

B.I.G

123150
INSTITUTUL DE GEOLOGIE ȘI GEOFIZICĂ

DĂRI DE SEAMĂ
ALE
ŞEDINȚELOR

VOL. LXIII
1976

2. ZĂCĂMINTE

123150

BUCURESTI
1977



Institutul Geologic al României

**Responsabilitatea asupra conținutului articolelor
revine în exclusivitate autorilor**



Institutul Geologic al României

INSTITUTUL DE GEOLOGIE ȘI GEOFIZICĂ

DĂRI DE SEAMĂ

A L E
S E D I N T E L O R

VOL. LXIII
(1976)

2. ZĂCĂMINTE



BUCUREŞTI
1977



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

2. ZACĂMINTE

ASUPRA PREZENȚEI UNOR SULFOSĂRURI DE ARGINT ȘI GERMANIU, ÎN ZACĂMÎNTUL ROŞIA POIENI, JUDEȚUL ALBA¹

DE

ANDREI GURĂU, TEOFIL GRIDAN, IOAN SAMOILĂ²

Abstract

On the Presence of Some Ag and Ge Sulphosalts in the Roșia Poieni Copper Deposit. A mineralization of Ag and Ge sulphides and sulphosalts disposed on exokinetic fissures has been identified in the Roșia Poieni deposit. The microscopic study evidenced a mineral occurring as grains with a punctiform nonhomogeneous distribution in the mass of sphalerite crystals. The spectrographic analyses by laser activation of the mentioned grains pointed to the presence of Ag and Ge with major intensities on the photographic spectrum. These data as well as the microscopic observations and the chemical and spectrographic analyses by the voltaic arc method suggest the presence of an Ag and Ge sulphosalt, possibly argyrodite.

Mineralizația metaliferă din zăcămîntul Roșia Poieni este constituită, în cea mai mare parte, din sulfuri, sulfosăruri și oxizi, asociate în proporții variate cu cuarț, sulfati, zeoliți și minerale caolinoase. Mineralele metalice predominante sunt: pirita, calcopirita și magnetitul (fig. 1).

La zăcămîntul Roșia Poieni, mineralizația cupriferă are caracter zonar; conținuturile mai ridicate de cupru se găsesc în partea aproxi-mativ centrală a zăcămîntului, iar spre periferie, mineralizația are con-tinuturi scăzute.

¹ Predată la data de 2 februarie 1976, acceptată pentru publicare la data de 6 februarie 1976, comunicată în ședință din 13 februarie 1976.

² Întreprinderea geologică de prospecții pentru substanțe minerale solide, str Caransebeș nr. 1, 78344 București.



Studii privind mineralizația cupriferă au fost efectuate de Petruelian, Brana (1952), Giușcă, Pavelescu (1954), Stefan, Cosma (1962), Stefan et al. (1975), Gurău, Grigoriu (1972, 1973)^{3, 4}, Gurău et al. (1975), Gheorghiu, Soare, Ionescu (1972)⁵, Ionescu et al. (1975).

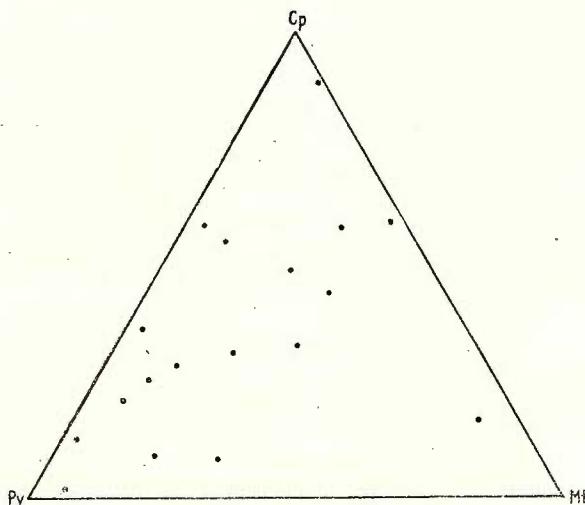


Fig. 1. — Diagrama ternară de compoziție a mineralelor principale (pirită = Py, calcopirită = Cp și magnetit = Mt) în zăcământul cuprifer Roșia Poieni.

Le diagramme ternaire de la composition des minéraux principaux (pyrite = Py, chalcocrite = Cp et magnétite = Mt) dans le gisement cuprifère Roșia Poieni.

Încadrarea tectono-magmatică a andezitelor subvulcanice de la Roșia Poieni este cuprinsă în sinteza asupra „evoluției geologice a Munților Metaliferi“ (Iancovici et al. 1969).

În urma cercetărilor de teren efectuate în anul 1973 asupra mineralizației din galeria XIII, fig. 3), săpată în andezitele de Poieni, ne-a atras atenția o mineralizație metalică de culoare negricioasă pînă la cenușiu de oțel cu textură, în unele cazuri foarte sfârnicioasă. Macroscopic s-a putut determina prezența blendei, covelinei și piritei.

Mineralizația menționată este dispusă sub formă de filonașe cu grosimi pînă la 10—20 mm, în planul diferitelor sisteme de fisuri de natură exocinetică.

Dintre acestea predomină sistemul cu direcția nord-sud și înclinații estice în jur de 75—80° (fig. 2).

^{3, 4, 5} Arh. I.G.P.S.M.S. București.

Prin studiul calcografic al mai multor secțiuni lustruite s-au evidențiat următoarele minerale metalice, în ordinea scăderii frecvenței lor: blendă, covelină, pirită, enargit (famatinit), galenă, tetraedrit și argirodit — canfieldit (?), (tab. I). Mineralul de gangă, dickitul, se găsește în proporție de peste 50%.

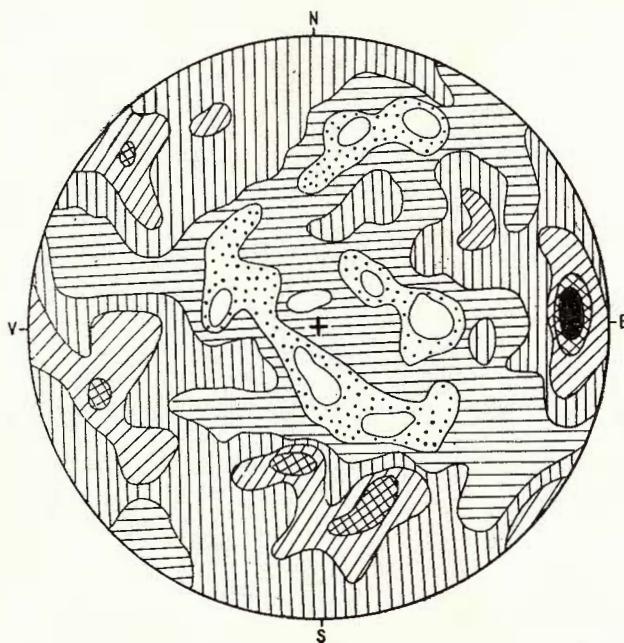


Fig. 2. — Tectonogramma fisurilor exocinetice în andezitele de Poieni, galeria XIII, cota 1050 m.

380 fisuri mineralizate, conture : 0,26 — 0,70 — 1,50 — 2,70
— 3,60%.

Le tectonogramme des fissures exocinétiques dans les an-

désites de Poieni, galerie XIII, cote 1050 m.

380 fissures miréalisées, contours : 0,26 — 0,70 — 1,50 —
2,70 — 3,60%.

Dickitul $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, a fost determinat röntgenografic, în preparate pregătite în pastă, de către G. Neacșu, cu un difractometru TUR-M 61, folosind pentru aceasta radiația a cu filtru de nichel.

În secțiunile lustruite perpendicular pe filoanele în care mineralizarea metalică are o textură mai puțin friabilă, s-a putut evidenția o zonalitate a mineralelor. Aceasta constă din dispunerea blendei pe peretii spațiului care îl ocupă, iar partea centrală este ocupată de pirită și calcupirittă. Ultimile sunt transformate, în mare parte, în limonit și covelină, care au pătruns pe microfisuri în masa blendei (pl., fig. 1).

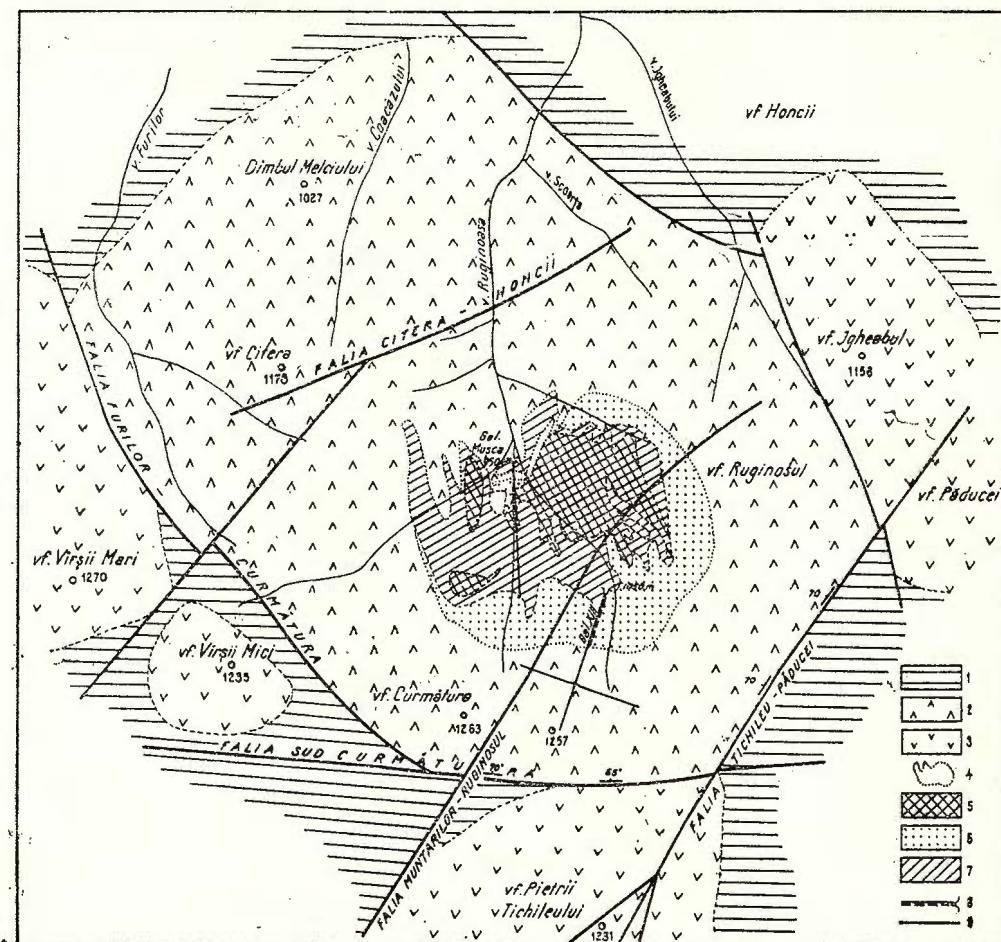


Fig. 3. — Harta geologică a zăcământului cuprifer Roșia Poieni.

1, Fundamentul cretacic (marno-calcarie, gresii, argile, aleurite); 2, intruziunea subvulcanică a andezitelor mineralizate de Poieni; 3, extruziunea liniară a andezitelor de Vîrși; 4, conturul zăcământului cuprifer la cota 950 m; 5, zone cu concentrații mai ridicate; 6, zone cu concentrații mai scăzute; 7, zone cu concentrații intermediare; 8, porțiunea din care s-au colectat probele cu argirodit (?) a galeriei XIII; 9, falii.

Carte géologique du gisement cuprifère de Roșia Poieni

1, le soubassement crétacé (marno-calcaires, grès, argiles, aleurites); 2, l'intrusion subvolcanique des andésites minéralisées de Poieni; 3, l'extrusion linéaire des andésites de Vîrși; 4, le contour du gisement cuprifère à la côte 950 m; 5, zones à concentrations plus élevées; 6, zones à concentrations plus réduites; 7, zones à concentrations intermédiaires; 8, la portion de laquelle ont été collectés les échantillons à argirodite (?) de la galerie XIII; 9, faille.

TABELUL 1

Analiza modală medie a mineralizației de sulfosâruri de argint și germaniu din zăcămîntul Roșia Poieni

Nr. crt.	Denumirea mineralelor	Frecvența (%)	Dimensiuni (in mm)		
			minime	maxime	medii
1	Blenda	22	0,20	2,00	0,50
2	Covelina	10	0,001	0,25	0,10
3	Pirita	8	0,20	1,50	0,40
4	Enargit-Famatinit	0,3	0,10	0,25	0,15
5	Galenă	0,3	0,05	0,25	0,10
6	Tetraedrit	sub 0,1	0,01	0,15	0,10
7	Argirodit-Canfieldit ?	sub 0,1	0,01	0,15	0,10
8	Dickitul	59	—	—	—

La microscop se observă, în masa blendei, un mineral cu distribuția punctiformă a granulelor (pl., fig. 2) ale căror dimensiuni sunt cuprinse între 0,01 — 0,15 mm. Prin mărire pînă la 365 X, mineralul prezintă cristale mixte cu aspect lamelar și culoare cenușie de oțel cu nuanță roz. Relieful este mai scăzut decît al enargitului, iar puterea de reflexie este apropiată de a famatinitului (pl., fig. 3). Privit la microscop, cu nicolii încrucișați, mineralul prezintă efecte de anizotropie și este atacat de NO_3H concentrat.

Determinări spectrografice și chimice

Din eșantioanele analizate mineralogic s-au separat patru probe pentru analize spectrografice și chimice ale căror rezultate se prezintă în tabelele 2, 3 și 4.

Analizele spectrografice s-au executat atât prin metoda arcului voltagic (tab. 2) cât și cu ajutorul laserului LMA-1, cu cristal de neodym (tab. 3).

Analiza spectrală prin activarea cu laser prezintă avantajul că sursa excitantă poate fi aplicată direct asupra mineralului, fie chiar și de dimensiuni microscopice, pe suprafața secțiunii lustruite în care a fost observat la microscop.

Au fost analizate, în acest mod, atât granulele minerale, microscopice, răspîndite în masa blendei, cât și blenda și pirita. Pentru toate elementele, exceptînd germaniul, argintul și staniul, s-au efectuat cîte patru excitări asupra aceluiași granul mineral (1 X 4, poziția A). Pentru sesizarea prezenței germaniului, staniului și argintului s-au efectuat cîte patru excitări pe granule diferite, din același mineral, cu expunerea pe o singură placă (4 X 1, poziția B; pl. I, fig. 4).

Pentru a verifica dacă nu cumva germaniul, staniul și argintul se găsesc absorbite și în masa dickitului, s-a separat o probă din acest mineral, care s-a analizat spectral (chimist Tamara Gurău — ICECHIM).



TABELUL 2

Analize spectrale (prin metoda arcului voltaic)

Elemente	Proba 1a p.p.m.	Proba 1b p.p.m.	Proba 2 p.p.m.	Proba 3 p.p.m.	Dickit p.p.m.
As	3000	3000	3000	3000	~ 1000
Sb	3000	3000	urme	2000	100
Zr	SLD	SLD	SLD	SLD	
W	SLD	SLD	SLD	SLD	
Cu	3000	3000	3000	3000	+ Fe %
Pb	300	600	1500	3000	
Sn	300	600	6	200	10 - 100
M ₁	SLD	20	10	20	
Cr	SLD	SLD	SLD	SLD	
Ge	15	30	500	500	
Ni	300	SLD	SLD	SLD	1000
Bi	300	250	5	30	
M ₂	SLD	3	50	80	
V	30	6	urme	10	100
Cd	10	50	2000	3000	
Be	SLD	SLD	SLD	SLD	
Zn	300	600	3000	3000	100
Ag	300	300	200	300	100
Co	SLD	SLD	urme	3	
In	SLD	SLD	80	100	

S-au analizat patru probe colectate de A. Gurău și T. Gridan din galeria XIII orizontul 1050 m (Roșia Poieni), care au fost analizate spectral de către S. Popa (proba 1a) și T. Ponta (probele 1b, 2 și 3).

TABELUL 3

Analize spectrale (prin activare cu laser)

Nr. probetă	Mineralul	Elemente identificate													
		Sn	Fe	Zn	Al	Cu	Ti	Mn	Pb	As	Ge	In	Ag	Si	
Proba nr. 3 Galeria XIII Zăcămîntul Roșia-Poieni	Blenda A	Nu	Nu	M	Nu	M	Nu	Nu	u	Nu	Nu	Nu	m	Nu	
	Blenda B	Nu	u	M	M	M	Nu	Nu	M	Nu	Nu	Nu	m	m	
	Argirodit(?) A	Nu	u	M	Nu	m	Nu	Nu	u	Nu	m-M	Nu	M	Nu	
	Argirodit(?) B	Nu	m	M	u	M	m	Nu	m-M	Nu	m-M	Nu	M	u	
	Enargit A	Nu	Nu	u	m	M	Nu	Nu	Nu	m	n	Nu	M	u	
	Pirită A	Nu	M	Nu	M	M	Nu	u	Nu	Nu	Nu	Nu	Nu	u	

M, intensități majore; m, intensități minore; Nu, lipsa elementului; u, urme; m-M, de la minor spre major.



TABELUL 4

Analiza chimică pe o probă de sulfuri și sulfosăruri din galeria XIII

Elemente	Zn	Cu	Pb	Sb	As	Cd	Ge
%	21,90	13,25	0,60	3,00	0,92	0,073	0,0097

Din analiza efectuată a rezultat că germaniul este sub limita de detecție, staniul este cuprins între 0,001 — 0,01%, argintul la a doua zecimală, fierul și cuprul de ordinul procentelor, arsenul în jur de 1%, titanul este 0,1%, iar zincul, plumbul, stibiul, vanadiul și nichelul se află și ele la a doua zecimală.

Conținutul mai ridicat al fierului și cuprului în dickit ar putea proveni din oxidarea aproape totală a calcopiritei, care a trecut în covelină, iar o parte din cupru și fier a fost absorbită în masa dickitului. Creșterea proporțională a conținutului de cadmiu cu cel de zinc, pledează, de asemenea, pentru fixarea primului în rețeaua blendei.

Rezultatul acestei analize ca și conținutul mai ridicat în germaniu, argint și staniu în probele 1, 2 și 3 (tab. 2) înălătură probabilitatea provenienței acestor elemente din dickit și pledează pentru legătura lor în cea mai mare parte cu un mineral propriu, nealterat, prins în masa blendei. Ultima este slab oxidată, doar 0,01% zinc a fost absorbit în masa dickitului.

