

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 12

STUDIUL CHIMIC AL CROMITELOR DIN
MUNȚII ORȘOVEI (BANAT)

(AVEC RÉSUMÉ EN FRANÇAIS)

DE

Ing. ELISA LEONIDA-ZAMFIRESCU
CHIMIST-ȘEF ÎN INSTITUTUL GEOLOGICMONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1939

Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI

STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 12

STUDIUL CHIMIC AL CROMITELOR DIN
MUNȚII ORȘOVEI (BANAT)

(AVEC RÉSUMÉ EN FRANÇAIS)

DE

Ing. ELISA LEONIDA-ZAMFIRESCU
CHIMIST-ȘEF ÎN INSTITUTUL GEOLOGIC



MONITORUL OFICIAL ȘI IMPRIMERIILE STATULUI
IMPRIMERIA NAȚIONALĂ, BUCUREȘTI 1939



Institutul Geologic al României



I. GENERALITĂȚI

Cromitul ideal, având formula chimică $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, este un mineral format din oxid de crom și oxid feros, ce conține 68% oxid de crom (Cr_2O_3). Acest cromit teoretic nu există în natură ca atare ci întotdeauna asociat cu alte minerale alcătuind minereurile de crom.

Minereuri de crom se găsesc destul de răspândite în natură; în cantitate mai mare se găsesc în: Rodesia, Transvaal, Indiile Britanice, Noua Caledonie, Cuba, Brazilia, Rusia, Grecia și în Asia Mică; în cantități mai mici se găsesc în Bosnia, Ungaria, Stiria, Norvegia, Suedia, Franța și în România. În Urali, cromul se găsește în dunitele platinifere; în Africa, la Jagersfontain, se găsește alături de diamant, iar în insula Borneo alături de aur.

În România zăcămintele de cromit se găsesc în M-ții Orșovei din Banat, într'o zonă îngustă de serpentină, lungă de peste 20 km, ce pornește dela malul Dunării între localitățile Tișovița, Plavișevița și trece spre N peste Muntele Golețul Mare, cu un braț către Baia Nouă. În cromitele din această regiune, recoltate de d-l prof. AL. CODARCEA, făcând opt analize complete și treizeci analize parțiale, am constatat că procentul de oxid de crom variază între 13,8% și 41,7% Cr_2O_3 , după cum se poate vedea în tabela I.

Pentru a ajunge la rezultate mai precise am analizat câte două, trei probe din aceeași localitate, alegându-le dintre cele mai bogate și cele mai sărace în crom. Astfel la Rudina, proba Nr. I conține 37,7%, proba Nr. II, 30,6%, iar proba Nr. III numai 13,5% Cr_2O_3 . La Coziliște, proba Nr. I conține 29,03%, proba Nr. II, 23,74%, iar proba Nr. III 18,88% Cr_2O_3 . La Cureți, proba Nr. I (Mina Ernest) conține 38,61%,



proba Nr. II 37,2%, iar proba Nr. III 28,4% Cr_2O_3 . La Recita, proba Nr. I conține 37,6%, proba Nr. II, 16,31%, iar proba Nr. III, 13,95% Cr_2O_3 . Dela Ciucaru, Golețiu, Lomuri și Văcărie am analizat câte două probe.

Conținutul diferit în Cr_2O_3 al probelor luate chiar în aceeași localitate este în strânsă legătură cu gradul de serpentinizare, mai mult sau mai puțin înaintat, al rocilor analizate (tabela I).

TABELA I

Conținutul cromitelor din *M-ții Orșovei* în oxid de crom (Cr_2O_3)

Nr. crt.	Proveniența probei	Cr_2O_3 %	Nr. crt.	Proveniența probei	Cr_2O_3 %
1	Ciucaru Mare Nr. I	30,96	18	Rudina Inaltă I ...	37,90
2	Ciucaru Mare Nr. II	19,30	19	Rudina Inaltă II ...	13,80
3	Stivari	32,30	20	Curești II	36,99
4	Golețu Mic (Cracul) ..	41,70	21	Curești III	28,40
5	Golețu Mic (Anton) ..	33,60	22	Curești (Mina Ernest)	38,61
6	Golețu Mare I	40,98	23	Recita Mare	16,31
7	Golețu Mare II	36,95	24	Lomore Breg	37,60
8	Galeria Robert	28,50	25	Crușari	15,84
9	Botul Lomuri	18,60	26	Cracul Coziliște I ..	23,74
10	Cracul Lomuri	33,05	27	Cracul Coziliște II ..	29,03
11	Văcărie (expl. vechi) ..	20,35	28	Cracul Coziliște III ..	18,88
12	Văcărie (expl. noi) I	33,70	29	Filipa Cionca (Eiben- thal d'Elba)	29,10
13	Văcărie (expl. noi) II	28,97			
14	Poiana cu Prunu	37,40	30	Pușkarski	25,88
15	Valea Satului	29,01	31	Golețiu (Gara Barbara) com. Dubova	37,19
16	Rudina Lungă I	31,99			
17	Rudina Lungă III ...	24,80			

II. MERSUL ANALIZEI CROMITELOR ȘI LIMITELE INTRE CARE VARIAZĂ REZULTATELE OBTINUTE

Analiza cromitelor este destul de dificilă din cauza greutateii cu care ele se desagregă. Pentru a le aduce în soluție am întrebuințat diferiți fondanți: carbonat de sodiu, amestec de



carbonat de sodiu și potasiu, bisulfat de potasiu și un amestec de carbonat de sodiu și borax. Topirea cu bisulfat de potasiu are desavantajul formării sărurilor bazice, greu solubile, iar adausul de borax la topirea cu carbonat de sodiu face dificilă determinarea elementelor grele.

Toate metodele cer timp, fiindcă e absolut necesar a se face mai multe topiri, uneori trei sau patru topiri, reluându-se în lucru reziduul rămas nedesagregat dela topirea precedentă.

După cum se vede din tabela II, cromitele din Banat conțin pe lângă oxid de crom (Cr_2O_3) și fer feros (FeO), oxid de aluminiu (Al_2O_3), sexquioxid de fer (Fe_2O_3), oxid magnetic de fer (Fe_3O_4), oxid de magneziu (MgO), apă de constituție, precum și urme de oxizi de mangan (MnO), de nichel (NiO) și de cupru (CuO).

Determinarea cantitativă a bioxidului de siliciu (SiO_2), după metoda obișnuită în analiza silicaților, nu s'a putut face decât după ultima topire a cromitelor. Incercând a determina bioxidul de siliciu după primele două topiri, a fost imposibil; la îndepărtarea silicei cu acid florhidric și acid sulfuric, în loc de a obține o diferență de greutate, care să reprezinte valoarea bioxidului de siliciu (SiO_2), s'a obținut o creștere de greutate, datorită probabil formării sulfaților elementelor grele.

În ultimul timp ERBER WOLFRAM¹⁾ recomandă desagregarea cromitelor cu pirosulfat de sodiu. Această metodă prezintă avantaje mari. Determinarea bioxidului de siliciu se poate face în 30 minute, chiar după prima topire. Autorul evită de a întrebuița pirosulfatul de potasiu din cauza formării unui sulfat anhidru de crom și potasiu greu solubil.

Deși autorul recomandă pirosulfatul de sodiu, din motivele arătate, totuși, din lipsă de pirosulfat de sodiu, am întrebuițat în încercările mele pirosulfat de potasiu și am obținut rezultate satisfăcătoare, sărurile bazice formate disolvându-se

¹⁾ Dr. Ing. ERBER WOLFRAM. Gesamtanalyse des Chromeisensteins in chromhaltiger feuerfester Stoffe. *Zeitschr. f. angew. Chemie* Nr. 21, 22 Mai 1937, p. 382.



complet prin fierbere în acid clorhidric diluat. Conținutul în bioxid de siliciu variază între 2,8% și 16,9%.

După îndepărtarea silicei s'a precipitat cu ajutorul hidrogenului sulfurat cuprul și urmele de platină, provenite din creuzetul în care s'a făcut topirea. Cuprul a fost dozat pe cale electrolică în soluție de sulfat de cupru. Cromitele conțin cupru în cantitate mică, dela 0,13% la 0,21% oxid de cupru (CuO).

Soluția obținută după filtrarea sulfurilor s'a oxidat cu acid azotic și s'a evaporat până ce volumul s'a redus la o treime. S'a precipitat grupa ferului (fer, aluminiu, crom, mangan și nichel) cu amoniac, până ce precipitarea s'a făcut complet. S'a lăsat să stea douăzeci și patru ore, după care timp s'a filtrat și s'a spălat bine cu apă fierbinte, fără a i se fi adăugat săruri de amoniu, după cum este recomandat în diferitele tratate de chimie analitică, întrucât hidratul de aluminiu nu este complet insolubil în astfel de soluții ¹⁾.

Precipitatul calcinat în creuzet de platină s'a topit de două ori cu un amestec de carbonat de sodiu și azotat de potasiu; masa topită s'a tratat cu apă fierbinte și s'a filtrat. În acest mod s'a separat aluminiul, cromul și manganul, cari au trecut în soluție, de fer și nichel, cari au rămas pe filtru, sub formă de hidrați.

