa din probele de turbărie

Această cercetare urmărește să determine strategia ideală de digestie a turbăriei pentru a obține surse de poloniu alfa cu caracteristici spectrale bune și un randament optim al procesului de depunere în cel mai scurt timp. Pentru a realiza acest lucru, patru procese diferite de digestie au fost comparate cu o metodă comună de digestie, care a fost utilizată frecvent în literatura științifică (Figgins 1961, Miley 2009, Seiner 2014, Flynn 1968). Pentru depunerea spontană a fost utilizat un disc din oțel inoxidabil.

5.1 Materiale și metode

În 2018 a fost colectat o coloană de turbă din turbăria Violeta (Vio) din Munții Latoritei. Pentru investigarea metodelor de digestie chimică au fost utilizate patru straturi ulterioare de turbărie, (Vio 1.1, Vio 1.3, Vio 1.5, Vio 1.8 și Vio 1.11).

Metoda obișnuită (control) de extragere a poloniului din probe implică utilizarea a două tipuri de acizi: acidul azotic concentrat (HNO_3) și acidul clorhidric (HCl). Proba se dizolvă în acid azotic concentrat, apoi se dizolvă în continuare în acid clorhidric. Procesul include, de asemenea, utilizarea de peroxid (H_2O_2) pentru a distruge materia organică.

Metoda I -dizolvă proba de turbă în acid azotic (HNO_3) și acid clorhidric (HCl) la 80°C , cu excepția peroxidului de hidrogen (H_2O_2).

Metoda II -introduce peroxidul de hidrogen (H_2O_2) și acidul clorhidric (HCl) în proba de turbărie la temperatura camerei, reducând volumul final al soluției la 5 ml.

Metoda III -include acidul azotic (HNO_3), acidul fluorhidric (HF) și acidul boric (H_3BO_3) într-un pahar de teflon la 80°C , încheind cu adăugarea de peroxid de hidrogen (H_2O_2).

Metoda IV -dizolvă porțiunea organică din proba de turbă la 300°C timp de trei ore, apoi aplică acid clorhidric (HCl) și peroxid de hidrogen (H_2O_2) pe cenușa reziduală.

Sursele de poloniu alfa au fost pregătite folosind metoda publicată de Begy (2014). Măsurătorile au fost efectuate cu un spectrometru alfa Ortec Soloist cu un detector PIPS de 900 mm^2 , iar datele au fost colectate cu ajutorul unui multicanal dublu ASPEC-927.

Pregătirea pentru spectrometria alfa necesită mult timp și efort, iar precizia abordării poate fi influențată în mod semnificativ de calitatea procedurii experimentale. Cinci probe de turbărie (Vio 1.1, Vio 1.3, Vio 1.5, Vio 1.8, Vio 1.11) au fost testate folosind tehnicile de digestie chimică menționate anterior. A fost înregistrat timpul de durată al fiecărei tehnici. Pentru a se asigura comparabilitatea, metoda de control a fost validată cu ajutorul eșantionului de referință IAEA 447. S-a constatat că recuperarea poloniului a fost de aproximativ 84,1 % pentru ^{209}Po și de 81,8 % pentru ^{210}Po (**tabelul 5.1**). Metoda de digestie de control a fost utilizată pentru a digera probele din turbăria Vio și a obținut concentrațiile de activitate ^{210}Po .

ID	^{210}Po		Dif. %
	Valori Măsurate (Bq/kg)	Valoare de Referință (Bq/kg)	
1	288.6 ±17.0	311 ±16.0	-7.2
AIEA 447 2	296.7 ±17.2	311 ±16.0	-4.6
3	286.1 ±16.8	311 ±16.0	-8.0
Media	298.9		93.2
SD	6.3		2
SEM	±3.6		±1.2

