

UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ DE CHIMIE

Identificarea și cuantificarea unor elemente rare și
refractare din mediu prin spectrometrie de masă cu
plasmă cuplată inductiv

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător de doctorat

Prof. univ. dr. habil. **Romeo Iulian OLARIU**

Student doctorand

Laurențiu Valentin **ȘOROAGĂ**

Septembrie 2022

Componența comisiei de doctorat

Președinte:

Prof. univ. dr. habil. **Cecilia ARSENE**
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. habil. **Romeo-Iulian OLARIU**
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Referenți științifici:

Prof. univ. dr. habil. **Laura BULGARIU**
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași

Prof. univ. dr. habil. **Tiberiu FRENȚIU**
Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca

Conf. univ. dr. **Simona-Maria CUCU-MAN**
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

Locația: Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, **Corp R, Sala R402,**
Strada Alexandru Lăpușeanu nr. 26, 700057, Iași, România.

Data și ora: 27 septembrie 2022, ora 11⁰⁰.

Mulțumiri

La finalul studiilor doctorale aș dori să adresez sincere mulțumiri celor fără de care nu ar fi fost posibilă materializarea acestei teze. Vă sunt recunoscător pentru sprijinul acordat în anii aceștia!

În primul rând, doresc să mulțumesc în mod deosebit domnului Prof. univ. dr. habil. **Romeo – Iulian OLARIU** care mi-a fost coordonator nu doar în cadrul studiilor de doctorat ci și la licență, respectiv master. Vă sunt recunoscător pentru încrederea, sprijinul și răbdarea de care am beneficiat încă de la început. Vă mulțumesc pentru șansa de a lucra într-un laborator în care orice idee a putut fi explorată.

Sincere mulțumiri doamnei Prof. univ. dr. habil. **Cecilia ARSENE** care a contribuit de asemenea la dezvoltarea mea ca cercetător și de la care am învățat să nu fac rabat de la calitate. Vă mulțumesc pentru critica sinceră și constructivă de care mă bucur că am beneficiat în toți acești ani și care a contribuit la dezvoltarea mea ca cercetător.

Doresc să mulțumesc doamnei Conf. univ. dr. **Simona-Maria CUCU – MAN** și domnului Conf. univ. dr. **Iustinian Gabriel BEJAN** care au contribuit la îmbunătățirea semnificativă a tezei de doctorat în calitate de membri în comisia de îndrumare. Vă mulțumesc pentru toate observațiile, recomandările și pentru atenția la detalii atât în evaluarea referatelor cât și a tezei de doctorat. Vă mulțumesc!

Mulțumiri domnului Conf. univ. dr. **Cătălin-Gabriel BORCIA**, coordonator al proiectului de cercetare ENVIREE, ce a susținut financiar parte dintre studiile realizate în cadrul stagiului de doctorat.

Doresc să adresez mulțumiri tuturor celor cu care am colaborat pe parcursul studiilor de doctorat pentru discuțiile interesante și ideile ce au apărut în urma acestora.

Mulțumesc colegilor pentru toate discuțiile științifice și mai puțin științifice dar care au făcut ca atmosfera din laborator să fie foarte plăcută.

Îi mulțumesc prietenei mele Adriana pentru faptul că m-a înțeles, încurajat și mi-a fost alături în toți acești ani. Încrederea pe care o ai în mine m-a motivat să fac lucrurile cât pot de bine.

Mulțumesc mamei pentru ajutorul necondiționat, fără de care nu aș fi ajuns în acest punct.



Partea practică a tezei de doctorat a fost realizată folosind infrastructura CERNESIM, din cadrul Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași.



Suportul financiar a fost asigurat de către UEFISCDI în cadrul Cooperării Europene și Internaționale – Orizont 2020, Programul ERAMIN, Proiect ENVIREE.

Cuprins

Introducere	- 1 -
STUDIUL DE LITERATURĂ	
CAPITOLUL I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII	- 7 -
I.1 Elementele rare ale pământului	- 7 -
I.1.1 Scurt istoric	- 7 -
I.1.2 Particularități ale elementelor rare	- 9 -
I.1.3 Utilizări ale metalelor rare	- 12 -
I.1.3.1 Primele aplicații ale elementelor rare	- 12 -
I.1.3.2 Principalele aplicații industriale ale elementelor rare	- 13 -
I.1.4 Răspândirea elementelor rare în natură	- 14 -
I.1.5 Exploatarea depozitelor ce conțin elemente rare la nivel global	- 17 -
I.1.5.1 Rezerve ale elementelor rare la nivel global	- 19 -
I.1.5.2 Obținerea elementelor rare din surse secundare	- 20 -
I.2 Metalele refractare	- 22 -
I.2.1 Scurt istoric	- 22 -
I.2.2 Particularități ale elementelor refractare	- 23 -
I.2.3 Utilizări ale metalelor refractare	- 25 -
I.2.3.1 Aplicații timpurii ale metalelor refractare	- 25 -
I.2.3.2 Principalele aplicații ale elementelor refractare	- 29 -
I.2.4 Industria extractivă globală a metalelor refractare	- 31 -
I.3 Spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv	- 34 -
I.3.1 Scurt istoric al Spectrometriei de Masă cu Plasmă Cuplată Inductiv	- 34 -
I.3.2 Principiul tehnicii ICP-MS și principalele componente ale instrumentului	- 36 -
I.3.2.1 Sistemul de introducere a probei	- 39 -
I.3.2.2 Torța	- 40 -
I.3.2.3 Interfața	- 40 -
I.3.2.4 Analizorul de masă	- 41 -
I.3.2.5 Detectorul de tip multiplicator de electroni	- 42 -
I.3.3 Interferențe în ICP-MS	- 43 -
I.3.3.1 Interferențe spectrale	- 43 -
I.3.3.2 Interferențe non-spectrale	- 46 -
I.4 Etapele preparative în analiza prin tehnica ICP-MS	- 47 -
I.4.1 Ablajia laser ca procedură de dezagregare <i>on-line</i> a probelor solide	- 48 -
I.4.2 Dezagregarea pe cale umedă asistată de microunde	- 50 -
I.4.3 Sinterizarea și fuziunea alcalină ca proceduri de dezagregare pe cale uscată a probelor solide	- 51 -
I.5 Obiective	- 54 -

CONTRIBUȚII PERSONALE

CAPITOLUL II. DEZVOLTAREA, OPTIMIZAREA ȘI CARACTERIZAREA METODELOR DE ANALIZĂ UTILIZATE ÎN STUDIUL ELEMENTELOR RARE ȘI REFRACTARE PRIN ICP-MS

.....	- 56 -
II.1 LA-ICP-MS	- 57 -
II.1.1 Teste preliminare	- 57 -
II.1.2 Optimizarea metodei.....	- 60 -
II.1.3. Evaluarea performanței procedurii de analiză LA-ICP-MS.....	- 61 -
II.1.4 Observații generale pentru metoda LA-ICP-MS.....	- 63 -
II.2 Dezagregarea pe cale umedă, asistată de microunde, în prezență de apă regală	- 66 -
II.2.1 Teste preliminare	- 66 -
II.2.2 Optimizarea metodei.....	- 68 -
II.2.3. Evaluarea metodei de analiză, ce implică dezagregarea asistată de microunde în prezență de apă regală și cuantificarea prin ICP-MS.....	- 74 -
II.2.3.1 Etapa de reglaj a instrumentului	- 76 -
II.2.3.2. Etapa de etalonare.....	- 77 -
II.2.3.3 Evaluarea limitelor de detecție și cuantificare	- 77 -
II.2.3.4 Rezultatele măsurătorilor pentru materialul de referință certificat cu matrice de licheni	- 78 -
II.2.4 Observații privind metoda de analiză ce implică dezagregarea în soluție în prezența apei regale și sub acțiunea microundelor	- 81 -
II.3 Dezagregarea pe cale uscată în prezență de Na₂O₂	- 82 -
II.3.1 Teste preliminare	- 83 -
II.3.2. Optimizarea metodei.....	- 86 -
II.3.2.1 Influența timpului de reacție	- 89 -
II.3.2.2 Influența temperaturii de reacție.....	- 91 -
II.3.2.3 Estimarea contaminării în procedura de sinterizare.....	- 94 -
II.3.2.4 Interferențe poliatomice întâlnite în cuantificarea Sc	- 97 -
II.3.3 Evaluarea performanței procedurii de sinterizare în prezență de Na ₂ O ₂	- 100 -
II.3.3.1 Etapa de reglaj a instrumentului	- 100 -
II.3.3.2 Etapa de etalonare.....	- 101 -
II.3.3.3 Evaluarea limitelor de detecție și cuantificare	- 101 -
II.3.3.4 Rezultatele măsurătorilor pentru materialele de referință certificate cu conținut ridicat de silicat.....	- 102 -
II.3.3.5 Estimarea repetabilității și a reproductibilității metodei de analiză	- 103 -
II.3.3.6. Evaluarea incertitudinii extinse asociate măsurătorilor	- 107 -
II.3.4 Observații privind metoda de analiză ce implică dezagregarea în stare solidă în prezență de Na ₂ O ₂	- 109 -
CAPITOLUL III. APLICAȚII	- 110 -
III.1 Evaluarea unor potențiale surse secundare pentru elementele rare la nivel european	- 110 -
III.1.1 Informații generale	- 110 -
III.1.2 Proveniența probelor	- 111 -
III.1.3 Pregătirea probelor	- 112 -
III.1.4. Parametri ce descriu metoda de analiză.....	- 113 -
III.1.5 Determinarea concentrațiilor elementelor rare din potențialele surse secundare.....	- 115 -
III.1.6 Evaluarea procesului de concentrare prin aplicarea unor proceduri ecologice.....	- 117 -
III.1.7 Compararea rezultatelor obținute prin ICP-MS cu valorile determinate prin INAA	- 119 -
III.1.8 Observații și concluzii pentru cuantificarea elementelor rare din surse secundare.....	- 121 -

III.2 Evaluarea impactului antropogen și a distribuției elementelor rare și refractare din probe de sediment colectate din lacul de acumulare Podu Iloaiei, Iași	- 122 -
III.2.1 Zona investigată și prelevarea probelor	- 122 -
III.2.2 Etape preparative	- 123 -
III.2.3 Parametri ce descriu metoda de analiză	- 124 -
III.2.4 Rezultatele măsurătorilor pentru elementele rare și metalele refractare	- 126 -
III.2.5 Normalizarea concentrațiilor pentru elementele rare și evaluarea anomaliilor	- 130 -
III.2.6 Observații și concluzii pentru analiza elementelor rare și metalelor refractare din probe de mediu colectate din lacul de acumulare Podu Iloaiei.	- 135 -
III.3 Evaluarea concentrației elementelor rare și a unor metale refractare din probe de mediu corespunzătoare unei locații izolate	- 137 -
III.3.1 Caracterizarea locației de prelevare a probelor de sediment de râu.....	- 137 -
III.3.2 Etape preparative aplicate în cazul probelor de sediment colectate din albia râurilor	- 138 -
III.3.3 Evaluarea rezultatelor obținute în cazul MRC TILL-1	- 138 -
III.3.4. Rezultatele măsurătorilor elementelor rare și a metalelor refractare din probe de sediment colectate din albia râului Bistricioara și a afluenților acestuia	- 139 -
III.3.5 Analiza distribuției valorilor normalizate ale concentrației elementelor rare din probele de sediment colectate din bazinul hidrografic Bistricioara.	- 142 -
III.3.6 Observații generale pentru analiza elementelor rare și a unor metale refractare din albia râului Bistricioara și a afluenților acestuia	- 145 -
III.4 Determinarea gradului de îmbogățire și/sau fracționarea elementelor rare și a metalelor refractare din fosile-147 -	
III.4.1 Analiza morfologică a fosilelor	- 147 -
III.4.2 Aspecte preparative și cuantificarea elementelor rare și refractare din fosile	- 149 -
III.4.3 Interpretarea rezultatelor și evaluarea valorilor normalizate ale concentrațiilor.....	- 151 -
III.4.4 Observații privind evaluarea elementelor rare și a metalelor refractare din probe de fosile și sediment / argilă colectate din zona Bârnova și Țibana	- 153 -
III.5 Cuantificarea unor elemente rare și metale refractare din probe de licheni colectate din zona urbană Iași 155	
III.5.1 Informații despre probele de licheni și proveniența acestora.....	- 155 -
III.5.2 Dezagregarea probelor de licheni pe cale umedă și sub acțiunea microundelor și cuantificarea prin ICP-MS-156	
III.5.3 Rezultatele măsurătorilor elementelor rare și a metalelor refractarea din probe de licheni specifice zonei metropolitane Iași	- 158 -
III.5.4 Observații realizate în urma analizei probelor de licheni din zona metropolitană Iași	- 161 -
CONCLUZII GENERALE	- 163 -
Bibliografie	- 167 -
Lista contribuțiilor personale din teză	- 186 -
ANEXE.....	- 188 -

Introducere

Seria de elemente formată din Sc, Y și lantanide poartă numele de elemente rare ale pământului (REE – Rare Earth Elements) (Gupta și Krishnamurthy, 2005). Denumirea acestora este mai degrabă o confuzie semantică și nu reflectă neapărat abundența acestora în scoarța terestră (Alam *et al.*, 2012; Jackson și Christiansen, 1993; Lide, 2005; McGill, 1997; Taylor, 1964), acestea fiind omniprezente în natură.

Elementele rare pot fi utilizate ca trăsori în investigarea unor matrici precum apa de suprafață (Hatje *et al.*, 2016; Sojka *et al.*, 2020), oceanele (Elderfield *et al.*, 1988; Elderfield și Greaves, 1982; Pedreira *et al.*, 2018), sedimentele (Liu *et al.*, 2021; Sandu *et al.*, 2021; Sojka *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2012), solul (Laveuf și Cornu, 2009), mineralele (Bodin *et al.*, 2013), plantele (Hu *et al.*, 2004) etc. Pe lângă aplicațiile în domeniul studiilor chimice, elementele rare se utilizează și în studii geochimice, exploatându-se aceleași proprietăți specifice ale elementelor rare cât și existența anomaliilor ca repere specifice unor procese precum eroziunea, interacțiunea apă-rocă, solubilizarea fracționată și altele (Liu *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2012), dar și în stabilirea originilor elementelor rare (Laveuf și Cornu, 2009).

În ceea ce privește metalele refractare, acestea sunt caracterizate, prin definiție de rezistență termică și mecanică ridicate (Jiang și Li, 2017). Și în cazul acestora există o oarecare confuzie, la fel ca în cazul elementelor rare. De această dată confuzia este dată de evaluarea caracterului refractar. Dacă în cazul a cinci elemente, mai exact Nb, Mo, Ta, W și Re, lucrurile sunt clare, acestea fiind regăsite în toate clasificările, în ceea ce privește restul elementelor refractare aici părerile sunt împărțite. Unii autori consideră ca refractare toate elementele cu temperatura de topire în jur de 1650 °C (Jiang și Li, 2017), mai mari de 1850 °C (Habashi, 2001), în jurul valorii de 2000 °C (Johnson, 2009) sau peste 2000 °C (Schade *et al.*, 2015). Unii autori se raportează și la alte proprietăți și includ alături de cele cinci elemente stabilite și pe altele care prezintă proprietăți chimice și fizice asemănătoare (Rowe, 2003).

Atât elementele rare cât și metalele refractare prezintă aplicații specifice în diferite arii ale industriei moderne și din acest motiv consumul anual global al acestora este în continuă creștere, înregistrându-se chiar și o dublare a producției anuale la nivel global în decurs de mai puțin de 20 de ani (USGS, 2012). În cazul elementelor rare este vorba atât exploatarea proprietăților chimice, magnetice și/sau de luminescență unice (Cook *et al.*, 2013; Hoatson *et*

al., 2011) cât și de utilizarea lor în tehnologii ecologice sau de pentru obținerea de energie din surse regenerabile (Dutta *et al.*, 2016). În cazul metalelor refractare aplicațiile se bazează în principal pe rezistența termică ridicată și duritatea sporită (Eichelbröner, 1998; Habashi, 2001; Jiang și Li, 2017; Lide, 2005; Muroga, 2016; Quadbeck-Seeger, 2007), elementele fiind indispensabile în generarea energiei electrice în reactoare de fuziune nucleară (Brookes, 2005; Leonard, 2012; Muroga, 2016; Shankar și Muladi, 2013).

Datorită necesarului în continuă creștere în cazul elementelor rare și a metalelor refractare, este necesară identificarea de noi resurse pentru aceste elemente. În acest scop este necesară o metodă de analiză robustă la variații între diversele matrici ale probelor supuse analizei. Totodată, ținând cont de complexitatea mineralelor ce prezintă potențialul de a fi utilizate pentru industria extractivă a acestor elemente, metoda de analiză este imperios să aibă capacitatea de a discrimina conținutul total al acestor elemente și să prezinte susceptibilitate minimă din partea matricei. Determinarea simultană a concentrațiilor elementelor rare și a metalelor refractare din probe de origine naturală poate fi realizată printr-un număr limitat de metode de analiză, fie datorită abundenței relativ reduse a unora dintre analiți, fie datorită limitărilor inerente tehnicilor de analiză.

Spectrometria de Masă cu Plasmă Cuplată Inductiv (ICP-MS) poate fi utilizată în acest scop, aceasta având capacitate de analiză multielement un domeniu larg de concentrații și cu sensibilitate sporită la nivel de urme și ultraurme. Există totuși o mare limitare a tehnicii și anume posibilitatea de a supune analizei doar probe în stare lichidă și care să prezinte o cantitate de material dizolvat de sub 0,1% (Ebdon *et al.*, 1998) pentru condiții optime de analiză. În cazul în care se utilizează diferite moduri de lucru speciale pot fi supuse analizei și soluții cu o cantitate mai mare de material dizolvat, dar nu mai mult de 1÷2 % (Herbert și Johnstone, 2003). Peste această valoare există limitări ale performanței în analiză, chiar și atunci când se utilizează calibrarea prin metoda cu standard intern (Goren, 2015; Longerich *et al.*, 1990), acestea fiind asociate în special depunerilor de săruri în zona interfeței (Bokhari și Meisel, 2017).