Separarea cantitativă a cromului de aluminiu și mangan prezintă oarecare dificultăți. Soluția ce conține aceste trei elemente a fost oxidată cu clor gazos la cald și s'a precipitat aluminiul cu amoniac diluat. Numai pe această cale, prin oxidare îndelungată la cald a cromului cu ajutorul clorului gazos, s'a putut obține oxidul de aluminiu pur, fără să conțină urme de crom. Incercările făcute de a oxida cromul în cromat, cu ajutorul acidului azotic concentrat sau al apei oxigenate în

¹⁾ E. ZAMFIRESCU. Contribuțiuni la studiul bauxitelor din România *Inst. Geol. Rom. Studii tehnice și economice*. Vol. XIII, Fasc. 10, p. 10. București, 1931.



soluție alcalină, n'au dat rezultatele dorite pentru o separare cantitativă.

Procentul de oxid de aluminiu (Al_2O_3) este important și variază între 15,65% și 26,71%.

Cromul s'a determinat pe două căi: 1. direct din cromit, prin topire cu peroxid de sodiu, 2. în cursul analizei, din precipitatul obținut prin tratare cu amoniac.

Determinarea directă a cromului s'a făcut la început pe cale titrimetrică după metoda lui ZULKOWSKY recomandată de TREADWELL ¹⁾, prin tratarea soluției de cromat cu iodură de potasiu și titrarea iodului pus în libertate cu tiosulfat de sodiu sau prin ajutorul metodei cu sulfat feros și permanganat de potasiu.

Obținând rezultate discordante din cauza oxidării incomplete a cromului, am încercat metoda propusă de CUNNINGHAM și NEILL ²⁾, cu ajutorul căreia am obținut rezultate concordante.

Iată, pe scurt, mersul operațiunilor după această metodă: un gram de cromit, fin pulverizat și uscat două ore la temperatura de 105°C, se amestecă cu 10 gr. peroxid de sodiu într'un creuzet de nichel. Topirea se face direct la flacără, întrebuițând la început o temperatură cât mai joasă, până ce amestecul se topește; se urcă temperatura treptat până la roșu închis; masa topită se menține la această temperatură 3—5 minute agitându-se mereu creuzetul. Temperatura trebuie ridicată pentru ca cromitul să fie complet desagregat, totuși două topiri repetate sunt absolut necesare. Când creuzetul s'a răcit parțial, se pune într'un pahar de 600 cmc., în care se află 200 cmc. apă caldă și 60 cmc. acid sulfuric (1:1). Concentrația acidului sulfuric nu trebuie să treacă limita de 2,3—2,4 normal (19—20 cmc. acid sulfuric concentrat în 300 cmc. apă). Variind concentrația acidului sulfuric și ajungând la o concentrație de 100 cmc.

¹⁾ Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. Bd. II (1927), 573. Bestimmung des Chroms in Chromeisenstein.

²⁾ THOMAS CUNNINGHAM and THOMAS R. NEILL, Industrial and Engineering Chemistry. 1929, p. 70.



acid sulfuric concentrat în 600 cmc. apă n'am mai putut face titrarea după metoda ferosulfat-permanganat de potasiu, tot cromul din cromat trecând, înainte de a efectua titrarea, în sulfat de crom.

Rolul important pe care îl are concentrația acidului sulfuric asupra determinării titrimetrică a cromului a fost studiat de DÖRING ¹⁾.

Oxidarea completă a cromului se face cu ajutorul unei soluții de 0,5% azotat de argint (20—25 cmc.), una până la două picături de permanganat de potasiu (25 gr. la litru) și 3—5 gr. persulfat de amoniu. Totul se fierbe 5 minute. Se adaugă 20 cmc. soluție 10% clorură de sodiu și se fierbe până ce acțiunea manganului este complet anihilată. Când soluția s'a răcit se pun 3 cmc. acid fosforic (1,025) și soluție Mohr (39,2 gr. la litru), se adaugă un exces de 5 cmc. soluție Mohr. Excesul se titrează cu o soluție $\frac{1}{10}$ n. de permanganat de potasiu până la obținerea unei colorii verzi-albăstrue. Un cmc. sulfat feros corespunde la 0,001733 grame crom sau 0,00284 gr. oxid de crom (Cr_2O_3).

Determinarea cromului în cursul analizei s'a făcut în soluția de cromat obținută după separarea aluminiului. Pentru oxidarea completă a cromului, soluția de cromat obținută dela tratare cu clor gazos, a fost tratată după metoda Cunnigham și Neill.

Cromul a fost dozat titrimetric, atât după metoda iodometrică cât și după metoda cu sulfat feros și permanganat de potasiu, obținând după ambele metode rezultate concordante.

Conținutul în oxid de crom al cromitelor analizate variază între 13,8% și 41,7%.

Manganul a fost determinat colorimetric într'o probă deosebită întrebuintând ca oxidant peroxidul de plumb. Cromitele nu conțin decât urme din acest element, variind între 0,07 și 0,09% MnO.

Determinarea ferului feros (FeO) nu s'a putut face prin metoda obicinuită a desagregării minereului cu acid sulfuric

¹⁾ *Zeitschrift für analytische Chemie* (1937) Bd. III, pag. 49.



și acid fluorhidric în atmosferă de bioxid de carbon, întrucât cromitele rămân nedesagregate prin acest procedeu. O desagregare completă nu am putut-o obține decât numai prin încălzire îndelungată a cromitelor, foarte fin pulverizate, în prezența acidului sulfuric diluat, timp de 100 până la 160 ore la 190° — 200°C , în tuburi de sticlă închise. Cea mai favorabilă concentrație a acidului sulfuric este de 1 p. acid sulfuric concentrat (1,84) la 3 p. apă. Numai după această digerare îndelungată și utilizând acidul sulfuric de această concentrație, cromitele s'au desagregat complet, fapt confirmat prin analiza reziduului care conținea numai urme de crom. Procentul de oxid feros (FeO) variază dela 8,6 la 17,6%. Această metodă n'am întrebuițat-o însă decât în trei cazuri, și anume la cromitele dela Golețiu Mare.

Conținutul total în sesquioxid de fer (Fe_2O_3) a fost determinat pe cale titrimetrică în precipitatul rămas dela separarea aluminiului, cromului și manganului după ce a fost adus în soluție și redus la oxid feros (FeO) cu ajutorul cadmiului metalic. Conținutul în sesquioxid de fer în care nu este inclus și acela corespunzător conținutului în oxid feros, variază între limite mult mai restrânse față de limitele între care variază conținutul în celelalte elemente: aluminiu, crom și magneziu. El este cuprins între 2,76 și 5,96%. Proprietățile slab magnetice ale cromitelor arată că ele conțin și ceva oxid magnetic de fer (Fe_3O_4).

Magneziul s'a determinat cu ajutorul metodei cunoscute a lui SCHMITZ ca pirofosfat de magneziu ($\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$). Procentul mare de oxid de magneziu, cuprins între 12,23 și 24% ne arată prezența serpentinei în cromitele analizate.

Apa de constituție variază între 2 și 9,98%; ea a fost determinată direct, prin calcinarea probelor de cromit în soba electrică la 900°C și absorbție în tuburi cu clorură de calciu.



III. DISCUȚIA REZULTATELOR ANALIZELOR

Alăturăm două diagrame în care sunt reprezentate în mod grafic rezultatele analizelor cromitelor trecute în tabela II¹⁾.

Prima diagramă arată variația procentelor moleculare de silice (SiO_2), apă (H_2O), oxid de aluminiu (Al_2O_3), oxid feros (FeO), oxid feric (Fe_2O_3) și oxid de magneziu (MgO), în raport cu oxidul de crom (Cr_2O_3). A doua diagramă arată variația aceluiași componenți în raport cu apa.

Urmărind diagrama I observăm că, în general:

1. Conținutul în oxid de fer (Fe_2O_3) este independent față de acela în oxid de crom (Cr_2O_3);

2. Conținutul în oxid de aluminiu (Al_2O_3) și oxid feros (FeO) crește odată cu conținutul în oxid de crom (Cr_2O_3), ceea ce indică că între acești componenți trebuie să existe o asociere chimică intimă;

3. Conținutul în silice (SiO_2), apă (H_2O) și oxid de magneziu (MgO) scade în timp ce acela în oxid de crom (Cr_2O_3) crește, deci mineralele în a căror compoziție chimică intervin acești componenți sunt independente față de cromit ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) și în mare parte față de celelalte minerale ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$), ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$) asociate acestuia.

Strânsa legătură între oxidul de crom, oxidul feros și oxidul de aluminiu reiese mai bine din diagrama II.

Din considerațiunile mai sus expuse rezultă, deci, că în compoziția chimică a cromitelor analizate componenții principali sunt oxizii de crom, de aluminiu, de magneziu și de fer (FeO). Cum însă conținutul în oxid de crom al cromitelor, față de acela în oxid feros, este în exces, restul de oxid de crom trebuie considerat ca fiind combinat cu o parte din oxidul de magneziu alcătuiind molecula spinelului de crom ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$), în timp ce o altă parte din oxidul de magneziu intră împreună

¹⁾ Aceste diagrame au fost construite în urma discuțiunilor ce am avut cu d-l Prof. M. SAVUL, căruia îi aduc și pe această cale viile mele mulțumiri.