Tabelul 5.1. Validarea metodei de digestie de control cu etalon IAEA-447

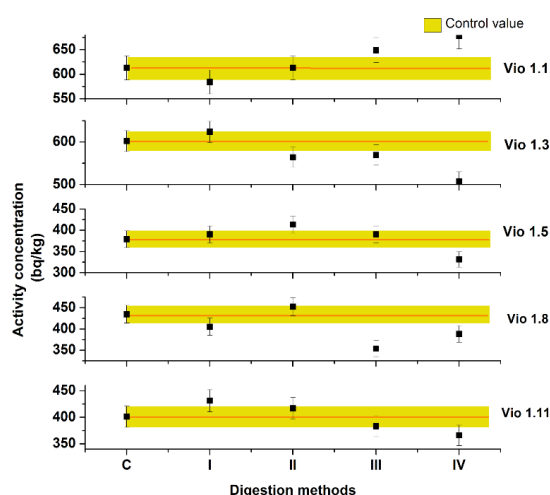


Figura 5.1. Comparație între concentrația activității ^{210}Po

Aceste valori au fost apoi comparate cu concentrațiile de activitate ^{210}Po obținute prin diferite metode de digestie. Conform concentrației de activitate prezentate în **figura 5.1**, nivelurile de incertitudine care sunt cele mai mari pentru procedurile III și IV de digestie chimică dar, per ansamblu rezultatele sunt comparabile.

Este posibil ca radionuclizii ^{209}Po și ^{210}Po să nu fie eliberați din matrice în aceeași proporție. Ca o consecință a acestei posibilități, poate exista un anumit grad de incertitudine asociat procedurilor III și IV.

Rezultatele medii obținute prin diferitele metode de digestie au fost comparate cu media valorii de referință prin împărțirea lor la valoarea de referință și analizarea diferențelor dintre ele (**fig. 5.2, tab. 5.2**).

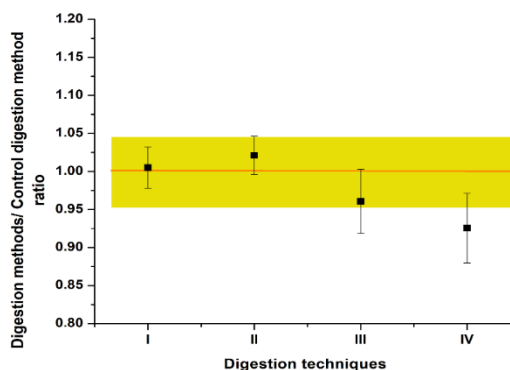


Figura 5.2. Raportul metodei de digestie în comparație cu metoda de control

Probe	Metoda de control		Metoda I		Metoda II		Metoda III		Metoda IV	
	^{210}Po		^{210}Po		^{210}Po		^{210}Po		^{210}Po	
ID	(Bq/kg)		(Bq/kg)		(Bq/kg)		(Bq/kg)		(Bq/kg)	
Vio 1.1	613	±25	584	±24	613	±25	649	±25	678	±26
Vio 1.3	602	±25	624	±25	564	±24	569	±24	508	±23
Vio 1.5	379	±19	390	±20	413	±20	390	±20	331	±18
Vio 1.8	435	±21	405	±20	453	±21	354	±19	388	±20
Vio 1.11	401	±20	431	±21	417	±20	383	±20	366	±19
	Raport control/control		Raportul I/Control		Raportul II/Control		Raportul III/Control		Raportul IV/Control	
Vio 1.1	1	±0.04	0.95	±0.04	1	±0.04	1.06	±0.04	1.11	±0.04
Vio 1.3	1	±0.04	1.04	±0.04	0.94	±0.04	0.95	±0.04	0.84	±0.04
Vio 1.5	1	±0.05	1.03	±0.05	1.09	±0.05	1.03	±0.05	0.87	±0.05
Vio 1.8	1	±0.05	0.93	±0.05	1.04	±0.05	0.81	±0.05	0.89	±0.05
Vio 1.11	1	±0.05	1.08	±0.05	1.04	±0.05	0.96	±0.05	0.91	±0.05
Media	1	±0.05	1.01	±0.03	1.02	±0.03	0.96	±0.04	0.93	±0.05
SD			0.06		0.06		0.1		0.1	
SEM			±0.03		±0.03		±0.04		±0.05	

Tabelul 5.2. Compararea rezultatelor aplicării diferitelor metode de digestie chimică

Metoda I: Rezultatul a fost extrem de apropiat de valoarea de referință, valoarea maximă a variației fiind de 0,5%. Durata procesului de digestie chimică a fost egală cu 24 de ore.

Rezultatul obținut prin metoda II a depășit valoarea de referință și a avut o abatere pozitivă care a fost marginală (2,1%). Timpul total a fost egal cu 4 ore.