În ceea ce privește prezența cuprului și arsenului peste 3000 ppm și a stibiului între 2000 — 3000 ppm (tab. 2), acestea ar putea proveni din compoziția enargitului (famatinitului) și respectiv din tetraedrit.

Analizele spectrale prin activarea cu laser a granulelor minerale prinse în masa blendei (tab. 3) au pus în evidență prezența germaniului și argintului cu intensități majore pe placă fotografică. De asemenea, germaniul lipsește în masa blendei, iar argintul are intensități minore. Aceste date sprijină ipoteza enunțată mai sus asupra existenței unui mineral propriu de germaniu și argint, posibil argirodit.

Înregistrarea pe placă fotografică a liniei spectrale, a zincului (major) și a cuprului, de la minor (poziția A) spre major (poziția B), săr datora cuprinderii, în cîmpul de activare prin explozie, a unei mici porțiuni din masa blendei cu vinișoare de covelină. O cantitate foarte redusă de argint ar putea exista ca element dispers în blendă.

Lipsa staniului în granulele minerale analizate din blendă, ca și în blendă, precum și identificarea lui în proporții de pînă la 600 p.p.m. (proba 1 b din tabelul 2) prin excitarea în arc voltaic a blendei cu inclusiunile minerale, ar putea pleda fie pentru a admite că staniul să fie legat, de asemenea, de un mineral submicroscopic, posibil canfieldit, care nu a fost sesizat microscopic la suprafața secțiunii șlefuite, fie că există ca element dispers în blendă, neuniform răspândit.

În Munții Apuseni, argiroditul și canfielditul au mai fost semnalate, ca minerale posibile în structuri și condiții metalogenetice similare de către Andronescu (1962) la Bucuresci — Rovina, iar la Pîrful lui Avram argiroditul a fost descris de către Socolescu, Bonea, Hăyduc (1964).

Concluzii

Prin cercetările de teren efectuate asupra mineralizației din galeria XIII, zăcământul Roșia Poieni, s-a evidențiat o mineralizație filoniană de sulfuri și sulfosăruri, dispusă pe diferite sisteme de fisuri exocinetice. Sulfurile predominante sunt: blenda, covelina, pirita.

În agregat, culoarea mineralizației de sulfuri și sulfosăruri este negricioasă pînă la cenușiu de oțel. Prin studiul microscopic s-a observat în masa blendei un mineral cu distribuție punctiformă a granulelor care au dimensiuni de 0,01 — 0,15 mm. Mineralul se caracterizează prin concreșteri mixte și cu aspect lamelar, culoare cenușie de oțel cu nuanță roz, relief mai scăzut decît al enargitului, iar puterea de reflexie apropiată de cea a famatinitului.

Analizele spectrale în arc voltaic ale blendei cu incluziunile minerale amintite au evidențiat conținuturi de cupru, arsen, stibiu legate de enargit — famatinit și respectiv tetraedrit — minerale identificate și microscopic —, dar și a germaniului și staniului pînă la 600 p.p.m. și a argintului pînă la 300 p.p.m. În mineralul de gangă, dickit, conținuturile de germaniu sunt sub limita de detecție, a staniului între 0,001 — 0,01, iar a argintului la două zecimale.

Analizele spectrale prin activarea directă cu laserul asupra granulelor minerale incluse în blendă au evidențiat prezența argintului și germaniului cu intensități majore pe placa fotografică, în timp ce în masa blendei germaniul lipsește, iar argintul are intensități minore. Aceste date ar pleda pentru existența unui mineral propriu de germaniu și argint -- posibil argirodit.

Prezența staniului în proporții de pînă la 600 p.p.m., în preparațele de blendă analizate spectrografic prin metoda arcului voltaic, ca și neidentificarea acestui element, prin activarea cu laser în blendă și în granulele incluse în blendă, ar putea pleda fie pentru admiterea unui mineral propriu, de staniu și argint, posibil confiștit, fie pentru posibilitatea existenței staniului și a unei părți de argint, ca elemente disperse în masa blendei.

BIBLIOGRAFIE

- Andronescu Ana (1962) Asupra modului de distribuție a germaniului în diferite minereuri din R.P.R. Rev. Min. 13, p. 11, București.
Betehtin A. G. (1953) Curs de mineralogie, Edit. Tehn., București.



- Giușcă D., Pavelescu L. (1954) Contribuții la studiul cristalografic al minereelor din zăcămîntul de la Mușca. *Com. Acad. R.P.R.* IV, p. 11—12, București.
- Gurău A., Gridan T., Glavațki I., Hutini T. (1975) Considerații structurale-genetice privind zăcămîntul cuprifer de la Roșia Poieni. *D.S. Inst. Geol. Geofiz.* LX/2, p. 23—29, București.
- Ianovici V., Giușcă D., Ghițulescu T. P., Borcoș M., Lupu M., Bleahu M., Savu H. (1969) Evoluția geologică a munților Metaliferi. Edit. Acad. R.S.R. București.
- Ionescu Olga, Soare Cecilia, Gheorghiu Maria (1975) Contribuții la cunoașterea zăcămîntului cuprifer Roșia Poieni, Alterații hipogene. *Acad. R.S.R., Stud. cerc. geol. geof. geogr., ser. geol.* p. 159 — 170, București.
- Petrulian N., Brana V. (1952) Asupra mineralizației cuprifere de la Mușca (Patrulaterul aurifer) *Com. Acad. R.P.R. II*, 11 — 12, București.
- Ramdohr P. (1960) Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen, Akad. Verl. Berlin.
- Stefan R., Cosma S. (1962) Cercetări geologice și petrografice în regiunea Roșia Montană (Munții Metaliferi), *D.S. Com. Geol. XLVI*, p. 159 — 175, București.
- Cosma S., Cristescu T. (1975) Structura Poieni-Roșia Montană. Caracterizare petrografică, structurală și metalogenetică. *D.S. Inst. Geol. Geofiz.* LX/2, p. 85 — 105, București.

SUR LA PRÉSENCE DE QUELQUES SULFOSELS D'ARGENT
ET DE GERMANIUM DANS LE GISEMENT DE ROŞIA POIENI,
LE DISTRICT D'ALBA

(Résumé)

La minéralisation métallifère du gisement de Roșia Poieni est constituée, en majeure partie, de sulfures, sulfosels et oxydes, associés — en proportions variables — avec du quartz, de sulfates, de zéolites et de minéraux kaolineux. Les minéraux métalliques prédominants sont : la pyrite, la chalcopyrite et la magnétite (fig. 1). Par suite des recherches en terrain effectuées en 1973 sur la minéralisation de la galerie XIII, côte 1050 (fig. 3), creusée dans les andésites de Poieni, ce qui a frappé notre attention a été une minéralisation métallique de couleur noirâtre jusqu'à gris acier et avec une texture parfois très friable. On a pu déterminer, macroscopiquement, la présence de la blende, de la covéline et de la pyrite.

L'étude chalcographique de plusieurs sections minces a mis en évidence les suivants minéraux métalliques, dans l'ordre de la diminution de leur fréquence : blende, covéline, pyrite, énargite, fammatinite, galène, tétraédrite et argirodite-canfieldite (tab. 1).

Dans les sections qui ont été polies perpendiculairement sur les filonets, dans lesquels la minéralisation métallique présente une texture moins friable,



il serait possible d'identifier une zonalité des minéraux, constituée de la disposition de la blende sur les parois de la place qu'elle occupe, la partie centrale étant occupée par la pyrite et la chalcopyrite. Les dernières sont transformées en grande partie en limonite et covéline, qui ont pénétré sur des microfissures dans la masse de la blende (voir planche).

On observe au microscope, dans la masse de la blende, un minéral avec distribution des grains en pointillé (voir planche), dont les dimensions sont comprises entre 0,01—0,15 mm. Par agrandissement jusqu'à 365 \times , le minéral présente des cristaux mixtes, d'aspect lamellaire et de couleur gris acier à nuance rose. Le relief est plus effacé que celui de l'énergie et la puissance de réflexion est proche de celle du fammatinité (voir planche). Étudié au microscope à nicols entrecroisés, le minéral montre des effets d'anisotropie et est attaqué par NO_3H concentré.

Les analyses spectrographiques ont été exécutées autant à l'aide de la méthode de l'excitation avec arc voltaïque (tab. 2), qu'aussi avec le lasser LMA-1, à cristal de néodyme (tab. 3). Afin de saisir la présence du Ge, Sn et Ag on a effectué 4 excitations sur des granules différentes du même minéral, avec exposition sur une seule plaque (4 \times 1, position B, pl. I, fig. 4).

L'analyse chimique sur un échantillon moyen de sulfures et sulfosels de la galerie XIII, horizon 1050 m, indique les résultats suivants :

Éléments :	Zn	Cu	Pb	Sb	As	Cd	Ge
	21,90	13,25	0,60	3,00	0,92	0,073	0,0097

La teneur plus élevée en Ge, Ag et Sn dans les échantillons 1, 2 et 3 (tab. 2) corrélée avec le fait que dans le minéral de gangue dickite les teneurs en Ge sont SLD, en Sn = 0,001—0,01 et en Ag = (à la deuxième décimale), exclut la possibilité que ces éléments proviennent de la dickite et plaident en faveur de leur liaison avec un minéral propre, non-altéré, coincé dans la masse de la blende. La dernière est non-oxydée ; seulement 0,01/Zn a été absorbé dans la masse de la dickite.

Les analyses spectrales par activation avec lasser des granules minérales coincées dans la masse de la blende (tab. 3) ont mis en évidence la présence du Ge et de l'Ag avec des intensités majeures sur la plaque photo. Aussi, le Ge manque dans la masse de la blende et l'Ag atteint des intensités mineures. Ces données plaident en faveur de l'hypothèse ci-dessus énoncée sur l'existence d'un minéral propre de Ge et Ag — possible argirodite.

L'absence du Sn dans les granules de blende analysées, de même que dans la blende, et son identification en proportions maximales jusqu'à 600 ppm (échantillon 1, tab. 2) par la méthode de l'arc voltaïque de la blende avec les inclusions minérales, pourraient plaider soit pour la liaison du Sn avec un minéral sous-microscopique — possible la canfieldite — pas saisi au microscope à la surface de la section polie, soit pour son existence comme élément mineur dans la blende, avec une distribution non-uniforme.

Dans les Monts Apuseni, l'argirodite et la canfieldite ont été encore signalées, comme minéraux possibles, par Andronescu (1962) ; à Bucuresci-Rovina et à Pîriful lui Avram l'argirodite a été décrite par Socolescu, Bonea, Haiduc (1964).

EXPLICATIA PLANSEI



Institutul Geologic al României

PLANŞA

Fig. 1. — Blendă (b) cu vinișoare de covelină (cv). N + ; 180 ×.

Blende (b) avec veinules de covéline (cv). N +, 180 ×.

Fig. 2. — Blendă (b), cu granule de (ar) argirodit (?). N + ; 180 ×.

Blende (b), avec granules de (ar) argirodite (?). N + ; 180 ×.

Fig. 3. — Argirodit (ar — ?) în masa blendei (b). N + ; 365 ×.

Argirodite (ar — ?) dans la masse de la blende (b). N + ; 365 ×.

Fig. 4. — Gradul de argirodit (ar — ?), după activarea cu laserul, în masa blendei (b) ; „craterele“ obținute, în urma exploziei cu laserul, au culoarea neagră. N + ; 365 ×.

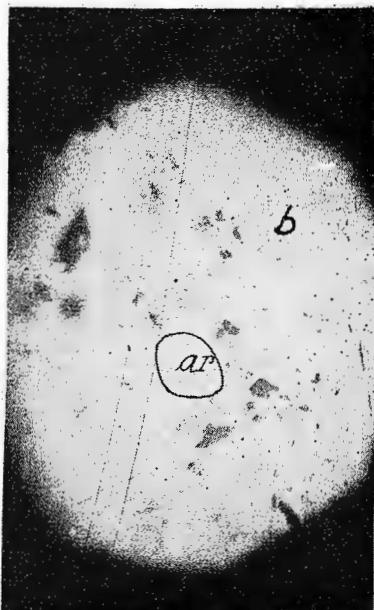
Grain d'argirodite (ar — ?), après l'activation avec le lasser, dans la masse de la blende (b) ; les „cratères“ obtenus après l'explosion avec le lasser ont couleur noire. N + ; 365 ×.



GURĂU et al. Sulfosăruri de Ag și Ge la Roșia-Poeni.



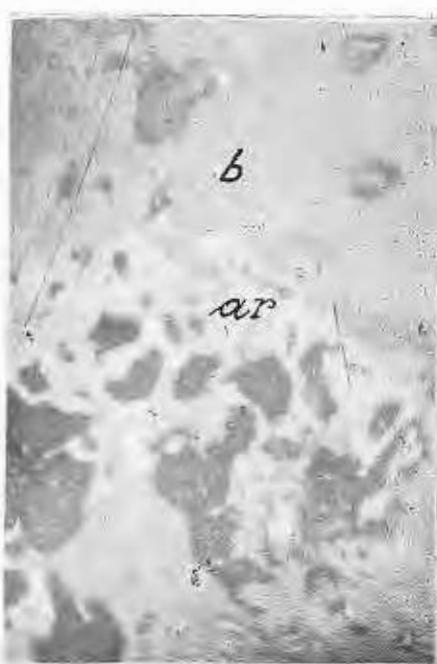
1



2



3



4

Institutul de Geologie și Geofizică. Dări de seamă ale ședințelor, vol. LXIII/2.

2. ZĂCĂMINTE

CONSIDERAȚII ASUPRA PIRITEI
DIN MINERALIZAȚIA FILONIANĂ DE LA JOLOTCA
(CARPAȚII ORIENTALI)¹

DE

GYULA JAKAB, NAZAR GARBAȘEVSCHE²

Abstract

Considerations on the Pyrite of the Jolotca Vein Mineralization (East Carpathians). Pyrite is the predominant mineral within the Jolotca hydrothermal mineralizations. It is relatively rich in trace elements occurring either as mechanic or isomorphous mixtures. Relying on them two generations of pyrite with a different chemism can be separated. The projection of the Cu, Pb, Zn, Ni and Co values on diverse ternary diagrams is identical with that established by L. C. Kilburn for the mineralizations genetically connected with acid intrusive rocks. In the pyrite samples, Au occurs as small contents but with a clear tendency of enrichment towards depth.

Un rol important în întregirea imaginii privind geneza zăcăminelor, a stabilitării legăturilor dintre rocile magmatice și mineralizațiile asociate este deținut de studiul comportării elementelor minore. Calitatea de indicator geochimic a acestora poate fi utilizată la definirea etapelor de formare a mineralizațiilor. Din acest punct de vedere, pirita, care apare în condiții genetice variate, se pretează deosebit de bine interpretărilor distributive ale elementelor minore.

Mineralizația filoniană de sulfuri (pirită, blendă, galenă, molibdenit), oxizi (ilmenit, magnetit) în gangă de carbonați, feldspați, apatit, de la Jolotca (nord-vestul masivului alcalin de la Ditrău) este localizată în complexul rocilor dionito-hornblenditice, fiind rezultatul unei activități pneumatolitic-hidrotermale complexe, manifestată pe un sis-

¹ Predată la data de 29 martie 1976, acceptată pentru publicare la data de 31 martie 1976, comunicată în ședința din 7 mai 1976.

² I.P.E.G. „Harghita”, str. Gheorghe Doja nr. 6, 4100 Miercurea Ciuc.



tem de crăpături orientate est-vest cu căderi nordice, sub forma unor filoane și rețele filoniene discontinui, pe aliniamente subparalele (fig. 1, 2).

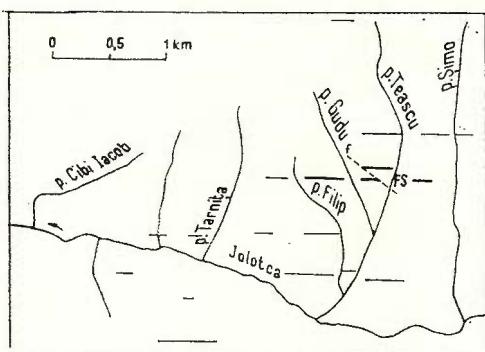


Fig. 1. — Schiță cu localizarea mineralizației de la Jolotca (nord-vestul masivului Ditrău). FS, aliniamentul filonian 3 (Filip-Simo) F, falie.

Esquisse avec l'emplacement de la minéralisation de Jolotca (nord-ouest du massif Ditrău). FS, l'alignement filonien 3 (Filip-Simo) ; F, faille.

Prezenta lucrare constituie un studiu, în principal geochemical, al piritei din mineralizația aliniamentului 3 (Filip-Șimo).

Observațiile mineralogice indică predominanța piritei față de celelalte sulfuri. Apare mai ales sub formă de depuneri masive constituite din aggregate cristaline, intens cataclazate, dar și ca aglomerări sau

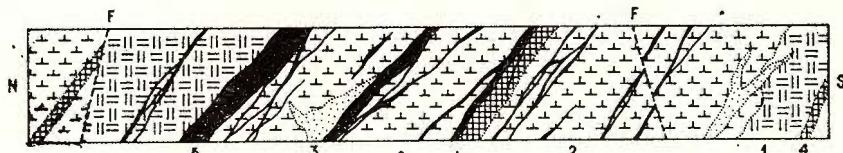


Fig. 2. — Secțiune transversală sintetică prin aliniamentul filonian 3 de la Jolotca.

1, hornblendite ; 2, diorite ; 3, sienite ; 4, lamprophyre ; 5, filoane mineralizate ; 6, falii.

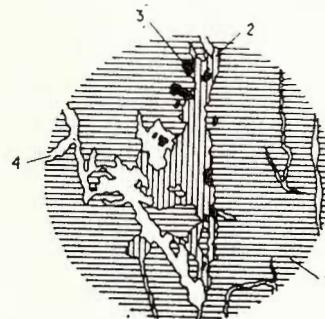
Coupe transversale synthétique à travers l'alignement filonien 3 de Jolotca.

1, hornblendite ; 2, diorite ; 3, syénite ; 4, lamprophyre ; 5, filons minéralisés ; 6, failles.

impregnații diseminate în gangă sau în roca din imediata apropiere a filoanelor. În cadrul piritei, cu totul subordonat, se remarcă prezența incluziunilor microscopice de gangă, blendă, galenă și foarte rar calco-pirită. Adesea se observă tendința blendei de a cimenta sau/și coroda granulele de pirită. Galena apare ca incluziuni în pirită, dar și în blendă sau în gangă. Acest aspect sugerează cristalizarea piritei anterior blendei și galenei (fig. 3).