TABELA II
Analize complete de cromite din Banat (Munții Orșovei)

Localitatea	Goleșiu Mare (I)		Goleșiu Mare (II)		Cârneșica		Botul Lomurilor	
Gr. specifică	3,98		4,22		4,06		3,75	
	Grame %	Procente moleculare	Grame %	Procente moleculare	Grame %	Procente moleculare	Grame %	Procente molecular
H ₂ O	2,37	10,56	1,98	9,13	2,15	9,65	9,98	29,61
SiO ₂	4,16	5,56	4,26	5,89	4,85	6,54	16,85	15,00
Cr ₂ O ₃	36,85	19,45	40,98	22,40	37,96	20,20	18,68	6,57
FeO	13,44	15,01	14,91	17,25	17,60	19,82	8,63	6,42
Fe ₂ O ₃	5,96	3,00	4,17	2,17	3,27	1,66	4,97	1,66
Al ₂ O ₃	22,86	18,00	20,96	17,09	21,64	17,17	16,93	8,88
MgO	13,99	27,84	12,47	25,71	12,23	24,53	24,04	31,86
CaO	0,24	0,34	urme	—	0,11	0,16	urme	—
CuO	0,16	0,16	0,16	0,17	0,26	0,27	urme	—
MnO	0,07	0,08	0,08	0,09	urme	—	urme	—
NiO	urme	—	0,09	0,10	urme	—	urme	—
	100,10	100,00	100,06	100,00	100,07	100,00	100,08	100,00

Localitatea	Curești		Rudina Lungă		Valea Plavișevița		Văcărie	
Gr. specifică	4,04		3,97		3,6		3,85	
	Grame %	Procente moleculare	Grame %	Procente moleculare	Grame %	Procente moleculare	Grame %	Procente moleculare
H ₂ O	2,53	11,27	2,45	10,54	5,02	18,19	4,30	15,96
SiO ₂	3,80	5,08	4,82	6,22	7,01	7,62	8,06	8,97
Cr ₂ O ₃	36,99	19,54	31,99	16,30	27,41	11,77	28,07	12,35
FeO	17,45	19,50	15,17	16,36	12,98	11,79	13,60	12,66
Fe ₂ O ₃	3,35	1,68	4,23	2,05	2,76	1,13	2,98	1,25
Al ₂ O ₃	23,93	18,85	26,71	20,30	23,50	15,05	22,53	14,78
MgO	12,09	24,08	14,69	28,23	21,17	34,28	20,31	33,68
CaO	urme	—	urme	—	urme	—	0,25	0,30
CuO	urme	—	urme	—	urme	—	0,06	0,05
MnO	urme	—	urme	—	urme	—	urme	—
NiO	urme	—	urme	—	0,19	0,17	urme	—
	100,14	100,00	100,06	100,00	100,04	100,00	100,16	100,00



cu o cantitate echivalentă de oxid de aluminiu în compoziția chimică a spinelului de aluminiu, (Al_2O_3, MgO) .

Conținutul în silice, apă și oxid feric, precum și excesul de oxizi de magneziu și de aluminiu, relevat de analiza acestor cromite, trebuie atribuit prezenței în roce a silicaților hidratați de natura serpentinei și a cloritei (amesită), în a cărei compoziție chimică intră și oxidul de aluminiu.

Pentru a cunoaște cantitățile respective de silice, oxid de magneziu și oxid de aluminiu, ce intră în compoziția serpentinei și a cloritei, m'am folosit de valorile raportului dintre numărul de atomi ai elementelor hidrogen și siliciu, ce rezultă din formulele chimice ale acestor minerale. Astfel în cazul ser-

pentinei $(SiO_2)_2(MgO)_3(H_2O)_2$ raportul $h = \frac{H \text{ (atomi hidrogen)}}{Si \text{ (atomi siliciu)}}$

este egal cu 2, pe când în acele al amesitei $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot (MgO)_2 \cdot (H_2O)_2$ el este egal cu 4.

Din valorile pe care le are acest raport în cazul unora din cromitele analizate ne putem da seama de proporția în care se găsesc serpentina și amesita în ele. Astfel, în cazul probei Golețiu Mare (II), ținând seama de conținutul de SiO_2 și H_2O , exprimat în milimoli (tab. III), vedem că valoarea raportului

$h = \frac{H}{Si}$ este egală cu $\frac{219,8}{70,9} = 3,1$. Valoarea acestui

raport, cuprinsă între valorile corespunzătoare ale serpentinei și amesitei, indică un amestec din aceste minerale în cromitele analizate.

Pentru aflarea proporției de amesită și serpentină în amestecul alcătuit din acești silicați însemnăm cu x procentul de molecule de amesită; procentul molecular de serpentină va fi deci $100 - x$. Numărul de atomi din acest amestec, conform formulelor chimice va fi:

In amesită: x Si și $4x$ H

In serpentină: $2(100-x)$ Si și $4(100-x)$ H

Total: $2(100-x) + x$ Si și $4(100-x) + 4x$ H



Raportul $h = \frac{\text{numărul atomi H}}{\text{numărul atomi Si}}$ va fi

$$\frac{4(100 - x) + 4x}{2(100 - x) + x} = \frac{400}{200 - x}$$

de unde

$$x = \frac{200h - 400}{h} \quad (1)$$

În cazul probei dela Golețiu Mare II, ținând seama că valoarea raportului $h = 3,1$ și aplicând acest caz în relația (1) avem:

$$x = \frac{200 \times 3,1 - 400}{3,1} = \frac{220}{3,1} = 70,97$$

Deci în amestecul de amesită și serpentină avem 70,97% molecule amesită și 29,03 molecule serpentină. În acest amestec iau parte un număr de 70,97 atomi Si în amesită și $2 \times 29,03 = 58,06$ atomi Si în serpentină, în total deci 129,03 atomi Si.

Dacă ne raportăm la analiza cromitului dela Golețiu Mare (II), care conține 70,93 milimoli de siliciu, rezultă că în constituția amesitei siliciul intră într'o proporție egală cu

$$\frac{70,93 \times 70,96}{129,03} = 39,01\% \text{ atomi,}$$

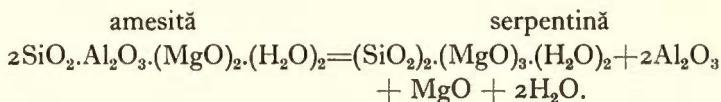
iar în serpentină în o proporție egală cu

$$\frac{70,93 \times 58,06}{129,03} = 31,92\% \text{ atomi.}$$

În acest mod s'a putut determina, cu oarecare aproximație, compoziția mineralogică a cromitelor dela Golețiu, Cârsecica și Văcărie. Rezultatele sunt arătate în tabelele III, IV și V.

Valorile găsite pentru amesită sunt maxime. În realitate, probabil că proporția de amesită în cromite este mai mică și aceea de serpentină mai mare, întrucât aceasta din urmă fiind un mineral de alterație poate luat naștere din amesită, în conformitate cu reacțiunea:





Se vede din această reacțiune că formarea serpentinei este legată de apariția oxizilor de aluminiu și de magneziu hidratați. Acestei reacțiuni pare-se că trebuie să atribuim faptul că în proba de cromit dela Cârneica am găsit și un mic exces de Al_2O_3 necombinat (1,77%).

Admițând că în cromitele dela Golețiu, Cârneica, Văcărie și Botul Lomuri n'ar exista amesită și că toată silicea ar fi combinată ca serpentină, vom găsi atunci limita superioară posibilă pentru serpentină.

Conform analizei, la Golețiu Mare, cei 70,93 milimoli de SiO_2 ar corespunde la $\frac{70,93}{2} = 35,46$ milimoli de serpen-

tină sau la $35,46 \times 277,11 = 9,83\%$ gr. serpentină, deci proporția de serpentină se găsește între limitele 4,43% gr.—9,83% gr., iar a amesitei între 0 — 10,87% gr.

La Cârneica cei 80,75 milimoli de SiO_2 ar corespunde la 40,37 milimoli de serpentină sau 11,19% gr. de serpentină, deci proporția de serpentină se găsește între limitele 5,82 — 11,19% gr., iar a amesitei între 0 — 10,81% gr.

La Văcărie, 134 milimoli de SiO_2 ar corespunde la 67 milimoli de serpentină sau 18,56% gr.; deci proporția de serpentină se găsește între limitele 4,7 — 18,56% gr., iar a amesitei între 0 — 28,0% gr.

La Botul Lomuri, care conține procentul cel mai mare de silice (16,85) și de oxid de magneziu (24,04), cei 280 milimoli de SiO_2 ar corespunde la 140 milimoli sau la 38,79% gr. de serpentină, procentul maxim de serpentină găsit în cromitele analizate.