Metoda III a produs un rezultat care a fost sub valoarea de referință și a avut o deviație moderat negativă de -3,9%. Durata procesului de digestie chimică a fost egală cu 28 de ore.

Metoda IV: Rezultatul a fost semnificativ sub valoarea de referință, cu un procent considerabil de abatere negativ (-7,4%). Durata procesului de digestie chimică are aproximativ 24 de ore.

Recuperarea ^{209}Po a diferitelor metode de digestie chimică a fost determinată prin compararea activității de urmărire ^{209}Po (30 mBq=100%) cu activitatea măsurată a ^{209}Po . În acest calcul am luat în considerare, de asemenea, eficiența (28-34%) a detectoarelor PIPS utilizate.

ID	Metoda de control		Metoda I		Metoda II		Metoda III		Metoda IV	
	^{209}Po randament (%)		^{209}Po randament (%)		^{209}Po randament (%)		^{209}Po randament (%)		^{209}Po randament (%)	
Vio 1.1	86.8	±4.6	71.4	±4.2	73.4	±4.1	72.7	±4.1	59.1	±3.8
Vio 1.3	75.5	±4.3	78.5	±4.1	63.0	±3.8	63.6	±3.8	59.5	±3.9
Vio 1.5	84.1	±4.6	69.9	±4.0	62.7	±3.8	69.7	±4.0	52.6	±3.6
Vio 1.8	83.2	±4.6	67.7	±4.1	64.5	±3.8	69.1	±4.0	65.8	±4.1
Vio 1.11	79.3	±4.2	75.3	±4.3	73.9	±4.1	70.8	±4.1	61.9	±3.9
Media	81.8		72.6		67.5		69.2		59.8	
SD	4.4		4.3		5.7		3.4		4.8	
SEM	2.0		1.9		2.5		1.5		2.2	
Timp de digestie (h)	72		24		4		28		12	
Timp de depunere (h)	3		3		3		3		3	

Tabelul 5.3. Recuperarea chimică a ^{209}Po folosind diferite metode de digestie

Recuperarea ^{209}Po prin metoda de control a digestiei chimice a fost de $81,8 \pm 1,8\%$ (SD: 4%), care a fost cea mai mare valoare dintre toate metodele. Recuperarea ^{209}Po prin metoda I a fost de $72,6 \pm 1,7\%$ (SD: 3,9%), care a fost semnificativ mai mică decât cea a metodei de control, dar eroarea și abaterea standard au fost mai mici. Diferența procentuală a metodei I a fost de -11,2% față de martor, cea mai mică diferență dintre toate metodele. Eficiența metodei III a fost de $69,2 \pm 1,6\%$ (SD: 3%), care a fost semnificativ mai mică decât cea a controlului, dar deviația standard a fost cea mai mică dintre toate metodele. Recuperarea ^{209}Po a metodei IV a fost de $59,8 \pm 1,9\%$ (SD: 4,3%), care a fost semnificativ mai mică decât cea a controlului, iar eroarea și deviația standard nu au fost nici ele favorabile. Diferența procentuală a metodei IV a fost de -26,9% față de martor, care a fost cea mai mare diferență dintre toate metodele.

Eficiența metodei II este de 67.5% (SD: 5.7%), dar această metodă are avantajele abaterii mici de 2,1% față de metoda standard și timpul scurt de digestie de doar 4 h.

6. Aplicarea metodelor de spectrometrie gama și alfa pentru determinarea radionuclizilor naturali în probele de loess

Loessul, un sediment preponderent din perioada Cuaternar, este o resursă crucială pentru înțelegerea schimbărilor climatice și de mediu din trecut (Raymond 2015). Acest studiu utilizează spectrometria gama pentru a examina concentrațiile de activitate ale anumitor radionuclizi în probe de loess din SUA, Europa și China. Acești radionuclizi ajută la determinarea dozelor anuale esențială pentru datarea prin luminescență. Prin analizele efectuate s-a observat dezechilibre în seria de dezintegrare a ^{238}U , în special între elementul părinte ^{226}Ra și urmașul ^{210}Pb , cauzate de emanarea de către sistem a ^{222}Rn .