Realizarea studiului geochimic al elementelor minore din pirită a presupus colectarea unor probe monominerale de pe întregul aliniament luat în discuție, atât pe direcția, cât și pe înclinarea mineralizației (de la diverse orizonturi). În acest fel a fost posibilă realizarea unor interpretări de variație a chimismului și pe verticală.

Fig. 3. — Secțiune lustruită pe un eșantion recoltat din aliniamentul 3 ; $\times 50$. 1, pirită ; 2, blendă ; 3, galenă ; 4, gangă.
 Section polie sur un échantillon prélevé de l'alignement 3 ; $\times 50$.
 1, pyrite ; 2, blende ; 3, galène ;
 4, gangue.



Înlăturarea totală a unor eventuale impurități din probe nu a fost posibilă prin procedeele mecanice folosite.

Probele au fost analizate spectral, aurul fiind determinat prin activare cu neutroni³. Rezultatele acestor analize sunt prezentate în tabel.

În continuare vor fi analizate din punct de vedere geochimic elementele minore prezente.

Geochimia elementelor minore

Cuprul, plumbul și zincul (după cum reiese din datele existente în literatura de specialitate), se află în pirite ca amestecuri mecanice, cu excepția unei proporții mici de zinc, pe care H e g e m a n n (1943) o consideră ca substituent izomorf al fierului, acestea având razele ionice foarte apropiate. O parte a acestor elemente poate proveni din incluziunile microscopice de blendă și/sau galenă, eventual calcopirită, care în cazul de față apar cu totul sporadic.

Dintre cele trei elemente cuprul apare în cantitatea cea mai mică. Zincul apare la conținuturi relativ ridicate în unele probe, în altele lipsind; plumbul apare în aproape toate probele la conținuturi variind între zeci și mii de p.p.m.

Analiza histogramelor acestor elemente din probe colectate de pe două orizonturi arată variații ale conținuturilor pe verticală. Astfel, zincul prezintă cîte două maxime pe cele două orizonturi. Se constată o ușoară creștere a conținuturilor de zinc cu adîncimea pentru probele în care acesta apare la conținuturi scăzute. Nu se pot face aprecieri

³ Analyst, Serban Anastase, I.G.G.

TABEL
Elemente minore în pirită

Nr. crt.	Conținuturi %						
	0,x	0,0x	0,00x	0,000x	0,0000x	0,00000x	urme
1		Mn, Co	Pb, Cu, Bi, Ni, Ba	Ga		Au	Sn, Mo, In
2		Mn, Pb	Cu, Bi, Co	In		—	Sn, Mo
3		Mn, Pb, Zn	Bi, Co, Mo	Ga, Cu		Au	Sn, In
4		As, Pb, Zn	Mn, Cu, Bi, Co			Au	
5		Mn, Pb, Zn	Bi, Co, Ba	Cu In		—	Ga, Sn, Ag
6			Mn, Pb, Bi, Co, Mo			Au	Cu
7	Zn	Mn, Co, Cd	Pb, Bi	In		Au	Cu
8		Mn	Pb, Bi, Co	Cu		—	Mo, In, Ba
9		Mn, Co	Pb, Bi, Sn, Ni	Cu, In		Au	Ba
10		Mn, Pb, Co	Bi, Ni	In		—	Cu, Sn
11	Zn	Mn, Pb, Co, Cd	Bi, Sn	Cu, In	Au		Mo, Ag, Ba
12	Zn	Mn, Pb, Cd	Bi, Co	Cu, In		—	
13	Zn	Mn, Pb	Bi, Co, Sn, Mo, Ag	Cu, In		Au	Cd
14		Mn, Pb, Zn, Co	Cu, Bi, Mo	In, Ag		—	Ga
15	Zn	Mn, Cd	Pb, Co	In		Au	Cu, Bi
16	Zn, Ba	Mn, Pb	Bi, Co	Cu, In		Au	Ga, Sn
17		Mo, V	Ga, Pb, Cu, Sn	Au, In			Cr, Co, Ba
18			Mn, Pb, Co			Au	Cu, Bi, Mo
19	Zn	Mn, Pb	Bi, Co	Cu, In		Au	Sn, Ni, Cd
20		Mn, Pb	Bi, Co, Mo			—	Ga, Cu, Zn
21	Pb, Zn	Mn, Cd	Bi, Co, Ni	Cu, In		Au	Ga, Sn
22	Zn	Mn, Pb, Co, Cd,	Cu, Bi, Sn, Ni, In			—	Ga, Ba
23		Mn, Pb, Co	Bi	In		Au	Cu, Ni, Mo
24		Mn, Pb	Bi, Co, Mo			—	Cu, Zn
25		Mn	Pb, Bi, Co, Ni	Cu		Au	In, Ba
26		Mn, Pb, Zn, Co	Bi, Ni	In		—	Cu, Mo, Ba
27		Mn, Zn	Pb, Cu, Bi, Co, Ni	In		Au	
28		Mn, Zn, Co	Pb, Bi, Ni	Cu, In		—	Sn, Mo, Ba
29		Mn, Zn	Pb, Bi, Co, Ni	Cu		Au	
30	Mn	Pb, Co	Ni, Bi	Cu, In		Au	Ga
31		Mn, Pb	Cu, Bi, Co, Ni	In		—	Ga
32		Mn, Zn	Pb, Co, Mo	Cu		Au	Ga, Bi, Ni
33	Pb, Zn	Mn, Cd	Bi, Co	Cu, In		—	Ga
34		Mn, Pb, Zn, Co	Cu, Bi, Ni			Au	Sn, Mo
35		Mn, Pb	Bi, Co, Sn, Mo	Cu, In		Au	Ga
36	Zn	Mn, Pb	Cu, Bi	Co		—	Ga, In, Cd
37	Pb, Zn	Mn, Cd	Bi, Co	Cu, In		Au	Ga
38		Mn, Pb, Zn	Bi, Co, Mo	Cu, In		—	
39	Pb	Mn	Bi	Cu		Au	In
40		Mn, Pb, Bi	Co	Cu, In		—	Ba
41		Mn, Pb	Bi, Co, Mo	Cu	Au		Zn
42	Pb, Zn	Mn, Co, Cd	Cu, Bi, Ni	In, Ag	Au		Mo
43	Pb	Mn, Zn	Bi, Co, Mo	Cu, Ag		—	In
44		Mn, Pb, Zn	Cu, Bi, Co, Ni, Sn	In, Ag		Au	Mo
45	Pb	Mn, Zn	Bi, Co, Mo	Cu, In	Au		

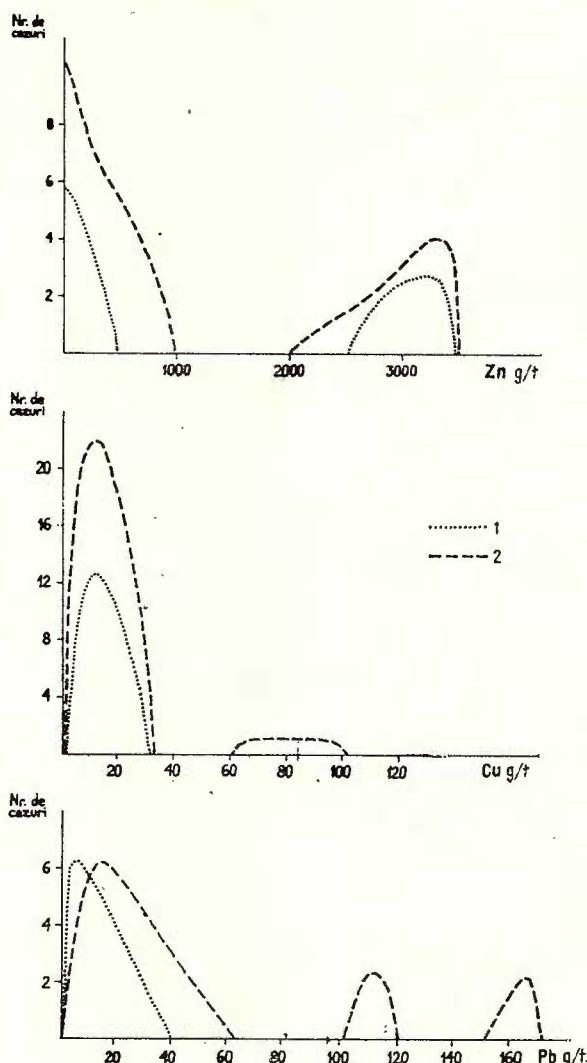


Fig. 4. — Diagramele de frecvență ale Zn, Cu, Pb.
1, orizont superior ; 2 orizont inferior.

Diagrammes de fréquence de
Zn, Cu, Pb.
1, horizon supérieur ; 2, ho-
rizon inférieur.

asupra variației pe verticală a conținuturilor la probele cu valori ale zincului relativ mari (fig. 4).

Cuprul nu prezintă variații pe verticală ; totuși, la orizontul inferior apar două cazuri cu conținuturi mai ridicate.

O creștere evidentă a conținuturilor cu adâncimea o prezintă plumbul. Și în acest caz, la orizontul inferior apar probe cu conținuturi în plumb mult mai mari față de medie.

Manganul nu prezintă fluctuații însemnante, conținuturile fiind de ordinul sutelor de p.p.m., în medie. Din literatură reiese că MnS_2 (hau-

ritul) este izostructural cu pirita, dar solubilitatea reciprocă este foarte mică din cauza diferențelor prea mari ale caracteristicilor rețelelor (Auger, 1941). Față de alte zăcăminte hidrotermale, conținuturile relativ ridicate de mangan arată o impurificare generală a piritei studiate. Inexistența variațiilor pe verticală a conținuturilor de mangan concordă cu constatarea că acesta nu este dependent de temperatura de formare a piritei (Manilici et al., 1965).

Nichelul și cobaltul, împreună cu fierul, fac parte din aceeași grupă de elemente de tranziție, având razele ionice foarte apropiate, ceea ce explică ocurența acestor două elemente în pirite. Astfel, cobaltul și nichelul sunt izostructurale cu pirita: FeS_2 , CoS_2 , NiS_2 dau substituții nelimitate. La conținuturi mai mari de CoS_2 sau NiS_2 apar tendințe de dezamestec (Hegemann, 1943). În pirita studiată, cobaltul predomină față de nichel în toate cazurile, ceea ce confirmă datele existente în literatură pentru mineralizațiile hidrotermale. Conținuturile de cobalt variază între 0 — 260 p.p.m., iar conținuturile de nichel între 0 — 50 p.p.m. Nichelul este prezent doar în 33% din probele analizate, pe cind cobaltul lipsește doar din două probe. Raportul Co/Ni în cazurile cind nichelul este prezent variază între 2/1 — 8/1. Deși în unele probe nichelul lipsește, nu se poate sesiza o scădere a conținuturilor de cobalt în aceste cazuri. Nu se remarcă o variație a conținuturilor de nichel sau cobalt pe verticală. Din unele studii reiese că odată cu creșterea temperaturii de formare a piritelor conținutul de cobalt crește (Buzura, 1969). Autorul menționat stabilește diferențe în conținuturile de cobalt chiar pentru generațiile de pirită care s-au succedat în timp. O astfel de variație a conținuturilor de cobalt în mineralizația de la Jolotca nu s-a observat. Paralelizând datele obținute de noi cu cele găsite în literatură, putem aprecia că aceste pirite corespund unei mineralizații hidrotermale de temperatură mai înaltă (Stiopol, 1960).

Bismutul se găsește în cantitate apreciabilă în pirita studiată, conținuturile variind între 10 — 50 p.p.m., fiind prezent în majoritatea probelor. Există un singur maxim de 360 p.p.m. Este greu de admis că bismutul ar putea ocupa un loc în rețeaua piritei (Goldschmidt, 1954). Probabil că el a intrat în pirită ca impuritate, fiind antrenat de alte elemente cum ar fi plumbul, care este prezent în toate probele. Conținutul ridicat de bismut s-ar putea datora matilditului (AgBiS_2)⁴, mineral pus în evidență prin analiza calcografică a galenei din această mineralizație.

Molibdenul lipsește în general din pirita studiată. Atunci cind apare, se datorează moliobdenitului prezent în mineralizație.

⁴ Analyst Margaret Albert, I. M. Bălan.

Indiul are, din punct de vedere geochemical, o tendință clară de a se combina cu sulful (Rankama, Sahama, 1970). Totodată Fe^{2+} poate captura In^{3+} , având raze ionice apropiate. Astfel, indiul apare împreună cu alte elemente calcofile în produse de origine pneumatotitică și hidrotermală. Întrucât conținuturile de indiu și zinc nu se coreleză, credem că indiul este capturat de fierul din pirită. Deși conținuturile de indiu nu sunt prea mari, ele variind între 4 — 11 p.p.m., totuși, acesta este omniprezent în pirita studiată.

Cadmiul apare în pirită numai în cazul unor conținuturi mai mari de zinc. Ca atare, cadmiul apare asociat cu zincul, probabil fiind prins în structura sulfurii de zinc. Raportul Zn/Cd în pirită este apreciabil, fiind în general de 20/1, față de raportul de 900/1 stabilit pentru roci magmatice.

Conținutul ridicat de cadmu este caracteristic blendei din mineralizația de la Jolotca, unde are valori de ordinul procentelor.

Arsenul, galiul, cromul, vanadiul lipsesc, în general, din pirita studiată.

Geo chimia microelementelor din pirita de la Jolotca este asemănătoare cu cea stabilită de Cambel și Jarovsky (1967) pentru piritele din mineralizațiile hidrotermale plutogene. Ca particularități ale piritei de la Jolotca se remarcă subordonarea cantitativă în toate cazurile a nichelului față de cobalt și conținuturile scăzute în cupru.

Pentru a se putea trage unele concluzii privind legăturile genetice ale mineralizației de la Jolotca cu rocile intrusive, probele au fost proiectate în diagrame ternare având la colțuri Cu-Pb-Zn-Ni-Co. Kilburn (1960) stabilește legături între moduri de distribuție a unor elemente minore, în diferite tipuri de mineralizații, și rocile intrusive de care se leagă. În acest sens evidențiază asociații tipice de elemente în minereuri, specifice pentru diverse tipuri de roci :

Asociațiile Cu-Ni, Co-Ni și nichelul sunt legate totdeauna strâns cu rocile bazice sau ultrabazice ;

Sulfuri bogate în cupru pot apărea prin diferențierea magmelor bazice ;

Minereurile bogate în cupru și Cu-Zn sunt asociate cu roci intermediare și acide ;

Minereurile predominant zincifere apar în mod obișnuit în arii unde rocile intrusive nu aflorează ;

Minereurile de Zn-Pb apar în general în arii unde predomină rocile intrusive acide, obișnuit asociat spațial cu batolite granitice sau stockuri.

Pornind de la aceste idei, am încercat să stabilim unele corelații între mineralizația de la Jolotca și rocile intrusive de care ar putea fi legată.

Analizînd diagrama ternară Cu-Pb-Zn (fig. 5) se observă că toate probele de pirită se plasează în zona asociațiilor Zn-Pb, ceea ce în diagrama stabilită de Kilburn (fig. 6) pentru roci corespunde zonei magmelor acide. Faptul că o parte din probe se plasează spre colțul Pb

al diagramei, cu o ușoară orientare spre colțul Cu, atestă posibilitatea existenței a două generații de pirită.

Din analiza diagrameelor Ni-Cu-Zn, Co-Cu-Zn, Ni-Zn-Pb, și Co-Zn-Pb (fig. 7, 8, 9, 10) pentru pirită, reiese că există două tipuri distincte de asociații, una majoritară, care se plasează în toate diagramele.

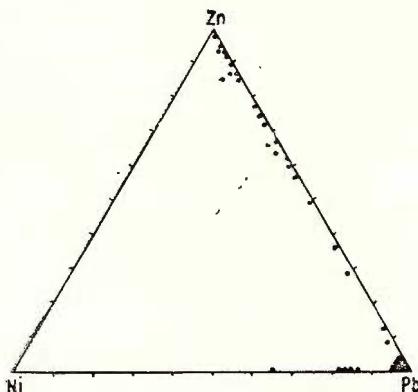


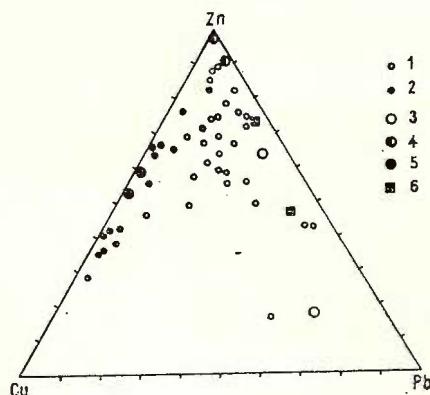
Fig. 5. — Diagrama Cu — Zn — Pb pentru pirita din aliniamentul 3 Jolotca.

Diagramme Cu — Zn — Pb pour la pyrite de l'alignement 3 de Jolotca.

mele în cimpul corespunzător mineralizațiilor legate de roci acide, cu asociațiile Zn-Pb respectiv Cu-Zn, și o asociație mai deosebită, constând dintr-un număr mai mic de probe, care se plasează de-a lungul axelor Ni-Pb, Co-Pb, Ni-Cu și Co-Cu.

Fig. 6. — Diagrama Cu — Zn — Pb în roci acide și bazice, după L. C. Kilburn. a, roci acide; b, roci bazice. 1, granitoide; 2, sienitoide; 3, hornblendite (Jolotca); 4, probe globale reprezentative din mineralizația de la Jolotca.

Diagramme Cu — Zn — Pb en roches acides et basiques, d'après L. C. Kilburn. a, roches acides; b, roches basiques. 1, granitoïdes; 2, syénitoïdes; 3, hornblendites (Jolotca); 4, échantillons globaux représentatifs de la minéralisation de Jolotca.