Cum în această rocă rămâne un exces de apă și unul de oxid de magneziu (vezi tab. VI) și cum în alte analize ra-

portul $\frac{\text{H}}{\text{Si}}$ este mai mare ca 4, rezultă că în aceste cazuri parte



din apa rezultată din analiza cromitelor ar putea proveni, în afară de silicații considerați, din alte minerale hidratate, cum ar fi goetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) sau, în fine, din alte minerale de alterație precum și din umiditatea naturală a rocii.

În cazul când parte din conținutul în apă provine din aceste cauze, cantitatea de amesită fiind mai mică iar cantitatea de serpentină mai mare, pentru fiecare atom de silice, ce-l vom trece ca intrând în constituția serpentinei, vă rămâne liber 1 mol. Al_2O_3 și $1/2$ mol. MgO . În acest caz se va mări, pe lângă proporția de serpentină și aceea de spinel ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$). Pentru formarea spinelului, ne fiind liber decât $1/2$ mol. MgO restul se va complecta cu fer din oxizi, rămânând astfel o cantitate mai mică de oxid feric (Fe_2O_3) liber. Vom găsi deci mai mult serpentină și spinel și mai puțin amesită și oxid de fer (Fe_2O_3).

Chiar dacă constituția rocilor analizate nu poate fi stabilită numai pe cale chimică absolut precis, totuși din discuția acestor analize reese că:

1. În constituția cromitelor din munții Orșovei iau parte nu numai cromitul propriu zis ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) dar și spinelul ca spinel de aluminiu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$) și eventual ca cel de crom ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$).

2. În gangă, iau parte ca minerale componente, alături de serpentină, minerale din grupa cloritei, ca amesita.

3. În minereul de crom, se găsește adesea o proporție mai mare de apă decât este necesară la formarea silicaților hidratați de magneziu și aluminiu, serpentină și amesită. Excesul de apă este datorit, probabil, formării unor minerale de fer și mangan hidratate, poate și unor reacțiuni secundare, cum ar fi transformarea parțială a amesitei în serpentină.

Din datele analizelor, ale diagramelor și din calculele făcute, rezultă că minereul de crom din Munții Orșovei este constituit din cromit, spineli, serpentină și clorită (amesită).



IV. ANALIZA CRUSTELOR COLORATE ȘI A TREI SERPENTINE DIN REGIUNEA CROMITELOR

Cromitele din M-ții Orșovei sunt, în general, compacte și prezintă un aspect negricios. La unele probe s'a observat la suprafață cruste de diferite colori: albe, roșii, verde deschis sau închis și violet.

Desprinzând cu băgare de seamă crustele și analizându-le am constatat că cele albe sunt formate din 60,7% SiO_2 , 15% H_2O , iar restul din MgO și Al_2O_3 .

Crustele roșii sunt formate din oxizi de fer.

Crustele verde deschis sunt formate din silice, oxizi de aluminiu, crom și nichel. Prezența acestui element în cromitele noastre a fost menționată pentru prima oară de d-l prof. M. SAVUL în nota sa publicată în anul 1930 ¹⁾.

Crustele colorate în verde închis conțin: 10,7% SiO_2 , 0,6 Cu, 19,02% Ni, restul fiind format din oxizi de crom, magneziu și aluminiu.

În fine, crustele violete conțin: 9,5% Cr_2O_3 , 33,8% Al_2O_3 , 32,5% Fe_2O_3 și 20,9% SiO_2 .

Cobaltul, căutat și pe cale spectrografică, nu a fost găsit în niciuna din aceste probe.

Din regiunea cromitelor am analizat și câteva serpentine. Rezultatele acestor analizate se găsesc în tabela VII. După cum se vede, aceste serpentine conțin foarte puțin oxid de crom, maximul fiind de 0,7% Cr_2O_3 .

¹⁾ M. SAVUL. Note sur la présence du nickel dans les serpentes chromifères du Banat. *Bull. Soc. Rom. Geol.* Vol. I. (1932).



TABELA III

Compoziția procentuală mineralogică a cromitului dela Goleștiu Mare (II), dedusă prin calcul din analiza chimică

	Anal. chim.		Cromit Mmoli	Serpentină Mmol.	Amesită Mmol.	Al-spinel Mmol.	Cromit (FeO din Fe ₂ O ₃) Mmol.	Crom-spinel Mmol.	Fe ₂ O ₃ Mmol.
	Gr. %	Mmol.							
SiO ₂	4,26	70,93	—	31,92	39,01	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	20,96	205,62	—	—	39,01	166,59	—	—	—
Fe ₂ O ₃	4,17	26,12	—	—	—	—	45,28	—	3,48
Cr ₂ O ₃	40,98	269,57	207,54	—	—	—	45,28	16,75	—
FeO	14,91	207,54	207,54	—	—	—	—	—	—
MgO	12,47	309,28	—	47,88	78,02	166,63	—	16,75	—
H ₂ O	1,98	109,90	—	31,93	78,02	—	—	—	—
	99,73		207,54	15,96	39,01	166,63	45,28	16,75	3,48

Observație. Cifrele din ultimul rând, de la 207,54 mai departe, arată cantitățile în milimoli din mineralele respective ce intră în compoziția cromitului analizat.

a) Comp. procentuală mineralogică	Mmol.	Greut. mol.	% gr.
Cromit . . . (Cr ₂ O ₃ .FeO)	252,82	×	223,86 = 56,60
Cr-spinel . . . (Cr ₂ O ₃ .MgO)	16,75	×	192,34 = 3,23
Al-spinel . . . (Al ₂ O ₃ .MgO)	166,63	×	142,26 = 23,70
Serpentină . . . (Si ₂ O ₃ Mg ₃ H ₄)	15,96	×	277,11 = 4,43
Amesită . . . (SiO ₂ Al ₂ Mg ₂ H ₄)	39,01	×	278,67 = 10,87
Oxid de fer (Fe ₂ O ₃)	3,48	×	159,68 = 0,54
Dif. de oxigen dela transformarea a 22,64 mili- moli Fe ₂ O ₃ în FeO trecuți în Cr ₂ O ₃ FeO			= 0,36
			99,73

b) Baza calculului

$$1. \text{ Valoarea raportului } h = \frac{H}{Si} = \frac{219,8}{70,93} = 3,1$$

2. Proporția de serpentină și amesită în amestecul din aceste mineralc.

$$\text{A mesită} = \frac{200 \times 3,1 - 400}{3,1} = 70,97\%$$

$$\text{Serpentină} = 100 - 70,97 = 29,03\%$$



3. Proporția de atomi de siliciu în amestecul din cele două minerale:

$$\text{In amesită} = 1 \times 70,97 = 70,97$$

$$\text{In serpentină} = 2 \times 29,03 = \frac{58,06}{129,03}$$

4. Calculul cantității (mmol.) de silice provenită din cele două minerale.

$$\text{In amesită} = \frac{70,97 \times 70,93}{129,03} = 39,01 \text{ mmol.}$$

$$\text{In serpentină} = \frac{70,93 \times 58,06}{129,03} = 31,92 \text{ ,,}$$

5. Calculul cantității (mmol.) de oxid de magneziu provenit din cele două minerale.

$$\text{In amesită} = 2 \times 39,01 = 78,02 \text{ mmol.}$$

$$\text{In serpentină} = \frac{3}{2} \times 31,92 = 47,88 \text{ ,,}$$

TABELA IV

Compoziția procentuală mineralogică a cromitului dela Cârnecea, dedusă prin calcul din analiza chimică

	Anal. chim.		Cromit Mmol.	Serpentină Mmol.	Amesită Mmol.	Al-spinel Mmol.	Cromit (FeO din Fe ₂ O ₃) Mmol.	Al ₂ O ₃ Mmol.	Fe ₂ O ₃ Mmol.
	Gr. %	Mmol.							
SiO ₂	4,85	80,75	—	41,99	38,76	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	21,64	212,28	—	—	38,76	162,83	—	10,69	—
Fe ₂ O ₃	3,27	20,48	—	—	—	—	4,73	—	18,12
Cr ₂ O ₃	37,96	249,71	244,98	—	—	—	4,73	—	—
FeO	17,60	244,98	244,98	—	—	—	—	—	—
MgO	12,23	303,33	—	62,98	77,52	162,83	—	—	—
H ₂ O	2,15	119,34	—	41,99	77,52	—	—	—	—
	99,70		244,98	20,99	38,76	162,83	4,73	10,69	18,12

Observație. Cifrele din ultimul rând, de la 244,98 mai departe, arată cantitățile în milimoli din mineralele respective ce intră în compoziția cromitului analizat.

a) Compoz. procentuală mineralogică	Mmol.	Greut. mol.	% gr.
Cromit (Cr ₂ O ₃ .FeO)	249,71	× 223,86	= 55,90
Al-spinel (Al ₂ O ₃ .MgO)	162,83	× 142,26	= 23,16