Determinarea elementelor rare și a metalelor refractare din probe de origine naturală și utilizarea distribuției acestora pentru evaluarea unor potențiale surse antropogene este de real interes pentru România și în special pentru regiunea de nord-est, existând relativ puține studii în care să fie abordate aceste elemente (Soroaga *et al.*, 2022a). Pe lângă aceasta, este imperios

să se identifice unele surse secundare ale elementelor rare la nivel european, ținând cont de faptul că pentru aceste elemente nu există depozite de surse primare (bastnezit, monazit și xenotim) (Balaram, 2019; Jordens *et al.*, 2013), de importanță ridicată (Hoatson *et al.*, 2011; USGS, 2016).

Motivația studiului „Identificarea și cuantificarea unor elemente rare și refractare din mediu prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv” derivă din necesitatea creșterii nivelului de cunoaștere în privința abundenței elementelor rare și a metalelor refractare pentru probe de origine naturală, la nivel local, dar și caracterizarea unor probe privite ca potențiale surse secundare pentru elementele rare. Evaluarea unor matrici diferite și complexe, de origine naturală, a implicat și dezvoltarea unor proceduri de analiză a acestora prin tehnica ICP-MS.

Obiectivele tezei de doctorat

Obiectivele studiului realizat în cadrul prezentei teze de doctorat au vizat:

- 🌸 Dezvoltarea, optimizarea și caracterizarea unei metode de analiză directă (online) și simultană a elementelor rare și metalelor refractare din probe solide prin utilizarea tehnicii LA-ICP-MS (Ablația Laser în tandem cu ICP-MS);
- 🌸 Evaluarea metodei de dezagregare în soluție pentru diferite matrici, în prezență de acizi minerali și sub acțiunea microundelor, ca metodă preparativă cu potențial ridicat în a fi utilizată pentru transferul cantitativ al analiților din probe solide în soluții cu un conținut scăzut de material dizolvat, premergătoare analizei prin ICP-MS;
- 🌸 Evaluarea dezagregării în stare solidă prin sinterizare / fuziune alcalină ca potențială etapă preparativă ce poate fi utilizată în transferul cantitativ al analiților din matrici solide, complexe, cu un conținut ridicat de silice, către soluții apoase cu un conținut redus de material dizolvat;
- 🌸 Dezvoltarea, optimizarea și evaluarea performanței unei metode de analiză robuste, pentru cuantificarea elementelor rare și metalelor refractare la concentrații scăzute;
- 🌸 Aplicarea metodei de analiză ce implică dezagregarea cu Na_2O_2 pentru evaluarea unor materiale privite ca potențiale resurse pentru elementele rare și/sau metale refractare și la evaluarea concentrațiilor elementelor rare și/sau refractare din diferite probe de mediu.

CONTRIBUȚII PERSONALE

CAPITOLUL II. Dezvoltarea, optimizarea și caracterizarea metodelor de analiză utilizate în studiul elementelor rare și refractare prin ICP-MS

În dezvoltarea unei metode de analiză prin ICP-MS, pe lângă parametrii ce caracterizează performanța metodei, atât pentru etapa preparativă (de exemplu, robustețe la variații în compoziția probei, transfer total al analiților în soluție, timp de procesare etc.) cât și pentru analiza propriu zisă (de exemplu, sensibilitate, precizie, interferențe etc.) este esențială considerarea factorului economic. Tehnica ICP-MS implică un consum substanțial de argon (aproximativ 17 L/min în cazul instrumentului 7700x ICP-MS – Agilent Technologies) și reactivi de puritate ridicată.

II.1 LA-ICP-MS

Ablația laser (LA) este fenomenul de îndepărtare a materialului de la suprafață spre interiorul substratului, printr-o combinație de procese (ex. vaporizare, expulzare de particule solide și/sau topitură) prin focalizarea unui fascicul laser de energie ridicată (Lobo *et al.*, 2019; Ravi-Kumar *et al.*, 2019). Procesul a fost exploatat pentru dezvoltarea unei metode de analiză directă a solidelor, prin cuplarea on-line cu ICP-MS.

În vederea identificării compatibilității metodei de cuantificare pentru analiza elementelor rare și a metalelor refractare din probe solide, sub formă de pulbere, cu un conținut relativ ridicat de silicați, au fost realizate o serie de măsurători preliminare. În acest sens au fost utilizate trei materiale de referință certificate (MRC) sub formă de pulbere, și anume: JA-2 – Andezit (57% - 63% SiO₂), respectiv JR-1 și JR-2 – Riolit (>69% SiO₂) (Ando *et al.*, 1987; Imai *et al.*, 1995). Au fost utilizate diferite metode de compactizare, cu sau fără utilizarea unui liant, cu scopul generării de pelete care să permită cuantificarea speciilor de interes atât prin metoda comparării cu un standard cât și prin metoda curbei de etalonare (cu sau fără standard intern), în acest caz standardele fiind generate prin diluția în stare solidă a MRC. A fost utilizat atât ansamblul format din presa hidraulică manuală Atlas 15T – Specac Inc. și dispozitivul de peletizare 13mm Evacuable Pellet Die – Specac Inc., fiind obținute pelete cu diametrul de 13 mm, prin aplicarea unei forțe de 7,5 tone/cm², cât și o presă cu capacitate de presare de până

la 4 ori mai ridicată și dispozitiv de peletizare cu fixarea peletelor în interiorul unor inele metalice.

Pentru a corecta variația semnalului dată de neomogenitatea peletelor la nivel micrometric (dată de proba primară dar și de amestecare a probei cu aglomerantul) s-a folosit un standard intern (^{115}In). Totodată, s-a realizat scanarea mai multor zone din pelete în așa fel încât să se asigure rezultate reprezentative pentru proba globală (*Figura II.1*). În procesul de analiză au fost investigate cel puțin 9 zone distincte din pelete și suplimentar, doar în cazul identificării unei variații mari a semnalului la replicare diferite, până la 16 zone.

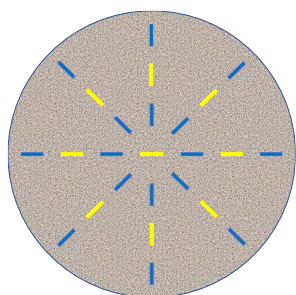


Figura II.1 Modalitatea de selectare a replicatelor utilizată în timpul ablației în vederea limitării efectului eterogenității la nivel micrometric (galben – zone propuse pentru realizarea de replicare pentru fiecare probă supusă analizei; albastru – zone investigate suplimentar în cazul probelor unde precizia este scăzută)

Atunci când a fost utilizată diluția în stare solidă a MRC JR-1 pentru estimare concentrațiilor analiților din MRC JR-2, rezultatele au fost în concordanță cu valorile certificate ale concentrațiilor (*Figura II.2*). Acest lucru se întâmplă, cel mai probabil, datorită faptului că atât proba (JR-2) cât și referința (JR-1) prezintă aceeași matrice și anume riolitul. În cazul cuantificării elementelor rare din MRC JG-3 se poate observa o eroare sistematică ce duce la o subestimare a concentrației pentru un număr semnificativ de analiți.

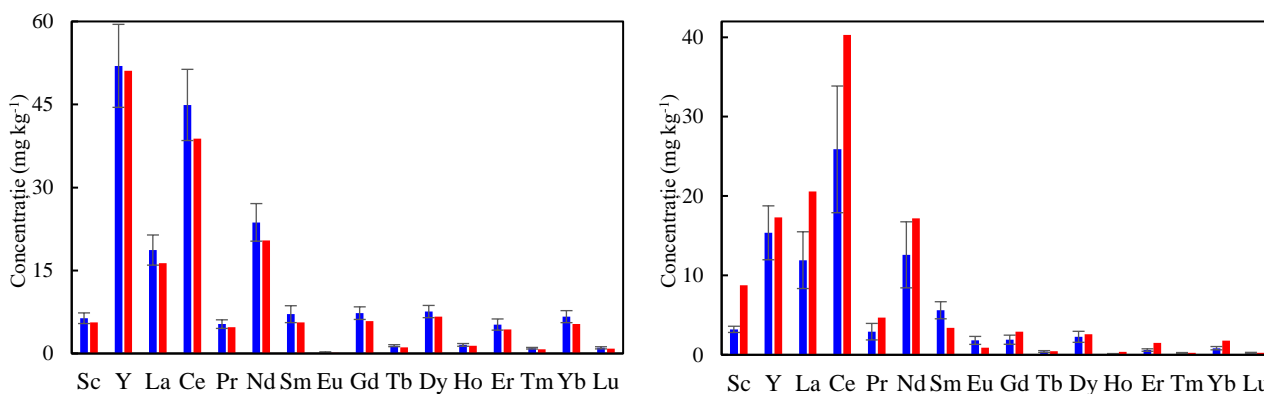


Figura II.2 Comparatie între valorile determinate (albastru) și cele certificate (roșu) ale concentrației REE din MRC JR-2 - stânga, respectiv JG-3 - dreapta; incertitudinea asociată măsurătorilor reprezintă de două ori deviația standard pentru 9 replicare.

Rezultatele accentuează importanța selectării unei referințe corespunzătoare în cazul analizei online prin tehnica LA-ICP-MS. Mai mult, a fost observat faptul că procesul de ablație este influențat semnificativ de cantitatea de liant utilizată.

Toate etapele preparative integrate în procedură, în așa fel încât să se crească performanța măsurătorilor, fac ca procedura globală să fie una laborioasă, anulându-se avantajul major al metodei LA-ICP-MS și anume analiza directă și rapidă a probelor. Metoda poate fi utilizată pentru cuantificarea speciilor de interes din matrici solide, compacte, și mai puțin din pulbere, atunci când există materiale de referință certificare cu matrice identică probei de analizat și cu nivel de concentrație al analiților oarecum similar.

II.2 Dezagregarea pe cale umedă, asistată de microunde, în prezență de apă regală

Analiza în soluție permite atingerea potențialului maxim al tehnicii ICP-MS. Cu toate acestea, eficiența procedurii globale de analiză este strâns legată de alegerea condițiilor optime de dezagregare a probelor în etapa preparativă. Este de la sine înțeles că factorul esențial în selectarea metodei de dezagregare este transferul total al analiților în soluție și din acest motiv, funcție de aplicație, se selectează acea metodă care asigură acest lucru.

Ca procedură de dezagregare pe cale umedă a fost evaluată dezagregarea în prezența apei regale și sub acțiunea microundelor. Eficiența în transferul total al analiților în soluție a fost evaluată plecând de la o serie de MRC, fiind evaluată atât capacitatea de distrugere a matricei de silicat cât și a matricei de licheni.

Evaluarea concentrației unor elemente rare, pentru o serie de MRC cu matrice complexă și un conținut ridicat de silicați (JA-2 – andezit; JR-1 și JR-2 – riolit), în raport cu valorile certificare ale concentrației, a scos în evidență subestimare sistematică a concentrației speciilor de interes. Astfel, în cazul materialelor cu conținut ridicat de silicați, capacitatea de distrugere a matricei de către apa regală este limitată, chiar și sub acțiunea microundelor. Cu toate acestea, datorită simplității și a posibilității de dezagregare a unui număr relativ mare de probe într-un timp scurt, utilizarea acestei metode de dezagregare a probelor se poate dovedi a fi avantajoasă pentru distrugerea unor matrici mai simple.

Se decide evaluarea procedurii de dezagregare în prezență de apă regală și sub acțiunea microundelor pentru distrugerea matricei de licheni. În acest scop se utilizează MRC IAEA-336, din care se procesează 8 probe distincte în secvențe de lucru diferite. Etapele preparative parcurse au fost următoarele: 1) cântărirea; 2) transferul în flacoane de mineralizare și adăugarea a 7,5 mL HCl 37%, 2,5 mL HNO₃ 65%, respectiv 50 μL Indiu 1000 mg L⁻¹;

3) procesarea asistată de microunde (ISO 11466); 4) filtrarea gravitațională; și 5) aducere la volum final de 50 mL cu apă ultrapură.

Pentru etapa de dezagregare asistată de microunde a fost urmărită procedura prevăzută de ISO 11466, al cărui program de temperatură este prezentat în *Figura II.3a*. Procedura este relativ simplă și presupune încălzirea până la 140°C în aproximativ 10 minute și menținerea la această temperatură pentru aproximativ 15 minute, urmată de o etapă de răcire de aproximativ 40 minute. În *Figura II.3b* este prezentată procedura de curățare a flacoanelor de mineralizare, așa cum este recomandată de producătorul echipamentului.

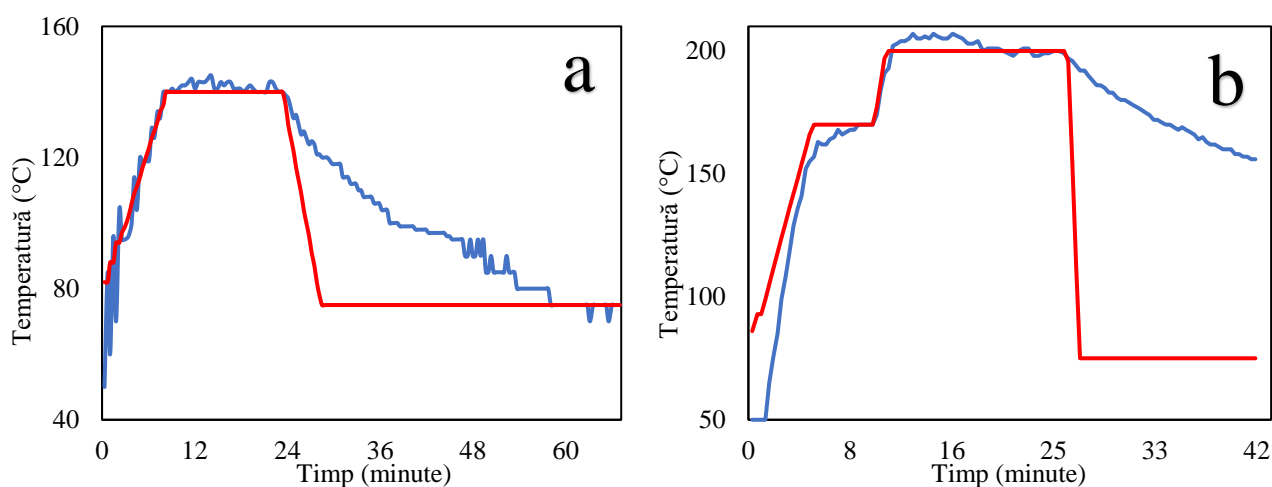


Figura II.3 Programul de temperatură aplicat în etapa de mineralizare asistată de microunde (a) și pentru procedura de curățare a flacoanelor de mineralizare (b) (Roșu – Teoretic, Albastru – exemplu practic)

Înainte de cuantificarea propriu-zisă au fost parcurse etapa de reglaj a instrumentului și cea de etalonare. Etalonarea a fost realizată prin regresia liniară a raportului dintre semnalul unui izotop al analitului și semnalul ^{115}In (utilizat ca standard intern), funcție de concentrația analitului. Limita de detecție (LoD) și limita de cuantificare (LoQ) obținute în urma aplicării *Ecuțiilor II.1* și *II.2*, exprimă sensibilitatea instrumentului. Alături de acestea, este necesară calcularea unei limite de cuantificare pentru materialul solid (LoQ_s), ce indică limita de cuantificare a metodei. Valorile obținute sunt prezentate în *Tabelul II.1*.

$$\text{LoD} = \frac{3 * \text{SD}_{\text{CPS}}(\text{Standard 1})}{\text{CPS}_{\text{IS}} * \text{pantă}} \quad \text{II.1}$$

$$\text{LoQ} = \frac{10 * \text{SD}_{\text{CPS}}(\text{Standard 1})}{\text{CPS}_{\text{IS}} * \text{pantă}} \quad \text{II.2}$$

Tabelul II.1 Parametri ce caracterizează sensibilitatea analizei elementelor rare și a metalelor refractare pentru matricea de licheni și izotopii funcție de care au fost calculați parametrii.

	LoD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LoQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LoQ _s (mg kg^{-1})		LoD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LoQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LoQ _s (mg kg^{-1})
^{47}Ti	0,35	1,15	5,77	^{146}Nd	0,01	0,02	0,10
^{51}V	0,04	0,13	0,67	^{147}Sm	0,04	0,13	0,63

⁵² Cr	0,14	0,45	2,26	¹⁵³ Eu	0,06	0,20	1,00
⁹⁰ Zr	0,06	0,19	0,94	¹⁵⁷ Gd	0,03	0,11	0,57
⁹³ Nb	0,09	0,29	1,44	¹⁵⁹ Tb	0,02	0,07	0,36
⁹⁵ Mo	0,05	0,17	0,86	¹⁶³ Dy	0,08	0,26	1,31
¹⁷⁸ Hf	0,04	0,14	0,72	¹⁶⁵ Ho	0,03	0,11	0,57
¹⁸² W	0,11	0,38	1,88	¹⁶⁶ Er	0,08	0,27	1,36
⁸⁹ Y	0,11	0,36	1,81	¹⁶⁹ Tm	0,03	0,09	0,46
¹³⁹ La	0,01	0,02	0,09	¹⁷² Yb	0,15	0,51	2,53
¹⁴⁰ Ce	0,03	0,09	0,46	¹⁷⁵ Lu	0,01	0,04	0,22
¹⁴¹ Pr	0,01	0,04	0,22				

Rezultatele măsurătorilor pentru probele de licheni pregătite plecând de la MRC IAEA-336 sunt prezentate în *Tabelul II.2*, pentru Ti, V, La, Ce și Nd, acestea fiind singurele elemente pentru care valorile concentrațiilor au fost peste LoQ. Valorile concentrațiilor sunt însoțite de deviația standard (SD), ce reprezintă variația semnalului la măsurarea a trei replicare pentru aceeași soluție.

Tabelul II.2 Concentrația elementelor rare și a metalelor refractare (mg kg^{-1}) din MRC IAEA-336, determinată în urma dezagregării în prezență de apă regală și asistată de microunde și analizei prin ICP-MS (C_m), alături de valorile certificate/informative ale concentrațiilor (C_c). Valori certificate din (IAEA, 1999).