Comportarea acestor elemente în pirită este identică cu cea din mineralizația globală. În acest sens, în diagrama Cu-Pb-Zn, stabilită de Kilburn pentru roci bazice și acide, au fost proiectate roci ultrabazice, sienitoide și granitoide (fig. 6) din perimetrul Jolotca, precum și două probe globale reprezentative pentru întreaga mineralizație. Din

analiza diagramei rezultă că asociația Cu-Zn este caracteristică rocilor bazice și ultrabazice, iar asociațiilor Zn și Zn-Pb îi corespund roci sienitoide, respectiv granitoide. Cele două probe de mineralizație se plasează în zona rocilor acide. Astfel, deși mineralizația este cantonată în complexul rocilor bazice și ultrabazice, pe baza proiecției probelor de pirită în diagramele prezentate de Kilburn ar rezulta că mineralizațiile

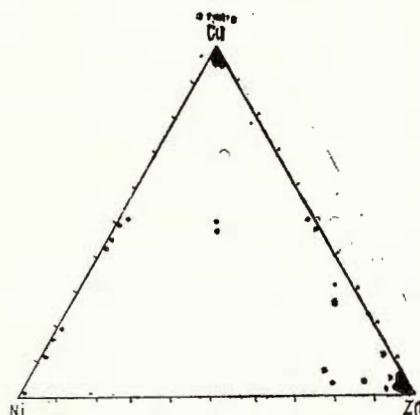


Fig. 7. — Diagrama Ni — Cu — Zn pentru pirita din aliniamentul 3 Jolotca.

Diagramme Ni — Cu — Zn pour la pyrite de l'alignement 3 Jolotca.

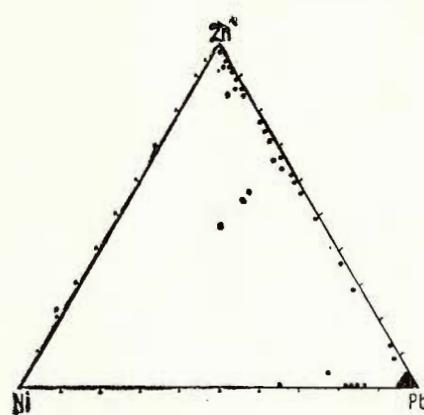


Fig. 8. — Diagrama Ni — Zn — Pb pentru pirita din aliniamentul 3 Jolotca.

Diagramme Ni — Zn — Pb pour la pyrite de l'alignement 3 Jolotca.

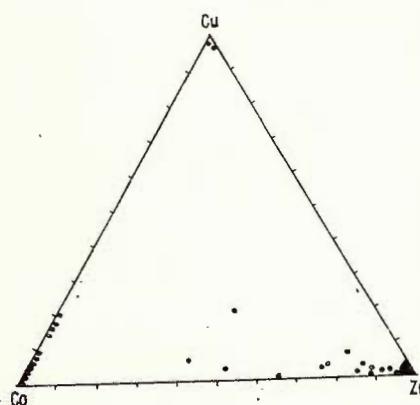


Fig. 9. — Diagrama Co — Cu — Zn pentru pirita din aliniamentul 3 Jolotca.

Diagramme Co — Cu — Zn pour la pyrite de l'alignement 3 Jolotca.

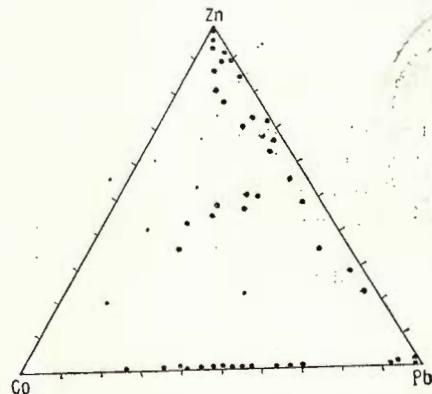


Fig. 10. — Diagrama Co — Zn — Pb pentru pirita din aliniamentul 3 Jolotca.

Diagramme Co — Zn — Pb pour la pyrite de l'alignement 3 Jolotca.



prezentate ar putea fi afiliate genetic unor roci intrusive acide. În vederea stabilirii participării aurului în pirită au fost efectuate analize prin activare cu neutroni. Se observă că aurul este prezent în toate probele analizate. Nu se poate stabili o variație a conținutului în aur a piritelor de generații diferite.

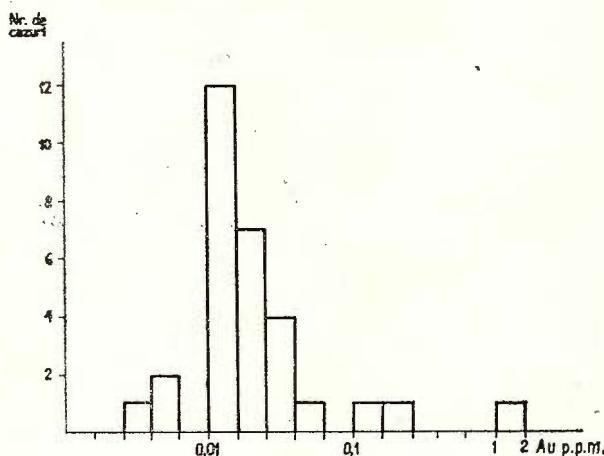
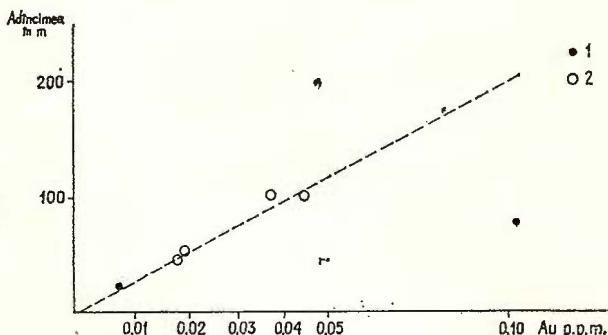


Fig. 11. — Diagrama de frecvență a aurului.
Diagramme du fréquence de l'or.

Analizând histograma de distribuție a aurului (fig. 11), reiese că maximul de frecvență apare între 0,01 — 0,03 p.p.m. Totuși, pe porțiunea de zăcămînt studiată există o dispersie, conținuturile fiind cuprinse între 0,005 — 1,62 p.p.m.

Conținuturile medii și probele izolate de pe diverse orizonturi au fost proiectate într-o diagramă semilogaritmică, avînd pe abscisă

Fig. 12. — Diagrama de variație a aurului. 1, valori solitare; 2, valori medii.
Diagramme de variation de l'or. 1, valeurs solitaires ; 2, valeurs moyennes.



trecute conținuturile, iar pe ordonată adâncimile. O probă colectată de la un nivel inferior are un conținut mare (proba 17) ce nu a putut fi reprezentată pe această diagramă (fig. 12).

Din analiza diagramei reiese că aurul are o tendință clară de creștere în adâncime.

Concluzii

În urma studierii piritei se pot trage următoarele concluzii :

— pirita conține o serie de elemente minore, cum ar fi Cu, Pb și Zn, care se datoresc prezenței sulfurilor. Acestea sunt ulterioare piritei, ca succesiune, cimentând-o pe fisurăție ;

— manganul, în general, apare în cantități mari, impurificind pirita ;

— conținutul relativ ridicat de cobalt dovedește că temperatura de formare a piritei a fost mare ;

— conținutul ridicat de bismut poate fi pus pe seama matilditului ;

— prin proiecția valorilor Cu, Pb, Zn, Ni și Co în diverse diagrame ternare și prin paraleлизarea datelor cu cele stabilită de Kilburn reiese că mineralizația este legată genetic de roci intrusive acide, deși ea este localizată într-un complex bazic-ultrabazic ;

— în pirita studiată aurul este prezent în fiecare probă și are o ușoară tendință de creștere în adâncime.

BIBLIOGRAFIE

- Auger E. P. (1941) Zoning and district variations of the minor elements in pyrite of Canadian gold deposits. *Econ. Geol.*, 36, 4, p. 401—423, Lancaster.
- Buzura V. (1969) Distribuția cobaltului din pirita unui zăcămînt de metosomatism de contact. *Rev. Min.*, 7, 310—314, București.
- Cambel B., Jarkovsky J. (1967) Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslowakei. Vydatatelstvo Slovensk. Akad., Bratislava.
- Goldschmidt M. V. (1954) Geochemistry. Edit. Muir, Oxford.
- Hawley J. E. (1952) Spectrographic studies of pyrite in some Eastern Canadian gold mines. *Econ. Geol.*, 47, 3, p. 260—403, Lancaster.
- Hegemann F. (1943) Die geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im Pyrit. *Zeitschr. d. angew. Mineral.*, 4, p. 122—239, Berlin.
- Kilburn L. C. (1960) Nickel, Cobalt, Copper, Zinc, Lead and Sulfur Contents of some North American Base — Metal sulfide ores. *Econ. Geol.*, 55, 1, p. 115—138, Lancaster.
- Manilici V., Giușcă D., Stiopol Victoria (1965) Studiul zăcămîntului de la Baia Sprie (Reg. Baia Mare). *Mem. Inst. Geol.* VII, p. 72—88, București.
- Rankama K., Sahama T. (1970) Geochimia. Edit. Tehn. București.
- Szöke Amalia, Steclaci Livia (1962) Regiunea Toroia — Baia Borșa — studiu geologic, petrografic, mineralologic și geochimic. Edit. Acad. R.P.R., București.
- Stiopol Victoria (1962) Studiul mineralologic și geochimic al complexului filonian din Munții Țibleșului. Edit. Acad. R.P.R., București.



CONSIDÉRATIONS SUR LA PYRITE
DE LA MINÉRALISATION FILONIENNE DE JOLOTCA
(CARPATES ORIENTALES)

(Résumé)

Ce qui fait l'objet de cet article c'est l'étude de la pyrite de la minéralisation hydrothermale de Jolotca. La pyrite y est la sulfure prédominante, elle apparaît sous forme de filonnets en réseau, en paragenèse avec d'autres sulfures, oxydes et gangue.

L'étude chalcographique montre que dans la masse de la pyrite on distingue parfois des sulfures comme la blende, la galène et, séparément, la chalco-pyrite. Mais, ces sulfures sont ultérieures, elles cimémentant ou corrodant la pyrite.

Les éléments mineurs apparaissent comme des mélanges mécaniques en pyrite, par exemple Cu, Pb, Zn, Mo et Bi. Une partie du Zn pourrait apparaître également comme mélange isomorphe, ayant des rayons ioniques proches de ceux du Fe. Il est probable que le Bi ait été entraîné par le Pb, mais, dans le cas des teneurs plus grandes, l'apparition de la mathildite, dont la présence est prouvée dans le cadre de la minéralisation, n'est pas exclue.

La manganèse, le cobalt, le nickel apparaissent probablement en mélanges isomorphes. L'indium, n'étant pas corrélé avec le Zn, est probablement capturé par le Fe de la pyrite. Les teneurs assez élevées en Co suggèrent pour la pyrite une température de formation plus grande. La manganèse rend généralement la pyrite impure, mais sans possibilité de saisir une variation des teneurs sur la verticale, ce qui prouve que la manganèse ne dépend pas de la température. Le nickel, du point de vue quantité, est subordonné au cobalt, fait établi en général pour les minéralisations hydrothermales de ce type.

Afin d'établir des éventuelles liaisons entre la minéralisation et les roches intrusives, les échantillons ont été projetés en divers diagrammes ternaires ayant aux coins Cu, Pb, Zn, Co et Ni. Les données ainsi obtenues ont été mises en parallèles avec celles acquises par L. C. Kilburn. De la sorte, la majeure partie des échantillons se placent dans le champ des minéralisations génétiquement liées aux roches intrusives acides. D'ailleurs, le chimisme des pyrites reflète, en ce qui concerne les éléments mentionnés, le chimisme de la minéralisation globale.

En projetant deux échantillons représentatifs pour la minéralisation, ensemble avec deux échantillons de roches ultrabasiques, syénitoïdes et granitoïdes sur le diagramme Cu-Zn-Pb, on met en évidence l'existence d'une parfaite concordance entre la minéralisation et les roches granitoïdes.

Ainsi, on peut conclure que, bien que la minéralisation de Jolotca soit cantonnée dans un complexe de roches basiques et ultrabasiques, elle est liée génétiquement aux roches intrusives acides.

Dans la pyrite analysée, l'Au apparaît dans tous les échantillons, les teneurs étant d'habitude assez réduites. On remarque toutefois une tendance évidente d'enrichissement de celui-ci vers la profondeur.



ÎNTREBĂRI

Doina Russo Săndulescu : Ați afirmat că mineralizația presupune o legătură cu roci acide spre intermediare. De care roci de acest tip le legați?

Răspuns : Conform diagramelor lui Kilburn, mineralizația luată în discuție poate fi legată genetic de roci intrusive acide sau acide spre intermediare, care ar putea fi reprezentate de unul din complexele sienitice sau de diferențiate mai acide care nu aflorează.

- D. Marcus :** 1. Cele două generații de pirită au putut fi detectate și vizual?
 2. Care ar fi succesiunea apariției molibdenului în cadrul generațiilor de pirită amintite?

3. S-a găsit și fluorină, alături de pirită?

Răspuns : 1. Cele două generații de pirită la care se fac referiri în lucrare nu pot fi deosebite vizual; sub aspect structural-textural ele sunt identice.

2. Din cercetările mineralogice efectuate reiese că piritele de ambele generații sunt anterioare depunerii molibdenitului.

3. Fluorina nu a fost remarcată pînă în prezent în mineralizația discutată în această lucrare. Totuși aceasta apare în regiunea masivului Ditrău în cadrul filoanelor metalifere localizate în zonă de contact.

A. C. Schuster : Cum explicați apariția în cantități mai ridicate a manganului în filoanele mineralizate, avînd în vedere conținutul în general scăzut de MnO în roci intrusive acide și intermediare?

Răspuns : Apariția manganului în cantități mai mari se explică prin faptul că în cadrul mineralizației apar oxizi (magnetit, ilmenit, ilmeno-rutil etc.) în care MnO poate ajunge la conținuturi de 4–5%. În altă ordine de idei, manganul apare și în cadrul rocilor alcaline din zonă în cantitate destul de mare, ceea ce confirmă datele geochimice generale care arată că în rocile alcaline manganul se acumulează mai mult decît în rocile calcoalcaline.

DISCUTII

G. U dubașa : Lucrarea poate fi apreciată din punctul de vedere al prezentării unor date preliminare privind aceste mineralizații mai puțin cunoscute. Interpretările genetice pe baza diagramelor lui Kilburn pot constitui fie o infirmare a valorii generalizatoare a acestor diagrame, fie o confirmare a regulii prin apariția unor excepții.

Observațiile privind distribuția aurului în pirită arată că termenul de „pirită auriferă” trebuie înțeles sub aspectul prezenței unor incluziuni foarte fine de aur în pirită, a cărei structură — foarte stabilă — nu admite decît un număr limitat de elemente-urmă ca substituenți izomorfi.





Institutul Geologic al României

2. ZĂCĂMINTE

ASUPRA UNOR MINERALIZAȚII POLIMETALICE
DE LA BORDARU — DÎMBUL CU FIER (NÂDRAG),
MUNȚII POIANA RUSCĂ¹

DE

EDUARD HUREZEANU, REMUS BORDEA²

Abstract

On Some Base-metal Mineralizations of Bordaru-Dîmbul de Fier (Nâdrag) — the Poiana Ruscă Mountains. A base-metal mineralization is rendered evident for the first time in the Bordaru-Dîmbul de Fier (Nâdrag) — the Poiana Ruscă Mts on the occasion of the researches carried out in 1975. Two types of mineralization have been distinguished: a complex pyrite type and a proper complex one. The mineralization is of the metamorphosed volcano-sedimentary type and accompanies the acid metavolcanites in the upper part of the Padeș Series. The emplacement of these rocks results from the Hercynian acid magmatism developed during the Lower Carboniferous.

În cursul superior al afluenților pe stînga ai văii Padeșului, respectiv văile Bordaru și Cabanei, cu ocazia lucrărilor de prospecțiune și cartare geologică efectuate de Hurezeanu în 1975³ au fost interceptate mineralizații polimetalice.

Lucrările publicate pînă în 1900 menționează existența în regiune a unor mici zăcăminte de fier epuizate încă înainte de anul 1877. Activitatea geologică în regiune este reluată în 1956, cînd Giuşcă et al. menționează această zonă. Indicații asupra mineralizației de fier de la Dîmbul cu Fier, ne sunt furnizate de către Maier et al.⁴ care men-

¹ Predată la data de 28 aprilie 1976, acceptată pentru publicare la data de 25 ianuarie 1977, comunicată în ședința din 14 mai 1976.

² Întreprinderea de prospecțiuni pentru substanțe minerale solide, str. Caransebeș nr. 1, 78344 București.

^{3, 4} Arh. M.M.P.G. București.



ționează și prezența unui bloc de pirită cu „aspect stratificat” în valea Bordaru.

Mureșan (1973), în urma cercetării vechilor galerii din zonă, atribuie mineralizațiilor întâlnite o geneză vulcanogen-sedimentară. Autorul este de părere că acest zăcămînt apare ca rezultat al alterării supergene „a unor zone de îmbogățire a minereului în pirită, ale căror pălării de fier au constituit obiectul micilor explorații din trecut”.

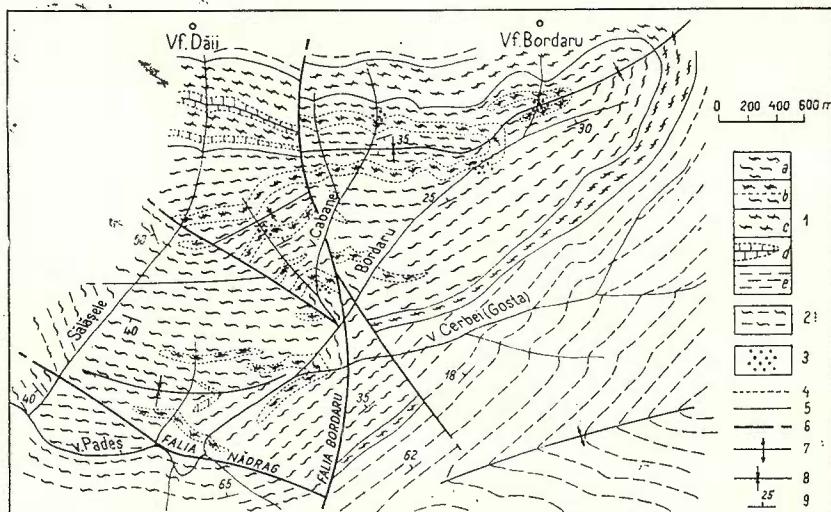


Fig. — Schiță geologică a zonei mineralizate. 1, seria de Padăș : a, filite ; b, metatufite ; c, metatufuri ; d, calcare ; e, șisturi sericito-cloritoase ; 2, seria de Nădrag ; 3, mineralizație ; 4, limită de orizont ; 5, limită litologică ; 6, falie ; 7, ax anticinal ; 8, ax sinclinal ; 9, foliație de stratificație.