Serpentină (Si ₂ O ₉ Mg ₃ H ₄)	21 × 277,11 = 5,82
Amesită (SiO ₉ Al ₂ Mg ₂ H ₄)	38,76 × 278,67 = 10,81
Oxid de fer (Fe ₂ O ₃)	18,12 × 159,68 = 2,89
Exces de aluminiu (Al ₂ O ₃)	10,69 × 101,94 = 1,08
Diferența de oxigen dela transf. a 2,36 milimoli	
Fe ₂ O ₃ în FeO, trecuți în Cr ₂ O ₃ FeO	<u>0,04</u>
	99,70

b) Baza calculului

$$1. \text{ Valoarea raportului } h = \frac{H}{Si} = \frac{238,7}{80,75} = 2,96$$

2. Proporția de serpentină și amesită în amestecul din aceste minerale.

$$\text{Amesită} = \frac{200 \times 2,96 - 400}{2,96} = \frac{192}{2,96} = 64,86\%$$

$$\text{Serpentină} = 100 - 64,86 = 35,14\%$$

3. Proporția de atomi de siliciu în amestecul din cele două minerale.

$$\text{In amesită} = 1 \times 64,86 = 64,86$$

$$\text{In serpentină} = 2 \times 35,14 = \frac{70,28}{135,14}$$

4. Calculul cantității (mmol) de silice provenită din cele două minerale.

$$\text{Silice în amesită} = \frac{64,86 \times 80,75}{135,14} = 38,76 \text{ mmol.}$$

$$\text{Silice în serpentină} = \frac{70,28 \times 80,75}{135,14} = 41,99 \text{ »}$$

5. Calculul cantității (mmol.) de oxid de magneziu provenit din cele două minerale.

$$\text{In amesită} = 2 \times 38,76 = 77,52 \text{ mmol.}$$

$$\text{In serpentină} = \frac{3}{2} \times 41,99 = 62,98 \text{ »}$$

TABELA V

Compoziția procentuală mineralogică a cromitului dela Văcărie dedusă prin calcul din analiza chimică

	Mmol.	Greut.	mol. %	gr.	
Cromit (Cr ₂ O ₃ .FeO)	184,6	× 223,86	=	41,3	
Al-spinel (Al ₂ O ₃ .MgO)	120,8	× 142,26	=	17,2	
Serpentină (Si ₂ O ₉ Mg ₃ H ₄)	16,8	× 277,11	=	4,7	
Amesită (SiO ₉ Al ₂ Mg ₂ H ₄)	100,5	× 278,67	=	28,0	
Oxid de fer (Fe ₂ O ₃)	18,7	× 159,68	=	3,0	
Din calcul	{	exces de oxid de magneziu (MgO)	131,65	× 40,32	= 5,3
		» » » de fer (FeO)	4,7	× 71,84	= 0,3
		» » » apă (H ₂ O)	4,2	× 18,01	= 0,1
				<u>99,9</u>	



Baza calculului

$$1. \text{ Valoarea raportului } h = \frac{H}{Si} = \frac{476}{134} = 3,5$$

2. Proporția de serpentină și amesită în amestecul din aceste minerale.

$$\text{Amesită} = \frac{200 \times 3,5 - 400}{3,5} = 85,7\%$$

$$\text{Serpentină} = 100 - 85,6 = 14,3\%$$

3. Proporția de atomi de siliciu în amestecul din cele două minerale.

$$\text{În amesită} = 1 \times 85,7 = 85,7$$

$$\text{În serpentină} = 2 \times 14,3 = 28,6$$

$$114,3$$

4. Calculul cantității (mmol) de silice provenită din cele două minerale.

$$\text{Silice în amesită} = \frac{85,7 \times 134,2}{114,3} = 100,6$$

$$\text{Silice în serpentină} = \frac{28,6 \times 134,2}{114,3} = 33,6$$

5. Calculul cantității (mmol) de oxid de magneziu provenit din cele două minerale.

$$\text{În amesită} = 2 \times 100,6 = 202$$

$$\text{În serpentină} = \frac{3}{2} \times 33,6 = 50,4$$

TABELA VI

Compoziția procentuală mineralogică a cromitului dela Botul Lomuri, dedusă prin calcul din analiza chimică

	Mmol.	Greut. mol.	% gr.
Cromit . . . (Cr ₂ O ₃ , FeO)	123	×	223,86 = 27,54
Al-spinel . . . (Al ₂ O ₃ , MgO)	167	×	142,26 = 23,76
Serpentin . . . (Si ₂ O ₆ , Mg ₃ H ₄)	140	×	277,11 = 38,79
Oxid de fer . (Fe ₂ O ₃)	29	×	159,68 = 4,63
Exces de MgO (MgO)	9	×	40,32 = 3,60
Exces de apă (H ₂ O)			= 1,68
			100,00

$$x = \frac{H}{Si} = \frac{1.108}{280} = 3,9$$

Procentul de amesită ar fi fost $\frac{200 \times 3,9 - 400}{3,9} = 97,4\%$; cum cantitatea de serpentină ar fi fost numai de 2,6%, ceea ce nu corespunde realității, am considerat toată silicea combinată ca serpentină, obținând 38,8%, care este maximum de procent pentru serpentină întâlnit în cromitele





analizate. Această probă conține în acelaș timp și minimum de crom (18,68% Cr₂O₃), respectiv minimum de cromit (27,54%). Excesul de apă ne arată că în cromitul de la Botul Lomuri trebuie să se mai afle și alte substanțe, hidratate, decât substanțele arătate în compoziția mineralogică stabilită mai sus.

TABELA VII
Analize de serpentine

	Curiște Nr. 2032/5	Serp. neagră Nr. 2946	Proba Nr. 2944 (alterată)	
			Interior (neagră)	Exterior (cenușie)
Greut. specifică	2,49	2,62	2,77	2,53
SiO ₂	40,06%	32,97%	34,88%	36,73%
H ₂ O	11,48 »	14,06 »	11,72 »	11,36 »
Fe ₂ O ₃	7,65 »	6,90 »	6,07 »	8,05 »
FeO	3,34 »	4,45 »	4,80 »	2,68 »
CaO	0,18 »	0,21 »	0,08 »	0,06 »
Al ₂ O ₃	1,93 »	1,18 »	1,42 »	1,35 »
Cr ₂ O ₃	0,38 »	0,60 »	0,68 »	0,05 »
MgO	34,97 »	39,71 »	40,55 »	39,72 »
Cu	urme	urme	urme	urme
P ₂ O ₅	urme	urme	urme	urme
	99,99%	100,08%	100,20%	100,00%

V. INCERCĂRI DE DETERMINARE A CONȚINUTULUI CROMITELOR ÎN PLATINĂ

Cum în alte locuri, ca în Urali și Borneo, în zăcămintele de cromit se găsește și platină, era interesant de urmărit chemarea prezenței acestui metal prețios în cromitele cercetate.

Diferite încercări ce am făcut în această direcție împreună cu d-ra V. PAȘCA, prin topirea cromitului în prezență de litargă și amestec fondant, urmată de cupelațiunea plumbului obținut, au condus la rezultatul că aceste cromite nu conțin niciunul din metalele prețioase: aur, argint și platină.

Dintre diferitele amestecuri fondante întrebuițate s'a obținut rezultate satisfăcătoare, din punct de vedere al aspectului



sgurei, cu: 20 gr. cromit, 20 gr. silice, 60 gr. carbonat de sodiu, 120 gr. litargă, 20 gr. borax, 1,5 gr. cărbune.

Greutatea plumbului obținut a variat între 30—40 gr.

Sgurele rezultate au fost retopite și plumburile obținute cupelate la un loc cu acelea rezultate din prima topire. Amestecul fondant întrebuițat pentru 180—200 gr. sgură a fost alcătuit din: 80 grame litargă, 80 gr. carbonat de sodiu, 30 gr. borax și 2,5 gr. cărbune.

La acelaș rezultat negativ a condus și încercările ce am făcut tratând cantități mai mari de cromit (cca. 100 gr.) cu apă regală, timp de 4 zile la temperatura de 70°C și căutând platina în grupa de metale ce precipită cu hidrogenul sulfurat în soluție acidă. Nici analiza spectrografică a acestor extracte urmărită de d-l E. CASIMIR ¹⁾ nu a relevat prezența platinei în cromitele cercetate. Cu această ocaziune d-sa a dovedit că în aceste cromite se găsesc urme de: plumb, arsen și staniu. Făcând analiza chimică a unei probe medii alcătuită din mineureurile dela Golețiu Mic, Cârnicica și Lomuri (Galeria Robert), d-l E. CASIMIR a găsit că această probă conține 0,004% gr. plumb și 0,0011% arsen.

Din comparația intensității liniilor spectrale, d-sa a arătat că în cromitele dela Golețiu Mic și Cârnicica plumbul se găsește în acelaș ordin de mărime, pe când în cel dela Lomuri nu se găsesc decât urme. Pentru arsen, d-sa a constatat că cromitul cel mai bogat în acest element este cel dela Golețiu Mic, mult mai puțin bogat cel dela Cârnicica, pe când cel dela Lomuri nu conține decât urme, nedozabile pe cale chimică.

Staniul nu a putut fi identificat pe cale chimică, negăsindu-se decât în cantități atât de mici încât identificarea sa nu a putut fi făcută decât cu ajutorul liniilor spectrale caracteristice 2706,5Å și 2480Å.