	Ti	V	La	Ce	Nd
P1	19,5 ± 0,3	< LoQ	0,42 ± 0,03	1,06 ± 0,15	0,54 ± 0,09
P2	23,4 ± 3,0	2,15 ± 0,58	0,61 ± 0,04	1,17 ± 0,17	0,48 ± 0,14
P3	15,1 ± 2,1	2,15 ± 0,72	0,52 ± 0,02	1,40 ± 0,15	0,57 ± 0,23
P4	18,2 ± 0,7	1,16 ± 0,51	0,52 ± 0,04	1,20 ± 0,09	0,54 ± 0,17
P5	17,6 ± 0,4	0,72 ± 0,21	0,36 ± 0,04	1,11 ± 0,03	0,55 ± 0,06
P6	14,3 ± 0,3	1,53 ± 1,95	0,82 ± 0,06	-	1,09 ± 0,37
P7	13,4 ± 0,6	2,07 ± 0,24	0,42 ± 0,01	1,14 ± 0,07	0,65 ± 0,07
C_m	17,4 ± 3,5	1,63 ± 0,6	0,53 ± 0,16	1,18 ± 0,12	0,63 ± 0,21
C_c	-	1,47 (1,25 ÷ 1,69)	0,66 (0,56 ÷ 0,76)	1,28 (1,11 ÷ 1,45)	0,60 (0,42 ÷ 0,78)

Evaluarea concentrațiilor obținute în urma analizei în raport cu valorile certificate/informative ale concentrațiilor în cazul MRC IAEA-336 recomandă metoda de analiză globală pentru a fi utilizată în studiul probelor cu matrice de licheni.

II.3 Dezagregarea pe cale uscată în prezență de Na₂O₂

Dezagregarea în stare solidă, sub acțiunea unui agent oxidant, ar putea fi eficientă în cazul silicaților, însă este necesară identificarea acelor condiții de lucru care să permită

atingerea potențialului maxim de dezagregare al agentului oxidant, cu o contribuție minimă a acestuia la cantitatea totală de material dizolvat din soluție. Cu cât se utilizează mai puțin agent oxidant cu atât cantitatea absolută de probă luată în lucru poate fi crescută, în acest mod fiind îmbunătățită sensibilitatea globală a metodei. Din acest motiv a fost decisă utilizarea ca agent oxidant a Na_2O_2 , acesta fiind unul dintre cei mai puternici agenți oxidanți (Lu *et al.*, 2018; Potts, 1992).

Verificarea metodei a fost realizată plecând de la o serie de materiale de referință certificate, reprezentând roci vulcanice și sol. O serie de informații despre aceste materiale de referință certificate sunt prezentate în *Tabelul II.3*. Primele 6 MRC au fost realizate de către GSJ (The Geological Survey of Japan) iar ultimul, TILL-1, a fost rezultatul unui proiect de cercetare canadian – CCRMP (Canadian Certified Reference Material Project).

Tabelul II.3 Materiale de referință certificate utilizate pentru caracterizare metodei de analiză ce implică dezagregarea în stare solidă în prezență de Na_2O_2 și analiza prin ICP-MS

MRC	Matrice	Conținut SiO_2 (%) (Fluxana, 2015)	Locația prelevării (Ando <i>et al.</i> , 1987; CCRMP, 1995)
JA-1	andezit	63,97	vulcanul Hakone
JB-3	bazalt	50,96	vulcanul Fuji
JG-2	granit	76,83	granitul Naegi
JG-3	granodiorit	67,29	granodioritul Mitoya
JR-1	riolit	75,45	obsidianul Wada Toge
JR-2	riolit	75,69	obsidianul Wada Toge
Till-1	sol	60,90	Lanark (Ontario)

Astfel, s-a urmărit dezvoltarea, optimizarea și caracterizarea metodei de analiză ce implică dezagregare în stare solidă cu Na_2O_2 ca agent oxidant și analiză prin ICP-MS. Pe lângă transferul total al analiților în soluție, plecând de la materiale solide complexe, cu un conținut ridicat de silicați, un al obiectiv a fost capacitatea de utilizare a unei infrastructuri și a unor reactivi care nu implică condiții speciale de lucru față de un laborator de analize fizico-chimice obișnuit.

Dintre factorii cheie ai etapei de optimizare a metodei de menționat:

- 🌸 *identificarea condițiilor optime pentru procesarea termică* – în ceea ce privește temperatura și timpul de lucru (în așa fel încât să se asigure distrugerea matricei probei dar să se limiteze acțiunea agentului oxidant asupra suportului) dar și rampa de încălzire (selectarea corespunzătoare a acesteia limitând depășirea temperaturii de lucru, odată ce

acesta este atinsă, și, funcție de condițiile specifice de lucru, poate limita aderarea amestecului probă- Na_2O_2 la suport sau chiar fuziunea cu acesta).

- 🌸 *utilizarea unei folii de aluminiu* – în vederea prevenirii pierderilor de probă prin fuziunea amestecului de probă-agent oxidant cu creuzetul în timpul procesării termice și/sau contaminare cu constituenți ai creuzetului; modificarea condițiilor de lucru a implicat și studii suplimentare în scopul caracterizării soluțiilor blanc și evaluarea posibilității de formare a speciilor interferente;
- 🌸 *accentuarea importanței standardului intern* - în prevenirea cuantificării eronate datorită variației semnalului în timpul analizei ca urmare a depunerilor de săruri în zona interfeței în tandem cu *utilizarea modului de lucru HMI* (High Matrix Introduction Technology), ce implică diluția suplimentară a aerosolilor din probă cu gaz purtător – în vederea limitării depunerilor de material solid în zona interfeței.
- 🌸 *identificarea cauzei supraestimării concentrației Sc* - identificarea speciilor poliatomice ale Si ($^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ și $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$) ca interferenți în analiza Sc și evaluarea gradului de supraestimare a concentrației Sc în cazul diferitor rapoarte dintre analit și interferent;

Variația eficienței procesului de dezagregare funcție de temperatura de procesare, exprimată funcție de concentrațiile estimate pentru analiții, poate fi observată în *Figura II.4* pentru MRC JR-1, MRC JG-2, pentru proba reală.

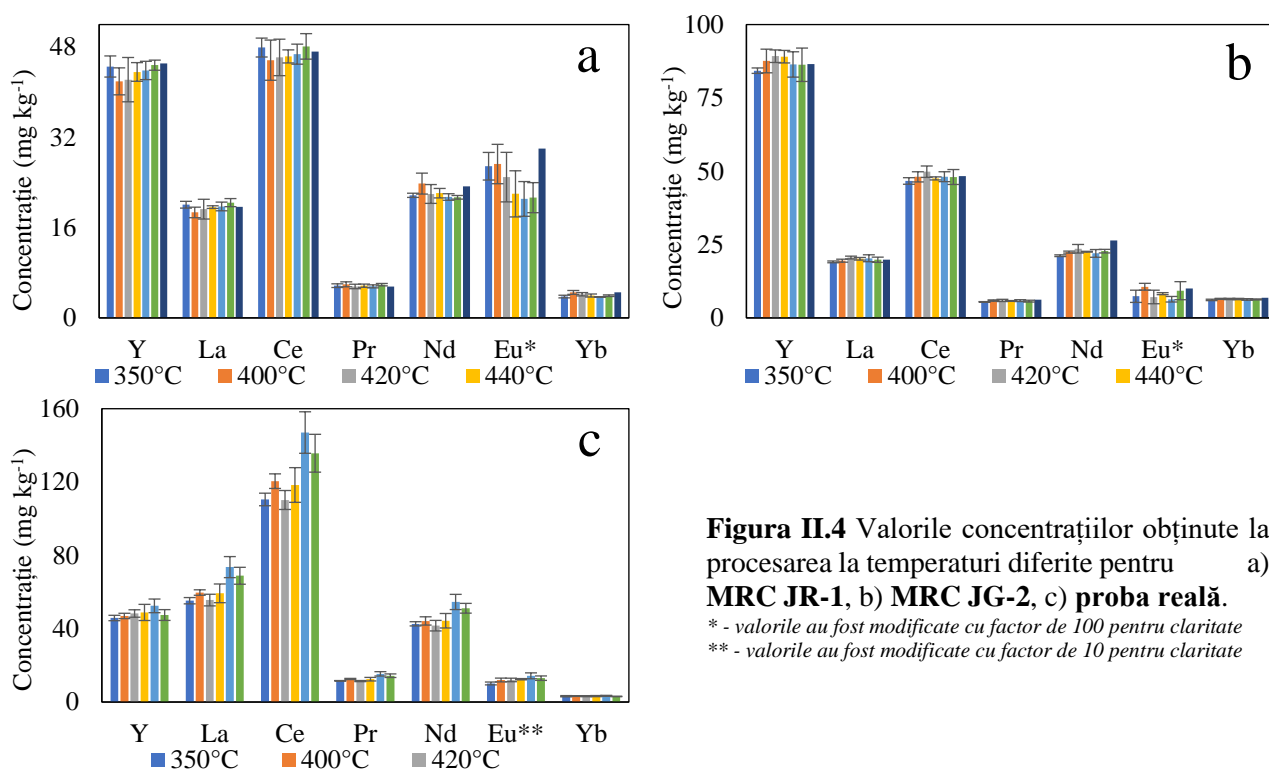


Figura II.4 Valorile concentrațiilor obținute la procesarea la temperaturi diferite pentru a) MRC JR-1, b) MRC JG-2, c) proba reală.

* - valorile au fost modificate cu factor de 100 pentru claritate
 ** - valorile au fost modificate cu factor de 10 pentru claritate

Diferențele sunt minime în cazul probelor generate plecând de la MRC JR-1 și JG-2 prin procesare la temperaturi diferite. Interesant este faptul că în cazul probei reale se poate observa o ușoară variația a concentrațiilor obținute funcție de temperatura de procesare, valorile concentrațiilor crescând odată cu creșterea temperaturii până la 460 °C, aceasta fiind și temperatura utilizată în studiile ulterioare.

Principalele etape ale metodei de analiză a elementelor rare și metalelor refractare, ce implică dezagregarea în stare solidă, în prezență de Na₂O₂ și cuantificarea prin ICP-MS sunt:

- 🌸 *uscarea probei*, la 60 °C pentru 24 h;
- 🌸 *cântărirea probei* – 0,1 g (utilizând balanța analitică cu 6 zecimale);
- 🌸 *adăugarea standardului intern peste proba cântărită* – 50 μL soluție ¹¹⁵In (1000 mg kg⁻¹);
- 🌸 *uscarea probei cu standard intern*, la 60 °C pentru 24 h;
- 🌸 *omogenizarea probei*, în creuzet de agat;
- 🌸 *adăugarea Na₂O₂ și omogenizarea amestecului* – 0,65 g Na₂O₂;
- 🌸 *transferul materialului* - în folia de Al așezată în prealabil în creuzet și acoperirea acestuia;
- 🌸 *parcurgerea procedurii de dezagregare pe cale uscată* (în cuptor electrotermal închis);
- 🌸 *solubilizarea amestecului de sinterizare*, cu HNO₃ 3% și aducerea la V_{final} de 50 mL;
- 🌸 *stocare*, în recipiente din polipropilenă prevăzute cu dop, în condiții ambientale;
- 🌸 *analiza propriu-zisă prin ICP-MS*.

Pentru evaluarea performanței procedurii de sinterizare în prezență de Na₂O₂ au fost utilizate șapte MRC cu matrice complexă și anume JA-1 (andezit), JB-3 (bazalt), JG-2 (granit), JG-3 (granodiorit), JR-1 (riolit), JR-2 (riolit) și TILL-1 (argilă). Cuantificarea propriu zisă a fost realizată prin metoda standardului intern (Indium ICP-MS standard solution, 1000 mg L⁻¹ - Merck) fiind utilizată pentru etapa de cuantificare soluția standard multielement Rare earth elements mix for ICP-MS, TraceCERT®, ce conține Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb și Lu în concentrație 50 mg L⁻¹ (Sigma-Aldrich). Rezultatele măsurătorilor sunt prezentate în *Tabelul II.4*. În scopul evaluării repetabilității și a reproductibilității s-au selectat două materiale de referință certificate (JR-1 și JG-2) pentru care sau fost disponibile analize atât în condiții de repetabilitate cât și de reproductibilitate (Soroaga *et al.*, 2021). Pentru primul material au fost disponibile un număr de 13 măsurători iar pentru cel de-al doilea un număr de 9, acestea fiind obținute pe parcursul a 2 ani. Evaluarea statistică a rezultatelor obținute în urma măsurătorilor indică reproductibilitate ridicată.

Tabelul II.4 Valori determinate ale concentrațiilor elementelor rare (mg kg⁻¹), alături de incertitudinea extinsă asociată măsurătorilor și compararea rezultatelor cu valorile certificate ale concentrațiilor (mg kg⁻¹; valori certificate din (Ando *et al.*, 1987; Noboru Imai *et al.*, 1995; Noburu Imai *et al.*, 1995). (1-acest studiu; 2-valori certificate)

		JA-1	JB-3	JG-2	JG-3	JR-1	JR-2	TILL-1
Y	1	31,3±3,5	29,0±2,0	98,3±14,0	17,7±2,5	47,2±8,4	52,9±7,6	40,8±5,8
	2	30,6±3,0	26,9±3,0	86,5±8,0	17,3±1,5	45,1±5,2	51,1±6,1	38
La	1	5,69±0,73	9,59±0,81	20,7±2,5	21,8±3,8	21,9±3,97	16,7±2,2	31,6±3,9
	2	5,24±0,86	8,81±0,77	19,9±2,6	20,6±2,2	19,7±1,77	16,3±2,3	28
Ce	1	14,5±1,5	23,5±1,6	47,7±5,3	46,3±7,3	50,3±9,8	39,9±5,7	74,3±9,7
	2	13,3±1,3	21,5±1,7	48,3±5,3	40,3±4,8	47,2±4,3	38,8±5,1	71
Pr	1	2,22±0,28	3,37±0,30	5,9±0,69	4,73±0,55	5,78±1,24	4,79±0,54	7,27±0,94
	2	1,71±0,64	3,26±0,42	6,2±1,15	4,70±1,24	5,58±0,69	4,75±0,76	-
Nd	1	11,9±1,3	17,2±1,0	25,5±2,8	17,2±2,5	25,0±4,7	20,1±2,8	30,9±4
	2	10,9±1,3	15,6±2,1	26,4±5,2	17,2±1,8	23,3±2,8	20,4±3,4	26
Sm	1	3,62±0,39	4,71±0,39	8,09±0,88	3,19±0,55	6,02±1,06	5,44±0,92	6,56±0,82
	2	3,52±0,32	4,27±0,24	7,78±1,10	3,39±0,44	6,03±0,81	5,63±0,62	5,9
Eu	1	1,82±0,20	1,88±0,15	0,23±0,067	0,85±0,206	0,36±0,074	0,15±0,077	2,46±0,28
	2	1,20±0,13	1,32±0,12	0,10±0,044	0,90±0,077	0,30±0,041	0,14±0,063	1,3
Gd	1	5,65±0,70	6,67±0,50	12,8±1,52	3,30±1,31	8,52±1,54	7,74±1,12	9,8±1,29
	2	4,36±0,37	4,67±0,64	8,01±2,13	2,92±0,28	5,06±1,05	5,83±0,95	-
Tb	1	0,84±0,10	0,89±0,063	1,96±0,23	0,40±0,20	1,09±0,18	1,08±0,13	1,08±0,17
	2	0,75±0,14	0,73±0,087	1,62±0,32	0,46±0,05	1,01±0,20	1,10±0,19	1,1
Dy	1	5,57±0,59	5,27±0,38	13,4±1,35	2,64±1,44	6,37±1,25	6,63±1,11	6,29±0,67
	2	4,55±0,64	4,54±0,37	10,5±2,30	2,59±0,53	5,69±1,06	6,63±1,05	-
Ho	1	1,16±0,13	1,04±0,08	2,78±0,32	0,54±0,22	1,30±0,24	1,39±0,16	1,25±0,18
	2	0,95±0,10	0,80±0,15	1,67±0,51	0,38±0,16	1,11±0,24	1,39±0,32	-
Er	1	3,45±0,34	3,08±0,40	9,13±1,05	1,48±0,76	4,20±0,76	4,58±0,55	3,79±0,5
	2	3,04±0,32	2,49±0,45	6,04±1,88	1,52±0,36	3,61±0,91	4,36±0,73	3,6
Tm	1	0,53±0,069	0,43±0,073	1,34±0,14	0,24±0,140	0,63±0,102	0,75±0,08	0,55±0,1
	2	0,47±0,071	0,42±0,051	1,16±0,74	0,24±0,048	0,67±0,071	0,74±0,12	-
Yb	1	3,23±0,37	2,66±0,24	8,70±1,04	1,61±0,32	4,44±0,78	5,15±0,67	3,47±0,77
	2	3,03±0,72	2,55±0,47	6,85±2,15	1,77±0,35	4,55±0,46	5,33±0,65	3,9
Lu	1	0,51±0,050	0,42±0,027	1,35±0,20	0,25±0,128	0,70±0,12	0,80±0,127	0,54±0,07
	2	0,47±0,065	0,39±0,059	1,22±0,14	0,26±0,049	0,71±0,08	0,88±0,093	0,6

Aceste rezultate confirmă capacitatea metodei preparative de a conduce la transferul total al analiților în soluție dar indică și acurateței metodei globale de analiză.

Pentru evaluarea incertitudinii extinse s-au considerat atât contribuția etapelor preparative ce implică dezagregarea în stare solidă în prezență de Na₂O₂ cât și a celor asociate analizei propriu-zise prin procedura de cuantificare cu standard intern. Ecuația utilizată pentru calcularea incertitudinii extinse este următoarea, iar definițiile termenilor din Ecuația II.10 sunt prezentate în Tabelul II.5 (Soroaga *et al.*, 2022b).

$$u_{(C_{Sp})} = 2 \cdot C_{Sp} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{(W_{Sp})}}{W_{Sp}}\right)^2 + \left(\frac{u_{(C_{IS})}}{C_{IS}}\right)^2 + \left(\frac{u_{(V_{IS})}}{V_{IS}}\right)^2 + \left(\frac{u_{(C_{St})}}{C_{St}}\right)^2 + \left(\frac{u_{(V_{St})}}{V_{St}}\right)^2 + \left(\frac{SD_{CPS_{IS}}}{CPS_{IS}}\right)^2 + \left(\frac{SD_{CPS_{St}}}{CPS_{St}}\right)^2 + \left(\frac{u_{CC}}{R_{A/IS}}\right)^2} \quad (II.11)$$

Tabelul II.5 Descrierea termenilor utilizați pentru determinarea incertitudinii extinse.