6.1 Rezultate

Tabelul 6.1. și **figura 6.1/a.** prezintă statisticile descriptive ale concentrației de activitate a ^{210}Pb , ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra și ^{40}K în opt depozite de loess din diferite regiuni ale lumii. Concentrația activității este exprimată în Bq/kg, iar eroarea este dată ca abatere standard. Depozitele loess sunt identificate prin abrevierile lor: MV (România), RS (România), ROX (Ucraina), STY (Ucraina), BAT (Serbia), KUM (SUA), END (SUA) și BCY (China).

Tabelul relevă câteva modele și variații interesante ale concentrației de activitate a radionuclizilor și între depozitele de loess. De exemplu, ^{210}Pb are cea mai mare concentrație de activitate în STY (25,1 Bq/kg) și cea mai mică în RS (15,5 Bq/kg). ^{238}U are cea mai mare concentrație de activitate în BAT (40,5 Bq/kg) și cea mai mică în KUM (26,2 Bq/kg). ^{232}Th are cea mai mare concentrație de activitate în KUM (43,5 Bq/kg) și END (42,8 Bq/kg) și cea mai mică în STY (31,9 Bq/kg). ^{226}Ra are cea mai mare concentrație de activitate în KUM (44 Bq/kg) și END (43,4 Bq/kg) și cea mai mică în BCY (34,8 Bq/kg). ^{40}K are cea mai mare concentrație de activitate în KUM (629,2 Bq/kg) și END (623,5 Bq/kg) și cea mai mică în ROX (391,3 Bq/kg).

Situl de loess		^{210}Pb Bq/kg		^{238}U Bq/kg		^{232}Th Bq/kg		^{226}Ra Bq/kg		^{40}K Bq/kg	
		Act	Err ±	Act	Err ±	Act	Err ±	Act	Err ±	Act	Err ±
Mircea Vodă (RO)	max	35.3	5.3	46	3	46.6	0.6	43.3	1.6	455.7	15.3
	min	12.6	2.3	28.5	5.3	34.3	1.3	33.7	1.7	368.6	16.1
	Media	22.5	1.5	36.7	1	38.2	0.8	39.1	1.5	404.7	5.7
	SD	6.6		4.4		3.7		2.7		25.3	
Râmnicu Sărat (RO)	max	29.9	4.6	36.7	6.2	41.4	2.4	38.5	1.6	489.2	15.1
	min	7	4	22.8	0.7	26.8	0.1	26.1	0.5	311	10.8
	Media	15.5	1.1	29.7	1	35.2	0.8	34.5	0.7	425.1	9.8
	SD	5.2		4.5		3.8		3.1		46.1	
Roxolany (UKR)	max	27.3	4	55.2	4.2	51.5	0.9	40.9	0.9	464.6	15.7
	min	10.7	3.3	27.5	4	27.3	0.6	31.3	0.6	300.1	11.7
	Media	20.3	1.3	35.6	2.1	36.1	1.5	36.5	1.3	391.3	11.5
	SD	4.9		12		5.8		2.5		42.9	
Stayky (UKR)	max	37.1	6.4	41.8	9	38.8	0.8	47	6.4	652.7	21.3
	min	14.1	4.4	21.6	2.4	22.5	0.6	24.8	4.4	329.4	15.2
	Media	25.1	1.9	30.2	1.8	31.9	1.3	32	1.5	542.7	20.2
	SD	7.3		6.8		4.9		5.9		78.1	
Batainica (UKR)	max	38	3.9	54.3	8.6	54.6	1.5	53.8	1.5	567.5	19
	min	12.1	3.9	26.6	7.1	35.4	0.6	32	0.7	370.0	16.5
	Media	20.6	1.3	40.5	1.4	41.4	1	39.9	0.9	457.4	9.2
	SD	6.6		6.5		4.9		4.8		44.2	
Kuma (SUA)	max	28.9	8	33.5	6.6	48.3	2.6	48.6	1.5	671.7	19.3
	min	14.7	8.5	18.8	3.2	39.9	39.9	41.3	2	602.9	21.3
	Media	22.7	1.7	26.2	1.8	43.5	0.9	44	0.8	629.2	8.7
	SD	4.7		5		2.5		2.3		24.5	