Esquisse géologique de la zone minéralisée. 1, Série de Padăș : a, phyllites ; b, métatufites ; c, métatufs ; d, calcaires ; e, schistes séricito-chloriteux ; 2, Série de Nădrag ; 3, minéralisation ; 4, limite d'horizon ; 5, limite lithologique ; 6, faille ; 7, axe anticinal ; 8, axe synclinal ; 9, foliation de stratification.

Referiri asupra regiunii au mai fost făcute și de către Maier, Solomon (1967) și Kräutner et al. (1969).

L. Vasilescu⁵ execută cîteva profile geologice în regiune, în urma cărora apreciază că formațiunile cristalofiliene din această zonă pot prezenta interes pentru acumulări de sulfuri similare acelora de la Muncelul Mic.

Geologic, formațiunile cristaline în care este cantonată mineralizația de la Bordaru-Dimbu cu Fier aparțin complexului filitelor și al metavulcanitelor acide al seriei de Padăș care, în zona ce constituie obiectul discuției, are o grosime de 500—600 m.

⁵ Informație verbală.

Petrografic, complexul este constituit din filite sericitoase cloritoase, filite cloritoase sericitoase, uneori nivele de șisturi sericitoase cloritoase, calcare, metatufuri și metatufite acide metamorfozate în faciesul șisturilor verzi. Limita inferioară a complexului este marcată de primele iviri de metatufuri acide, roci ce constituie orizontul Bordaru (Mureșan, 1973) a cărui grosime este cuprinsă între 150—300 m.

Punerea în loc a acestor metavulcanite este legată de magmatismul acid hercinic, desfășurat în decursul Carboniferului inferior (Kräutner et al., 1973; Mureșan, 1973). În această perioadă au avut loc și acumulările pirotoase și zinco-plumbifere vulcanogen-sedimentare din zonă.

Intreaga stivă de sedimente terigene și metavulcanite acide cu mineralizațiile ce o însoțesc a fost metamorfozată în decursul fazei sudete a orogenezei hercnice (Kräutner et al., 1973).

Mineralizația polimetalică de la Nădrag este formată în principal din blendă, galenă și pirită. Prezența limonitului în cantitate mare la acest nivel, arată o puternică fază hipergenă. La nivelele superioare aspectul de „pălărie de fier“ al zăcământului este foarte evident, hidroxizii de fier făcind în trecut obiectul unor exploatari cu caracter local.

Din punctul de vedere al proporției în care participă mineralele metalice principale, macroscopic mineralizația a fost împărțită în două tipuri, și anume: un tip piritos-complex, situat în partea nordică a zonei de mineralizație, în care, pe lîngă prezența blendei și galenei în proporții interesante din punct de vedere economic, apare și pira în cantitate importantă, și un tip complex propriu-zis, situat în partea sudică a zonei, în care pira participă în cantitate mică.

Micromorfologic, modul de prezentare al componentelor și relațiile dintre acestea în cele două tipuri de mineralizație sunt aceleași.

TABEL

Compozita mineralologică și dimensiunile mineralelor

Mineralul	Frecvența %		Dimensiuni mm		
	Limite	Medie	Minim	Maxim	Medie
Blendă	5—15	8,2	0,05	2,5	0,15
Galenă	2—4	2,8	0,05	0,9	0,12
Pirită	1—15	6,4	0,03	0,9	0,20
Limonit(goethit)	2—5	4,4	0,03	0,25	0,10
Marcasită	0—2	0,6	0,02	0,10	0,04
Pirotină	0—0,3	0,1	0,02	0,10	0,03
Ceruzit	0—1	0,5	0,03	0,12	0,07
Covelină	0—spor.	spor.	—	—	0,03
Calcopirită	0—spor.	spor.	—	—	0,03
Anglezit	0—spor.	spor.	—	—	0,05
Rutil	0—2	0,5	0,03	0,10	0,05



Blenda, aşa cum se vede în tabel, este mineralul cu frecvența cea mai mare; apare sub formă de cristale cu aspect neregulat, aproape întotdeauna însoțită de galenă și limonit. Asociația blendă — galenă — limonit reprezintă cea mai mare parte dintre mineralele metalice. Relațiile dintre blendă și galenă arată depunerea ulterioară a acesteia. O altă asociatie a blendei, frecventă în partea de nord a zonei mineralizate, este aceea cu pirita; relațiile dintre cele două sulfuri indică cristalizarea inițială a piritei.

O asociație mai puțin întâlnită este cea dintre blendă și pirotină, în care cea din urmă formează incluziuni relicte, fiind formată inițial. În acest sens a fost văzută și pătrunderea blendei pe liniile de contact dintre cristalele tabulare de pirotină, pe care le înglobează.

Galena este aproape în toate cazurile legată de prezența blendei; incluziunile relicte de blendă observate în galenă arată o succesiune de cristalizare normală. Dintre asociațiile galenei se remarcă cea cu ceruzitul, mai rar cea cu anglezitul, în care aceste două minerale se dezvoltă la periferia galenei.

Pirita are o apariție restrânsă în partea de sud a zonei mineralizate și mai abundantă în partea de nord; cristalele au forme proprii și sunt aproape întotdeauna asociate cu blenda, limonitul sau mai puțin cu marcasita. Pirita prezintă efecte de zdrobire.

În asociație cu blenda, este evidentă formarea inițială a piritei care își mai păstrează idiomorfismul.

În asociație cu limonitul, pirita este de multe ori pseudomorfozată; aceste pseudomorfoze conțin uneori incluziuni relicte de pirită.

Limonitul, în proporția în care apare, caracterizează o zonă de oxidare a zăcămîntului; mineralul este reprezentat prin forma α $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (goethit — Ramdohr, 1960), fiind rezultatul manifestării unei puternice faze hipergene de mineralizare.

Procesul de limonitzare se prezintă sub aspectul unei invazii puternice de hidroxizi de fier în mineralizația polimetalică, ei înlocuind sau pseudomorfozînd pirita și blenda, uneori chiar și galena. La măriri puternice — 600 ori în imersie cu ulei — la goethit au fost observate frecvențe structuri aciculare și spongioase. Un mod de prezentare deselor întilnit la limonit este acela în care mineralul formează structuri celulare rezultate prin depunerea acestuia pe liniile de contact dintre cristalele de cuart.

Marcasita este asociată cu pirita, iar pirotina și calcopirita apar doar ca incluziuni în blendă.

Covelina a fost sporadic observată în mici depunerile succeseive împreună cu limonitul.

Ceruzitul și *anglezitul*, ca produse hipergene caracteristice zonei de oxidație, sunt formate pe seama galenei; apar în cruste la periferia

cristalelor de galenă. Anglezitul a fost rar observat, fiind o formă instabilă ce trece în carbonat de plumb; în două situații a fost văzut în interiorul crustelor ceruzit. În ceruzit se văd numeroase incluziuni de galenă cu dimensiuni de ordinul micronilor. Contactele dintre galenă și ceruzit prezintă întotdeauna forme dantelate.

Succesiunea de cristalizare ce reiese din relațiile dintre minerale este următoarea: cuarț, pirită, pirotină, marcasită, blendă, calcopirită și galenă, pentru faza hipogenă, și covelină, limonit, anglezit, ceruzit, pentru faza hipergenă.

Prezența sideritului ca mineral de gangă, sub formă de filonașe orientate paralel cu direcția de stratificație și totodată cu cea a mineralizației, precum și prezența porțiunilor de cuarț cu aspect pavimentos sau idiomorf sint frecvente în cuprinsul zonei de mineralizație.

Sideritul, în proporția în care apare, reprezintă, alături de pirită, sursa de formare exogenă a hidroxizilor de fier din cuprinsul zonei mineralizate.

Comparativ cu situația mineralologică din zona de minereu complex, au fost făcute observații microscopice și asupra unor eșantioane provenite din zona vechii exploatari situate înspre nord și morfologic la un nivel superior față de zona de minereu complex. Această mineralizație are un evident caracter ferifer de „pălărie de fier”, fiind formată dintr-o mare cantitate de hidroxizi de fier de tipul $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. În secțiunile studiate nu a mai fost văzut nici un alt mineral metalic, acestea fiind înlocuite de hidroxizi de fier. În sisturile ce cantonează mineralizația se remarcă prezența cuarțului sub aspect poligonal; astfel apare cea mai mare parte din cuarțul rocii.

Din observațiile efectuate se poate afirma că aspectul microscopic sub care se prezintă mineralizația, relațiile dintre minerale, prezența metavulcanitelor acide, precum și concordanța cu acestea, arată că mineralizația este de natură vulcanogen-sedimentară și s-a format ca rezultat al manifestărilor vulcanismului acid din timpul Carboniferului inferior, fiind ulterior metamorfozată în orogeneza hercinică.

BIBLIOGRAFIE

- Giușcă D., Biloiu M., Rădulescu D., Stiopol Victoria,
Dimitrescu R. (1956) Studiu petrografic al masivului Poiana Ruscă
de SW. *D. S. Com. Geol.* XL, p. 98—111, București.
- Gurău A. (1967) Date noi privind cunoașterea structurii geologice și genezei zăcământului de sulfuri metalice de la Muncelul Mic-Muncelul Mare (Poiana Ruscă). *D. S. Inst. Geol.* LIII/2, p. 247—256, București.
- Kräutner H. (1963) Zăcământul de sulfuri de la Muncelul Mic (Poiana Ruscă). *Asoc. Geol. Carp.-Balc., Congr.* V, 2, p. 97—114, București.
- Kräutner Florentina, Mureșan M., Mureșan Georgeata
(1969) Stratigrafia, evoluția magmatismului și tectonica formațiunilor cris-

- taline din unitatea epimetamorfică a masivului Poiana Ruscă. *An. Com. Stat Geol.* XXXVII, p. 179—264, Bucureşti.
- Mureşan M., Iliescu Violeta, Minzatu Silvia, Vijdea Eleonora, Tănăsescu Anca, Anastase S. (1973) Devonian-Carboniferul inferior epimetamorfic din Poiana Ruscă. *D. S. Inst. Geol.* LIX/4, p. 5—63, Bucureşti.
 - Maier O., Solomon I. (1967) Rocile eruptive metamorfozate din partea de vest a masivului Poiana Ruscă (Nădrag-Hăuzeşti). *Acad. R.S.R., Stud. cerc. geol., geof., geogr., ser. geol.*, 12/1, p. 159—170, Bucureşti.
 - Solomon I., Zimmermann P., Zimmermann Voichita (1975) Studiul geologic și petrografic al cristalinului din partea sudică a Munților Poiana Ruscă. *An. Inst. Geol. Geof.* XLIII, p. 65—189, Bucureşti.
 - Mureşan M. (1964) Studii geologice în cristalinul epimetamorfic din partea de sud-vest a masivului Poiana Ruscă. *D. S. Com. Geol.* L/2, p. 103—127, Bucureşti.
 - (1968) Privire generală asupra stratigrafiei și evoluției terenurilor cristalofiliene din partea de NW a masivului Poiana Ruscă. *Acad. R.S.R., Stud. cerc. geol., geof., geogr., ser. geol.*, 13/1, p. 1—338, Bucureşti.
 - (1973) Formațiunile epimetamorfice din partea de nord-vest a masivului Poiana Ruscă (Carpății Meridionali). *An. Inst. Geol.* XLII, Bucureşti.
 - Ramdohr P. (1960) Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen. Akad. Verl. Berlin.

SUR QUELQUES MINÉRALISATIONS POLYMÉTALLIQUES DE BORDARU-DÎMBUL CU FIER (NĂDRAG)

(Résumé)

Les recherches géologiques effectuées sur le cours supérieur de la vallée du Padeș pendant l'année 1975 ont mis en évidence, pour la première fois, dans la zone des anciennes exploitations de fer, une minéralisation à sulfures polymétalliques. L'étude microscopique effectuée sur les échantillons prélevés de divers points d'affleurement sur les vallées du Bordaru et de la Cabana révèlent la présence de deux types de minéralisation :

- un type pyriteux complexe, dans lequel — à côté de la blende et de la galène, apparaît en quantité la pyrite et
- un type complexe proprement dit, dans lequel la pyrite participe en quantité réduite, le plus grand poids revenant à la blende et à la galène. Outre ces minéraux, apparaissent également, en proportions réduites, la marcassite, la pyrrhotine et la chalcopyrite. Les processus d'altération supergène ont conduit à la formation d'une série de minéraux de néoformation, tels que la limonite, la cérasite, la covéline et l'anglésite. Dans la partie septentrionale, la limoniti-



sation prends une ampleur remarquable, en formant des accumulations de fer exploitées autrefois.

La minéralisation polymétallique est de nature volcano-sédimentaire, étant cantonnée dans la partie supérieure de la Série épimétamorphique de Padeș. La mise en place de ces roches et de la minéralisation polymétallique est liée à l'éruptif avec caractère acide d'âge carbonifère inférieur.

L'entièvre pile de sédiments et métavolcanites acides, avec les minéralisations qui l'accompagnent, a été métamorphisée au cours de la phase sudète de l'orogenèse hercynienne.





Institutul Geologic al României

PLANŞA I



Institutul Geologic al României

PLANŞA I

- Fig. 1. — Detaliu în aflorimentul cu mineralizație polimetalică din valea Bordaru.
Détail dans l'affleurement avec minéralisation polymétallique de la vallée du Bordaru.
- Fig. 2. — Aspect reprezentativ în mineralizația polimetalică de la Nădrag. Se văd cristale hipidioforme de pirită (Py) zdrobite sau corodate de blendă (Bl). În blendă se observă filoane scurte de galenă (G). N // ; $\times 35$.
Aspect représentatif dans la minéralisation polymétallique de Nădrag. On remarque les cristaux hypidiomorphes de pyrite (Py), broyés ou corrodés par la blende (Bl). Dans la blende on observe de courts filonets de galène (G). N // ; $\times 35$.
- Fig. 3. — Incluziuni relicte de galenă (G) în goethit (L). În jur blendă (Bl), puțină pirită (Py) și galenă. N // ; $\times 35$.
Inclusions relictiques de galène (G) en goethite (L). Autour blende (Bl), pyrite en quantité réduite (Py) et galène. N // ; $\times 35$.
- Fig. 4. — Ceruzit (Ce) înlocuind marginal galena (G). În centrul imaginii galena formează mici porțiuni relicte. Se văd marginile dantelate ale galenei la contactul cu ceruzitul. N // ; $\times 35$.
Cérasite (Ce) remplaçant marginalement la galène (G). Au centre de l'image la galène constitue de petites portions relictes. On voit les bords dantelés de la galène au contact avec le cérasite. N // ; $\times 35$.

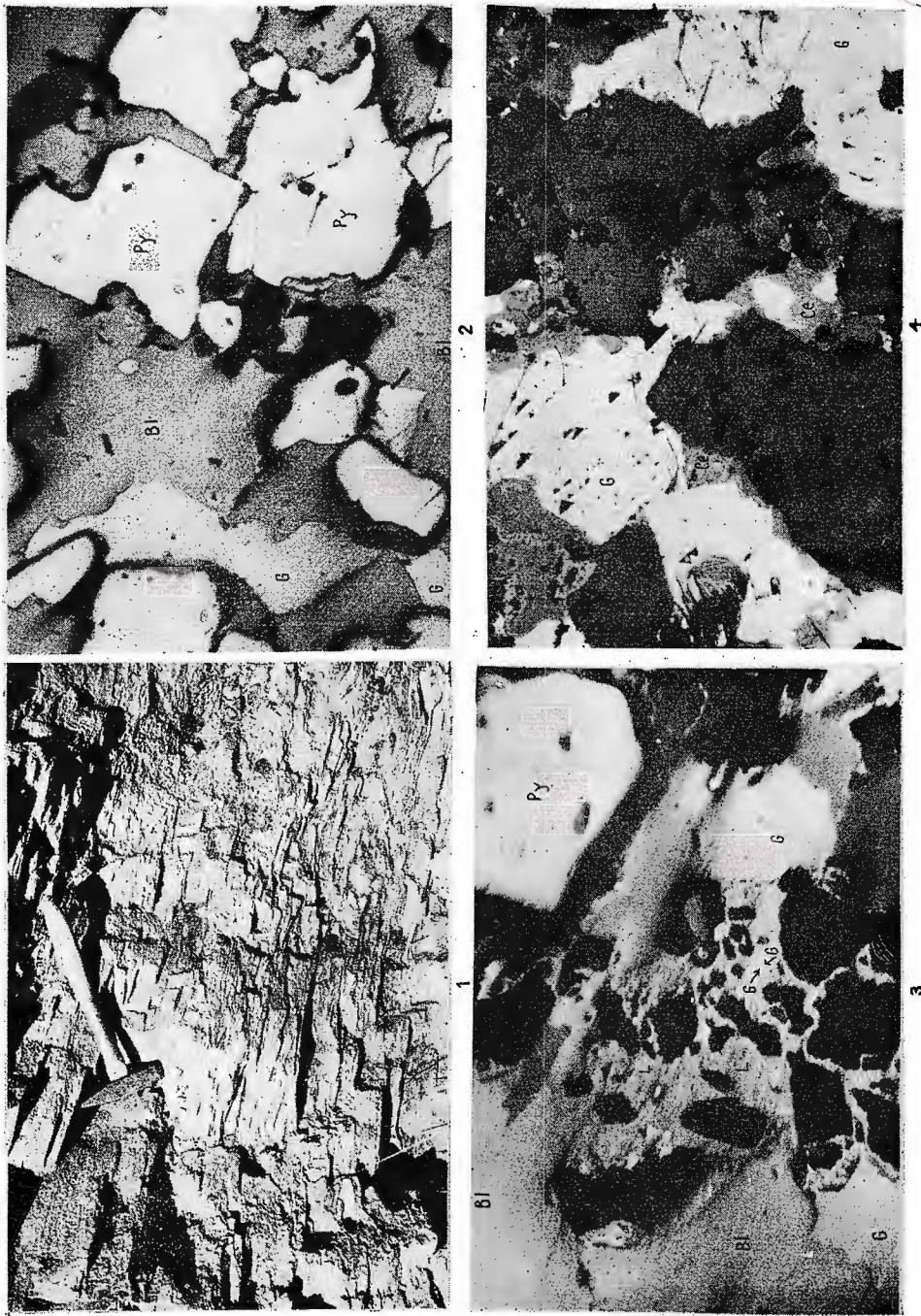


E. HUREZEANU, R. BORDEA. Mineralizațiile polimetalice de la Bordaru.

Pl. I.

123650

123650



Institutul de Geologie și Geofizică. Dări de seamă ale ședințelor, vol. LXIII/2.