Factor	Termen	Descriere
1	$u_{(W_{Sp})}$	Incertitudinea asociată etapei de cântărire a probei (g)
	W_{Sp}	Masa probei (g)
2	$u_{(C_{IS})}$	Incertitudinea asociată concentrației standardului intern din soluția stoc (mg L^{-1})
	C_{IS}	Concentrația standardului intern din soluția stoc (mg L^{-1})
3	$u_{(V_{IS})}$	Incertitudinea asociată papetării standardului intern (μL)
	V_{IS}	Volumul de standard intern pipetat (μL)
4	$u_{(C_{St})}$	Incertitudinea asociată concentrației fiecărui analit din soluția stoc utilizat în procesul de etalonare (mg L^{-1})
	C_{St}	Concentrația fiecărui analit din soluția stoc multielement (mg L^{-1})
5	$u_{(V_{St})}$	Incertitudinea asociată papetării de standard multielement pentru pregătirea soluției intermediare (μL)
	V_{St}	Volumul de soluție multielement pipetat (μL).
6	$SD_{CPS_{IS}}$	Deviația standard a semnalului pentru standardul intern (3 replicate) (CPS)
	CPS_{IS}	Semnal mediu pentru standardul intern (CPS)
7	$SD_{CPS_{St}}$	Deviația standard a semnalului pentru analit (3 replicate) (CPS)
	CPS_{St}	Semnal mediu pentru analit (CPS)
8	u_{CC}	Incertitudinea asociată calibrării ($CPS_{\text{analyte}}/CPS_{IS}$ rezidual)
	$R_{A/IS}$	Raportul dintre semnalul analitului și cel al standardului intern ($CPS_{\text{Analyte}}/CPS_{IS}$)

Folosind Ecuația II.10 a fost posibilă determinarea incertitudinii extinse pentru toate elementele rare din toate materialele de referință certificate supuse analizei. Primii 5 factori prezentați în Ecuația II.10 și descriși în Tabelul II.5 descriu contribuția etapei preparative, în timp ce următorii 3 descriu incertitudinea asociată măsurătorii propriu-zise. Contribuția relativă a fiecărui factor pentru fiecare matrice este prezentată în Figura II.5.

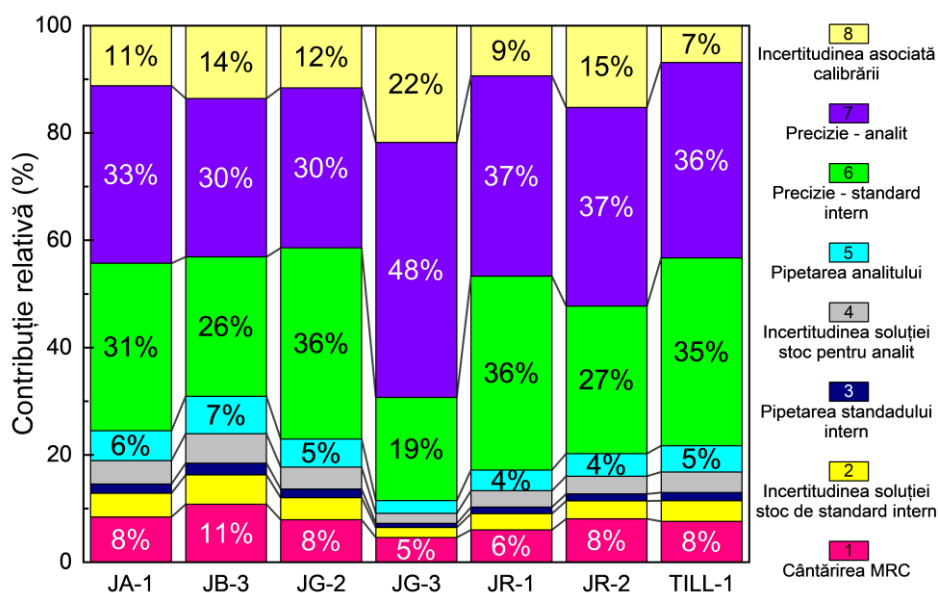


Figura II.5 Contribuția relativă a fiecărui factor la valoarea totală a incertitudinii extinse pentru fiecare dintre materialele de referință investigate

Contribuția însumată a surselor ce caracterizează etapa preparativă este de maxim 32% din incertitudinea extinsă. În etapele preparative contribuțiile cresc în ordinea: pipetarea standardului intern < incertitudinea analitului în soluția stoc ~ incertitudinea standardului intern în soluția stoc < pipetarea analitului < cântărirea MRC. Rezultatele obținute în acest studiu (Soroaga *et al.*, 2022b) sunt în concordanță cu studii similare prezentate în literatură (Noboru Imai *et al.*, 1995a; 1995b; Zhu *et al.*, 2018).

CAPITOLUL III. APLICAȚII

III.1 Evaluarea unor potențiale surse secundare pentru elementele rare la nivel european

Elementele rare sunt considerate materiale critice care prezintă riscuri în ceea ce privește aprovizionarea la nivel european (European Commission, 2014). În lipsa depozitelor importante de bastnezit, monazit și/sau xenotim și ținând cont de faptul că reciclarea în cazul acestor elemente este aproape inexistentă (2% la nivelul anului 2022 (Patil *et al.*, 2022)), necesitatea de a identifica surse secundare este de maximă importanță.

Ca partener (Tabelul III.1) în cadrul proiectului internațional ENVIREE (ENVironmentally friendly and efficient methods for extraction of Rare Earth Elements from secondary sources), grupul de cercetare din cadrul Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași a avut ca responsabilitate determinarea concentrației elementelor rare în diferite etape de desfășurare ale proiectului.

Tabelul III.1 Parteneri în cadrul proiectului ENVIREE

Partener	Țară
CHALMERS - Chalmers University of Technology	Suedia
AGH - Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie	Polonia
SAVONA - Savona Project s.a.	Polonia
UAIC - Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași	România
IST-ID - Instituto Superior Técnico para a Investigação e Desenvolvimento	Portugalia
EDM - Empresa de desenvolvimento Mineiro	Portugalia
KIT - Karlsruhe Institute of Technology	Germania
PIPAS - Primus.inter.pares AS	Norvegia
CEA - Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives	Franța
BRGM - Bureau de Recherches Géologiques et Minières	Franța
CGS - The Council for Geoscience	Africa de Sud

Au fost supuse analizei o serie de probe ce reprezintă potențiale surse secundare pentru elementele rare (Tabelul III.2). Transferul analiților în soluție a fost realizat prin aplicarea metodei de dezagregare în prezență de Na₂O₂ iar cuantificarea a fost realizată prin ICP-MS, în condiții similare celor prezentate în Capitolul II.3.

Tabelul III.2 Probe colectate din depozite considerate ca potențiale surse secundare pentru elementele rare

Nr. crt.	Probă	Locație	Descriere depozit
1	CZ-1	Dolní Rozinka, Republica Cehă	Depozit de uraniu în roci metamorfice
2	PL-1	Zelazny Most, Polonia	Steril obținut în urma procesării minereului de cupru îmbogățit
3	PL-2	Rudki, Polonia	Steril obținut în urma procesării minereului de pirită uraniferă
4	PT-1	Cumieira, Portugalia	Filon de cuarț și pegmatit
5	PT-2		
6	PT-3	Coval, Portugal	Depozit de wolfram, sulfuri și oxizi de fier
7	PT-4		
8	PT-5	Elvideira, Portugalia	Filon de cuarț și granit
9	SW-1	New Kankberg, Suedia	Formațiune de andaluzit

Concentrația analiților alături incertitudinea asociată măsurătorilor (de două ori deviația standard a semnalului pentru trei replicare) sunt prezentate în *Tabelul III.3*.

Tabelul III.3 Concentrația elementelor rare și incertitudinea asociată măsurătorilor (mg kg^{-1}) pentru o serie de probe ce reprezintă potențiale surse secundare ale elementelor rare, investigate în cadrul proiectului ENVIREE

	CZ-1	PL-1	PL-2	PT-1	PT-2	PT-3	PT-4	PT-5	SW-1
Y	34,3 $\pm 0,7$	8,66 $\pm 0,19$	6,37 $\pm 0,13$	6,34 $\pm 0,15$	4,41 $\pm 0,35$	15,7 $\pm 0,1$	13,8 $\pm 0,2$	6,88 $\pm 0,08$	19,8 $\pm 0,4$
La	29,1 $\pm 0,9$	9,51 $\pm 0,13$	5,24 $\pm 0,1$	11,9 $\pm 0,4$	13,7 $\pm 0,1$	14,1 $\pm 0,3$	13,3 $\pm 0,4$	8,1 $\pm 0,16$	87,3 $\pm 1,8$
Ce	58,6 $\pm 2,2$	17,2 $\pm 0,2$	10,9 $\pm 0,1$	22,6 $\pm 0,7$	25,4 $\pm 0,2$	26,3 $\pm 0,6$	25,1 $\pm 0,5$	15,5 $\pm 0,5$	163 ± 7
Pr	7,12 $\pm 0,31$	2,2 $\pm 0,08$	1,39 $\pm 0,09$	2,79 $\pm 0,14$	3,25 $\pm 0,02$	3,12 $\pm 0,11$	2,87 $\pm 0,14$	1,9 $\pm 0,12$	16,2 $\pm 0,4$
Nd	28,9 $\pm 1,4$	9,19 $\pm 0,48$	5,58 $\pm 0,27$	10,1 $\pm 0,4$	12,1 $\pm 0,4$	12,1 $\pm 0,1$	11,4 $\pm 0,6$	7,51 $\pm 0,37$	61,4 $\pm 3,1$
Sm	6,4 $\pm 0,5$	2,16 $\pm 0,12$	1,26 $\pm 0,16$	2,13 $\pm 0,18$	2,48 $\pm 0,16$	2,55 $\pm 0,22$	2,37 $\pm 0,3$	1,71 $\pm 0,26$	8,5 $\pm 0,1$
Eu	1,35 $\pm 0,09$	0,83 $\pm 0,09$	0,28 $\pm 0,02$	0,5 $\pm 0,05$	0,49 $\pm 0,07$	0,47 $\pm 0,02$	0,3 $\pm 0,04$	0,25 $\pm 0,02$	2,03 $\pm 0,13$
Gd	6,73 $\pm 0,18$	2,15 $\pm 0,19$	1,35 $\pm 0,12$	1,91 $\pm 0,09$	1,97 $\pm 0,18$	2,79 $\pm 0,27$	2,54 $\pm 0,14$	1,68 $\pm 0,13$	6,68 $\pm 0,05$
Tb	1,02 $\pm 0,04$	0,28 $\pm 0,02$	0,2 $\pm 0,01$	0,32 $\pm 0,02$	0,24 $\pm 0,01$	0,42 $\pm 0,01$	0,36 $\pm 0,02$	0,22 $\pm 0,01$	0,72 $\pm 0,05$
Dy	5,95 $\pm 0,22$	1,54 $\pm 0,15$	1,07 $\pm 0,08$	1,38 $\pm 0,1$	1,09 $\pm 0,14$	2,44 $\pm 0,04$	2,11 $\pm 0,09$	1,2 $\pm 0,05$	3,56 $\pm 0,12$
Ho	1,19 $\pm 0,03$	0,3 $\pm 0,03$	0,22 $\pm 0,02$	0,33 $\pm 0,04$	0,19 $\pm 0,02$	0,51 $\pm 0,04$	0,43 $\pm 0,03$	0,23 $\pm 0,03$	0,72 $\pm 0,04$
Er	3,42 $\pm 0,02$	0,84 $\pm 0,07$	0,6 $\pm 0,06$	0,73 $\pm 0,02$	0,48 $\pm 0,13$	1,39 $\pm 0,17$	1,18 $\pm 0,08$	0,66 $\pm 0,01$	2,20 $\pm 0,11$
Tm	0,49 $\pm 0,03$	0,12 $\pm 0,02$	0,08 $\pm 0,02$	0,16 $\pm 0,02$	0,08 $\pm 0,01$	0,21 $\pm 0,01$	0,18 $\pm 0,01$	0,09 $\pm 0,01$	0,35 $\pm 0,03$
Yb	2,96 $\pm 0,16$	0,73 $\pm 0,05$	0,49 $\pm 0,03$	0,68 $\pm 0,11$	0,46 $\pm 0,07$	1,33 $\pm 0,16$	1,05 $\pm 0,14$	0,66 $\pm 0,09$	2,48 $\pm 0,08$
Lu	0,43 $\pm 0,02$	0,11 $\pm 0,01$	0,08 $\pm 0,01$	0,17 $\pm 0,02$	0,07 $\pm 0,02$	0,21 $\pm 0,02$	0,16 $\pm 0,01$	0,09 $\pm 0,01$	0,40 $\pm 0,02$
Σ_{REEs}	188 \pm 7	56 \pm 2	35 \pm 1	62 \pm 3	67 \pm 2	84 \pm 2	77 \pm 3	47 \pm 2	375 \pm 13

Distribuția valorilor normalizate la valorile medii din scoarța terestră superioară (UCC – Upper Continental Crust, (Taylor și McLennan, 1995)) este prezentată în *Figura III.1*.

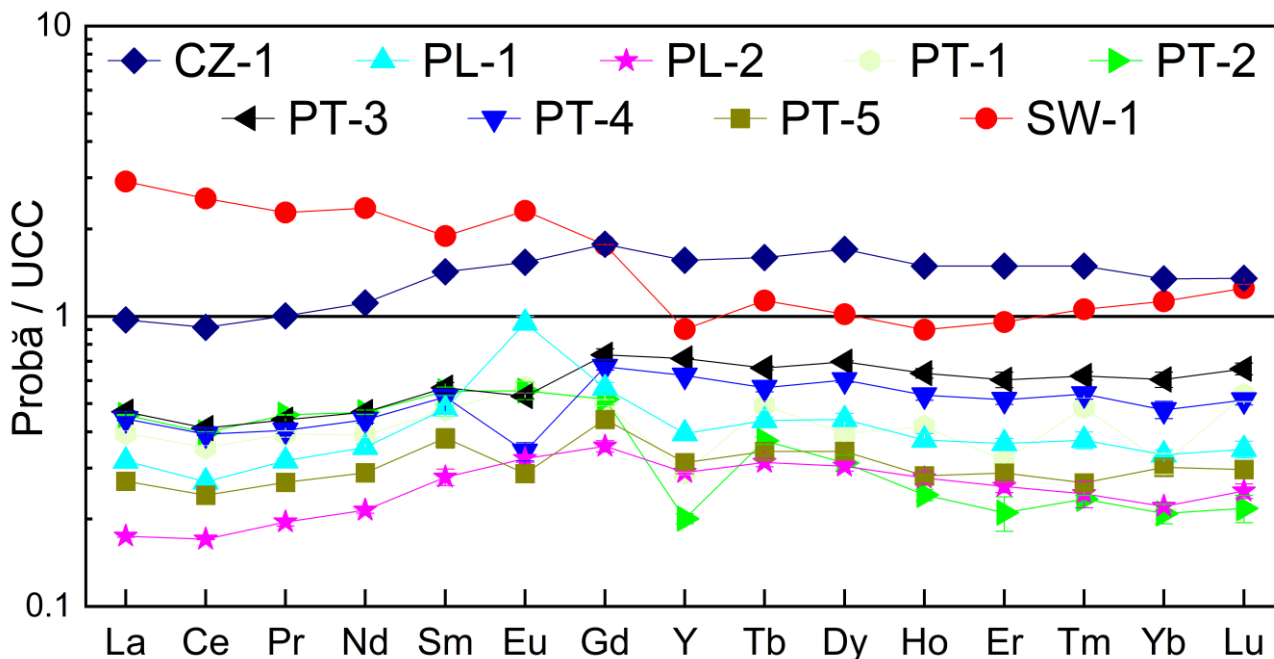
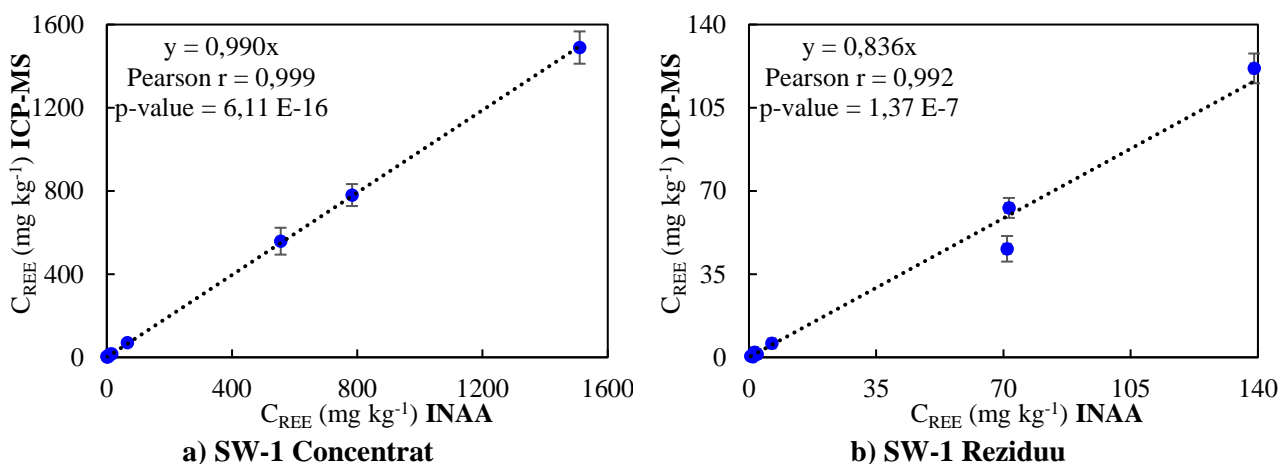


Figura III.1 Distribuția valorilor normalizate la UCC ale concentrațiilor elementelor rare din probele privite ca potențiale surse secundare.