Enders (SUA)	max	27.9	3.4	45.1	4	48.1	1.5	54.3	0.4	715.3	17.6
	min	17.4	4	28.9	4.1	39.6	1.2	38.5	1.7	390.3	19
	Media	22.4	1	38.2	1.6	42.8	0.7	43.4	1.2	623.5	22.8
	SD	3.5		5.5		2.5		4.1		78.8	
Baycaoyuan (CHN)	max	23.5	3.2	42.7	3.1	42.4	0.5	36.9	1.1	582.4	17.2
	min	11.6	2.7	29.8	0.5	37.1	0.6	31.6	0.7	466	14.9
	Media	17.2	1.4	37.2	1.5	39.6	0.6	34.8	0.6	523.6	11.2
	SD	4.4		4.7		1.8		1.8		35.5	

Tabelul. 6.17. Statistici descriptive ale activității specifice a radionuclizilor din diferite acumulări de loess din lume.

Aceste diferențe pot reflecta originea, vârsta, procesele de meteorizare, eroziune și depunere a materialului de loess, precum și influența factorilor de mediu, cum ar fi clima, vegetația și formarea solului. Concentrațiile de activitate a radionuclizilor pot oferi informații utile despre geochimia siturilor de loess și despre potențialul lor de aplicare în monitorizarea și evaluarea mediului.

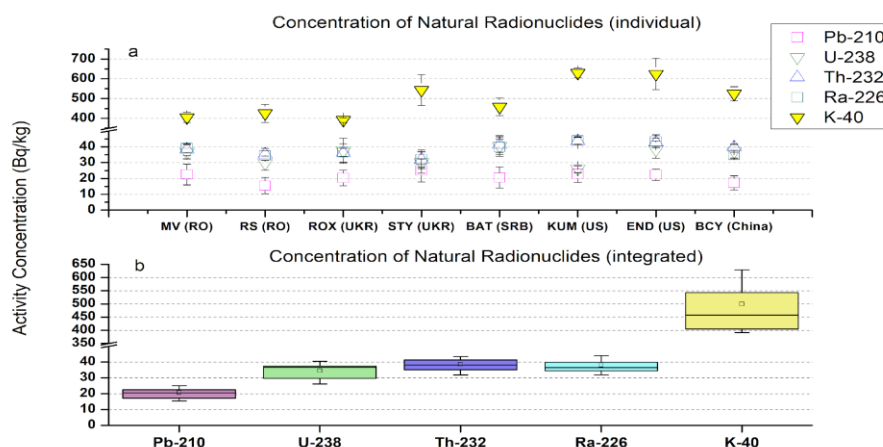


Figura 6.1. Concentrația individuală (a) și integrată (b) a radionuclizilor naturali în depozitele de loess

Graficul Box Chart (**fig. 7.1/b**) arată că cea mai mare abatere poate fi observată în cazul ^{40}K , care este în mare măsură influențată de rezultatele ridicate obținute din probele de loess din SUA. Concentrația de activitate ^{40}K în loess depinde de mai mulți factori, cum ar fi proveniența prafului, procesele de meteorizare și pedogeneză, precum și conținutul de umiditate al loessului. În general, loessul provenit din surse glaciare are o activitate ^{40}K mai scăzută decât loessul provenit din surse deșertice (Ryzner 2020, Li 2020).

Concentrația de activitate a ^{238}U , ^{232}Th și ^{226}Ra în toate depozitele de loess studiate s-a dovedit a fi comparabilă, fără valori ridicate semnificative. Concentrația de activitate a acestor izotopi variază între 26,2 și 40,5 Bq/kg pentru ^{238}U , 31,9 și 43,5 Bq/kg pentru ^{232}Th și 32,0 și 44,0 Bq/kg pentru ^{226}Ra . Într-un sistem perfect închis, ^{238}U , ^{226}Ra și ^{210}Pb au aceeași concentrație de activitate prin intermediul echilibrului secular în seria ^{238}U .

Un aspect intrigant al **fig 6.1**. este anomalia de echilibru dintre ^{210}Pb și ^{226}Ra , care indică faptul că concentrația de activitate a ^{210}Pb nu este identică cu cea a ^{226}Ra , așa cum prevede asumția existenței echilibrului secular în seria de dezintegrare a ^{238}U . Această anomalie poate compromite, cu câteva procente acuratețea tehnicilor de datare OSL. Prin urmare, este important să se identifice originea dezechilibrului dintre ^{210}Pb și ^{226}Ra .