PLANŞA II

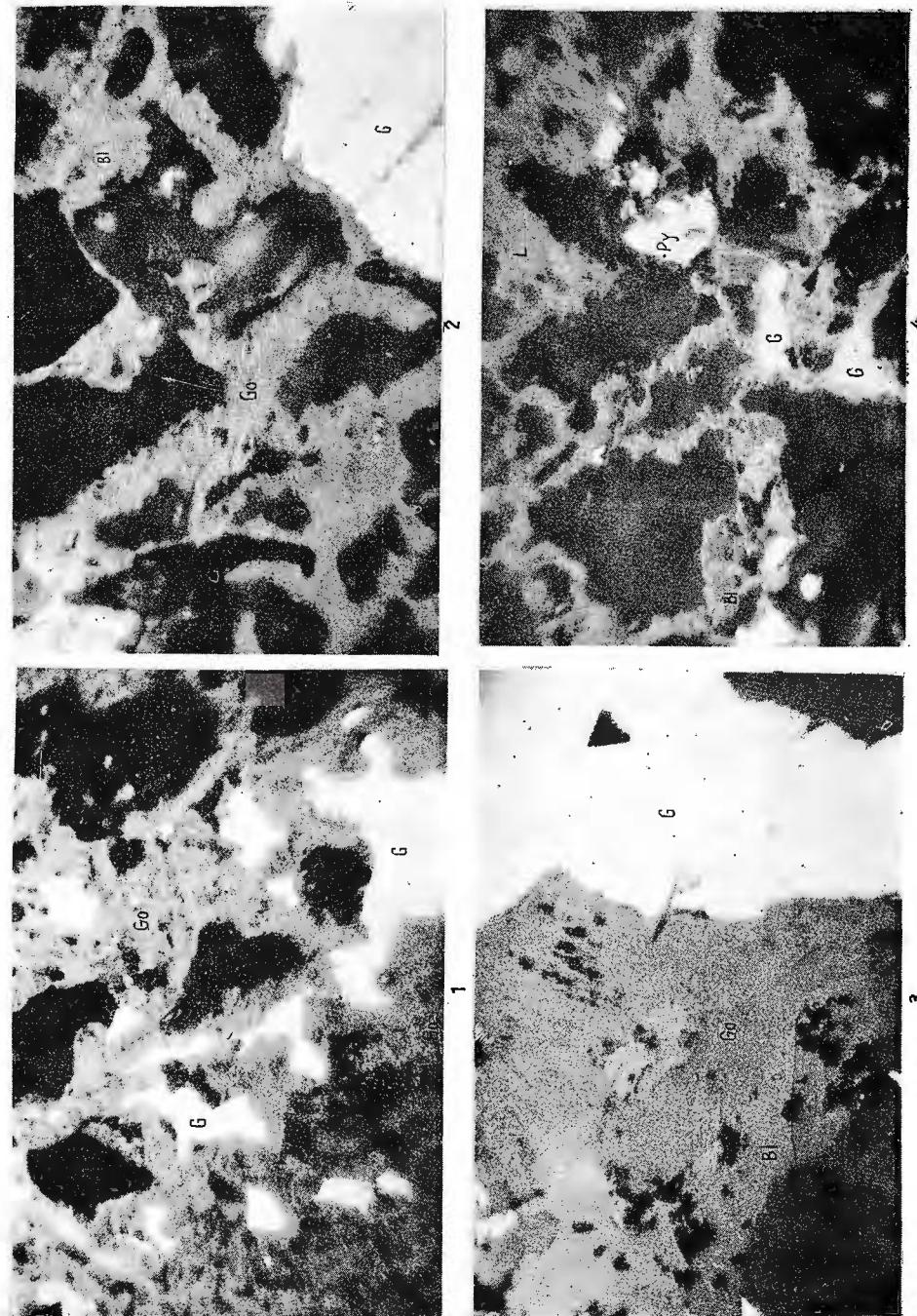
- Fig. 1.** — Galenă (G) înlocuită de goethit (Go). Se remarcă formele de coroziune la galenă. N // ; $\times 500$ în imersie cu ulei.
Galène (G) remplacée par la goethite (Go). On remarque les formes de corrosion de la galène. N // ; $\times 500$ en immersion avec huile.
- Fig. 2.** — Structură celulară la depunerile de goethit (Go) din mineralizația polimetalică. În imagine se mai vede galenă (G) și mici porțiuni relicte de blendă (Bl). N // ; $\times 500$ în imersie cu ulei.
Structure cellulaire chez les dépôts de goethite (Go) de la minéralisation polymétallique. Dans l'image on voit encore la galène (G) et petites portoions relictiques de blende (Bl). N // ; $\times 500$ en immersion avec huile.
- Fig. 3.** — Blendă (Bl) și galenă (G) înlocuite parțial de goethit (Go). N // ; $\times 500$ în imersie cu ulei.
Blende (Bl) et galène (G) partiellement remplacées par la goethite (Go). N // ; $\times 500$ immersion avec huile.
- Fig. 4.** — Limonitzări în mineralizația polimetalică. Se vede galenă (G), blendă (Bl) și pirită (Py) parțial înlocuită de goethit. N // ; $\times 500$ în imersie cu ulei.
Limonitisations dans la minéralisation polymétallique. On voit la galène (G), la blende (Bl) et la pyrite (Py) partiellement remplacées par la goethite. N // ; $\times 500$ en immersion avec huile.



723/50

E. HUREZEANU, R. BORDEA. Mineralizațiile polimetale de la Bordaru.

Pl. II.



PLANŞA III

Fig. 1. — Ceruzit (Ce) înlocuind marginal galena (G). În ceruzit se văd numeroase incluziuni de galenă. În jur multă blendă (Bl). N = $\times 500$ în imersie cu ulei.

Cérasite (Ce) remplaçant marginalement la galène (G). Dans la cérasite on voit de nombreuses inclusions de galène. Autour, beaucoup de blende (Bl). N = $\times 500$ en immersion avec huile.

Fig. 2. — Blendă (Bl) traversată de goethit (Go). N = $\times 500$ în imersie cu ulei.
Blende (Bl) traversée par goethite (Go). N = $\times 500$ en immersion avec huile.

Fig. 3. — Incluziuni de galenă (G) în cristale de rutil (R). N = $\times 500$ în imersie cu ulei.

Inclusions de galène (G) dans les cristaux de rutile (R). N = $\times 500$ en immersion avec huile.

Fig. 4. — Goethit (Go) cu structură celulară în mina veche de la Nădrag. N = $\times 500$ în imersie cu ulei.

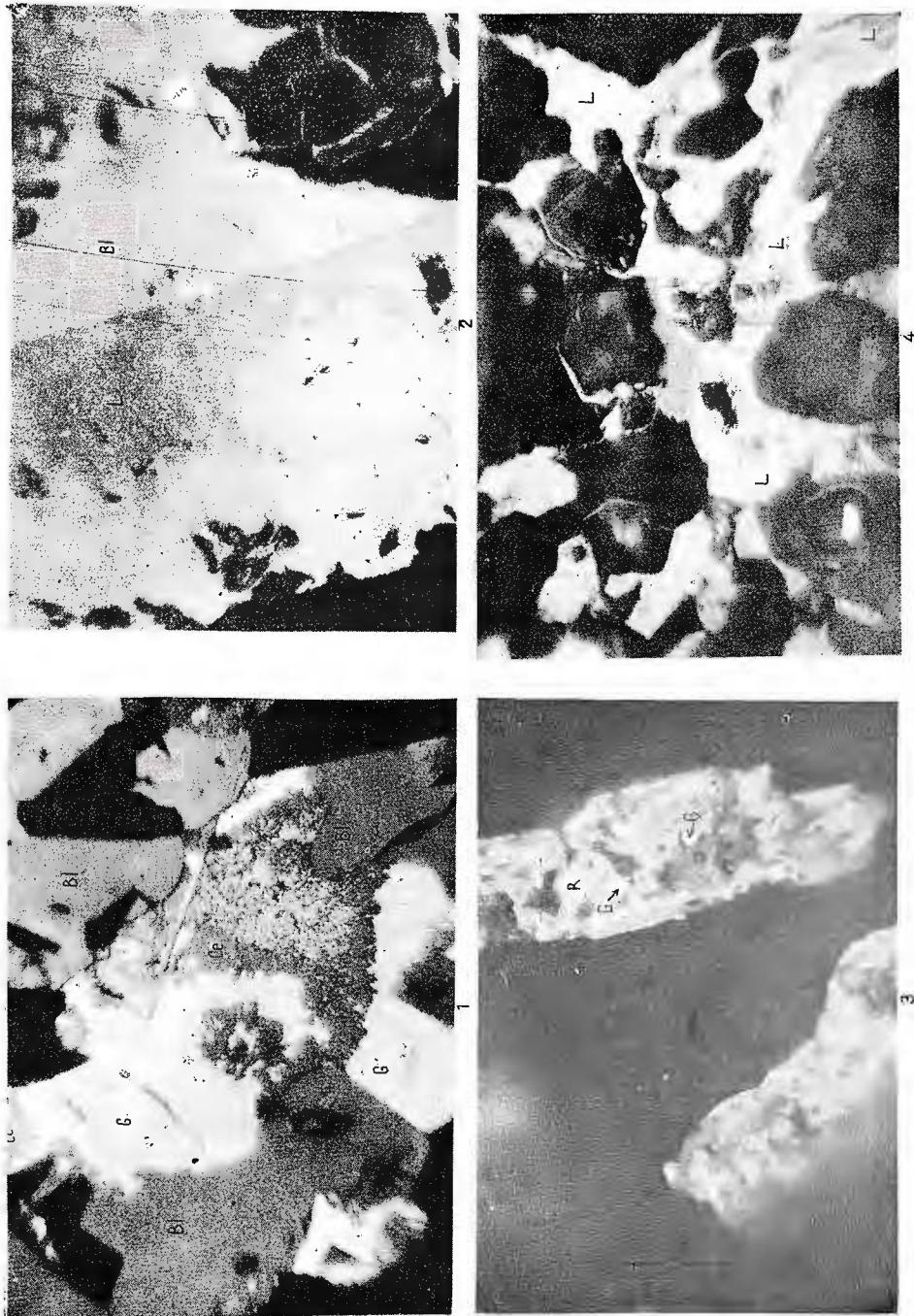
Goethite (Go) avec structure cellulaire dans la mine ancienne de Nădrag. N = $\times 500$ en immersion avec huile.



E. HUREZEANU, R. BORDEA. Mineralizațiiile polimetale de la Bordaru.

Pl. III.

123/50
Institutul de Geologie și Geofizică. Dâri de seamă ale ședințelor, vol. LXIII/2.



Institutul Geologic al României

2. ZĂCĂMINTE

CONTRIBUTII LA CUNOAŞTEREA COMPOZIȚIEI ȘI STRUCTURII ȘISTURILOR BITUMINOASE DE LA ANINA ȘI A TRANSFORMĂRILOR SUFERITE ÎN PROCESELE TERMICE ÎN VEDEREA VALORIZICĂRII LOR COMPLEXE¹

DE

ION NIȚULESCU, PAULA SPIROIU, MARGARETA DAVID,
DOINA BUTUCESCU²

Abstract

Contributions to the Knowledge of the Composition and Structure of Anina Bituminous Schists and of the Changes Undergone in the Thermal Processes with a view to Their Complex Recovery. The main mineralogical and chemical characteristics, both on the raw samples and on the products resulted from their burning or distillation have been determined relying on a complex research methodology of the composition and structure of Anina bituminous schists. In the present paper, the authors point to the influence of the composition and structure on the possibilities of using different technologies for the improvement of the quality of the bituminous schists and of the products resulted from the thermal processes with a view to their complex recovery.

I. INTRODUCERE

În ultimii ani s-au efectuat numeroase studii, cercetări și proiecte în cadrul diferitelor ministeră și unități de cercetare și proiectare în vederea stabilirii posibilităților optime de valorificare a importantelor rezerve de șisturi bituminoase din formațiunile liasice de la Anina — Steierdorf.

¹ Predată la data de 12 martie 1976, acceptată pentru publicare la data de 12 aprilie 1976, susținută în ședința din 16 aprilie 1976.

² Institutul de Geologie și Geofizică, str. Caransebeș nr. 1, 78344 București.



Rezervele, pe de o parte, și caracteristicile calitative puțin favorabile, pe de altă parte, au implicat cercetări complexe și aprofundate pentru stabilirea celor mai avantajoase linii de valorificare din punct de vedere economic. În acest sens, cercetările tehnologice au fost orientate atât pentru valorificarea masei organice (arderea în termocentrală și obținerea uleiului de șist), cât și pentru valorificarea complexă a masei

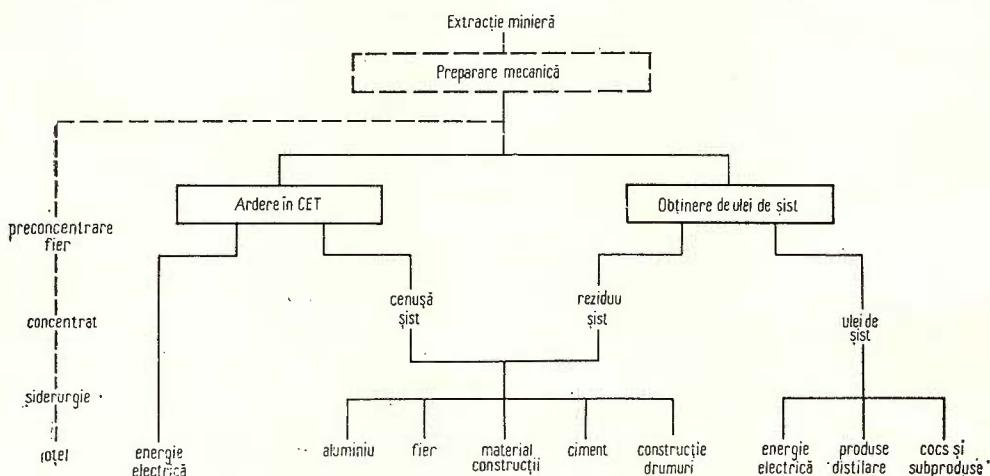


Fig. 1. — Schema generală de principiu privind posibilitățile de valorificare a șisturilor bituminoase de la Anina.

Le schéma général de principe sur les possibilités de valorisation des schistes bitumineux d'Anina.

anorganice (extragerea aluminei, obținerea de concentrate de fier, utilizarea pentru materiale de construcții). Alăturat este prezentată schema de principiu a posibilităților de valorificare complexă a șisturilor bituminoase de la Anina.

Perfecționarea și definitivarea proceselor tehnologice de valorificare necesită, pe lîngă determinarea caracteristicilor tehnologice, o cunoaștere aprofundată a compoziției și structurii atât a șisturilor bituminoase brute, cât și a transformărilor ce au loc în urma proceselor termice. În acest fel se pot fundamenta științific posibilitățile practice de aplicare a diverselor tehnologii, fie în vederea îmbunătățirii calității materialului brut, fie a alegerii celor mai rationale căi de prelucrare industrială.

Variatiile în compoziția chimico-mineralogică a diferitelor probe geologice și tehnologice studiate și gradul diferit de aprofundare a relațiilor structurale, în funcție de scopul tehnologic urmărit, au impus efectuarea unui studiu mineralologic de ansamblu care să stea la baza tuturor cercetărilor geologice și tehnologice necesare valorificării șisturilor bituminoase de la Anina.

II. COMPOZIȚIA ȘI STRUCTURA MINERALOGICĂ

A) Aspectul macroscopic

În ansamblu, probele de șisturi bituminoase de la Anina studiate — probe tehnologice sau geologice din diverse sectoare și lucrări geologice — apar macroscopic foarte asemănătoare, fiind constituite din fragmente de culoare cenușiu-închisă pînă la neagră, cu nuanțe brune, textură slab șistoasă și structură fină, pelitică. Pulberea fină ce se formează prin mărunțirea materialului împrimă un caracter omogen fragmentelor constituente, măscind variațiile de culoare și luciu.

La o examinare macroscopică mai atentă, se poate diferenția o gamă largă de tipuri de fragmente de șisturi bituminoase, în funcție de culoare, luciu, textură și spărtură, ce reflectă în esență compozitia lor mineralologică și condițiile de zăcămînt. Principalele tipuri de fragmente, diferențiate macroscopic, sunt: fragmente de șisturi argiloase-bituminoase și fragmente de siderit compact.

1. Grupa fragmentelor de șisturi argiloase bituminoase. În această grupă se disting mai multe faciesuri.

Sisturi bituminoase comune, predominante, reprezentând fragmentele argiloase bituminoase de culoare cenușiu-neagră, cu luciu mat, textură slab șistoasă și structură pelitică. Sunt friabile, desfăcîndu-se în plăci cu spărtură aşchioasă. Atunci cînd provin din zonele tectonizate prezintă oglinzi de fricțiune, planele de alunecare fiind negre, cu luciu puternic, aspectul general fiind foarte frămînat, devenind în acest caz mult mai friabile.

Sisturi bituminoase cărbunoase, cu caracter subordonat, se diferențiază de șisturile bituminoase obișnuite prin culoarea neagră și prezența intercalărilor cărbunoase fine, cu luciu pronunțat în spărtură proaspătă. Structura este mai grosieră, mîcele observîndu-se cu ochiul liber. Proportia mai mare de substanță cărbunoasă le împrimă un caracter mai casant. Uneori aceste șisturi au un caracter grezos, fiind aspre la pipăit.

Sisturi bituminoase sideritice, în proporție de asemenea subordonată, se diferențiază prin caracterul lor mai compact, rezistență mai mare la sfărîmare, textura fiind mai șistoasă. În cazul unei proporții mai reduse de siderit, se diferențiază foarte greu cu ochiul liber de șisturile bituminoase obișnuite.

De menționat că în unele sectoare pe planele de șistozitate și în special pe oglinzile de fricțiune se observă și pelicule fine de culoare albă, constituite din dolomit. În condițiile zonei de oxidare, se pot observa și pelicule de culoare galben-brună caracteristică.



2. Fragmentele de siderit compact. Intercalații de fragmente de siderit compact sunt prezente în masa șisturilor bituminoase cu dimensiuni variind de la cîțiva centimetri pînă la cîțiva metri. Apar în proporție redusă în cuprinsul probelor, cu variații între 1—10%. Se diferențiază macroscopic de fragmentele de șist bituminos prin culoarea mai deschisă, forma poliedrică, compactitatea și greutatea specifică mult mai mare. Aceste fragmente sunt mult mai rezistente la sfărîmare.

