

Raport științific

privind implementarea proiectului "Studii mineralogice asupra skarnelor de foarte înaltă temperatură din România: o cale către înțelegerea schimbărilor din cimenturile de tip Portland", având codul PN-II-ID-PCE-2011-3-0023 (contract 38/2011) în perioada decembrie 2015 – octombrie 2016 (faza a VI-a)

A șasea fază a proiectului a avut ca principal obiectiv studiul fazelor accesorii din skarnele de foarte înaltă temperatură de la Oravița, Ciclova, Măgureaua Vaței și Dealul Cornet, în vederea stabilirii unor corelații între chimism și parametri fizici și cristalografici și a determinării de structuri cristalografice specifice. Una dintre problemele esențiale ale studiului skarnelor de înaltă temperatură este determinarea politipismului principalelor minerale accesorii (granați, wollastonit, vezuvian) dependent în mare măsură de temperatura de cristalizare a acestora. Gama mai largă de temperaturi de cristalizare poate determina coexistența unor politipi diferiți, care pot da indicații clare asupra evoluției sistemelor de skarn analizate. Determinările de structuri efectuate au beneficiat extensiv de ajutorul laboratorului partener de la Laboratorul de Mineralogie al Universității din Liège (Belgia) și de munca acerbă a D-rei Julie Vanheyste (memoriu de licență, nepublicat) și a Drd. Fabrice Dal Bo, și vor face obiectul unor lucrări comune.

Pentru determinările de structură cristalină ale gehlenitului, granatului calcic, vezuvianului și wollastonitului s-a folosit un sistem difractometric de raze X cu patru cercuri, de tip Agilent X Calibur EOS, setat la 40 kV și 40 mA, utilizându-se un anticatod de Mo ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) având radiația monocromatizată cu grafit. Seturile de date au fost corectate pentru polarizația Lorentz și alte efecte de polarizare, utilizându-se programul CrysAlis PRO (Agilent Technologies 2012). Rafinamentele structurale au fost întreprinse utilizându-se softurile SHELX97 (Sheldrick 2008) și OLEX 2 (Dolomanov et al. 2009). Datele de start au fost adaptate după cele publicate de Strunz și Nickel (2001).

Rafinamentele structurale întreprinse asupra unor monocristale de **gehlenit** au condus la identificarea, în toate cazurile, a politipului $P\bar{4}2_1m$ al mineralului, identic cu cel stabilit de Louisnathan (1971). În tabelul 1 sunt oferite date structurale relevante privind un eșantion de gehlenit prelevat din ocurența clasică de pe Valea Cerboia (proba CE 4 B).

Tabelul 1. Factori de structură obținuți pentru un eșantion de gehlenit de la Măgureaua Vaței @ 1.

1.1. Coordonate atomice și echivalente izotrope (U_{echiv}) în \AA^2

Poziție	Atom	x	y	z	U_{echiv}
Ca	Ca	0,3365(5)	0,1635(5)	0,5098(12)	0,0185(2)
Si	Si	0,6418(7)	0,1418(7)	0,0520(15)	0,0119(2)
Al	Al	10,000	0,0000	0,0000	0,0127(4)
O2	O	0,6418(2)	0,1418(2)	-0,2709(4)	0,0204(5)
O3	O	0,8254(2)	0,0851(2)	0,2009(3)	0,0222(4)
O1	O	0,5000	0,0000	0,1780(7)	0,0221(7)

1.2 Factori de temperatură anizotropi (\AA^2)

Poziție	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ca	0,0213(2)	0,0213(2)	0,0130(3)	-0,0004(1)	0,0004(2)	0,0069(2)
Si	0,0120(3)	0,0120(3)	0,0117(4)	0,0000(2)	0,0000(2)	-0,0009(3)
Al	0,0112(4)	0,0112(4)	0,0158(7)	0,000	0,000	0,000
O1	0,028(1)	0,028(1)	0,010(1)	0,000	0,000	-0,013(1)
O2	0,0206(7)	0,0206(7)	0,020(1)	0,0035(6)	0,0035(6)	-0,004(1)
O3	0,0200(8)	0,0295(9)	0,0171(8)	-0,0053(7)	-0,0041(7)	0,0045(7)