Aceste cromite nu sunt radioactive întru cât lăsate mai multă vreme pe o placă fotografică ele nu au impresionat câtuși de puțin placa.

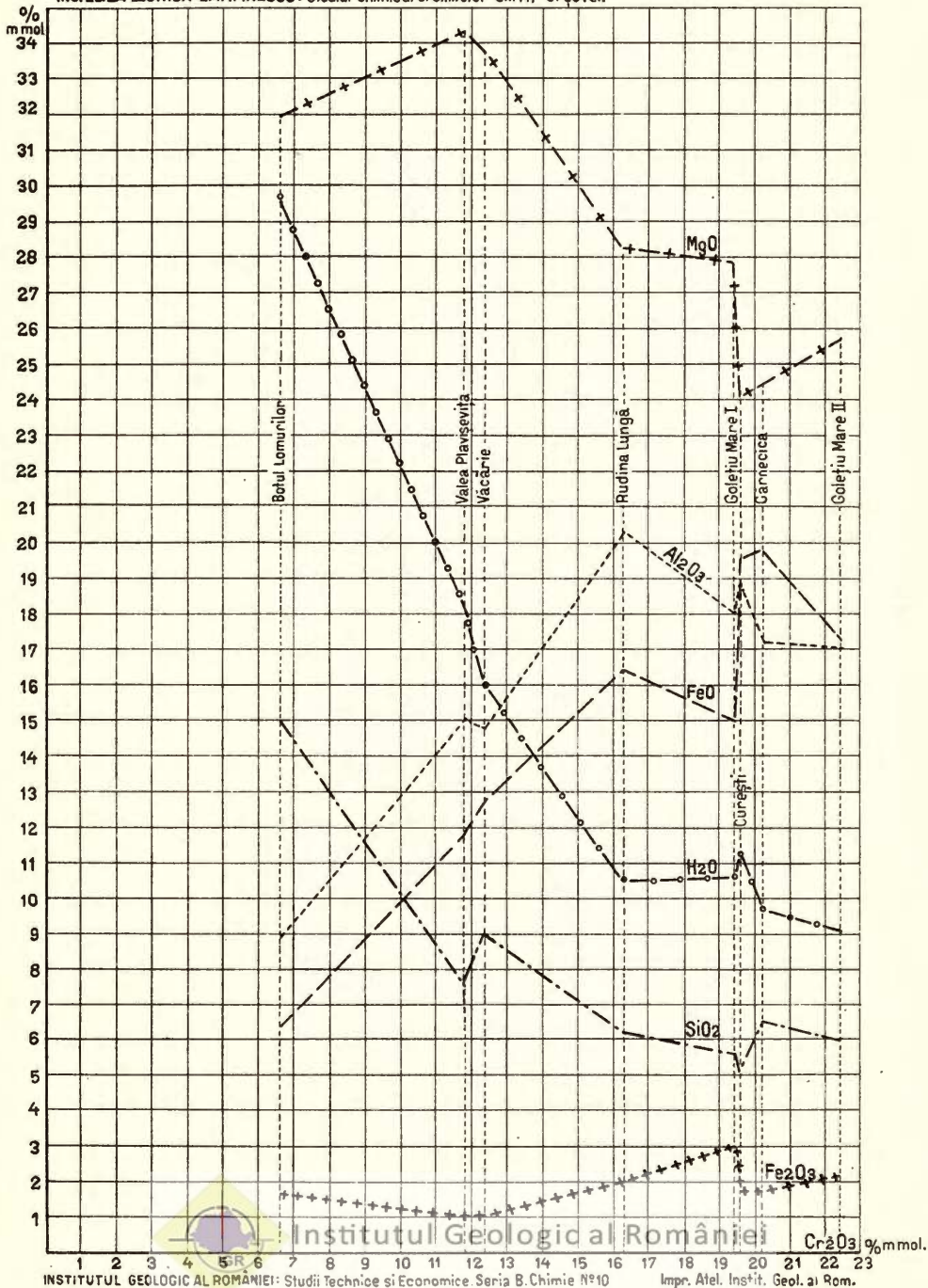
¹⁾ E. CASIMIR. Analiza spectrografică a extractului în apa regală a trei cromite din Munții Orșovei. *Dări de seamă, Inst. Geol. Rom.*, Vol. XX.



DIAGRAMA I

VARIAȚIA PROCENTELOR IN MILIMOLI DE H_2O , SiO_2 , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO IN RAPORT CU Cr_2O_3 .

ING. ELIZA LEONIDA-ZAMFIRESCU: Studiul chimical cromitelor din Mții Orșovei.



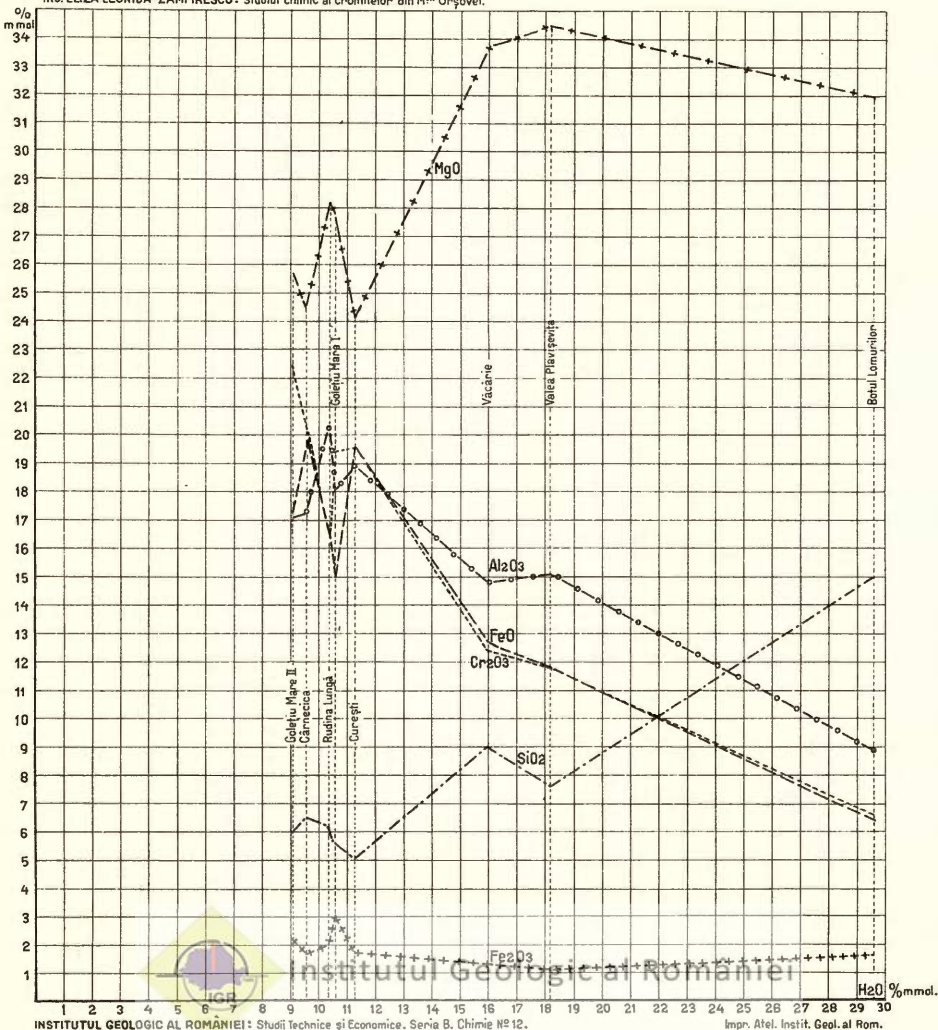
Institutul Geologic al României

Cr_2O_3 % m mol.

DIAGRAMA II

VARIAȚIA PROCENTELOR ÎN MILIMOLI DE SiO_2 , Cr_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO ÎN RAPORT CU H_2O .

ING. ELIZA LEONIDA-ZAMFIRESCU: Studiul chimic al cromitelor din M^{III} Orșova.



VI. INCHEIERE

Comparând cromitele din Banat, a căror conținut în oxid de crom nu depășește 41%, cu cele din Japonia, Africa, Rodesia și Noua Caledonie, observăm că conținutul cromitelor din aceste locuri întrece cu mult pe acela al cromitelor noastre. Conținutul cromitelor străine în oxid de crom variază astfel: 56—65% Cr_2O_3 pentru cele din Japonia, 52—61% Cr_2O_3 pentru cele din câmpiile cu diamant dela Jagersfontain din Africa, 55—66% Cr_2O_3 pentru cele din Noua Caledonie și, în fine, 55—56% Cr_2O_3 pentru cele din Rodesia.

Deși procentul de oxid de crom al cromitelor noastre este relativ mic, totuși ar trebui să ne impunem exploatarea rațională a acestor zăcămintе, dat fiind importanța tot mai mare a cromului în diferitele industrii chimice și în primul rând în industria metalurgică.