În condițiile zonei de oxidație prezintă substituții cu hematit sau cu limonit. Uneori structura concentrică a concrețiunilor este pusă în evidență prin alterare, separîndu-se crûste cu oxizi de fier.

O observație importantă a rezultat în urma spălării fragmentelor de șisturi bituminoase, și anume că acestea absorb foarte puțină apă, nu constituie amestecuri plastice și pulberea fină nu formează suspensii stabile în apă.

Fragmentele de șisturi scoase din apă nu prezintă fenomene de umflare și se usucă cu ușurință în atmosferă obișnuită fără să formeze crăpături de contracție caracteristice rocilor argiloase.

B) Compoziția mineralogică

Din studiul mineralologic al numeroaselor probe tehnologice, completat cu studii pe probe geologice, rezultă că șisturile bituminoase de la Anina au o compoziție mineralogică asemănătoare mai ales sub aspect calitativ, variațiile cantitative datorîndu-se în special proporției diferite în care intervin intercalații sideritice în alcătuirea probelor și mai puțin schimbărilor de facies.

Pentru a avea o imagine de ansamblu asupra compoziției mineralogice a șisturilor bituminoase de la Anina și a limitelor de variație cantitativă a componentelor minerali, vor fi prezentate alăturat tabele comparative cu compoziția mineralogică cantitativă a probelor studiate, și anume :

— probe geologice din principalele sectoare ale complexului de șisturi bituminoase de la Anina (Nițulescu et al., 1974³) — în flancul estic, flancul vestic, periclinul nordic și zona Brădet — tab. 1) ;

— probe petrografice reprezentînd diferite faciesuri, respectiv șisturi bituminoase comune, șisturi bituminoase cărbunoase, șisturi bituminoase sideritice (Nițulescu et al., 1974)⁴ (tab. 2) ;

— probe tehnologice studiate în perioada 1969—1974 în vederea stabilirii posibilităților de desilicifiere, deferizare sau preconcentratare (Guran et al., 1972⁵, Nițulescu, Spiroiu, 1974⁶, — tab. 3).

În toate aceste tabele principali componenti minerali sunt: caolinul, sericitul, cuarțul, sideritul și substanțele organice. Subordonat mai apar feldspați, carbonați de calciu, și magneziu, pirită, iar în zonele de oxidație, oxizi și hidroxizi de fier.

^{3, 4} Arh. I.G.G., București.

⁵ Arh. M.M.P.G., București.

⁶ Arh. I.G.G., București.

TABELUL 1
Compoziția mineralologică a probelor geologice

Mineral	Conținutul %			
	Flancul estic	Flancul vestic	Periclinul nordic	Zona Brădet
Caolinit	53,5	52,5	36	45,5
Sericit + hidromică	11	12,5	16,5	15,5
Cuarț	9	11	11,4	14,5
Feldspați plagioclazi	sub 0,5	sub 1	cca 1	cca 1,5
Siderit	7	5,3	9,2	3,4
Limonit	0,9	0,3	1,4	7
Hematină	—	—	0,5	2,5
Pirită	0,7	0,8	1,7	0,18
Oxizi de titan	cca 1	cca 1	0,7	1,1
Dolomit	cca 1	sub 1	5,5	sub 0,5
Calcit	cca 12,5	cca 12	cca 13	cca 7
Substanțe organice	cca 3	cca 3	cca 3,5	cca 2

TABELUL 2
Compoziția mineralologică a probelor petrografice

Mineral	Conținutul %			
	Şist bituminos	Şist argilos bituminos	Şist bituminos cărbunos grezos	Intercalație sideritică parțial oxidată
Caolinit	45	62	47–48	9
Sericit + hidromică	16	15	15	2–3
Cuarț	1	8	11	2–3
Feldspați plagioclazi	1	sub 1	sub 0,5	—
Siderit	7	2	1	60
Limonit	1	0,5	sub 0,1	10
Hematină	—	—	—	10
Pirită	0,3	0,3	0,1	0,3
Oxizi de titan	0,8	1	1	urme
Dolomit	sub 1	sub 1	sub 0,5	2
Calcit	—	—	—	—
Substanțe organice	17	10	23–24	4

TABELUL 3
Compoziția mineralologică a unor probe tehnologice

Mineral	Conținut %							
	1970	1971				1972		1974 probă pentru desilificare
		medie	sub-teran	carieră	sfero-siderit	carieră	probă cărbunoasă	
Caolinit	45–50	45–50	37–39	45–50	16–18	cca 45	35–37	42–44 cca 50
Sericit + hidromică	15–20	14–15	17–19	15–17	5–6	13–14	15–17	14–16 cca 15
Cuarț	5–10	13–15	cca 20	13–15	8–10	16–17	13–15	cca 13 cca 10
Feldspat	sub 1	cca 1	1–2	cca 1	sub 1	cca 1	cca 1	cca 1
Siderit	10–12	4–5	sub 1	sub 1	cca 58	6–7	6–7	4–6 3–4
Hematină	—	2–3	—	2–3	—	—	—	—
Limonit	cca 1	cca 1	1–2	sub 1	cca 1	cca 1	cca 1	sub 1
Pirită	0,6–0,7	—	sub 0,5	sub 0,5	cca 1,5	sub 0,5	cca 1	sub 0,5 cca 0,8
Oxizi de titan	sub 1	cca 1	sub 1	sub 1	sub 0,5	cca 1	sub 1	cca 1 sub 1
Dolomit	urme	urme	—	—	cca 2	sub 0,5	sub 1	sub 0,5 —
Calcit	—	—	—	—	—	—	—	—
Substanțe organice	cca 15	15–17	cca 20	17–18	cca 5	cca 15	cca 23	cca 20 cca 18



C) Modul de prezentare al mineralelor și relațiile lor structurale

În ansamblu, șisturile bituminoase de la Anina sunt constituite dintr-o masă de minerale argiloase fin impregnată cu substanțe bituminoase ce-i imprimă o culoare brun-roșcată relativ uniformă. În această masă sunt răspândite uniform granule fine de cuarț, păieți de sericit, particule cărbunoase și uneori impregnații de siderit cu dimensiuni în general sub 20 microni. În unele cazuri, această structură pelitică caracteristică prezintă treceri spre un facies fin grezos în care cuarțul, sericitul și particulele cărbunoase sunt mai bine dezvoltate, ajungind pînă la 0,10 mm. În general aceste incluziuni sunt dispuse orientat în masa sistoasă bituminoasă, imprimîndu-i un caracter fin și stenos.

Fragmentele provenind din zonele tectonizate, avînd macroscopic un aspect frămîntat, prezintă sub microscop o textură microbrecioasă, evidențiată de orientarea optică proprie a fiecărui element de brecie și dispunerea lor diferită în spațiu.

În ceea ce privește fragmentele reprezentînd intercalăriile de siderit compact, acestea apar ca o masă microcristalină de siderit cu impregnații micronice de minerale argiloase, bitumene, cuarț și sericit în proporții variabile.

În cele ce urmează se face o descriere a modului de prezentare a mineralelor constitutive, subliniind în special acele caracteristici ce pot avea implicații în stabilirea posibilităților de valorificare.

Caolinitul, prin dimensiunile extrem de reduse ale cristalelor și impregnarea acestora cu substanțe bituminoase, nu poate fi identificat cu microscopul obișnuit; determinarea caolinitului ca singurul mineral argilos prezent în șisturile bituminoase de la Anina a rezultat din analizele röntgeno-structurale, confirmîndu-se atât prin studiul la microscopul electronic și analizele termodiferențiale, cât și prin analizele de fază. Astfel, difractogramele din figura 2 evidențiază virfurile de difracție principale, caracteristice caolinitului, cu valorile 7,13 Å, 3,55 Å. Prin analizele termice (diagramele din fig. 3) se pune în evidență numai virful exoterm de la 950°C, reacția endotermă caracteristică din intervalul 500 — 600°C, fiind parțial mascată de efectul exoterm datorat substanțelor organice și de reacția de disociere a sideritului.

Caolinitul este principalul constituent al șisturilor, alcătuind împreună cu substanța bituminoasă masa în care sunt incluse toate celelalte minerale: cuarț, sericit, parte din siderit și particule cărbunoase.

Caolinitul constituie în general 45 — 50% din masa probelor tehnologice de șisturi bituminoase, limitele de variație obișnuite în diversele probe geologice situîndu-se între 35 și 55%.

Gradul de asociere dintre caolinit și celelalte minerale este înăinat, fiind dat de dimensiunile acestora, în marea majoritate sub 20 — 30 microni. Asociația dintre caolinit și substanța bituminoasă este extrem de înăinată, submicronică, fiind vorba de o îmbibare a masei caolinoase cu substanța bituminoasă. Din această cauză și unele proprietăți fizice ale caolinitului nu pot fi puse în evidență (stabilitatea

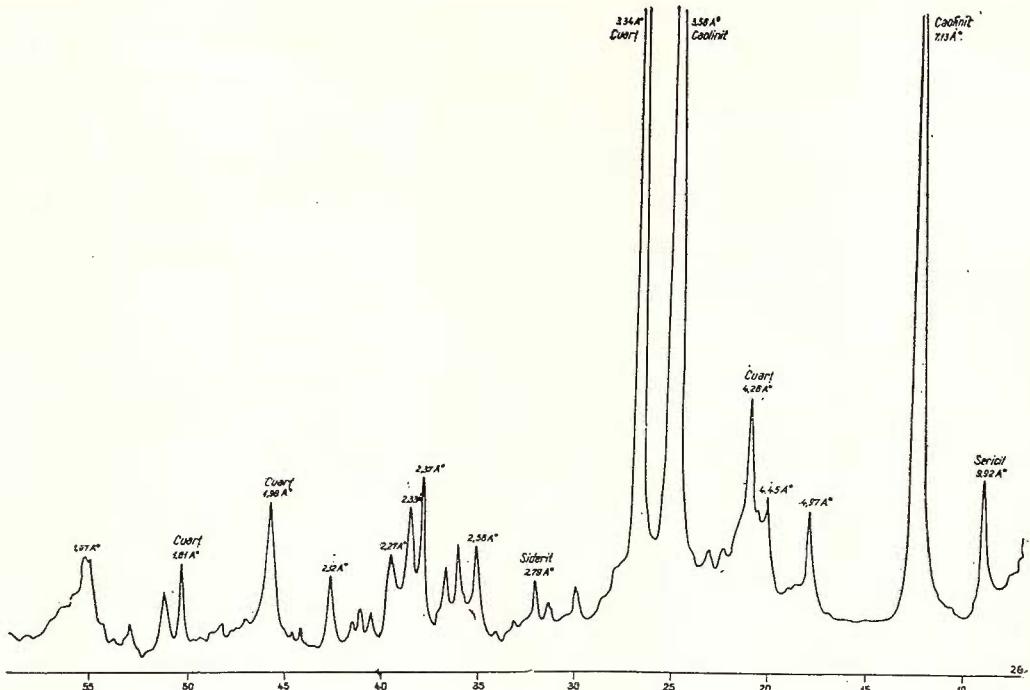


Fig. 2. — Difractograma probei tehnologice de sist bituminos de la Anina.
Le diffractogramme de l'essai technologique de schiste bitumineux d'Anina.

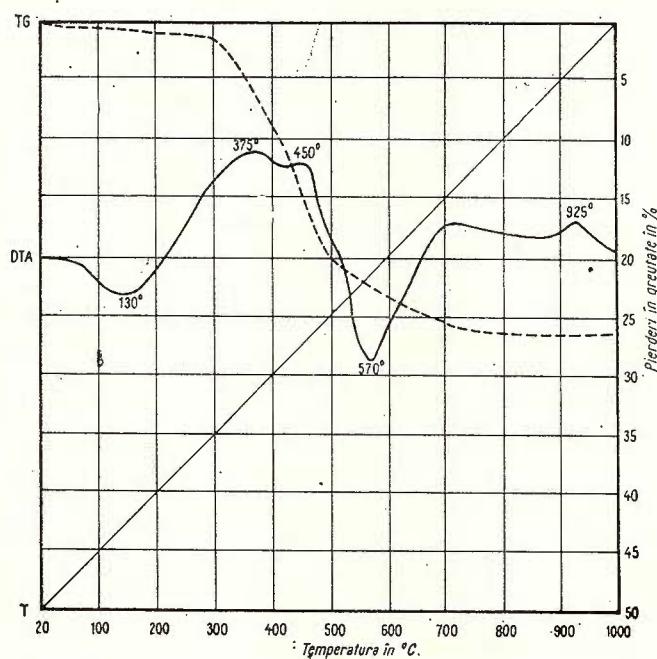


Fig. 3. — Derivatogramma probei tehnologice de șist bituminos de la Anina. D.T.A., curba termodiferențială ; T.G., curba termogravimetrică ; T, curba temperaturii probei. Le dérivatogramme de l'essai technologique de schiste bitumineux d'Anina. D.T.A., courbe thermodifférentielle ; T.G., courbe tehrmogravimétrique ; T, courbe de température de l'échantillon.

suspensiilor în apă, caracteristicile optice etc.). La microscopul electronic cristalele de caolinit prezintă contururi hexagonale caracteristice și dimensiuni sub 1 micron.

Sericitul însăște în permanentă caolinitul, fiind prezent în proporție relativ constantă (15 — 20%), raportul cantitativ dintre caolinit și sericit fiind $\cong 3/1$.

Sericitul apare sub formă de paiete fine cu lungimi variind între 0,02 — 0,10 mm și grosimi sub 0,01 mm, dispuse orientat în masa de caolinit. De remarcat că în fragmentele de șisturi bituminoase cu caracter fin grezos, paietele de sericit apar mai dezvoltate ajungînd la 0,5 mm, devenind vizibile cu ochiul liber. În acest caz și granulele de cuarț sau particulele cărbunoase prezintă dimensiuni mai mari.

Cuarțul, ca și sericitul, însăște caolinitul, fiind în general prezent în proporție de 10 — 15%, în mod excepțional ajungînd pînă la 20%. Granulele de cuarț prezintă forme angulare și au dimensiuni ce variază de la cîțiva microni pînă la 0,10 mm, marea majoritate fiind însă sub 0,02 mm. Întotdeauna granulele de cuarț reprezintă particule monocrastaline alungite mai rar izometrice, dispuse paralel cu șistoziata rocii.

Subordonat au fost observate aggregate fine, constituite din calcedonie cu dimensiuni variind între 20—25 μm .

Cuarțul se întânește ca incluziuni fine și în fragmentele sideritice, întotdeauna în proporție sub 10%.

Prin studiul microscopic la măriri puternice s-a pus în evidență distribuția granulometrică relativ uniformă a cuarțului în intervalul 5 — 20 microni.

Feldspații apar în proporție cu totul subordonată (sub 1%), modul de prezentare fiind asemănător cuarțului, respectiv ca granule fine sub 20 — 30 microni.

Sideritul are un mod de prezentare foarte variat în cuprinsul complexului de șisturi bituminoase de la Anina, atît în ceea ce privește forma și dimensiunile intercalărilor, cît și a proporției în care participă la alcătuirea probelor tehnologice și geologice. Astfel, în anumite zone au fost întîlnite intercalări compacte de siderit cu grosimi de cîțiva metri și lungimi ajungînd pînă la cîțiva zeci de metri, constituind în trecut obiectul unor exploatari locale. În general intercalăriile sunt răspîndite neregulat, avînd grosimi de ordinul centimetrilor. Sideritul apare și sub formă de impregnații submilimetrice, avînd de asemenea o răspîndire neregulată. Acest mod de prezentare al sideritului justifică variațiile mari ale conținuturilor în fier în diferitele probe tehnologice și geologice studiate pînă în prezent.

Cu titlu orientativ, se poate menționa că în probele tehnologice proporția de siderit a variat între 1 — 10%, în probele geologice proporția de siderit depășind uneori 20%.

În intercalăriile compacte de siderit proporția de siderit variază între 50 — 90%, restul fiind constituit din impregnații fine de caolinit,

sericit, cuarț și substanțe bituminoase. Accidental, în unele fragmente de siderit sunt prezente dolomitul și calcitul.

Proportia în care fragmentele sideritice sunt impurificate cu cuarț nu depășește 10%, fiind inferioară proporției de cuarț din sisturile bituminoase obișnuite.

Structura intercalațiilor și agregatelor de siderit este microcristalină, cristalele de siderit caracterizându-se prin uniformitatea habitusului și dimensiunilor lor. În intercalațiile de siderit, se disting cristalele fine alungite de siderit cu relief mai ridicat, în asociere cu dolomit sau cu minerale argiloase și cuarț. Dimensiunile cristalelor sunt de 40 — 50 microni în lungime și sub 10 microni în grosime.

Sideritul apare și ca impregnații fine în masa argiloasă bituminoasă a sistului, gradul de asociere fiind în acest caz de ordinul micronilor.

Raportul între sideritul prezent sub formă de intercalații compacte și sideritul de impregnație (fin dispers) variază în limite largi, fiind într-o oarecare corelație cu conținutul în fier. Astfel, în probele cu caracter feruginos, cu peste 10% Fe_2O_3 predomină sideritul compact, iar în probele mai sărace în fier, sub 5% Fe_2O_3 , predomină sideritul de impregnație.

În condițiile zonei de oxidație sideritul prezintă diverse grade de substituție cu limonit sau chiar cu hematit.

Modul de prezentare al intercalațiilor sideritice și relațiile structurale intime dintre siderit și celelalte minerale constitutive atestă caracterul singenetic al acestora.

Limonitul apare cu totul subordonat sideritului pe seama căruia s-a format în cea mai mare parte, uneori întâlnindu-se și ca depuneri peliculare pe crăpăturile sau pe planele de sistozitate accesibile agentilor de oxidare. Din această cauză și răspândirea lui este foarte neuniformă în cadrul probelor tehnologice. În ceea ce privește probele din lucrările geologice este importantă cunoașterea răspândirii limonitului, întrucât prezența acestuia este și un indicator al degradării sistemelor bituminoase, în special sub aspectul calității din punct de vedere energetic.

Hematitul a fost întâlnit accidental și numai în asociere cu sideritul pe care îl substituie parțial ca rezultat al unor fenomene de oxidare.

Pirita apare în proporție redusă în masa sistemelor bituminoase, și anume în jur de 1%, constituind impregnații fine, de ordinul micronilor. Pirita a fost întâlnită ca incluzuni între 5 și 50 microni. Accidental, proporția de pirită este mai mare, și anume în unele zone tectonizate în care parțial este epigenetică.

Dolomitul și calcitul au fost întâlnite atât în fragmentele compacte de siderit, cât și ca impregnații fin disperși sau chiar ca pelicule și cruste depuse epigenetic. Răspândirea acestor carbonați este neuniformă, iar proporția în care apar, în general, fiind subordonată (sub 1%).