1.3. Factori de valență

	Si	Ca	Al
SOF	0,715 Si + 0,285 Al	1,000 Ca	0,600 Al + 0,0305 Mg + 0,095 Fe ²⁺
M-O _{teor.}	1,718	2,540	2,620
M-O _{măs.}	1,659	2,567	1,812
d elec. teor.	13,72	20,00	35,93
d elec. măs.	14,00	20,00	13,00
Val _{teor.}	3,72	2,00	6,70
Val _{măs.}	3,72	1,69	369,30

1.4. Distanțe interatomice selecționate (Å)

Ca-O(1) x2	2,449(2)
Ca-O(2) x4	2,614(2)
Ca-O(2) x2	2,448(2)
Ca-O(3) x3	2,433(2)
Ca-O(3) x3	2,774(2)
Medie Ca-O	2,562
Si-O(1) x2	1,677(1)
Si-O(2)	1,627(2)
Si-O(3)x2	1,666(2)
Medie Si-O	1,663
Al-O(3) x4	1,812(2)
Medie Al-O	1,812

Politipia **wollastonitului** din skarnele de foarte înaltă temperatură este binecunoscută: în aria de skarn de la Kushiro (Japonia) au fost identificați nu mai puțin de 5 politipi ai mineralului, din care patru triclinici și unul monoclinic (Henmi et al., 1983). Importanța identificării politipului, deci în esență a speciei minerale (wollastonitul fiind redefinit ca grup), rezidă în faptul că un eșantion de wollastonit din skarnele de înaltă temperatură de la Ciclova a fost folosit în aparență pentru descrierea “parawollastonitului” (Heller și Taylor, 1956), identificat ulterior ca fiind politipul $2M$ al mineralului, sau wollastonit- $2M$ ca specie minerală. În cazul tuturor cristalelor analizate, cu un chimism foarte apropiat de compoziția stoichiometrică, o zonare evidentă a putut fi observată în catodoluminescență. Nu s-a putut stabili o corelație clară între această zonare și vreo zonare chimică a mineralului, deși este evident faptul că unul dintre activatorii de catodoluminescență este manganul. Rafinamentele structurale întreprinse în cazul a două eșantioane de wollastonit prelevate de la Ciclova, respectiv Măgureaua Vaței, au evidențiat, în ambele situații, prezența politipului $P2_1/a$, indicii de confidență fiind de 0,0387 pentru eșantionul de la Măgureaua Vaței (Valea Cerboia), respectiv de 0,0241 pentru eșantionul de la Ciclova (Ogașul Țiganilor).

Granatul calcic din skarnele investigate este cel mai important mineral accesoriu. În toate cele patru ocurențe s-au putut separa mai multe generații de granat: o generație de compoziție grossularică, săracă în Ti, aflată în echilibru cu gehlenitul, o alta de grossular bogat în Ti și o a treia “melanitică” (andradit titanifer) mai bine dezvoltată la Măgureaua Vaței. Cele trei generații s-au dezvoltat succesiv, cristalizarea lor marcând scăderea temperaturii. Granditele titanifere ale ultimelor două generații sunt uneori zonate optic și compozițional, dar variațiile de chimism sunt în general modeste, marcate de o îmbogățire în Ti și Fe în zonele periferice ale cristalelor. Avându-se în vedere faptul că relațiile dintre generațiile de granați sunt cel mai bine structurate la Măgureaua Vaței, au fost determinate structurile cristaline a două eșantioane reprezentative (un andradit titanifer – CE 5B și un grossular II – CE 5C). Rafinamentele întreprinse în cazul ambelor eșantioane au probat faptul că ele au simetria cubică “clasică”, cristalizând în grupul spațial $Ia3d$ (indicii de confidență fiind de 2,68%, respectiv 1,51%). Anomalia de birefringență sectorială observată în cazul eșantionului CE 5C nu este deci datorată unei scăderi a simetriei cristaline de la $Ia3d$ la $Fddd$ (ortorombică - Takéuchi et al. 1982), ci unui simplu efect de strain.