Dezechilibrul între ^{210}Pb și ^{226}Ra se referă la situația în care raportul dintre ^{210}Pb și părintele său ^{226}Ra nu este egal cu unu, care este valoarea așteptată în condiții de echilibru. În această secțiune, rapoartele concentrațiilor de activitate ale depozitelor de loess radionuclizii de ^{210}Pb și ^{226}Ra au variat în medie între 0,45 și 0,8, dar numai depozitul de loess Stayky se apropie la valoare de raportul 1 (**Fig. 6.2**). A fost utilizat un test statistic de ipoteză (t-test) pentru a compara raportul $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$, iar media raportului $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$ (0,45-0,8) a fost substanțial diferită de media testului (1) (Raymond 2015) la nivelul 0,05. Acest lucru sugerează că diferența de concentrație dintre ^{226}Ra și ^{210}Pb este destul de mare și ar putea fi influențată de emanarea intensă de ^{222}Rn de-a lungul timpului.

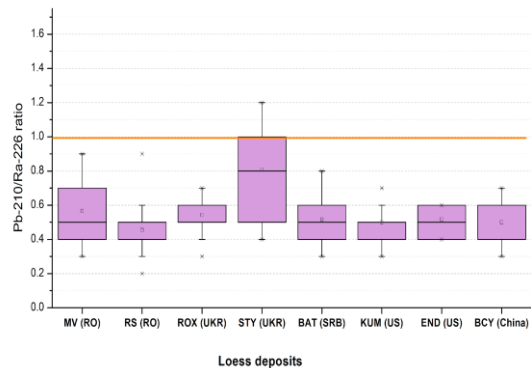


Figura 6.2. Valorile medii ale raportului dintre ^{210}Pb și ^{226}Ra în depozitul de loess

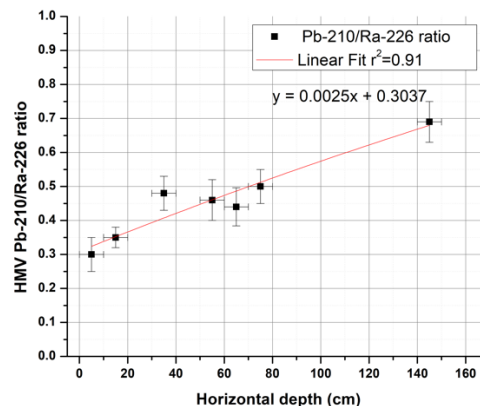


Figure 6.3. Raportul $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ în carota orizontală Mircea Vodă

Spectrometria alfa a fost utilizată pentru a măsura activitatea specifică a ^{210}Pb (^{210}Po) în straturile orizontale de loess din depozitul Mircea Vodă (Begy et al. 2015). Această metodă a fost validată prin analizarea a șase duplicate de sedimente cetificate de către Agenția Atomică de la Viena IAEA-385 (Marea Irlandei). Diferența dintre datele primite a variat între 3,6 și 15 %, cu o medie aritmetică de 8,6 % și un raport mediu de 1,07. Concentrațiile de ^{210}Pb și ^{226}Ra în fiecare strat au fost calculate și raportul lor a fost afișat în funcție de adâncimea orizontală. Figura.7.3 demonstrează că raportul dintre concentrația activității ^{210}Pb și ^{226}Ra scade liniar ($r=0,91$) pe măsură ce scade adâncimea, demonstrând că nu există un echilibru între radionuclizii ^{210}Pb și ^{226}Ra din cauza emanarea orizontală a radonului. Pe baza acestor date se poate estima că echilibrul dintre ^{210}Pb și ^{226}Ra se-ar stabili la aproximativ 280 cm adâncime orizontală.

7. Concluzii finale

S-a aplicat spectrometria gamma și alfa pentru determinarea radionuclizilor de mediu în diverse medii sedimentare. Studiul diferiților izotopi, comportamentul lor în coloanele de sedimente și turbării ca instrument de reconstrucție a climei a oferit perspective valoroase asupra variabilității climatice și schimbărilor de mediu.