Așa cum se poate observa, dintre probele supuse analizei valori normalizate mai mari decât 1 sunt întâlnite doar în cazul a două probe (SW-1 și CZ-1). Pe lângă analiza prin ICP-MS, o parte dintre elementele rare, mai exact La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb și Lu, au fost determinate după aplicarea unor proceduri de concentrare ecologice și prin tehnica INAA (Inorganic/Instrumental Neutron Activation Analysis). Analiza a fost realizată de către grupul de cercetare din cadrul IST-ID, unul dintre partenerii în proiectul ENVIREE. Astfel, a fost posibilă realizarea unei intercomparări a rezultatelor obținute prin ICP-MS cu cele generate de INAA. Corelația rezultatelor este prezentată în *Figura III.2*.



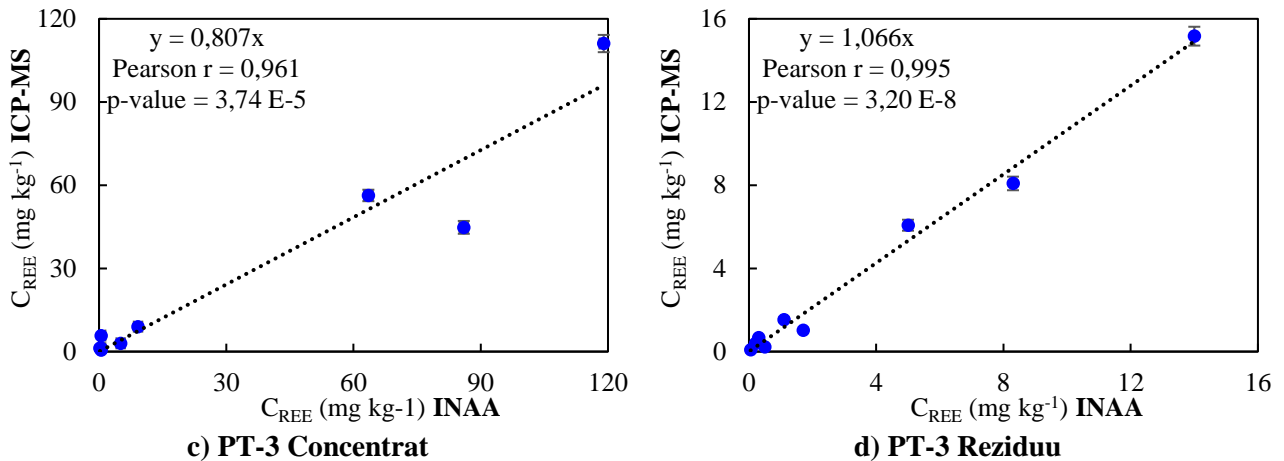


Figura III.2 Corelația dintre valorile concentrațiilor pentru o parte dintre elementele rare (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb și Lu) obținute prin aplicarea tehnicii **INAA** vs **ICP-MS**.

Rezultatele scot în evidență mai multe aspecte, notabilă fiind certificarea suplimentară a faptului că etapa preparativă conduce la transferul cantitativ al analiților în soluție pentru probe cu matrici complexe și bogate în SiO₂, dar și faptul că acuratețea metodei globale de analiză prin ICP-MS este ridicată.

III.2 Evaluarea impactului antropogen și a distribuției elementelor rare și refractare din probe de sediment colectate din lacul de acumulare Podu Iloaiei, Iași

Elementele rare sunt foarte buni trăsori pentru diverse procese chimice din mediu datorită comportamentului chimic specific (Elderfield și Greaves, 1982; Nozaki, 2001). Lacul de acumulare Podu Iloaiei este localizat la aproximativ 30 km de orașul Iași. Lacul este dispus pe râul Bahluț, din bazinul hidrografic Bahlui, fiind una dintre cele mai importante resurse pentru acvacultură din regiune (Amarandei *et al.*, 2021). În *Figura III.3* sunt evidențiate locațiile de prelevare a probelor de sediment.



Figura III.3 Harta lacului de acumulare Podu Iloaiei și indicarea locațiilor de colectare a probelor de sediment

Pe lângă probe de sediment au fost supuse analizei și probe de apă de suprafață, în vederea determinării conținutului de elemente rare și metale refractare. După parcurgerea unor etape preparative au fost generate seturi de probe ce au permis determinarea conținutului total dar și solubil în apă pentru probele de sediment dar și a conținutului total din probele de apă de suprafață. Parametrii ce descriu sensibilitatea metodei de analiză, alături de izotopul utilizat în cuantificare și domeniul de etalonare sunt prezentați în *Tabelul III.4*.

Tabelul III.4 Parametri ce descriu sensibilitatea metodei de analiză a elementelor rare și metalelor refractare, aplicată în studiul probelor de mediu colectate din lacul de acumulare Podu Iloaiei

Cuantificare 1 (apă de suprafață)			Cuantificare 2 (sediment)			
Analit	Domeniul de etalonare ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LoQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Domeniul de etalonare ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LoQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	*	**
					LoQ _s (mg kg^{-1})	LoQ _s (mg kg^{-1})
Elemente rare						
⁸⁹ Y	0,25 ÷ 5	0,32	0,25 ÷ 5	0,06	0,006	0,653
¹³⁹ La	0,25 ÷ 5	0,17	0,25 ÷ 5	0,04	0,004	0,649
¹⁴⁰ Ce	0,25 ÷ 5	0,17	0,25 ÷ 5	0,12	0,012	0,831
¹⁴¹ Pr	0,5 ÷ 10	0,17	1 ÷ 25	0,20	0,020	0,099
¹⁴⁶ Nd	0,25 ÷ 5	0,19	0,25 ÷ 5	0,35	0,035	0,562
¹⁴⁷ Sm	0,25 ÷ 5	0,08	0,5 ÷ 10	0,24	0,024	0,122
¹⁵³ Eu	0,25 ÷ 5	0,14	0,25 ÷ 5	0,17	0,017	0,083
¹⁵⁷ Gd	0,25 ÷ 5	0,39	0,25 ÷ 5	0,16	0,016	0,089
¹⁵⁹ Tb	0,25 ÷ 5	0,05	0,25 ÷ 5	0,08	0,008	0,040
¹⁶³ Dy	0,5 ÷ 10	0,27	0,5 ÷ 10	0,10	0,010	0,051
¹⁶⁵ Ho	0,25 ÷ 5	0,06	0,25 ÷ 5	0,11	0,011	0,056
¹⁶⁶ Er	0,5 ÷ 10	0,15	0,25 ÷ 5	0,13	0,013	0,067
¹⁶⁹ Tm	0,25 ÷ 5	0,16	0,25 ÷ 5	0,08	0,008	0,040
¹⁷² Yb	0,25 ÷ 5	0,28	0,25 ÷ 5	0,15	0,015	0,075
¹⁷⁵ Lu	0,5 ÷ 10	0,03	0,25 ÷ 5	0,05	0,005	0,023
Metale refractare						
⁴⁷ Ti	10 ÷ 200	3,63	5 ÷ 100	0,93	0,093	0,466
⁵¹ V	0,25 ÷ 5	0,20	0,25 ÷ 5	0,18	0,018	0,752
⁵² Cr	0,5 ÷ 10	0,26	0,25 ÷ 5	0,15	0,015	0,509
⁹⁰ Zr	0,25 ÷ 5	0,24	0,25 ÷ 5	0,38	0,038	0,686
⁹³ Nb	1 ÷ 25	0,42	1 ÷ 25	0,07	0,007	0,035
⁹⁵ Mo	0,5 ÷ 10	0,11	0,25 ÷ 5	0,35	0,035	0,176
¹⁷⁸ Hf	0,25 ÷ 5	0,29	0,5 ÷ 10	0,21	0,021	0,104
¹⁸¹ Ta	0,25 ÷ 5	0,17	0,25 ÷ 5	0,25	0,025	0,123
¹⁸² W	0,25 ÷ 5	0,22	0,25 ÷ 5	0,07	0,007	0,034
¹⁹³ Ir	0,25 ÷ 5	1,96	0,5 ÷ 10	0,82	0,082	0,410

* - valoare specifică metodei de determinare a fracției solubile în apă a analiților din sediment

** - valoare specifică metodei de determinare a conținutului total din sediment

Distribuția valorilor normalizate la condrită și UCC, ale concentrațiilor totale pentru elementele rare din probele de sediment investigate, este prezentată în *Figura III.4*. Valorile concentrațiilor elementelor rare din condrită și UCC au fost preluate din (McLennan, 1989; Taylor și McLennan, 1995).

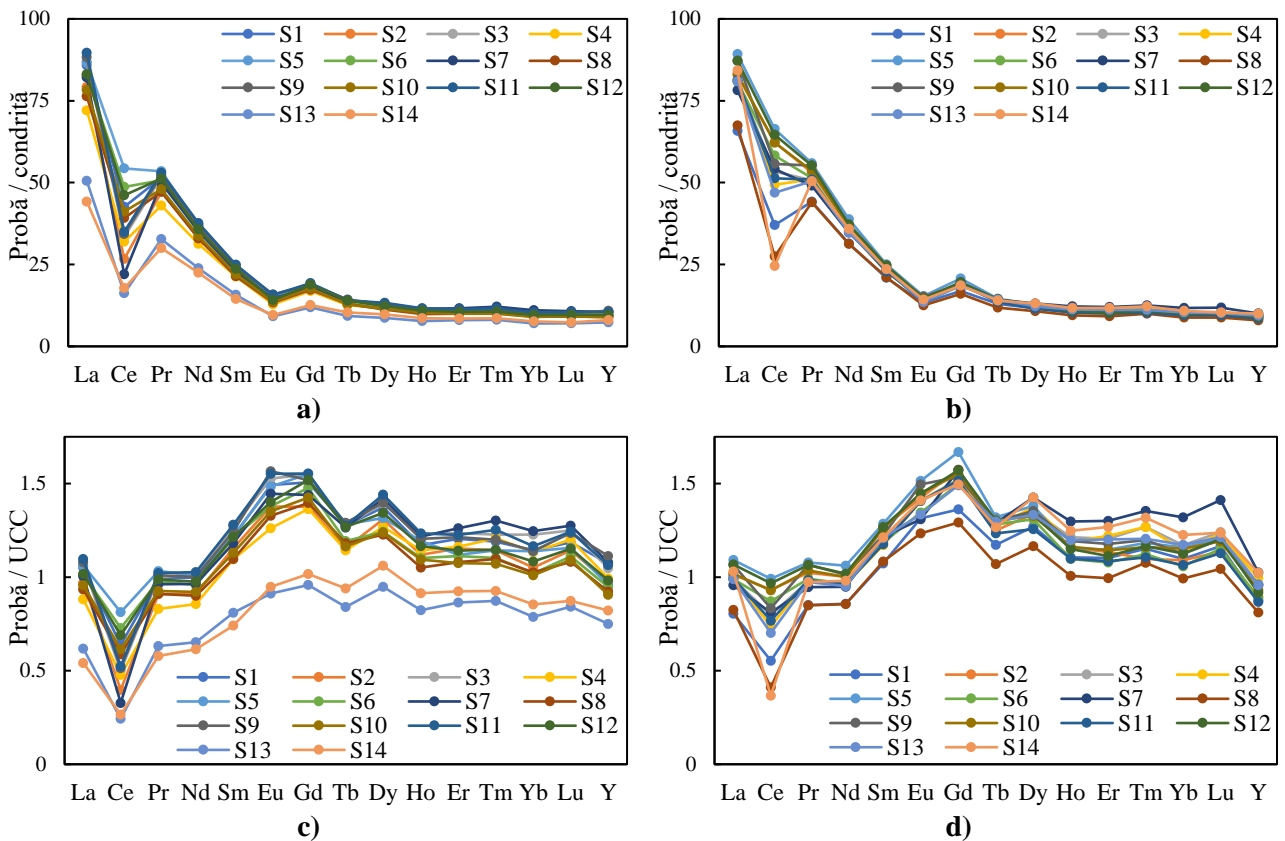


Figura III.4 Distribuția concentrațiilor elementelor rare normalizate la **condrită** pentru probele colectate în: **a) iulie**, respectiv **b) octombrie** și normalizate la valorile **UCC** pentru probele colectate în: **c) iulie**, respectiv **d) octombrie**

Distribuția valorilor normalizate la condrită a scos în evidență prezența unor anomalii negative pentru Ce și Eu dar și a unei anomalii pozitive în cazul Gd (Soroaga *et al.*, 2022a). Anomalia Eu (Eu/Eu*) este relativ comună în cazul scoarței terestre superioară (Sojka *et al.*, 2021; Song *et al.*, 2017). Valori negative pentru anomalia Ce ($Ce/Ce^* < 1$) au fost identificate în cazul tuturor probelor supuse analizei. Evaluarea numerică a anomaliei Ce a scos în evidență existența unui potențial oxidativ al masei de apă mai ridicat în luna octombrie.

A fost identificată anomalie pozitivă a Gd în cazul tuturor probelor investigate, funcție de punctul de prelevare valorile variind între 1,15 și 1,24 pentru probele colectate în luna iulie, respectiv între 1,18 și 1,28 pentru octombrie. Anomalia pozitivă a Gd ar putea fi asociată surselor antropogene, ținând cont de faptul că agenții de contrast ce conțin Gd sunt utilizați în experimente de Imagistică medicală prin Rezonanță Magnetică Nucleară (IRM) (Ebrahimi și Barbieri, 2019; Hatje *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2019) iar zona investigată este situată la aproximativ 30 km de zona metropolitană Iași.

Îmbogățirea probelor în elemente rare cu masă medie (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) este asociată mineralelor pe bază de fosfat (Hannigan și Sholkovitz, 2001), prezența acestora în mediu fiind

asociată de cele mai multe ori cu existența unor procese geochimice (Hannigan și Sholkovitz, 2001; Lecuyer *et al.*, 2004; Sholkovitz, 1995; Zhang *et al.*, 2012) dar care ar putea indica și contribuția factorilor antropogeni precum poluarea cu fosfogips (Wang *et al.*, 2019) sau utilizarea fertilizatorilor pe bază de fosfor.

III.3 Evaluarea concentrației elementelor rare și a unor metale refractare din probe de mediu corespunzătoare unei locații izolate

A fost investigată distribuția elementelor rare și a unor metale refractare (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ta și W) din mai multe probe de sediment de râu din bazinul hidrografic al râului Bistricioara (râul Bistricioara și afluenții acestuia: Primătar, Bradul, Prisăcani, Barasău, Grințieșul Mare și Valea Seacă), din Carpații Orientali, România.

Procesarea probelor, în vederea transferului cantitativ al analiților în soluție a fost realizată prin aplicarea procedurii de dezagregării în prezență de Na₂O₂, condițiile de lucru utilizate fiind similare celor prezentate în Capitolul II.3. Cuantificarea elementelor rare dar și a unor metale refractare a fost realizată prin tehnica ICP-MS iar odată cu probele a fost supus analizei și un MRC (TILL-1) cu matrice similară. Rezultatele obținute în cazul MRC TILL-1 pentru elementele rare și o serie de metale refractare, cuantificate prin metode de analiză cu standard intern sunt prezentate în *Tabelul III.5*, alături de valorile certificate ale concentrațiilor preluate din certificatul de analiză (CCRMP, 1995).

Tabelul III.5 Concentrații obținute pentru elementele rare și metalele refractare din MRC TILL-1 procesat odată cu probele de sediment colectat din albia râului Bistricioara și a afluenților acestuia.

Analit	Concentrație (mg kg ⁻¹)		Analit	Concentrație (mg kg ⁻¹)	
	Determinată	Certificată		Determinată	Certificată
Y	37,8 ± 1,2	38	Tm	0,55 ± 0,08	
La	28,5 ± 1,1	28	Yb	4,35 ± 0,87	3,9
Ce	70,9 ± 4,3	71	Lu	0,54 ± 0,09	0,6
Pr	6,31 ± 0,47		Ti	5738 ± 92	5990
Nd	25,9 ± 1,3	26	V	115 ± 5	99
Sm	7,04 ± 0,97	5,9	Cr	52,6 ± 2,5	65
Eu	1,52 ± 0,27	1,3	Zr	449 ± 34	502
Gd	5,29 ± 0,74		Nb	12,0 ± 1,3	10
Tb	0,88 ± 0,08	1,1	Mo	0,70 ± 0,13	2
Dy	6,39 ± 0,54		Ta	0,69 ± 0,08	0,7
Ho	0,99 ± 0,15		W	0,87 ± 0,31	<1
Er	3,42 ± 0,54	3,6			

Concentrațiile elementelor rare și a metalelor refractare din probe de sediment colectate din albia râului Bistricioara și a afluenților acestuia sunt prezentate în (Sandu *et al.*, 2021). Distribuția valorilor normalizate la UCC ale concentrațiilor elementelor rare este prezentată în *Figura III.5*, valorile fiind discriminate funcție de locația de colectare a probelor.