În privința **vezuvianului**, care este prezent ca mineral principal sau accesoriu în toate cele patru arii de skarn de înaltă temperatură investigate, tendința de politipism rezultă din aranjamentul diferit al “lanțurilor” structurale în jurul axei **c** (politipism columnar sau “rod polytypism” în accepția lui Gnos și Armbruster, 2006). Gnos și Armbruster (2006) remarcau o dependență sistematică între simetria punctuală a mineralului și temperatura de cristalizare, care se traduce prin dominanța politipului $P4nc$ la temperaturi de sub 300°C, a politipului $P4/n$ la temperaturi situate între 300 și 500°C și a politipului $P4/nnc$ la temperaturi mai mari de 500°C. După cum era de așteptat, cele 8 rafinamente structurale întreprinse pe monocristale de vezuvian au permis identificarea, în cvasitotalitatea situațiilor și în cadrul tuturor celor 4 ocurențe, a politipului $P4/nnc$, caracteristic pentru temperaturi ridicate de cristalizare, specifice skarnelor investigate.

Avându-se în vedere că au fost efectuate rafinamente structurale pentru un număr de 26 de monocristale de gehlenit, granat, wollastonit și vezuvian din toate cele patru ocurențe, în cadrul tabelului 1 prezentăm doar datele obținute pentru minerale din cadrul ocurenței de la Măgureaua Vaței (Valea Cerboia), pe care le considerăm reprezentative.

Bibliografie

- Agilent Technologies (2012): Xcalibur CCD system, CrysAlis Software system. Agilent Technologies, Yarnton, Oxfordshire, U.K.
- Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K. & Puschmann, H. (2009): OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* 42, 339-341.
- Gnos, E. & Armbruster, T. (2006): Relationship among metamorphic grade, vesuvianite "rod polytypism", and vesuvianite composition. *Am. Mineral.* 91, 862-870.
- Heller, L. & Taylor, H.W.F. (1956): *Cristallographic data for Calcium silicates*. London. Her Majesty's Stationery Office.
- Henmi, C., Kawahara, A., Henmi, K., Kusachi, I. & Takéuchi, Y. (1983): The 3T, 4T and 5T polytypes of wollastonite from Kushiro, Hiroshima Prefecture, Japan. *Am. Mineral.* 68, 156-163.
- Louisenathan, S.J. (1971): Refinement of the crystal structure of a natural gehlenite, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$. *Can. Mineral.* 10, 822-837.
- Sheldrick, G.M. (2008). A short history of SHELX. *Acta Crystallographica A* 64, 112-122.
- Strunz, H. & Nickel, E.H. (2001): *Strunz Mineralogical Tables, collection*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. 9th Ed. Berlin, Stuttgart. 870 p.
- Takéuchi, Y., Haga, N., Umizu, S. & Sato, G. (1982): The derivative structure of silicate garnets in grandite. *Z. Kristallogr.* 158, 53-99.

La nivel de execuție, investigarea specifică a skarnelor de foarte înaltă temperatură din ariile de studiu propuse (Ciclova - Oravița, Dealul Cornet și Măgureaua Vaței), din alte arii de skarne din România (Mraconia, Moldova Nouă, Pietroasa, Budureasa, Băița Bihor, Cacova Ierii, Mașca Băișoara), a unor contacte ale unor corpuri magmatice din România, Belgia și Germania, dar și a unor aditivi de cimenturi, artefacte similare rocilor analizate sau protoliți, s-a concretizat, pe parcursul acestei faze, cu următoarele rezultate:

(A) Participarea a 2 dintre membrii echipei de realizare a proiectului la o scurtă campanie de teren destinată prelevării de eşantioane din ariile de skarn de la Pietroasa și Băița Bihor, în perioada 26 - 31 ianuarie 2016.