Dificultățile de ordin tehnic ce s'ar putea ivi în prelucrarea minereului cromifer din Banat vor putea fi ușor înlăturate, dat fiind că astăzi se prelucrează cromite a căror conținut în oxid de crom este numai de 11%.



VII. ETUDE CHIMIQUE SUR LES CHROMITES DES MONTS D'ORȘOVA (BANAT)

(RÉSUMÉ)

En Roumanie, on trouve des gisements de chromite dans les Monts d'Orșova en Banat. Elle est renfermée dans une zone étroite de serpentine, qui s'étend sur une longueur d'environ 20 km., à partir de Tișovița, Plavișevița sur le Danube et se dirige vers le N jusqu'à Golețul Mare, avec une ramification vers Baia Nouă.

En procédant aux analyses des chromites de cette région ¹⁾ (8 analyses complètes et 30 analyses partielles), j'ai constaté que le contenu en oxyde de chrome varie d'un minimum de 13,8% à un maximum de 41,7% Cr₂O₃ (voir les tableaux VIII et IX).

Pour obtenir des résultats plus précis, j'ai analysé plusieurs échantillons de la même localité, en les choisissant parmi les plus riches et parmi les plus pauvres en oxyde de chrome. Ainsi à Rudina, l'échantillon Nr. I contient 37,7% Cr₂O₃, l'échantillon Nr. II, 30,6% et l'échantillon Nr. III, 13,5% Cr₂O₃. A Coziliște, l'échantillon Nr. I contient 29,03%, l'échantillon Nr. II, 23,7% et l'échantillon Nr. III, 18,88% Cr₂O₃. A Curești, l'échantillon Nr. I (Mina Ernest) contient 38,61% l'échantillon Nr. II, 37,6%, l'échantillon Nr. III 28,4% Cr₂O₃.

A Recița, l'échantillon Nr. I, 37,6%, l'échantillon Nr. II, 16,31 et l'échantillon Nr. III, 13,95% Cr₂O₃. J'ai analysé deux échantillons pour chacun des localités Ciucaru, Golețu, Lomuri et Văcărie. La différence de contenu en Cr₂O₃ des échantillons provenant de divers points d'une même localité s'explique

¹⁾ Chromites récoltées par M. A. CODARCEA.



TABLEAU VIII

*Le contenu en oxyde de chrome (Cr_2O_3) des chromites des
Monts d'Orșova (Banat)*

No. crt.	Lieu d'origine	Cr_2O_3 %	No. crt.	Lieu d'origine	Cr_2O_3 %
1	Ciucaru Mare Nr. I	30,96	18	Rudina Inaltă I ...	37,90
2	Ciucaru Mare Nr. II	19,30	19	Rudina Inaltă II ...	13,80
3	Stivari	32,30	20	Curești II	36,99
4	Golețu Mic (Cracul) ..	41,70	21	Curești III	28,40
5	Golețu Mic (Anton) ..	33,60	22	Curești (Mina Ernest)	38,61
6	Golețu Mare I	40,98	23	Recița Mare	16,31
7	Golețu Mare II	36,95	24	Lomore Breg	37,60
8	Galeria Robert	28,50	25	Crușari	15,84
9	Botul Lomuri	18,60	26	Cracul Coziliște I ..	23,74
10	Cracul Lomuri	33,05	27	Cracul Coziliște II ..	29,03
11	Văcărie (expl. vechi) ..	20,35	28	Cracul Coziliște III ..	18,88
12	Văcărie (expl. noui) I	33,70	29	Filipa Cionca (Eibenthal d'Elba)	29,10
13	Văcărie (expl. noui) II	28,97	30	Pușkarski	25,88
14	Poiana cu Prunu	37,40	31	Golețiu (Gara Barbara) com. Dubova	37,19
15	Valea Satului	29,01			
16	Rudina Lungă I ...	31,99			
17	Rudina Lungă III ...	24,80			

par leur distance plus ou moins grande de la région des serpentes.

La désagrégation assez difficile des chromites rend leur analyse très compliquée. Pour obtenir une dissolution complète j'ai essayé différents fondants: carbonate de soude et de potasse, un mélange de carbonate de soude et de borax et bisulfate de potasse; ce dernier a donné les meilleurs résultats.

Une seule désagrégation n'est jamais suffisante; il est absolument nécessaire de refondre le minerai plusieurs fois.

Pour la détermination quantitative du chrome seul par voie titrimétrique j'ai employé, comme moyen de désagrégation de la chromite, le peroxyde de soude. Le mélange des



TABLEAU IX
Analyses des chromites des Monts d'Orșova (Banat)

Localité	Golești	Golești	Cârnceica	Lomurilor Botul	Curești	Rudina Lungă	Valea Satului Plavișevici	Văcărie
Poids spécifique %	3,98	4,22	4,06	3,75	4,04	3,97	3,60	3,85
H ₂ O	2,37	1,98	2,15	9,98	2,53	2,45	5,02	4,30
SiO ₂	4,16	4,26	4,85	16,85	3,80	4,82	7,01	8,06
Cr ₂ O ₃	36,85	40,98	37,96	18,68	36,99	31,99	27,41	28,07
FeO	13,44	14,91	17,60	8,63	17,45	15,17	12,98	13,60
Fe ₂ O ₃	5,96	4,17	3,27	4,97	3,35	4,23	2,76	2,98
MnO	0,07	0,08	traces	traces	traces	traces	traces	traces
NiO	traces	0,09	traces	traces	traces	traces	0,19	traces
Al ₂ O ₃	22,86	20,96	21,64	16,93	23,93	26,71	23,50	22,53
CaO	0,24	traces	0,11	traces	traces	traces	traces	0,25
MgO	13,99	12,47	12,23	24,04	12,09	14,69	21,17	20,31
Cuivre	0,16	0,16	0,26	traces	traces	traces	traces	0,06
	100,10	100,06	100,07	100,08	100,14	100,07	100,04	100,16

deux substances est fondu à une température pas trop élevée dans un creuset de nickel. Cette méthode ne pourrait être employée pour une analyse complète, car on y introduirait du nickel, provenant du creuset attaqué par le peroxyde de soude.

La détermination de la silice a été faite d'après la méthode générale employée dans l'analyse des silicates. Le contenu en silice varie de 3,8 à 16,9% SiO₂.

Après avoir éliminé la silice, j'ai précipité le cuivre par l'hydrogène sulfuré, ainsi que le platine résultant du creuset dans lequel avait été fondue la chromite. La détermination du cuivre a été faite électrolytiquement. Le contenu en cuivre, comme oxyde de cuivre, est très réduit, il varie de 0,13 à 0,21% CuO.

La solution oxydée par de l'acide azotique, réduite à un petit volume, a été traitée avec de l'ammoniaque, goutte à goutte, jusqu'à ce que la précipitation des métaux: fer, aluminium, chrome, nickel et manganèse ait été complète. Le précipité n'a été filtré qu'après vingt-quatre heures et lavé à l'eau



chaude sans addition des sels d'ammonium, car l'hydrate d'aluminium n'y est pas complètement insoluble. Le précipité, fondu deux fois dans un creuset de platine avec un mélange de carbonate de soude et d'azotate de potasse, dissous dans de l'eau chaude, a été filtré. De cette manière, l'aluminium, le chrome et le manganèse passent en solution, tandis que le fer et le nickel, sous forme d'hydrates sont retenus sur le filtre.

La séparation quantitative du chrome, de l'aluminium et du manganèse, est assez difficile. La solution qui contient ces trois éléments a été oxydée à chaud avec du chlore gazeux et ensuite l'aluminium a été précipité à l'aide d'une solution d'ammoniaque dilué. C'est seulement par cette voie, oxydation prolongée à chaud du chrome à l'aide du chlore gazeux, que j'ai pu obtenir un oxyde d'aluminium pur, sans traces de chrome. J'ai aussi essayé d'oxyder le chrome par d'autres méthodes: à l'aide de l'acide azotique concentré et aussi à l'aide de l'eau oxygénée en solution alcaline, mais sans obtenir de résultats satisfaisants.

Le contenu en oxyde d'aluminium est assez important et varie de 15,6 à 26,7% Al_2O_3 .

Après avoir éliminé l'agent oxydant, le chlore, j'ai déterminé le chrome par voie titrimétrique, à l'aide du sulfate de fer et du permanganate de potasse. Les résultats obtenus par cette méthode ont été comparés à ceux obtenus directement en fondant le minerai avec le peroxyde de soude. Le contenu en oxyde de chrome a été le même, variant de 13,8% à 41,7% Cr_2O_3 .

Le manganèse a été déterminé par voie colorimétrique en employant comme oxydant le peroxyde de plomb. Les chromites ne contiennent que des traces de cet élément: 0,07—0,09% oxyde de manganèse (MnO).