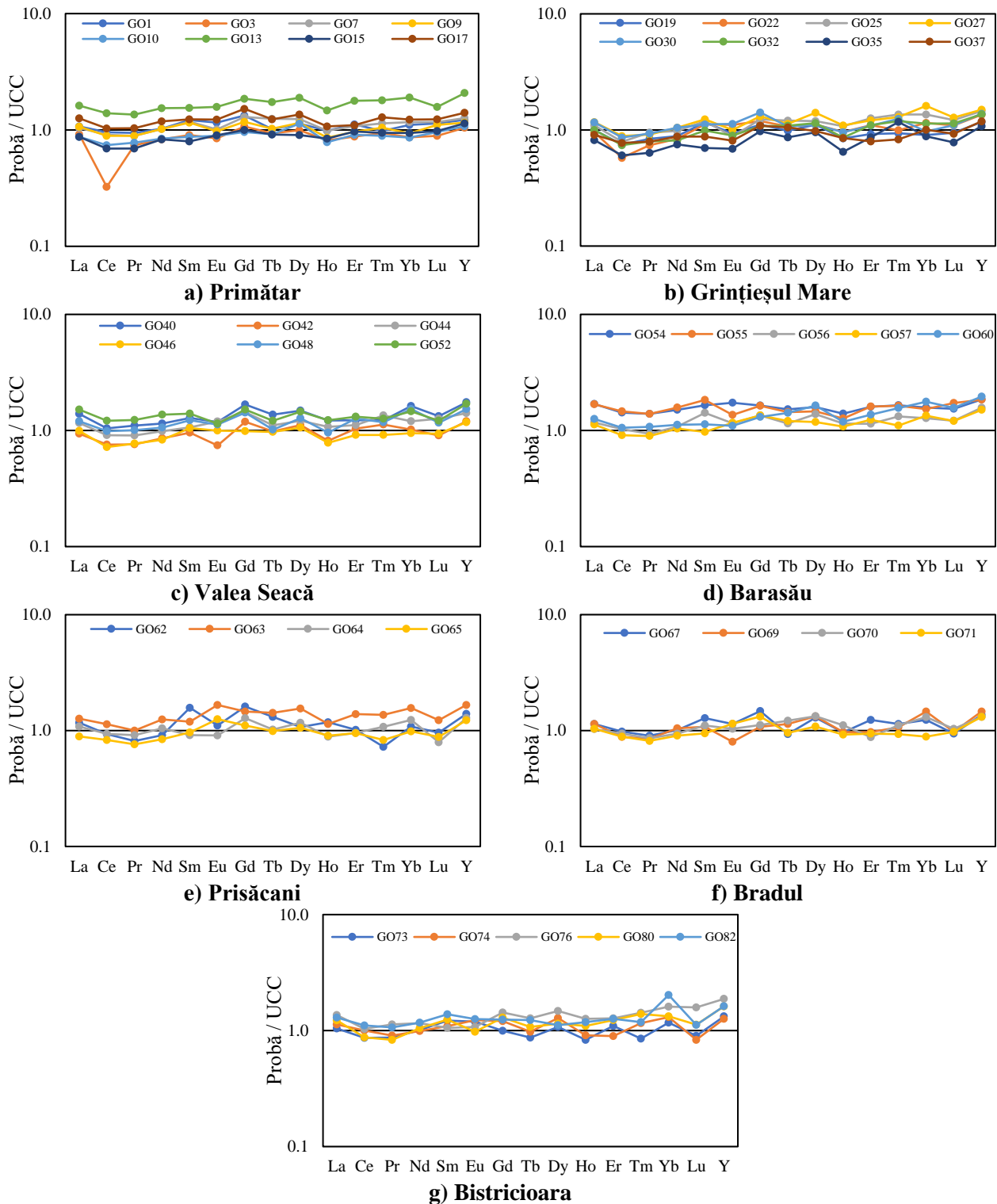


Figura III.5 Distribuția valorilor normalizate ale concentrației elementelor rare pentru sedimentul colectat din albia râului Bistricioara și afluenții acestuia.

Distribuția valorilor normalizate la UCC a concentrațiilor elementelor rare scoate în evidență lipsa unor procese semnificative de fracționare individuală a elementelor rare. Cu toate acestea, o ușoară îmbogățire poate fi observată în cazul elementelor rare grele (HREE - Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), comparativ cu elementele rare ușoare (LREE – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) atunci când se compară valorile medii obținute în urma normalizării la UCC. Rezultatele obținute au stat la baza caracterizării din punct de vedere geochemic a bazinului hidrografic al râului Bistricioara, așa cum este prezentat în [Sandu et al., \(2021\)](#).

III.4 Determinarea gradului de îmbogățire și/sau fracționarea elementelor rare și a metalelor refractare din fosile

Concentrația elementelor rare (Y și lantanidele) și a unor metale refractare (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta și W) a fost evaluată în cazul unor probe colectate din două locații aflate în vecinătatea Municipiului Iași, și anume Bârnova și Țibana. Au fost supuse analizei atât fosile cât și probe de sediment / argilă colectate din aceeași zonă și utilizate ca reper pentru studiul comparativ și identificarea unor posibile fracționări.

Morfologia fosilelor (*Figura III.6*) a fost investigată cu ajutorul Microscopiei Electronice De Baleiaj (SEM). În acest scop a fost utilizat instrumentul FEI Quanta 250 din infrastructura CERNESIM, din cadrul Universității Alexandru Ioan Cuza din Iași. Din informațiile obținute în urma analizei morfologice se identifică în special un caracter poros al fosilelor, mai puțin în cazul moluștelor, aspect ce ar putea influența fracționarea unora dintre analiți, funcție de condițiile de mediu.

Etapa preparativă aplicată probelor de fosile sub formă de pulbere a inclus dezagregarea în stare solidă în prezență de Na₂O₂. Cuantificarea speciilor de interes a fost realizată prin ICP-MS, în baza metodei de analiză cu standard intern.

Rezultatele obținute în cazul metalelor refractare au fost normalizate la UCC pentru o mai bună vizualizare a distribuției analiților în probele investigate. Rezultate foarte asemănătoare prin prisma distribuției valorilor normalizate la UCC ([McLennan, 2001](#)) ale concentrației au fost obținute în cazul Ti, Cr, Nb, Hf (*Figura III.7*).

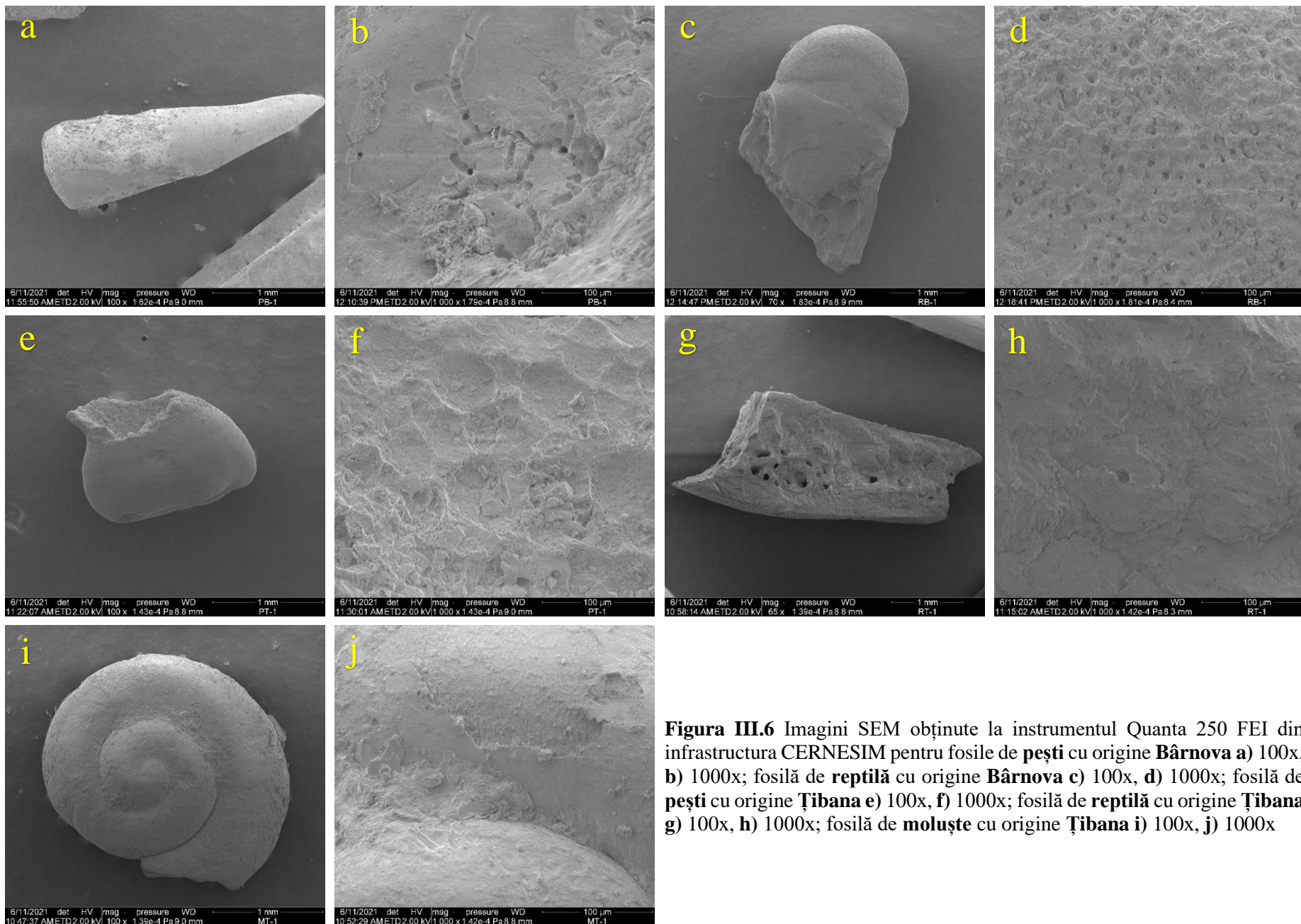


Figura III.6 Imagini SEM obținute la instrumentul Quanta 250 FEI din infrastructura CERNESIM pentru fosile de **pești** cu origine **Bârnova** **a)** 100x, **b)** 1000x; fosilă de **reptilă** cu origine **Bârnova** **c)** 100x, **d)** 1000x; fosilă de **pești** cu origine **Țibana** **e)** 100x, **f)** 1000x; fosilă de **reptilă** cu origine **Țibana** **g)** 100x, **h)** 1000x; fosilă de **moluște** cu origine **Țibana** **i)** 100x, **j)** 1000x

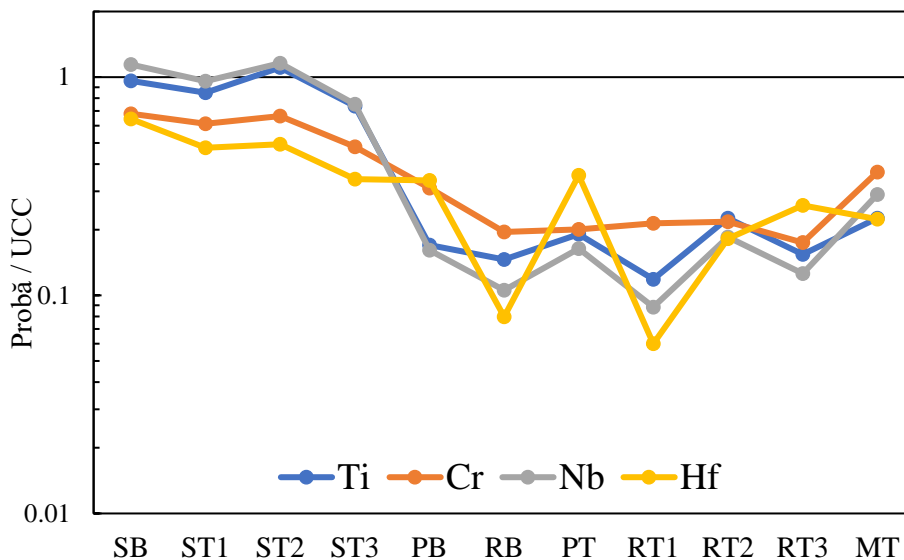


Figura III.7 Distribuția valorilor normalizate la UCC a concentrațiilor unor metale refractare în cadrul probelor analizate

Primele patru valori prezentate în figură reprezintă probe de sediment / argilă iar următoarele 7 reprezintă cele 3 tipuri de fosile (pești, reptile și moluște). Valorile concentrațiilor analiților reprezintă între 13% și 15% pentru Ti, 19% și 40% pentru Cr, 10% și 32% pentru Nb, respectiv 7% și 39% pentru Hf, din valoarea media a concentrației din sediment.

În ceea ce privește elementele rare, dacă în cazul probelor de sediment SB, ST1 și ST2 au fost obținute valori însumate ale concentrației comparative cu abundența normală din scoarța terestră superioară, (McLennan, 2001), în cazul probei de sediment ST3 valoarea obținută a fost mult mai mare. Valori cu adevărat ridicate au fost obținute în cazul unora dintre probele de fosile. Distribuția valorilor normalizate la UCC a concentrațiilor elementelor rare funcție de probă este prezentată în *Figura III.8*.

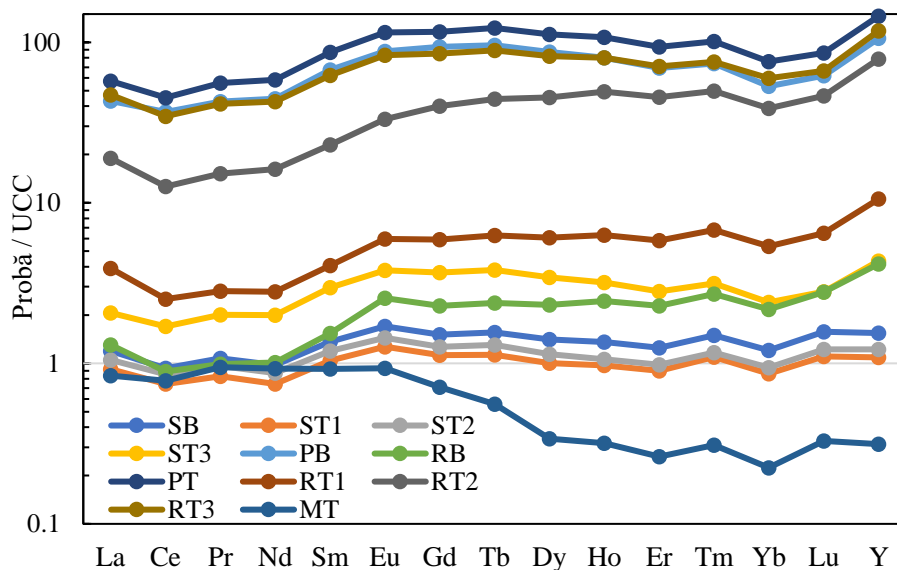


Figura III.8 Distribuția valorilor normalizate la UCC a concentrațiilor elementelor rare în cadrul probelor analizate

Rezultatele măsurătorilor realizate în cazul probelor de sediment / argilă și fosile de pești, reptile și moluște, colectate din zona Bârnova și Țibana pot sta la baza caracterizării geochemice și geologice atât a probelor supuse analizei cât și a zonei investigate.

III.5 Cuantificarea unor elemente rare și metale refractare din probe de licheni colectate din zona urbană Iași

Matricea de licheni prezintă interes deosebit în studii de monitorizare a poluării / contaminării unor anumite locații și este utilizată în mod tradițional pentru evaluarea poluării atmosferice (Adamo *et al.*, 2007; Branquinho *et al.*, 1999; Richardson și Nieboer, 1981).

În vederea determinării concentrațiilor elementelor rare și a metalelor refractare au fost supuse analizei o serie de probe cu matrice de licheni din speciile *Xanthoria parietina* (XP) și *Phaeophyscia orbicularis* (PO), colectate din 12 locații din zona metropolitană Iași (Pîndaru, 2013) (Tabelul III.6).

Tabelul III.6 Discriminarea probelor funcție de locația de prelevare și specie

Locație	Zone împădurite (17 probe)				Zone urbane (27 probe)			
	Bucium		Copou		Podu Roș		Tudor Vladimirescu	
Matrice	PO	XP	PO	XP	PO	XP	PO	XP
Număr probe	5	9	-	3	6	8	6	7
	TOTAL PO: 17 probe				TOTAL XP: 27 probe			

Dezagregarea probelor a fost realizată pe cale umedă, în prezență de apă regală și sub acțiunea microundelor, urmărind procedura de lucru descrisă în *Capitolul II.2*.

Valori sub LoQ în cazul tuturor probelor supuse analizei au fost identificate în cazul Sc ($< 0,34 \text{ mg kg}^{-1}$), dar și pentru Nb ($< 1,44 \text{ mg kg}^{-1}$), Ta ($< 5,73 \text{ mg kg}^{-1}$) și elementele rare grele: Eu ($< 1 \text{ mg kg}^{-1}$), Tb ($< 0,36 \text{ mg kg}^{-1}$), Dy ($< 1,31 \text{ mg kg}^{-1}$), Ho ($< 0,57 \text{ mg kg}^{-1}$), Er ($< 1,36 \text{ mg kg}^{-1}$), Tm ($< 0,46 \text{ mg kg}^{-1}$), Yb ($< 2,53 \text{ mg kg}^{-1}$) și Lu ($< 0,22 \text{ mg kg}^{-1}$). În cazuri izolate au fost determinate valori ale concentrației pentru Y și Gd, în special în probele cu origine Tudor Vladimirescu. Distribuție similară este întâlnită în cazul Mo, Hf, W, La, Nd și Sm. Parametrii descriptivi evaluați global, dar și discriminați pe locații sau pe specia de licheni, sunt prezentați în *Tabelul III.7*. Singurii analiți pentru care valorile concentrațiilor au fost determinate în cazul tuturor probelor supuse analizei au fost Ti, V, Zr, Ce și Pr.

Tablelul III.7 Parametri descriptivi obținuți în urma analizei concentrațiilor elementelor rare și a metalelor refractare din probele de licheni din zona metropolitană Iași și valori discriminate între cele două specii (**T**-toate probele; **XP**- *Xanthoria parietina*; **PO**- *Phaeophyscia orbicularis*)

(mg kg ⁻¹)		N	Medie	SD	Minim	Mediană	Maxim
Ti	T	44	152	88	28	160	420
	XP	27	123	61	28	135	216
	PO	17	197	107	30	190	420
V	T	44	5,93	2,88	2,02	5,92	15,18
	XP	27	4,85	1,70	2,02	5,00	7,62
	PO	17	7,66	3,52	2,51	7,24	15,18
Y	T	20	2,55	0,87	1,84	2,29	5,34
	XP	10	2,15	0,26	1,84	2,14	2,66
	PO	10	2,96	1,08	1,85	2,58	5,34
Zr	T	44	4,74	2,28	1,31	4,29	11,30
	XP	27	3,88	1,40	1,31	4,02	6,50
	PO	17	6,10	2,76	2,19	5,72	11,30
Mo	T	22	1,84	1,41	0,88	1,29	7,27
	XP	12	1,66	1,77	0,88	1,19	7,27
	PO	10	2,04	0,85	1,19	1,68	3,41
La	T	32	4,18	1,59	1,90	3,59	7,94
	XP	19	3,34	0,87	1,90	3,45	5,38
	PO	13	5,41	1,62	2,81	4,91	7,94
Ce	T	44	6,85	3,90	1,44	6,79	16,36
	XP	27	5,46	2,61	1,44	6,28	10,70
	PO	17	9,07	4,61	2,21	9,19	16,36
Pr	T	44	0,82	0,44	0,22	0,81	1,87
	XP	27	0,67	0,31	0,22	0,77	1,21
	PO	17	1,07	0,51	0,32	1,06	1,87
Nd	T	28	4,25	1,35	2,68	3,98	7,31
	XP	15	3,54	0,73	2,68	3,42	5,01
	PO	13	5,08	1,45	2,75	5,38	7,31
Sm	T	25	1,00	0,26	0,64	0,94	1,62
	XP	13	0,84	0,16	0,64	0,82	1,18
	PO	12	1,17	0,23	0,91	1,11	1,62
Gd	T	18	0,88	0,21	0,58	0,90	1,31
	XP	7	0,81	0,18	0,58	0,91	1,01
	PO	11	0,93	0,22	0,60	0,90	1,31
Hf	T	22	0,88	0,17	0,74	0,85	1,54
	XP	12	0,90	0,21	0,75	0,83	1,54
	PO	10	0,87	0,11	0,74	0,88	1,02
W	T	12	4,43	2,41	1,89	3,35	9,24
	XP	2	5,57	5,20	1,89	5,57	9,24
	PO	10	4,20	1,94	2,54	3,35	8,35

Tratamentul statistic aplicat rezultatelor măsurătorilor scoate în evidență concentrații mai mari în cazul probelor de *Phaeophyscia orbicularis*, valorile fiind în medie cu 40% până la 70% mai mari în cazul concentrațiilor determinate pentru Ti, V, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd și Sm față de cele obținute pentru *Xanthoria parietina*.