(B) Participarea directorului de proiect la o reuniune de lucru desfășurată în vederea stabilirii de noi parteneriate, la invitația Universității din Miskolc, în perioada 28 – 30 ianuarie 2016. Deplasarea a coincis cu kick-off meetingul unui proiect Orizont 2020 cu acronimul CHPM 2030, derulat alături de parteneri din Ungaria, Spania, Belgia, Portugalia, Marea Britanie și Suedia, care are ca obiectiv dezvoltarea unor metode moderne de recuperare a elementelor utile din apele geotermale folosite pentru generarea de energie și încălzire. Studiul de caz care îi revine echipei române în cadrul acestui proiect are legătură cu acvifere geotermale aflate în legătură cu manifestările tardive ale magmatismului din provincia metalogenetică banatică, de unde convergența cu tema abordată în cadrul proiectului de față.

(C) Participarea a 3 dintre membrii echipei de realizare a proiectului (CS I Dr. Ștefan Marincea CS II Dr. Delia-Georgeta Dumitraș, tehnician Cristinel Iordache) la o scurtă excursie de teren derulată în perioada 8 - 13 februarie 2016, destinată prelevării de probe și analizei relațiilor spațiale dintre diferitele tipuri de skarn din ariile de la Mraconia și Moldova Nouă.

(D) Participarea directorului de proiect la un stagiu de perfecționare, analitic și de documentare în Belgia, la laboratoarele partenere de la Université de Liège, în perioada 10 martie – 10 mai 2016. O serie de analize și documentări externe, plătite din bugetul laboratorului gazdă, au fost efectuate la laboratoare aparținând Université Libre de Bruxelles, Maastricht Universiteit, Institut für Kristallographie - Aachen, Ruhr Universität - Bochum, Antwerp Universiteit. În perioada 19 aprilie – 10 mai, un al doilea membru al echipei de proiect, CS II Dr. Delia-Georgeta Dumitraș, a efectuat un sejur analitic și de documentare în cadrul aceluiași laborator. Sejurul s-a concretizat prin finalizarea unui articol destinat unei reviste cotate ISI.

(E) Participarea directorului de proiect la întâlnirile de lucru ocazionate de a 40-a Reuniune a directorilor serviciilor geologice europene grupate în EuroGeoSurveys (14 - 15 martie 2016) și la workshopul directorilor de servicii geologice, care a prilejuit întâlnirea cu șefii serviciilor geologice europene, dar și cu omologi africani, americani și asiatici (16 martie 2016) ambele desfășurate la Bruxelles, și având drept principal obiectiv strângerea relațiilor de cooperare internațională și lansarea unor noi proiecte de cercetare științifică.

(F) Participarea a 2 dintre membrii echipei de realizare a proiectului (CS I Dr. Ștefan Marincea și tehn. Cristinel Iordache) la o scurtă excursie de teren derulată în perioada 9 - 10 iunie 2016, destinată prelevării de probe și analizei relațiilor spațiale dintre diferitele tipuri de skarn din ariile de la Mraconia și Moldova Nouă. Deplasarea s-a făcut în compania unor parteneri germani și a vizat în paralel contacte vizând depunerea unor noi proiecte pe tematici adiacente în cadrul programului KIC Raw Materials, finanțat de Institutul European de Tehnologie.

(G) Participarea a 3 dintre membrii echipei de realizare a proiectului (CS I Dr. Ștefan Marincea CS II Dr. Delia-Georgeta Dumitraș, tehn. Cristinel Iordache) la o excursie de teren derulată în perioada 19 - 29 iulie 2016, destinată prelevării de probe și analizei relațiilor spațiale dintre diferitele tipuri de skarn din ariile de la Măgureaua Vaței, Dealul Cornet și Băița Bihor. Deplasarea a fost parțial suportată din fonduri ale altor proiecte.

(H) Participarea a 2 dintre membrii echipei de realizare a proiectului (CS I Dr. Ștefan Marincea și tehnician Cristinel Iordache) la o scurtă excursie de teren derulată în perioada 4 - 7 august 2016, destinată prelevării de probe și studierii relațiilor spațiale ale enclavelor termometamorfozate din corpul subvulcanic de la Colibița.

(I) Participarea a doi dintre membrii echipei de realizare a proiectului (CS I Dr. Ștefan Marincea și tehnician Cristinel Iordache) la o excursie de teren destinată în principal recoltării de eșantioane de clinker de la Medgidia, skarnoide de la Iulia, și enclave presupus mantelice de la Colibița, Munții Rodnei și Călimani. Acestea vor face obiectul unor studii comparative, propuse în cadrul proiectului.