Il m'a été impossible de déterminer le protoxyde de fer, par la méthode habituelle: désagrégation du minerai à l'aide d'acide sulfurique et fluorhydrique dans une atmosphère de bioxyde de carbone. En employant ce procédé, les chromites



sont restées non-désagrégées. J'ai obtenu une désagrégation complète seulement en chauffant les chromites finement pulvérisées dans des tubes en verre clos, en présence d'acide sulfurique dilué, 100—160 heures à une température de 190—200°C. La concentration la plus favorable de l'acide sulfurique est de 1 partie H_2SO_4 , densité 1,84, pour 3 parties d'eau. Ce n'est qu'après cette digération prolongée et en employant l'acide sulfurique de cette concentration que les chromites ont été complètement désagrégées. Ce qui a été confirmé par l'analyse du résidu, qui ne contenait que des traces de chrome.

Le contenu en sesquioxyde de fer (Fe_2O_3) a été déterminé titrimétriquement, après la réduction du Fe_2O_3 en FeO , à l'aide du cadmium métallique. Les faibles propriétés magnétiques des chromites montrent que ce minerai contient du fer aussi sous la forme de magnétite (Fe_3O_4).

Le magnésium a été déterminé par la méthode connue de Schmitz, comme pyrophosphate de magnésium ($P_2O_7Mg_2$). Le contenu riche en oxyde de magnésium 12,2—24% MgO , nous montre la présence des serpentines dans les chromites analysées.

L'eau de constitution qui varie de 2% à 9,98% a été déterminée directement par calcination des échantillons, dans le four électrique à 900°C.

En considérant les résultats des analyses, les diagrammes et les calculs obtenus, il résulte que le minerai de chrome des Monts d'Orșova est constitué de chromite, de spinelle, de serpentine et de chlorite (amésyte).

Ces chromites en général sont compactes et se présentent sous un aspect noirâtre. A la surface de quelques échantillons on remarque des croûtes de couleurs diverses: blanc, rouge, vert clair, vert foncé et violet.

En détachant avec précaution les croûtes et en les analysant, j'ai constaté que les croûtes blanches sont composées de silice (60,7%), d'eau (15%), d'oxyde de magnésium et d'oxyde d'aluminium.

Les croûtes rouges sont formées d'oxyde de fer,



Les croûtes vert clair sont formées de silice, d'oxyde d'aluminium, de chrome et de silicate de nickel.

Les croûtes vert foncé contiennent 10,7% de silice, 0,6% de cuivre, 19,9% de nickel, le reste étant formé de chrome, de magnésium et d'aluminium.

Les croûtes violettes contiennent 9,5% oxyde de chrome, 83,8% oxyde d'aluminium, 32,5% sesquioxyde de fer et 20,9% de silice.

Le cobalt, cherché aussi par voie spectrale, ne se trouve pas dans les échantillons analysés.

De la région des chromites j'ai analysé aussi quelques serpentines; elles ne contiennent que très peu de chrome. Le maximum trouvé a été de 0,68% Cr_2O_3 .

Comme dans l'Oural et à Bornéo, les chromites contiennent du platine, j'ai essayé de préciser si nos chromites contiennent aussi ce métal précieux. Dans ce but, j'ai employé trois méthodes différentes:

1. Par coupellation, en fondant cinq échantillons différents de chromite avec un mélange de carbonate de soude, borax, litharge et charbon. Le résultat a été négatif.

2. La seconde méthode a consisté en digestions répétées des chromites à l'eau régale, à la température de 70°C. Le dosage du platine avec le chlorure d'ammonium et de l'hydrogène sulfuré a également donné un résultat négatif.

3. L'analyse spectrale a donné le même résultat négatif.

C'est à cette occasion que M. E. CASIMIR a constaté dans les chromites la présence de traces de plomb (0,004%), d'arsenic (0,0011%) et d'étain. Ces chromites n'ont pas de propriétés radioactives. En effet, abandonnées quelque temps sur une plaque photographique, celle-ci n'a pas été impressionnée.

Si l'on compare les chromites du Japon, de l'Afrique et de la Rhodésie, aux chromites de Roumanie, on constate que le contenu de ces dernières en oxyde de chrome est réduit. Le plus grand pourcentage est atteint par les chromites du Japon, dont le contenu en Cr_2O_3 varie de 56% à 65%. Les chromites d'Afrique, de Jagersfontain contiennent de 52 à 61,5% Cr_2O_3 et



celles de la Nouvelle Calédonie de 55% à 66,5% Cr_2O_3 . Les chromites de Rhodésie contiennent entre 55,5% et 56,1% Cr_2O_3 .

Quoique le contenu en oxyde de chrome des chromites des Monts d'Orșova soit moindre, ces chromites ne manquent pas d'intérêt industriel, d'autant plus qu'actuellement, dans d'autres pays, on exploite des chromites qui ne contiennent guère que 11% Cr_2O_3 .



CUPRINSUL

	<u>Pag</u>
Generalități	3
Conținutul cromitelor din M-ții Orșovei în oxid de crom	4
Mersul analizei cromitelor și limitele între care variază rezultatele obținute	4
Discuția rezultatelor analizelor	10
Analiza crustelor colorate și a trei serpentine din regiunea cromitelor	16
Inercări de determinare a conținutului cromitelor în platină	21
Compoziția procentuală mineralogică a cromitelor dela Golețiu Mare (II), Cârncica, Văcărie și Botul Lomuri	17
Analize de serpentine	21
Incheiere	23
Etude chimique sur les chromites des Monts d'Orșova (Banat). (Ré- sumé)	24





PUBLICAȚIUNILE LABORATORULUI DE CHIMIE DIN INSTITUTUL GEOLOGIC AL ROMÂNIEI APĂRUTE ÎN «STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE»

- E. CASIMIR în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiul țițeiului din regiunea Moreni. Vol. XIII, fasc. 1.
- E. CASIMIR et M-elle A. POPESCU. Contributions à la détermination de l'eau dans les charbons. Vol. XIII, fasc. 2.
- E. CASIMIR. Studiul țițeiului din regiunea Gura Ocniței, Vol. XIII, fasc. 3.
- E. CASIMIR. Observațiuni asupra determinării asfaltului în rocele bituminoase. Vol. XIII, fasc. 4.
- Analize de țițeiuri și produse petrolifere executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 5.
- Analize de cărbuni executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 6.
- N. METTA. Studiu asupra conținutului metalifer al minereurilor provenite din exploatările Statului și al mijloacelor optime de extracție. Vol. XIII, fasc. 7.
- Analize de ape executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 8.
- Analize de minereuri și roce executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 9.
- ELIZA LEONIDA-ZAMFIRESCU. Contribuțiuni la studiul bauxitelor din România. (Avec résumé en français). Vol. XIII, fasc. 10.
- C. CREANGĂ. Contribuțiuni la problema obținerii uleiurilor pentru transformatoare din țițeiuri românești. (Mit deutscher Zusammenfassung). Vol. XIII, fasc. 11.
- E. E. CASIMIR în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiul țițeiurilor din regiunile Ochiuri, Băicoi, Țintea și Ceptura (inclusiv analizele țițeiurilor de Gorgota, Glodeni și Doicești). (Mit deutscher Zusammenfassung). Vol. XIII, fasc. 12.
- E. E. CASIMIR și M. DIMITRIU. Studiul țițeiurilor din regiunile Boldești și Copăceni. Vol. XIII, fasc. 13.
- C. CREANGĂ. Uleiuri de avion obținute din țițeiuri românești. (Avec résumé en français). Vol. XIII, fasc. 14.



- E. E. CASIMIR și ing. M. DIMITRIU, în colaborare cu ing. chim. V. PAȘCA. Studiul chimic al câtorva șieturi menilitice din Oligocenul zonei marginale a Flyschului Carpaților Orientali. Vol. XIII, fasc. 15.
- C. CREANGĂ. Studiu analitic comparativ între uleiuri lubrifiante obținute din șteiuri românești și uleiuri similare străine. (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 1.
- E. E. CASIMIR, în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ și ing. M. DIMITRIU. Studiul șteiurilor din regiunea Mielea (Scheele: Runcu, Chiciura, Teș, Țonești, Gropi și Găvano). (Mit deutscher Zusammenfassung). Seria B. Chimie. Nr. 2.
- C. CREANGĂ. Procedeu pentru obținerea uleiurilor minerale prin rafinare directă a păcurilor cu medii adsorbante. (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 3.
- Analize de ape (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 4.
- Analize de cărbuni, cocs, grafit și sulfură (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 5.
- Analize de roce, minereuri, metale și aliaje (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 6.
- Analize de șteiuri alcătuind redevențele Statului. (Probe luate în intervalul de timp: 1 Iunie 1936—1 Ianuarie 1938). Seria B. Chimie. Nr. 7.
- Analize de ape (1934—1937). Seria B. Chimie. Nr. 8.
- E. CASIMIR și C. CREANGĂ. Contribuțiuni la cunoașterea proprietăților cerurilor separate pe cale naturală din șteiuri. Seria B. Chimie. Nr. 9.
- Analize de roce, minereuri, metale și aliaje. Seria B. Chimie. Nr. 10.
- E. CASIMIR. Studiul chimic al cărbunelui dela Schitul Golești. Analize de cărbuni și cocs executate în anii 1934—1937. Seria B. Chimie Nr. 11.
- ELIZA LEONIDA-ZAMFIRESCU. Studiul chimic al cromitelor din munții Orșovei (Banat). (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 12.