Rezultatele obținute au fost comparate cu studii prezentate în literatura de specialitate pentru probe de licheni colectate din zone aflate în proximitatea sau chiar în așezări urbane

importante (*Tabelul III.8*). Au fost comparate concentrațiile medii obținute în acest studiu în cazul La, Ce, Nd, Sm și Hf cu cele obținute la analiza probelor de licheni din specia *Xantoria parietina* colectați din zona Draria, Baraki și Reghaia, poziționate la periferia centrului urban Alger, capitala Algeriei (*Azli et al., 2021*). Valorile maxime obținute pentru Ce în cazul probelor de *Xantoria parietina* colecte din zona Iași sunt apropiate de valoarea medie pentru locația Baraki, aflată la 10÷15 km de centrul urbanistic Alger (*Azli et al., 2021*).

Tabelul III.8 Compararea rezultatelor obținute în urma analizei probelor de licheni din zona metropolitană Iași cu studii similare din literatură. ^{a,b,c} (*Azli et al., 2021*); ^{d,e,f} (*Dron et al., 2021*); ^g (*Conti and Cecchetti, 2001*); ^{h,i} (*Salo et al., 2012*)

(mg kg ⁻¹)	Acest studiu	Valori din literatură			
Ti	152 (28 ÷ 420)	112 ^h	153 ⁱ		
V	5,93 (2,02 ÷ 15,2)	10,7 ± 3,6 ^d	5,91 ± 1,74 ^e	3,66 ± 1,40 ^f	5,2 ^g
Mo	1,84 (0,88 ÷ 7,27)	3,15 ± 0,94 ^d	2,23 ± 0,86 ^e	0,96 ± 0,58 ^f	
La	4,18 (1,90 ÷ 7,94)	2,95 ± 0,54 ^a	7,95 ± 0,83 ^b	15,3 ± 0,37 ^c	
Ce	6,85 (1,44 ÷ 16,4)	6,41 ± 0,40 ^a	19,89 ± 1,81 ^b	28,4 ± 2,81 ^c	
Nd	4,25 (2,68 ÷ 7,31)	2,56 ± 1,10 ^a			
Sm	1,00 (0,64 ÷ 1,62)	0,47 ± 0,20 ^a	13,5 ± 0,2 ^b	15,3 ± 0,2 ^c	
Hf	0,88 (0,74 ÷ 1,54)		1,97 ± 0,19 ^b	3,10 ± 0,23 ^c	

Compararea rezultatelor obținute pentru cuantificarea V și Mo din probele deindică rezultate similare în cazul zonei metropolitane Iași cu cele obținute pentru locația Port-Saint-Louis-du-Rhône, Franța (*Dron et al., 2021*). Prezența V și Mo în aceste probe ar putea indica contribuții din partea arderii biomasei și / sau emisiilor industriale (*Dron et al., 2021*). Valoarea media a concentrației V din acest studiu este similară și cu cea obținută în cazul drumurilor caracterizate de trafic intens din zona urbană Turku, și zona industrială Harjavalta, Finlanda (*Salo et al., 2012*).




CONCLUZII GENERALE

Dezideratul cuantificării elementelor rare și a metalelor refractare din diverse matrici naturale complexe a condus la evaluarea unor metode de analiză a acestora. Au fost testate atât analiza directă a probelor solide cât și parcurgerea diferitelor proceduri preparative cu scopul transferului cantitativ al analiților în soluții apoase cu un conținut redus de material dizolvat.




Cuantificarea speciilor de interes a fost realizată având drept obiective: a) identificarea unor potențiale resurse noi la nivel European; b) caracterizarea diferitelor probe de mediu din perspectiva cunoașterii concentrațiilor analiților și evaluării surselor acestora; c) utilizarea distribuției elementelor pentru caracterizarea indirectă a unor parametri fizico-chimici ai mediului.

Metode de analiză optimizate

Tehnica LA-ICP-MS

-  Urmare a studiului realizat pentru optimizarea metodei de analiză LA-ICP-MS au fost evidențiate o serie de probleme ce derivă în special din modalitatea de pregătire a probelor. Pentru depășirea problemelor identificate a fost proiectată și implementată o strategie experimentală, în vederea optimizării performanțelor metodei de analiză.
-  S-a identificat faptul că avantajul care derivă din timpul scurt de analiză, datorită capacității de analiză directă, este anulat de timpul necesar a fi alocat etapelor de pregătire a probelor.
-  Tehnica este potrivită doar în determinarea concentrațiilor din matrici pentru care sunt disponibile materiale de referință certificată cu matrice identică probelor.

Tehnica ICP-MS, dezagregare în soluție

-  A fost dezvoltată, optimizată și caracterizată o metodă de analiză a elementelor rare și a metalelor refractare din probe solide ce implică dezagregarea asistată de microunde în prezență de acizi minerali și analiza prin tehnica ICP-MS.
-  Metoda este potrivită pentru cuantificarea analiților din probe de mediu cu matrice organică.
-  Pentru caracterizarea performanței metodei de analiză este absolut necesară utilizarea unui MRC cu matrice similară probelor de interes (în studiul realizat MRC IAEA-336, matrice de licheni).

- Metoda permite cuantificarea la un nivel de încredere $\alpha = 0,05$ a unor elemente pentru care există valori certificate ale concentrațiilor, precum Ce, La, Sm, Cr, Eu, Lu, Nd, Tb, V și Yb aflate peste LoQ_s .

Tehnica ICP-MS, dezagregare în stare solidă

- A fost dezvoltată, optimizată și caracterizată o metodă de analiză a elementelor rare din probe solide, complexe, cu un conținut ridicat de silicați.
- Studiul realizat a permis stabilirea condițiilor optime de procesare prin prisma concentrațiilor elementelor rare din MRC JR-1 (riolit) și MRC JG-2 (granit): a) utilizarea unei rampe de încălzire de aproximativ $7,5^\circ\text{C min}^{-1}$, b) procesare la 460°C pentru 10 minute, c) utilizarea modului de lucru ce implică diluția suplimentară a aerosolilor cu gaz purtător (HMI) la ICP-MS, d) cuantificare realizată prin metoda standardului intern.
- Evaluarea performanței metodei necesită utilizare de materiale de referință certificate cu matrice complexă (JA-1 (andezit), JB-3 (bazalt), JG-2 (granit), JG-3 (granodiorit), JR-1 și JR-2 (riolit), respectiv TILL-1 (argilă)).
- Metoda permite determinarea acurată a concentrațiilor elementelor rare și metalelor refractare în condiții de repetabilitate și reproductibilitate.
- A fost evaluată incertitudinea extinsă și a fost calculată ponderea relativă a acesteia față de valoarea certificată a concentrației, identificându-se următoarele: a) aproximativ trei sferturi din incertitudinea extinsă este asociată etapei de cuantificare (incertitudine asociată calibrării < incertitudine semnal standard intern < incertitudine semnal analit); b) diferența este atribuită etapelor preparative (pipetarea standardului intern < incertitudinea concentrației soluției stoc a analitului ~ incertitudinea concentrației soluției stoc a standardului intern < pipetarea standardului analitului < cântărirea probei).
- Metoda de analiză dezvoltată și optimizată are avantajul major de a putea fi implementată în laboratoare de analiză fizico-chimică convenționale, fără a fi necesară infrastructură specifică lucrului cu HF.

Determinarea concentrațiilor elementelor rare și metalelor refractare din diverse surse

Surse secundare pentru REE la nivel european

- A fost investigată o serie de surse secundare (deșeuri miniere, nouă probe din patru țări: Polonia, Portugalia, Republica Cehă, Suedia) cu potențial pentru extracția de elemente rare la nivel European, urmare a participării Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași

(UAIC) ca partener în cadrul proiectului ENVIREE (PN-III-ERAMIN-ERANET) alături de alți 10 membri atât din mediul academic cât și guvernamental sau din industrie.

- ✿ Măsurătorile realizate au scos în evidență valori ale concentrațiilor mai mari decât abundența normală din scoarța terestră în cazul elementelor rare ușoare (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) doar în proba cu origine Suedia și a elementelor rare grele (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu și Y) doar în proba cu origine Republica Cehă.
- ✿ Pentru probele obținute prin aplicarea unor proceduri ecologice de concentrare (separare gravimetrică și flotație) au fost determinate concentrațiile ale elementelor rare ce au stat la baza calculării unor factori de îmbogățire cuprinși între 1,5 și 9,7 în cazul materialului cu origine Suedia, respectiv între 1,7 și 4,2 în cazul materialului cu origine Portugalia.
- ✿ Rezultatele generate prin tehnica ICP-MS (dezagregare pe cale uscată) sunt în bună corelație cu cele obținute prin aplicarea tehnicii INAA (coeficienți Pearson > 0,95).

Probe de sediment din albia unor lacuri artificiale de acumulare

- ✿ Au fost supuse analizei probe de sediment colectate în două sesiuni din lacul de acumulare Podu Iloaiei, Județul Iași. Probele au fost procesate prin două moduri distincte în vederea evaluării fracției solubile în apă dar și a conținutului total al elementelor rare și metalelor refractare.
- ✿ Pentru metalele refractare au fost obținute valori comparabile ale concentrațiilor însumate ($350 \pm 71 \text{ mg kg}^{-1}$ pentru luna iulie, respectiv $360 \pm 31 \text{ mg kg}^{-1}$ octombrie).
- ✿ Valorile concentrațiilor elementelor rare normalizate la condrită și UCC au indicat în cazul unor probe existența unei anomalii negative a Ce și a unei anomalii pozitive a Gd în cazul tuturor probelor investigate.
- ✿ Evaluarea numerică a anomaliei Ce a scos în evidență existența unui potențial oxidativ al masei de apă mai ridicat în luna octombrie decât în luna iulie.
- ✿ Anomalia pozitivă a Gd ar putea fi un indicator al surselor antropogene, ținând cont de utilizarea complexilor de Gd ca agenți de contrast pentru investigații realizate prin imagistică medicală prin rezonanță magnetică (IRM).
- ✿ Evaluarea gradului de îmbogățire cu elemente rare cu masă medie a permis identificarea mineralelor pe bază de fosfat, ca posibile surse pentru elementele rare în cazul probelor de sediment.

Probe de sediment din bazin hidrografic din areal montan

- ✿ A fost evaluată concentrația elementelor rare (Y și lantanidele) și a unor metale refractare (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Ta și W) din 40 probe de sediment colectate din albia râului Bistricioara și a afluenților acestuia (Valea Seacă, Barasău, Prisăcani, Bradul, Primătar și Grințieșul Mare), Carpații Orientali, România
- ✿ Pentru majoritatea elementelor rare și metalelor refractare valorile concentrațiilor au indicat o distribuție relativ omogenă în arealul investigat, indicând existența aceleiași surse.
- ✿ Valorile însumate ale concentrațiilor elementelor rare sunt în general mai mari decât valoarea medie din scoarța terestră superioară, fiind între 116,2 mg kg⁻¹ și 266,6 mg kg⁻¹. În cazul sedimentelor din bazinul hidrografic investigat, îmbogățirea în elemente rare ar putea fi rezultatul unor procese de mineralizare din complexul alcalin de la Ditrău aflat în vecinătatea zonei investigate.

Elemente rare și metale refractare identificate în alte tipuri de probe

- ✿ Au fost supuse analizei probe de fosile (pești, reptile și moluște), sediment și argilă, colectate din zona Bârnova și Țibana, Județul Iași.
- ✿ Valorile însumate ale concentrațiilor elementele rare identificate pentru probele de fosile au variat de la 124 ± 2 mg kg⁻¹ până la 11665 ± 139 mg kg⁻¹, fiind înregistrate valori ale Σ_{REE} de până la 69 ori mai mari decât abundența normală din scoarța terestră superioară.
- ✿ Un număr de 44 probe de licheni din speciile *Xanthoria parietina* (XP) și *Phaeophyscia orbicularis* (PO), colectate din zona metropolitană Iași, au fost analizate prin tehnica ICP-MS, după dezagregarea în soluție, în prezența apei regale și sub acțiunea microundelor.
- ✿ În specia *Phaeophyscia orbicularis* concentrațiile elementelor rare și a metalelor refractare (Ti, V, Y, Zr, La, Ce, Pr, Nd și Sm) au prezentat valori mai ridicate în medie cu 40% până la 70% pentru probele de *Phaeophyscia orbicularis* față de *Xanthoria parietina*.
- ✿ Investigațiile realizate pe probele de licheni au permis punerea în evidență a faptului că lichenii au susceptibilitate de a acumula elemente precum Ti, V, Zr, Ce și Pr, cu 32% până la 43% mai mult în zonele puternic afectate de factori de poluare de natură antropică față de zonele mai puțin expuse acestor factori.

Studii suplimentare sunt necesare pentru a evidenția performanța metodelor dezvoltate și caracterizate din punct de vedere analitic în studiul de față, în vederea aplicării în cazul altor matrici de origine naturală.

Bibliografie selectivă

- Adamo, P., Crisafulli, P., Giordano, S., Minganti, V., Modenesi, P., Monaci, F., Pittao, E., Tretiach, M., Bargagli, R., *Lichen and moss bags as monitoring devices in urban areas. Part II: Trace element content in living and dead biomonitors and comparison with synthetic materials*, Environ. Pollut., 146, 392–399, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.03.047>
- Alam, M.A., Zuga, L., Pecht, M.G., *Economics of rare earth elements in ceramic capacitors*, Ceram. Int., 38, 6091–6098, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.068>
- Amarandei, C., Negru, A.G., Soroaga, L.V., Cucu-Man, S.M., Olariu, R.I., Arsene, C., *Assessment of surface water quality in the Podu Iloaiei dam lake (North-eastern Romania): Potential implications for aquaculture activities in the area*, Water, 13, 2395, 2021. <https://doi.org/10.3390/w13172395>
- Ando, A., Mita, N., Terashima, S., *1986 Values for Fifteen GSJ Rock Reference Samples, "Igneous Rock Series."* Geostand. Newsl. 11, 159–166, 1987. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1987.tb00023.x>
- Azli, T., Bouhila, Z., Mansouri, A., Messaoudi, M., Zergoug, Z., Boukhadra, D., Begaa, S., *Application of instumetal neutron activation analysis method for determination of some trace elements in lichens around three sites in Algiers*, Radiochim. Acta, 109, 719–725, 2021. <https://doi.org/10.1515/ract-2021-1050>
- Balaram, V., *Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact*, Geosci. Front. 10, 1285–1303, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
- Bodin, S., Godet, A., Westermann, S., Föllmi, K.B., *Secular change in northwestern Tethyan water-mass oxygenation during the late Hauterivian-early Aptian*. Earth Planet. Sci. Lett. 374, 121–131, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.05.030>
- Bokhari, S.N.H., Meisel, T.C., *Method Development and Optimisation of Sodium Peroxide Sintering for Geological Samples*. Geostand. Geoanalytical Res. 41, 181–195, 2017. <https://doi.org/10.1111/ggr.12149>
- Branquinho, C., Catarino, F., Brown, D.H., Pereira, M.J., Soares, A., *Improving the use of lichens as biomonitors of atmospheric metal pollution*. Sci. Total Environ. 232, 67–77, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00111-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00111-4)
- Brookes, K., *Refractory metals look to a lighter fusion future*. Met. Powder Rep. 60, 18–21, 2005. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0026-0657\(05\)70478-1](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0026-0657(05)70478-1)
- Canadian Certified Reference Materials Project, Certificate of analysis, *Provisional values for TILL-1, TILL-2, TILL-3 and TILL-4 Geochemical Soil and Till Reference Materials* (CAMNET Mining and Mineral Sciences Laboratories, 1995) https://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/mineralsmetals/pdf/mms-smm/tect-tech/ccrmp/cer-cer/TILL_CERT-eng.pdf, accesat la data de 14 decembrie 2021.
- Conti, M.E., Cecchetti, G., *Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment — a review*, Environ. Pollut. 114, 471–492, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00224-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00224-4)
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., O’Rielly, D., Wilson, R., Das, K., Wade, B., *Mineral chemistry of Rare Earth Element (REE) mineralization, Browns Ranges, Western Australia*. Lithos 172–173, 192–213, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.04.012>
- Dron, J., Ratier, A., Austruy, A., Revenko, G., Chaspoul, F., Wafo, E., *Effects of meteorological conditions and topography on the bioaccumulation of PAHs and metal elements by native lichen (Xanthoria parietina)*. J. Environ. Sci. (China) 109, 193–205, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.03.045>
- Dutta, T., Kim, K.H., Uchimiya, M., Kwon, E.E., Jeon, B.H., Deep, A., Yun, S.T., *Global demand for rare earth resources and strategies for green mining*, Environ. Res. 150, 182–190, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.05.052>
- Ebdon, L., Evans, E.H., Fisher, A.S., Hill, S.J., *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*, Wiley, New Jersey, 73-107, 1998.
- Ebrahimi, P., Barbieri, M., *Gadolinium as an emerging microcontaminant in water resources: Threats and opportunities*, Geosci. 9(2), 93, 2019. <https://doi.org/10.3390/geosciences9020093>