(J) Participarea a doi dintre membrii echipei de realizare a proiectului (CS I Dr. Ștefan Marincea și CS II Dr. Delia-Georgeta Dumitraș) la elaborarea și prezentarea la un congres internațional (al 35-lea Congres Internațional de Geologie) desfășurat la Cape Town (Africa de Sud), în intervalul 24 august - 6 septembrie 2016, a opt comunicări științifice, cu rezumate publicate, ale căror repere bibliografice sunt:

ANASON A., GHINEȚ, C., DUMITRAȘ, D.G. & MARINCEA, Ș. (2016): Geological heritage in the Iron Gates Park: structural geology, petrology and mineralogical aspects. *35th International Geological Congress, Abstracts Volume*, 4510.

DUMITRAȘ, D.G., MARINCEA, Ș. & DIACONU, G. (2016): Taranakite in few fossil bat-guano deposits from caves in Southern Romania. *35th International Geological Congress, Cape Town, Abstracts Volume*, 1628.

HIRTOPANU, P., UDUBAȘA, G., MARINCEA, Ș. & DUMITRAȘ, D.G. (2016): Some secondary manganese minerals grown on manganese humites association in Răzoare Mn-Fe deposit, Preluca Mts, East Carpathians, Romania. *35th International Geological Congress, Cape Town, Abstracts Volume*, 2568.

ION, A., DUMITRAȘ, D.G. & CĂLIN, N. (2016): Radiological implication due to heavy minerals in surface soil from Ditrău Massif – Eastern Carpathians, Romania. *35th International Geological Congress, Cape Town, Abstracts Volume*, 1392.

MARINCEA, Ș., ANASON, A., BILAL, E., COSTIN, G., DUMITRAȘ, D.G. & GHINEȚ, C. (2016): The W-Mo polymetallic deposit in the andraditic skarn from the upper Mraconia Valley (Almăj Mountains, Romania). *35th International Geological Congress, Cape Town, Abstracts Volume*, 1632.

NEACȘU, A., CSIKI-SAVA, Z., MARINCEA, Ș., DUMITRAȘ, D.G., DIMOFTE, D. & STĂNCULESCU, B. (2016): The complex mineralogical and physical-chemical investigation of Cretaceous vertebrate remains from the Hațeg Basin, Romania. *35th International Geological Congress, Cape Town, Abstracts Volume*, 1639.

RĂDOI SEBE, O.G., PARASCHIV, V., DUMITRAȘ, D.G., MARINCEA, Ș. & COSTEA, C. (2016): Preliminary paleontological and mineralogical study of the diatomites from Adamclisi, South Dobrogea, Romania. *35th International Geological Congress, Cape Town, Abstracts Volume*, 1643.

VISALOM, R., TĂNASE, L., MARINCEA, Ș. & DUMITRAȘ, D.G. (2016): The education in the National Museum of Geology (Geological Institute of Romania): Art, science and fun. *35th International Geological Congress, Cape Town, Abstracts Volume*, 3531.

La elaborarea celor opt lucrări s-a implicat întreaga echipă de realizare a proiectului.

(J) Participarea CS I Dr. Ștefan Marincea și a CS II Dr. Delia-Georgeta Dumitraș la reuniunea comună a serviciilor geologice europene și africane desfășurată pe data de 29 august 2016 în cadrul Congresului Internațional de Geologie de la Cape Town, destinată stabilirii unor noi repere de cooperare științifică.