S-a demonstrat că radionuclizii ^{210}Pb și ^{210}Po au un comportament diferit în coloanele de sedimente. ^{210}Pb este relativ stabil și poate fi utilizat ca un trasor al ratelor de acumulare a sedimentelor, în timp ce ^{210}Po este mai mobil și poate fi afectat de valoarea pH-ului apei. Rezultatele sugerează că un pH scăzut poate provoca o migrare ridicată a ^{210}Po . Acest lucru poate duce la o subestimare a activității ^{210}Pb și, prin urmare, a ratei de sedimentare. Prin urmare, este important să se ia în considerare factorii de mediu care pot influența distribuția ^{210}Po în sedimente atunci când se utilizează această metodă.

Cercetarea analizează ratele de sedimentare ale unor lacuri specifice din România, observând schimbări de-a lungul a patru perioade principale și corelând aceste schimbări cu evenimente semnificative, cum ar fi construcția centralei electrice de la Porțile de Fier și schimbările din activitățile industriale. Lacurile au prezentat diferite rate de sedimentare la aceste evenimente, în mare parte în funcție de proximitatea lor față de principalele brațe ale Dunării sau de influențele locale, cum ar fi inundațiile și furtunile. În plus, activitățile umane, inclusiv poluarea industrială și despădurirea, și-au lăsat amprenta asupra ratelor de sedimentare și a concentrațiilor de metale grele din aceste sedimente.

Studiul prezintă o metodă nouă și eficientă pentru detectarea alfa-spectrometrică a ^{210}Pb în probele de turbă, evaluând precizia și fiabilitatea a patru metode de digestie chimică.

Teza încorporează în continuare o analiză de spectrometrie gamma a depozitelor de loess din SUA, Europa și China. Rezultatele evidențiază coeficienți de corelație variați între izotopii din aceste depozite, sugerând grade diferite de relație între aceste elemente. Pentru a investiga cauza dezechilibrului radioactiv dintre ^{210}Pb și ^{226}Ra , distribuția concentrațiilor de ^{210}Pb în straturile orizontale ale depozitului de loess Mircea Vodă oferă dovezi că dezechilibrul dintre radionuclizii ^{210}Pb și ^{226}Ra este cauzat de emisia orizontală de ^{222}Rn . Pe baza datelor obținute s-a estimat că echilibrul dintre radionuclizii ^{210}Pb și ^{226}Ra se stabilește la o adâncime orizontală de 280 cm. Dacă este confirmat în continuare, acest rezultat ar trebui să aibă implicații pentru procedurile de eșantionare, precum și pentru procedurile de determinare a dozei anuale utilizate în prezent de comunitatea de datare prin luminescență.

În concluzie, acest studiu multidisciplinar a adus contribuții în înțelegerea comportamentului izotopilor în diverse medii sedimentare. Datele obținute pot fi utilizate pentru înțelegerea schimbărilor de mediu și a impactului acestora. Rezultatele contribuie la progresul

cunoștințelor științifice și pot fi utilizate în diverse domenii, cum ar fi modelarea climatică, monitorizarea mediului și strategiile de dezvoltare durabilă. Direcțiile de cercetare viitoare și colaborările ulterioare se pot baza pe aceste concluzii, deschizând calea pentru o înțelegere mai profundă a mediului dinamic în care trăim.

8. Bibliografie

- Appleby PG. 2001. Chronostratigraphic techniques in recent sediments. In: Smol JP, Birks HJ and Last WM ,Eds., Tracking environmental change using lake sediments, volume 1: Basin analysis, coring and chronological techniques. Springer: 171–203, DOI 10.1016/S0341-8162(78)80002-2
- Appleby, E.D., Oldfield, E.D., 1978 The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb in the sediment *Catena*, 5, 1-8.
- Avram, A., Constantin, D., Veres, D., **Kelemen, S.**, Obreht, I., Hambach, U., Marković, S.B., Timar-Gabor, A., 2020. Testing polymineral post-IR IRSL and quartz SAR-OSL protocols on Middle to Late Pleistocene loess at Batajnica, Serbia. *Boreas*, 49 (3), 615-633.
- Bačeva, K., Stafilov, T., Šajn, R., Tănăsalia, C., Popov, S., (2011) Distribution of chemical elements in attic dust in the vicinity of ferronickel smelter plant - *Fresenius Environmental Bulletin*, 20 (9), 2306–2314
- Begy, R.-Cs., Preoteasa, L., Timar-Gabor, A., Mihaescu, R., Tanaselia, R., **Kelemen, Sz.**, Simon, H., 2016. Sediment dynamics and heavy metal pollution history of the Cruhlig. *J. Environ. Radioact.* 153, 167-175.
- Begy, R. C., **Kelemen, Sz.**, Simon, H., & Tănăsalia, C., 2018. The history of the sedimentation processes and heavy metal pollution in the Central Danube Delta (Romania). *Geochronometria*, 45, 97-106.
- Begy , R.-Cs., Dumitru, O.A, Simon, H., Steopoaie, I., (2014) , An improved procedure for the determination of ^{210}Po by alpha spectrometry in sediments samples from Danube Delta, *J Radioanal Nucl Chem* DOI 10.1007/s10967-014-3703-z