- Eichelbröner, G., *Refractory metals: crucial components for light sources*, Int. J. Refract. Metals Hard Mater. 16, 5–11, **1998**. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(98\)00009-2](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(98)00009-2)
- Elderfield, H., Greaves, M.J., *The rare earth elements in seawater*, Nature, 296, 214–219, **1982**. <https://doi.org/10.1038/296214a0>
- Elderfield, H., Whitfield, M., Burton, J.D., Bacon, M.P., Liss, P.S., *The oceanic chemistry of the rare-earth elements*, Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci. 325, 105–126, **1988**. <https://doi.org/10.1098/rsta.1988.0046>
- European Commission, *Report on critical raw materials for the EU*, Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials 41, <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/10010/attachments/1/translations/en/renditions/pdf>, accesat la data de 14 mai 2018.
- Fluxana, *Certified reference materials - minerals, industrial, XRF Drift Monitor, coal, ROHS/Plastics*, FLUXANA® GmbH & Co. KG, **2015**.
- Goren, O., *Distribution and mineralogical residence of trace elements in the Israeli carbonate oil shales*, FUEL 143, 118–130, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.024>
- Gupta, C.K.K., Krishnamurthy, N., *Extractive metallurgy of rare earths*, Int. Mater. Rev. 37(1), 197–248, **2013**. <https://doi.org/10.1179/imr.1992.37.1.197>
- Habashi, F., *Historical Introduction to Refractory Metals*, Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 22, 25–53, 2001. <https://doi.org/10.1080/08827509808962488>
- Hannigan, R.E., Sholkovitz, E.R., *The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: Weathering of phosphate minerals*, Chem. Geol. 175, 495–508, **2001**. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00355-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00355-7)
- Hatje, V., Bruland, K.W., Flegal, A.R., *Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record*. Environ. Sci. Technol. 50, 4159–4168, **2016**. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04322>
- Herbert, C., Johnstone, R., *Mass Spectrometry Basics*, 1st edition, CRC Press, Florida, 87–116, **2002**.
- Hoatson, D., Jaireth, S., Mieziotis, Y., *The major rare-earth-element deposits of Australia: geological setting, exploration, and resources*, Geoscience Australia, 1–112, **2011**.
- Hu, Z., Richter, H., Sparovek, G., Schnug, E., *Physiological and Biochemical Effects of Rare Earth Elements on Plants and Their Agricultural Significance: A Review*. J. Plant Nutr. 27, 183–220, **2004**. <https://doi.org/10.1081/PLN-120027555>
- IAEA, *Reference sheet - Reference Material IAEA-366 - Trace and minor elements in lichen*, Date of Issue: June 1999, Int. At. Energy Agency, https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Shared%20Documents/ReferenceMaterials/TraceElements/IAEA-336/rs_iaea-336.pdf, accesat la data de 04 octombrie 2021.
- Imai, Noboru, Terashima, S., Itoh, S., Ando, A., *1994 Compilation of Analytical Data for Minor and Trace Elements in Seventeen Gsj Geochemical Reference Samples, "Igneous Rock Series."*, Geostand. Newsl. 19, 135–213, **1995**. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1995.tb00158.x>
- Imai, Noburu, Terashima, S., Itoh, S., Ando, A., *1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series."*, Geochem. J. 29, 91–95, **1995**. <https://doi.org/10.2343/geochemj.29.91>
- Jackson, W.D., Christiansen, G., *International Strategic Minerals Inventory Summary Report: Rare Earth Oxides*, U. S. Geol. Surv., 930(N), 1–80, **1993**. <https://doi.org/10.3133/cir930N>
- Jiang, L.Y., Li, N., *Membrane-based separations in metallurgy: Principles and applications*, Elsevier, **2017**.
- Johnson, J., *A medical prognosis for refractory metals*, Met. Powder Rep. 64, 22–27, **2009**. [https://doi.org/10.1016/S0026-0657\(09\)70156-0](https://doi.org/10.1016/S0026-0657(09)70156-0)
- Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E., *A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals*, Miner. Eng. 41, 97–114, **2013**. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017>
- Laveuf, C., Cornu, S., *A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes*, Geoderma 154, 1–12, **2009**. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002>

- Lecuyer, C., Reynard, B., Grandjean, P., *Rare earth element evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites*, Chem. Geol. 204, 63–102, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.11.003>
- Leonard, K.J., *Radiation effects in refractory metals and alloys*, Comprehensive Nuclear Materials, 4, 181–213, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00088-4>
- Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference of Chemical and Physical Data, 85th Edition, National Institute of Standards and Technology*, J. Am. Chem. Soc. 127, 12, 4542 2005. <https://doi.org/10.1021/ja041017a>
- Liu, H., Guo, H., Pourret, O., Wang, Z., Sun, Z., Zhang, W., Liu, M., *Distribution of rare earth elements in sediments of the North China Plain: A probe of sedimentation process*, Appl. Geochemistry 134, 105089, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105089>
- Lobo, L., Pereiro, R., Fernández, B., *Elemental Direct Solid Analysis (GD-OES, LIBS, GD-MS and LA-ICP-MS)*, Encyclopedia of Analytical Science, 3rd Edition, 1–8, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14372-0>
- Longerich, H.P., Jenner, G.A., Fryer, B.J., Jackson, S.E., *Inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis of geological samples: A critical evaluation based on case studies*, Chem. Geol. 83, 105–118, 1990. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(90\)90143-U](https://doi.org/10.1016/0009-2541(90)90143-U)
- Lu, Y., Li, G., Liu, W., Yuan, H., Xiao, D., *The application of microwave digestion in decomposing some refractory ore samples with solid fusion agent*, Talanta 186, 538–544, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.03.074>
- McGill, I., *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol.III - Rare Earth Metals, Wiley, 1695–1741, 1997.
- McLennan, S.M., *Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes*, Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, 1989. <https://doi.org/10.1515/9781501509032-010>
- McLennan, S.M., *Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust*, Geochemistry, Geophys. Geosystems 2(4), 1–24, 2001. <https://doi.org/10.1029/2000GC000109>
- Muroga, T., *Refractory metals as core materials for Generation IV nuclear reactors*, Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors, 415–440, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100906-2.00011-2>
- Nozaki, Y., *Rare Earth Elements and their Isotopes in the Ocean*, Encycl. Ocean Sci. 2354–2366, 2001. <https://doi.org/10.1006/rwos.2001.0284>
- Patil, A.B., Paetzel, V., Struis, R.P.W.J., Ludwig, C., *Separation and Recycling Potential of Rare Earth Elements from Energy Systems: Feed and Economic Viability Review*, Separations 9, 1–15, 2022. <https://doi.org/10.3390/separations9030056>
- Pedreira, R.M.A., Pahnke, K., Böning, P., Hatje, V., *Tracking hospital effluent-derived gadolinium in Atlantic coastal waters off Brazil*, Water Res. 145, 62–72, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.005>
- Pîndaru (Șovan), D.M., *Teză de doctorat: Ciuperci lichenizate cu rol în biomonitorizarea calității aerului*, Universitate „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, 2013.
- Potts, P.J., *A Handbook of Silicate Rock Analysis*, Springer, 1992. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3270-5>
- Quadbeck-Seeger, H.-J., *World of the Elements - Elements of the World*, Wiley, 2007.
- Ravi-Kumar, S., Lies, B., Lyu, H., Qin, H., *Laser Ablation of Polymers: A Review*, Procedia Manuf. 34, 316–327, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.155>
- Richardson, D.H.S., Nieboer, E., *Lichens and pollution monitoring*, Endeavour 5, 127–133, 1981. [https://doi.org/10.1016/0160-9327\(81\)90045-4](https://doi.org/10.1016/0160-9327(81)90045-4)
- Rowe, D., *Refractory metals*, Heat Treating / Thermal Equipment, 56–60, 2003.
- Salo, H., Bučko, M.S., Vaahtovuori, E., Limo, J., Mäkinen, J., Pesonen, L.J., *Biomonitoring of air pollution in SW Finland by magnetic and chemical measurements of moss bags and lichens*. J. Geochemical Explor. 115, 69–81, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.02.009>
- Sandu, M.C., Soroaga, L. V., Balaban, S.I., Chelariu, C., Chiscan, O., Iancu, G.O., Arsene, C., Olariu, R.I., *Trace elements distribution in stream sediments of an abandoned U mining site in the Eastern*

- Carpathians, Romania, with particular focus on REEs*, *Geochemistry* 81(2), 125761, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2021.125761>
- Schade, P., Ortner, H.M., Smid, I., *Refractory metals revolutionizing the lighting technology: A historical review*, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 50, 23–30, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.11.002Review>
- Shankar, A.R., Muladi, U.K., *Refractory metal coatings on titanium to improve corrosion resistance in nitric acid medium*, *Surf. Coatings Technol.* 235, 155–164, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.07.028>
- Sholkovitz, E.R., *The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries*, *Aquat. Geochemistry* 1, 1–34, 1995. <https://doi.org/10.1007/BF01025229>
- Sojka, M., Choinski, A., Ptak, M., Siepak, M., *Causes of variations of trace and rare earth elements concentration in lakes bottom sediments in the Bory Tucholskie National Park, Poland*, *Sci. Rep.* 11, 1–18. 2021. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80137-z>
- Sojka, M., Choinski, A., Ptak, M., Siepak, M., *The Variability of Lake Water Chemistry in the Bory Tucholskie National Park (Northern Poland)*, *Water*, 12(2), 394, 2020. <https://doi.org/10.3390/w12020394>
- Song, H., Shin, W.-J., Ryu, J.-S., Shin, H.S., Chung, H., Lee, K.-S., *Anthropogenic rare earth elements and their spatial distributions in the Han River, South Korea*, *Chemosphere* 172, 155–165, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.135>
- Soroaga, L.V., Amarandei, C., Negru, A.G., Olariu, R.I., Arsene, C., *Assessment of the Anthropogenic Impact and Distribution of Potentially Toxic and Rare Earth Elements in Lake Sediments from North-Eastern Romania*, *Toxics* 10(5), 242, 2022a. <https://doi.org/10.3390/toxics10050242>
- Soroaga, L.V., Arsene, C., Olariu, R.I., *The evaluation of Na₂O₂ as a sintering agent in solid state dissolution of potential secondary sources for rare earth elements*, 21st International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2021, 21, 41-48, 2021. <https://doi.org/10.5593/sgem2021V/4.2/s18.08>
- Soroaga, L.V., Arsene, C., Borcia, C., Pintilei, M., Olariu, R.I., *Development and application of an analysis method for the determination of rare earth elements in silicate-rich samples by Na₂O₂ sintering and ICP-MS analysis*, *Anal. Sci.*, 2022b. <https://doi.org/10.1007/s44211-022-00172-w>
- Taylor, S.R., *Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table*, *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 1273–1285, 1964. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(64\)90129-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(64)90129-2)
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., *The geochemical the continental evolution crust*, *Rev. Geophys.* 33(2), 241–265, 1995. <https://doi.org/10.1029/95RG00262>
- USGS, *Mineral Commodity Summaries - Rare earths*, 1994-2022, U.S. Geol. Surv. <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/rare-earths-statistics-and-information> (accesat la data de 29.06.2022)
- Wang, L., Han, X., Ding, S., Liang, T., Zhang, Y., Xiao, J., Dong, L., Zhang, H., *Combining multiple methods for provenance discrimination based on rare earth element geochemistry in lake sediment*, *Sci. Total Environ.* 672, 264–274, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.484>
- Zhang, X., Zhang, F., Chen, X., Zhang, W., Deng, H., *REEs fractionation and sedimentary implication in surface sediments from eastern South China Sea*, *J. Rare Earths* 30, 614–620, 2012. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60100-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60100-8)
- Zhu, Y., Nakano, K., Wang, Z., Shikamori, Y., Chiba, K., Kuroiwa, T., Hioki, A., Inagaki, K., *Applications and uncertainty estimation of single level standard addition method ICP-MS for elemental analysis in various matrix*, *Anal. Sci.* 34(6), 701–710, 2018. <https://doi.org/10.2116/analsci.18SBP09>

Lista contribuțiilor personale din teză

Articole publicate în *extenso* în reviste cotate WoS cu factor de impact:

[Soroaga, L.V.](#), Amarandei, C., Negru, A.G., Olariu, R.I., Arsene, C., **Assessment of the Anthropogenic Impact and Distribution of Potentially Toxic and Rare Earth Elements in Lake Sediments from North-Eastern Romania**, TOXICS, 10 (5), 242, 2022, DOI:10.3390/toxics10050242. **Factor de impact: 4,472**

[Soroaga, L.V.](#), Arsene, C., Borcia, C., Pintilei, M., Olariu, R.I., **Development and application of an analysis method for the determination of rare earth elements in silicate rich samples by Na₂O₂ sintering and ICP-MS analysis**, ANALYTICAL SCIENCES, 2022, DOI:10.1007/s44211-022-00172-w. **Factor de impact: 1,967**

Amarandei, C., Negru, A.G., [Soroaga, L.V.](#), Cucu-Man, S.M., Olariu, R.I., Arsene, C., **Assessment of Surface Water Quality in the Podu Iloaiei Dam Lake (North-Eastern Romania): Potential Implications for Aquaculture Activities in the Area**, WATER, 13 (17), 2395, 2021, DOI:10.3390/w13172395. **Factor de impact: 3,53**

Sandu, M.C., [Soroaga, L.V.](#), Balaban, S.I., Chelariu, C., Chiscan, O., Iancu, G.O., Arsene, C., Olariu, R.I., **Trace elements distribution in stream sediments of an abandoned U mining site in the Eastern Carpathians, Romania, with particular focus on REEs**, GEOCHEMISTRY, 81 (2), 125761, 2021, DOI:10.1016/j.chemer.2021.125761. **Factor de impact: 4,127**

Articole publicate în volumele conferințelor:

[Soroaga, L.V.](#), Arsene, C., Olariu, R.I., **The evaluation of Na₂O₂ as a sintering agent in solid state dissolution of potential secondary sources for rare earth elements**, International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM, 21(4.2), pp. 41-48, 2021, DOI:10.5593/sgem2021V/4.2/s18.08.

Borcia, C. G., [Soroaga, L. V.](#), Olariu, R. I., Nica, V., Pintilei, M., **Evaluating the efficiency of rare earth elements recovery from mining wastes using environmentally friendly methods**, International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM, 17(43), pp. 75-82, 2017. DOI:10.5593/sgem2017H/43/S18.010

Participări la manifestări științifice internaționale și naționale:

Internaționale

[Soroaga, L.V.](#), Arsene, C., Olariu, R.I., **The evaluation of Na₂O₂ as a sintering agent in solid state dissolution of potential secondary sources for Rare Earth Elements**, SGEM International Scientific Conferences on Earth & Planetary Sciences – Extended scientific session „Green Sciences for Green Life“, Viena, Austria, 2021.

[Soroaga, L.V.](#); Olariu, R.I.; Arsene, C.; Borcia, C.; **Quantitative analysis of rare earth elements from secondary sources: a comparison of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and solution inductively coupled plasma-mass spectrometry**, Scientific Conference SGEM Vienna GREEN 2017, Viena, Austria, 2017.

Borcia, C.; [Soroaga, L.V.](#); Olariu, R.I.; Nica, V.; Pintilei, M.; **Evaluating the efficiency of rare earth elements recovery from tailings using environmentally friendly methods**, Scientific Conference SGEM Vienna GREEN 2017, Viena, Austria, 2017.

Naționale

Soroaga, L.V., Arsene, C., Olariu, R.I., **Evaluation of the extended uncertainty for the quantification of rare earth elements by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry**, Sesiunea de comunicări științifice a studenților, masteranzilor și doctoranzilor "Chimia - frontieră deschisă spre cunoaștere", Ediția a XII-a, Iași, România, **2021**.

Soroaga, L.V., Arsene, C., Olariu, R.I., **Assessing the performance of an analytical procedure using Certified Reference Materials**, Sesiunea de comunicări științifice a studenților, masteranzilor și doctoranzilor "Chimia - frontieră deschisă spre cunoaștere", Ediția a XI-a, Iași, România, **2020**.

Soroaga, L.V., Arsene, C., Olariu, R.I., **Rare Earth Elements analysis in secondary sources using Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry**, Conferința școlilor doctorale din cadrul Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, Iași, România, **2020**.

Soroaga, L.V., Arsene, C., Olariu, R.I., **Analysis of Rare Earth Elements and Refractory Metals in volcanologic samples by ICP-MS using alkali fusion as sample dissolution procedure**, Sesiunea de comunicări științifice a studenților, masteranzilor și doctoranzilor, "Chimia – frontieră deschisă spre cunoaștere", Ediția a X-a, Iași, România, **2019**.

Soroaga, L.V., Arsene, C., Breaban, I.G., Bobric, E.D., Borcia, C., Olariu, R.I., **Rapid solid-state analysis versus accurate solution analysis. Assessment of an analytical procedure for REEs investigation**, IașiChem 2019, Iași, România, **2019**.

Soroaga, L.V., Arsene, C., Breaban I.G., Bobric E.D., Olariu, R.I., **Rapid analysis of rare earth elements from solid samples by using on-line dissolution and inductively coupled plasma – mass spectrometry**, IașiChem 2018, Conferința Facultății de Chimie, Iași, România, **2018**.

Soroaga, L.V., Arsene, C., Olariu, R.I., **Analiza elementelor rare ale pământului folosind spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv**, Conferința Națională a Școlilor Doctorale din Consorțiul Universitaria, Ediția 1, Iași, România, **2018**.

Soroaga, L.V., Arsene, C., Borcia, C., Olariu, R.I., **ICP-MS analysis of rare earth elements in samples enriched by using environmentally friendly methods**, Conferința Națională de Chimie, Ediția XXXV, Călimănești-Căciulata, România, **2018**.

Soroaga, L.V., Arsene, C., Olariu, R.I., **Sintering as sample dissolution procedure for complex matrices prior analysis of REEs by ICP-MS**, Sesiunea de comunicări științifice a studenților, masteranzilor și doctoranzilor "Chimia – frontieră deschisă spre cunoaștere" – Ediția a IX-a, Iași, România, **2018**.