Tabelul 2. Detalii asupra colectării datelor de difracție de raze X și a rafinamentelor structurale întreprinse pentru diferite specii minerale din aria de skarn de foarte înaltă temperatură de la Măgureaua Vaței

Specie minerală	grossular	Ti-andradit	gehlenit	wollastonit	vezuvian	vezuvian	vezuvian
Proba	CE 5B	CE 5C	CE 4B	CE 5B	CE 1A	CE 2A	CE 8A
Formă cristalină (habitus)	idiomorf	idiomorf	tabular	tabular - columnar	bipiramidal	bipiramidal	prismatic - bipiramidal
Culoare	maro	negru de smoală	gri	alb	verde	brun - verzui	brun - verzui
Dimensiune de cristal (mm ³)	4 x 4 x 4	8 x 8 x 8	15 x 15 x 10	12 x 20 x 100	8 x 8 x 6	5 x 5 x 4	6 x 6 x 8
a (Å)	11,9218(2)	12,0242(3)	7,7404(3)	15,4206(7)	15,6037(2)	15,5680(3)	15,6351(4)
b (Å)	11,9218(2)	12,0242(3)	7,7404(3)	7,3228(3)	15,6037(2)	15,5680(3)	15,6351(4)
c (Å)	11,9218(2)	12,0242(3)	5,0388(3)	7,0684(3)	11,8388(4)	11,8464(4)	11,7515(5)
β (°)	90,00	90,00	90,00	95,379(4)	90,00	90,00	90,00
V (Å ³)	1694,45(6)	1738,48(7)	301,90(2)	794,67(6)	2882,5(1)	2871,1(1)	2872,7(2)
Grup spațial	<i>Ia3d</i>	<i>Ia3d</i>	<i>P4₂1m</i>	<i>P2₁/a</i>	<i>P4/nnc</i>	<i>P4/nnc</i>	<i>P4/nnc</i>
Z	8	8	2	9	2	2	2
D _{calc.} (g/cm ³)	4,035	3,909	3,017	2,185	3,246	3,378	3,356
Coeficient de absorbție (mm ⁻¹)	5,769	5,613	2,369	1,923	2,543	2,617	2,592
F(000)	2025	2013	272	522	2812	2912	2895
Max. 2 θ (°)	57,45	57,63	58,07	57,56	57,83	58,05	57,77
Interval de selecție a indicilor	-16 ≤ h ≤ 16 -15 ≤ k ≤ 10 -15 ≤ l ≤ 15	-14 ≤ h ≤ 16 -9 ≤ k ≤ 15 -14 ≤ l ≤ 15	-10 ≤ h ≤ 10 -9 ≤ k ≤ 10 -6 ≤ l ≤ 6	-9 ≤ h ≤ 8 -9 ≤ k ≤ 9 -20 ≤ l ≤ 20	-20 ≤ h ≤ 21 -20 ≤ k ≤ 19 -14 ≤ l ≤ 15	-20 ≤ h ≤ 21 -21 ≤ k ≤ 21 -16 ≤ l ≤ 15	-20 ≤ h ≤ 20 -19 ≤ k ≤ 19 -10 ≤ l ≤ 15
Număr de reflexe măsurate	5369	5591	4140	6002	15162	58217	23371
Număr de reflexe unice	183	192	427	1868	1821	1878	1843
Număr de parametri calculați	22	20	36	136	163	163	163
R ₁ (F) cu F ₀ > 4s(F ₀) *	0,0268	0,0151	0,0212	0,0265	0,0292	0,0377	0,0410
R ₁ (F) pentru reflexele unice *	0,0284	0,0173	0,0232	0,0387	0,0326	0,0391	0,0438
wR ₂ (F ²)*	0,0737	0,0479	0,0537	0,0755	0,0770	0,0961	0,1004
S ("exactitatea potrivirii")	1,265	1,363	1,247	1,195	1,060	1,359	1,240
Schema de măsurare: $\Delta\sigma_{\min}$; $\Delta\sigma_{\max}$	-0,479; 0,399	-0,184; 0,171	-0,529; 0,319	-0,518; 0,404	-0,743; 3,859	-0,873; 2,255	-0,886; 3,303

* Notă: $R_1 = \Sigma(|F_{obs}| - |F_{calc}|) / \Sigma|F_{obs}|$; $wR_2 = \{\Sigma[w(F^2_{obs} - F^2_{calc})^2] / \Sigma[w(F^2_{obs})^2]\}^{0.5}$, $w = 1/[S^2(F^2_{obs}) + (aP)^2 + bP]$, $P = [\text{Max}(F^2_{obs}, 0) + 2F^2_{calc}] / 3$.