- Coman, C., 2002. Danube Delta (Romania) – EUROVISION Case Study. pp. 21.
- Constantin, D., Veres, D., Anechitei-Deacu, V., Groza, S.M., Begy, R., **Kelemen, S.**, Buylaert, J.-P., Panaiotu, C., Hambach, U., Marković, S.B., Gerasimenko, N., Timar-Gabor, A., 2019. Luminescence age constraints on the Pleistocene-Holocene transition recorded in loess sequences across SE Europe–Quaternary Geochronology, 49, 71-77.
- Figgins, P. E. (1961, January 1). THE RADIOCHEMISTRY OF POLONIUM. <https://doi.org/10.2172/4034029>
- Flynn WW (1968) The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. Anal Chim Acta 43(2):221–227
- Hakanson, L., 1977. An empirical model for physical parameters of recent sedimentary deposits of Lake Ekoln and Lake Vanera. Vatten 3, 266–289
- Kelemen, Sz.**, Begy, R. Cs., Timar-Gabor A., Savin, C. F., 2023. Improving digestion methods for the determination of ^{210}Po by alpha spectrometry from peat bog samples. Manuscript submitted to Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, JRNC-D-23-00455.
- Laszlo, F., 2007. Iron Gate Sediments Evaluation - Synthesis Report. pp. 99. UNDP-GEF Danube Regional Project. <http://www.icpdr.org/main/resources/iron-gatesediments-evaluation-synthesis-report>, Accessed date: 9 March 2018.
- Li, Y., Shi, W., Aydin, A., Beroya-Eitner, M.A., Gao, G. (2020). Loess genesis and worldwide distribution. Earth-Science Reviews, 201, 102947.
- Mabit L., Benmansour M., Abril J.M., Walling D.E., Meusburger K., Iurian A.R., Bernard C., Tarjan S., Owens P.N., Blake W.H., Alewell C., 2014. Fallout ^{210}Pb as a soil and sediment tracer in catchment sediment budget investigations: A review, Earth-Science Reviews, 138:335-351.
- Miley SM, Payne RF, Schulte SM, Finn E (2009) Polonium–lead extractions to determine the best method for the quantification of clean lead used in low-background radiation detectors. J Radioanal Nucl Chem 282(3):869–872
- Raymond S. Bradley, in Paleoclimatology (Third Edition), 2015

- Ryzner, K., Nett, J., Zeeden, C. (2020). Desert loess: formation, distribution, geoscientific value. EGU Blogs - Stratigraphy, Sedimentology and Palaeontology.
- Sanchez-Cabeza J.A., Ruiz-Fernández A.C., 2012. ^{210}Pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 82: 183-200.
- Saravana Kumar, U., Navada, S., Rao, S., Nachiappan, R., Kumar, B., Krishnamoorthy, T., Jha, S., & Shukla, V. (1999, July). Determination of recent sedimentation rates and pattern in Lake Naini, India by ^{210}Pb and ^{137}Cs dating techniques. *Applied Radiation and Isotopes*, 51(1), 97–105.
- Seiner BN, Morley SM, Beacham TA, Haney MM, Gregory S, Metz L (2014) Effects of digestion, chemical separation, and deposition on ^{210}Po quantitative analysis. *J Radioanal Nucl Chem*. doi:10.1007/s10967-014-3255-2
- Szarlowicz K., Reczynski W., Misiak R., Kubica B., 2013. Radionuclides and heavy metal concentrations as complementary tools for studying the impact of industrialization on the environment, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298:1323:1333.