Substanțele organice apar în ansamblu în proporție de 15 — 20% în masa șisturilor, imprimînd culoarea cenușiu-neagră, cu nuanțe brune, caracteristică.

La microscop s-au diferențiat atât substanțe bituminoase, cât și material cărbunos.

Substanțele bituminoase au un mod de prezentare relativ uniform datorită impregnațiilor extrem de fine, submicronice, pe care le formează în masa mineralelor argiloase, imprimînd o colorație variind de la galben la brun-roșcat, în funcție de grosimea secțiunii. Cu totul subordonat apar individualizați corpusculi bituminoși cu forme elipsoidale și dimensiuni în jur de 0,1 mm. Substanțele bituminoase din intercalăriile sideritice sunt legate de prezența mineralelor argiloase. Caracterul intim al asociației substanțelor bituminoase cu mineralele argiloase nu permite determinarea cantitativă a acestora prin metode optice și influențează foarte mult unele proprietăți fizice, de suprafață, ale mineralelor argiloase.

Materialul cărbunos apare sub formă de particule cu dimensiuni variind de la cîțiva microni pînă la intercalării de ordinul milimetrelor. S-au putut diferenția particule opace de material cărbunos reprezentînd fuzinit și micrinit și, de asemenea subordonat, particule transparente de culoare roșu-brună de tipul vitrinitului. Dimensiunile particulelor cărbunoase incluse în șisturile bituminoase obișnuite sunt în general sub 50 microni, iar cele din faciesul cărbunos grezios sunt mult mai dezvoltate cu dimensiuni pînă la 1 — 2 mm. După puterea de reflexie și transparența lor, particulele cărbunoase denotă un grad de carbonificare asemănător compoziției din stratele de huilă din Liasicul inferior de la Anina.

Raportul cantitativ între substanțele bituminoase și materialul cărbunos este relativ constant în faciesul șisturilor bituminoase obișnuite și anume în jur de $\frac{3}{1}$ pînă la $\frac{4}{1}$. În faciesul grezos-cărbunos acest

raport scade, devenind chiar subunitar. Acest raport explică neconcordanța dintre puterea calorifică și conținutul în gudroane din diferitele probe. Astfel, avînd în vedere că particulele cărbunoase de tip micrinitic și fuzinitic, ce predomînă față de cele vitrinitice, au conținuturi scăzute în gudroane în raport cu substanțele bituminoase, aportul acestora la conținutul total în „ulei de șist” este practic neînsemnat, în schimb puterea lor calorifică este cel puțin egală cu a substanțelor bituminoase. În acest fel se explică într-o oarecare măsură și conținutul total scăzut în gudroane al șisturilor bituminoase de la Anina, raportat la conținutul în masă organică. Scăzînd conținutul în material cărbunos din conținutul total de masă organică, rezultă că proporția de substanțe bituminoase variază în medie între 10 — 15%.

Textura fin șistoasă și caracteristica curbelor de analiză termică (fig. 4) indică un oarecare grad de metamorfism al șisturilor bituminoase în decursul căruia au distilat fracțiunile ușoare din gudroane.

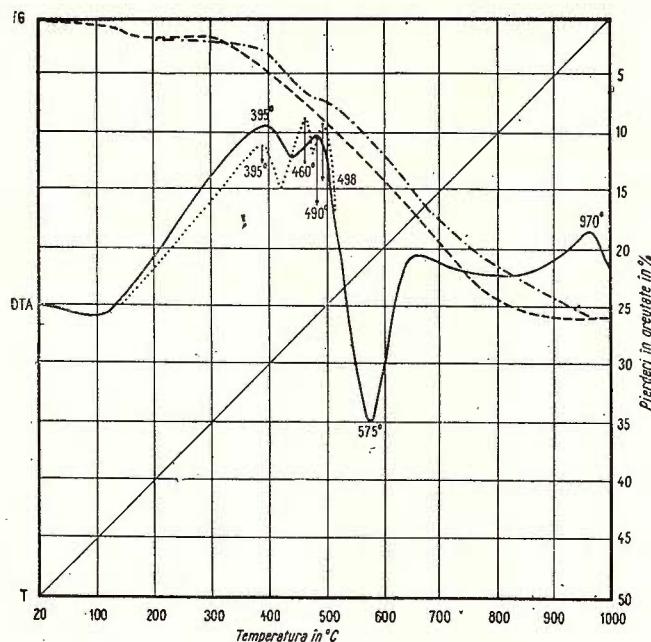


Fig. 4. — Derivatogramele unei probe de șist bituminos de la Anina obținute în atmosferă obișnuită și în spațiu închis. D.T.A., curba termodiferențială (cu linie continuă încercarea efectuată în atmosferă obișnuită, iar cu linie punctată, cea efectuată în spațiu închis); T.G., curba termogravimetrică (linia întreruptă figurează încercarea efectuată în atmosferă obișnuită iar cea reprezentată cu linie și punct, încercarea care s-a făcut în spațiu închis); T, curba temperaturii probei.

Les dérivatogrammes d'un essai de schiste bitumineux d'Anina obtenus en atmosphère ordinaire et en espace clos. D.T.A., courbe thermodifférencielle (avec ligne continue l'essai effectué en atmosphère ordinaire et avec ligne en pointillée celui effectué en espace clos); T.G., courbe thermogravimétrique (la ligne interrompue illustre l'essai effectué en atmosphère ordinaire, et celle représentée par ligne et point — l'essai fait en espace clos); T, courbe de température de l'échantillon.

D) Gradul de asociere al mineralelor

Gradul de asociere și compoziția mineralologică reprezintă criteriile cele mai importante pentru alegerea căilor optime de valorificare. Din descrierea relațiilor structurale dintre minerale rezultă că gradul de

asociere este dat în esență de dimensiunile granulelor minerale incluse în masa argiloasă bituminoasă.

Pentru a aprecia posibilitățile practice de concentrare sau de eliminare a unuia sau a mai multor constituente minerali, în cele ce urmează se vor face precizări asupra gradului de concreștere al principalelor asociații minerale, luând ca bază o probă tehnologică constituită din fragmente de șist bituminos, în care fragmentele sideritice sau cu caracter cărbunos sau grezos reprezintă mai puțin de 10% din masa probei.

Asociația caolinit — substanțe bituminoase este cea mai intimă, de ordin submicronic, gradul de asociere fiind în acest caz sub limita posibilităților tehnice de măcinare, ceea ce face inutilă orice încercare de separare prin procedee mecanice.

Asociația masă argiloasă bituminoasă — cuarț este foarte înaintată, datorită dimensiunilor extrem de fine ale granulelor de cuarț, marea majoritate (80%) fiind cuprinse între 5—20 μm .

Asociația masă argiloasă bituminoasă — material cărbunos variază în limite mai largi decât în cazul cuartului, deoarece în fragmentele de șisturi bituminoase din faciesul grezos-cărbunos particulele de cărbune pot ajunge la 0,1 — 0,2 mm sau pot constitui chiar intercalări de 1 — 2 mm grosime. În ansamblu, marea majoritate a particulelor de material cărbunos, peste 70% au dimensiuni sub 30 microni.

Asociația masă argiloasă bituminoasă — sericit este de asemenea foarte înaintată, și anume sub 20 microni, datorită fineții pietrelor de sericit a căror grosime se incadrează în general între 5 și 20 microni, deși lungimea lor ajunge la 0,1 mm, mai rar chiar la 0,5 mm.

Asociația sideritului în cadrul complexului de șisturi bituminoase prezintă două aspecte distințte, și anume: fragmentele compacte de siderit constituie asociații grobe cu masa șisturilor bituminoase, conținând însă în proporții variabile impregnații micronice de caolinit, bitumene și cuarț; fragmentele de șisturi bituminoase sunt impregnate în proporții foarte variabile cu microcristale de siderit cu dimensiuni variind de la cîțiva microni pînă la 0,1 mm.

Posibilitățile de separare a sideritului sunt strîns legate de proporția în care apar intercalăriile compacte de siderit în masa șisturilor bituminoase.

Din datele prezentate privind gradul de asociere al mineralelor rezultă că acesta este extrem de intim, sub 20 — 30 microni, corespunzător caracterului pelitic al acestui complex de șisturi bituminoase; excepție face o parte din siderit ce formează asociații grobe.

III. CONSIDERAȚII MINERALOGICE PRIVIND COMPOZIȚIA CHIMICĂ

Pentru caracterizarea cît mai completă din punctul de vedere al compozиiei chimice au fost necesare analize fizico-chimice complexe, urmărindu-se în special repartiția mineralologică a diferitelor elemente constituente.



În continuare sînt prezentate tabele cu rezultatele analizelor chimice generale pentru elementele majore, datele analizelor spectrografice cantitative pentru elementele minore, precum și analize și determinări fizico-chimice pentru stabilirea caracteristicilor masei organice. Prin adaptarea unor metode de analiză de fază s-a putut determina repartitia cantitativă a principalelor elemente pe constituenții mineralogici ai șisturilor bituminoase.

Carbonul reprezintă în medie 10 — 13% din masa șisturilor bituminoase, puțind varia de la cîteva procente în intercalațiile sideritice, pînă la 18 — 20% în faciesul cărbunos.

În toate probele carbonul este legat sub următoarele forme: substanțe bituminoase; material cărbunos; carbonați de fier, calciu și magneziu.

În lipsa unei metode chimice pentru determinarea repartitionei cantitative a carbonului pe compoziția minerală organica și anorganică, s-a recurs la corelația dintre analiza mineralologică cu analiza chimică și analiza de fază a fierului, considerîndu-se un conținut de cca 80% C al materialului cărbunos prezent în probe. Din studiul microscopic a reieșit că substanțele bituminoase și materialul cărbunos se află într-un raport relativ constant în șisturile argiloase bituminoase obisnuite, și anume în jur de $\frac{4}{1}$.

Din tabelul cu repartitia mineralologică a carbonului (tab. 7) rezultă că numai 70 — 75% din carbon este legat de substanțele bituminoase, cca 20% revenind materialului cărbunos și 5—7% carbonaților, în special sideritului.

Această repartitie explică într-o oarecare măsură proporția relativ redusă de gudroane raportată la masa combustibilă, permitînd o interpretare mai rațională a analizelor chimice și în final a randamentelor de obținere a gudroanelor în funcție de caracteristicile probelor brute de șisturi bituminoase supuse prelucrării.

Conținutul de fier variază în limite foarte largi în complexul de șisturi bituminoase de la Anina datorită în special răspîndirii neregulate a intercalațiilor de siderit. Analizele chimice efectuate pe un număr mare de probe din diferite lucrări geologice și miniere au pus în evidență conținuturi variind între 1 și 30% Fe₂O₃, mediile pe diverse grupe de lucrări și sectoare situîndu-se între 10 și 15% Fe₂O₃. Este important de semnalat faptul că probele tehnologice recoltate atît din subteran, cît și din carierele experimentale au prezentat conținuturi mult mai scăzute, și anume între 1 și 9% Fe₂O₃, media fiind în jur de 5 — 6% Fe₂O₃. În același timp, o probă tehnologică de cca 40 t, recoltată din principalele lucrări miniere accesibile în anul 1973 și expediată în URSS la Kohtla Järve pentru cercetări de dezuleiere, a prezentat un conținut de cca 12% Fe₂O₃, mult mai apropiat de valorile pentru Fe₂O₃ determinate pe probele geologice.

În ceea ce privește probele geologice recoltate din cele patru sectoare principale studiate, probele reprezentînd flancurile estic și

TABELUL 4
Compoziția chimică a probelor geologice

Component	Conținuturi %			
	Flacnul estic	Flancul vestic	Periclinul nordic	Zona Brădet
SiO ₂	39,89	42,80	38,28	44,57
Al ₂ O ₃	25,16	25,04	20,11	24,29
Fe ₂ O ₃	6,09	4,52	9,21	11,19
Na ₂ O	0,02	0,05	0,18	0,01
K ₂ O	1,36	1,49	1,49	1,54
CaO	0,41	0,29	2,44	0,21
MgO	0,42	0,39	0,56	0,38
TiO ₂	0,97	0,95	0,77	1,17
MnO	0,08	0,06	0,14	0,12
P ₂ O ₅	0,38	0,28	0,20	0,35
S	0,38	0,43	0,92	0,10
P. C.	15,19	23,83	26,01	15,71

TABELUL 5
Compoziția chimică a probelor petrografice

Component	Conținuturi %			
	șist bituminos obișnuit	șist argilos bituminos	șist bituminos cărbunos grezos	intercalație sideritică parțial oxidată
SiO ₂	39,59	44,11	39,59	7,81
Al ₂ O ₃	23,67	29,98	24,09	4,49
Fe ₂ O ₃	5,73	1,88	0,77	60,18
Na ₂ O	0,05	0,26	0,06	0,00
K ₂ O	1,62	1,48	1,51	0,27
CaO	0,51	0,41	0,27	0,91
MgO	0,20	0,19	0,17	0,43
TiO ₂	0,87	0,94	0,96	0,05
MnO	0,10	0,04	0,02	0,49
P ₂ O ₅	0,13	0,10	0,20	0,68
S	0,20	0,16	0,09	0,20
P. C.	26,80	20,03	32,00	24,71

TABELUL 6
Compoziția chimică a probelor tehnologice

Com- ponent	Conținuturi %								
	1971					1972			
	1970	medie	sub- teran	carieră	sfero- siderit	carieră	probă cărbunoasă	probă pentru deferizare	1974 probă pentru desili- cifiere
SiO ₂	37,70	42,80	47,10	43,61	19,88	43,05	37,89	40,0	38,22
Al ₂ O ₃	24,05	23,36	21,56	24,08	8,63	22,81	19,77	22,40	24,00
Fe ₂ O ₃	8,60	6,60	1,19	2,39	40,72	5,04	5,87	4,37	3,91
Na ₂ O	0,16	0,15	0,16	0,13	0,13	0,14	0,20	—	0,30
K ₂ O	1,33	1,32	1,80	1,50	0,57	1,30	1,60	—	2,10
CaO	0,14	0,20	0,14	0,14	1,06	0,33	0,46	—	0,41
MgO	0,54	0,65	0,49	0,56	1,04	0,56	0,81	—	1,88
TiO ₂	0,89	1,18	—	—	0,40	1,03	0,90	—	0,80
MnO	—	—	—	—	0,28	0,048	—	—	—
P ₂ O ₅	0,16	0,084	—	—	0,36	0,093	0,97	—	—
S	0,37	—	—	—	0,81	0,18	0,58	—	0,44
P.C.	25,22	23,82	25,80	25,85	26,49	24,22	28,82	25,45	26,65



TABELUL 7

Repartiția mineralologică procentuală a carbonului

Proba	C _{total} %	Proporții % din C _{total} legate de			
		substanță bituminoasă	material cărbunos	siderit	dolomit calcit
Flanc estic	12,30	73	20	6	1
Flanc vestic	12,00	75	20	4,5	0,5
Periclin nord	14,43	70,5	18	6,5	5
Zona Brădet	6,30	71	23	5,5	0,5

TABELUL 8

Repartiția mineralologică procentuală a fierului

Proba	Fe ₂ O ₃ total %	Proporții % din Fe ₂ O ₃ total legat de			
		siderit	limonit	hematit	pirită
Flanc estic	6,09	80	12	—	8
Flanc vestic	4,52	81	10	—	10
Periclin nord	9,21	69	13,5	5	12,5
Zona Brădet	11,19	21	56	22	1

vestic, recoltate din galerii, prezintă conținuturi mai scăzute (4,5 — 6% Fe₂O₃), în timp ce probele din periclinul nordic și zona Brădet, recolțate din foraje, au conținuturi de 9 — 11% Fe₂O₃.

Prin corelarea analizelor mineralogice cu analizele de fază s-a stabilit repartiția mineralologică a fierului redată în tabelul 8.

Din acest tabel rezultă că majoritatea fierului, 70 — 80%, este legată de siderit, restul revenind hidroxizilor și piritei. Cu totul excepțional, în proba din zona Brădet, ce prezinta caracteristici de alterare avansată, evidente și macroscopic, sideritul a apărut substituit în mare măsură de limonit și hematit. Înțînd seama și de celealte probe tehnologice, studiate anterior, rezultă că în ansamblu marea majoritate a fierului este legată de siderit, cu un grad incipient de alterare, limonitul dispersat în masa șisturilor bituminoase fiind cu totul subordonat.

Alumina apare în totalitate legată sub formă de silicati, și anume de caolinit, sericit și cu totul subordonat de feldspați. Conținutul în aluminiu variază între 20 și 30% Al₂O₃, media pe probele geologice și sectoare fiind în jur de 25% Al₂O₃. Probele provenind din cele patru sectoare principale prezintă conținuturi în jur de 25% Al₂O₃, excepțind proba din periclinul nordic (cca 20% Al₂O₃) impurificată mai mult cu carbonați.

Prin analiza chimică de fază s-a stabilit repartitia mineralogică a aluminei, redată în tabelul 9, din care rezultă că marea majoritate a aluminei este legată de caolinit, în proporție mai scăzută de sericit și cu totul subordonat de feldspați.

TABELUL 9
Repartiția mineralologică procentuală a aluminei

Proba	Al_2O_3 %	Proporția % din Al_2O_3 legat de		
		caolinit	sericit	feldspați
Flanc estic	25,16	84	14	2
Flanc vestic	25,04	83	16	1
Periclin nord	20,11	70	27	3
Zona Brădet	24,29	74	23	3

TABELUL 10
Repartiția mineralologică procentuală a silicei

Proba	SiO_2 %	Proporții % din SiO_2 legat de			
		cuarț	feldspați	caolinit	sericit
Flanc estic	39,89	22,5	1	61,5	15
Flanc vestic	42,80	26	1,5	56,5	16
Periclin nord	38,28	30	2	44	24
Zona Brădet	44,57	32,5	2,5	47	18

Silicea, constituentul chimic principal sub aspect cantitativ al sistemelor bituminoase de la Anina, este prezentă atât sub formă liberă — cuarț, calcedonie — cît mai ales legată de silicati (caolinit, sericit, subordonat feldspați). În cuprinsul zăcământului conținutul în silice variază în medie între 40 și 45% SiO_2 . Analizele de fază au pus în evidență repartitia mineralogică cantitativă a silicei, ilustrată de tabelul 10, din care rezultă că aproximativ 25—30% din silicea totală este prezentă sub formă de cuarț.

În ceea ce privește celelalte elemente determinante, prezente în proporție redusă, sunt de menționat următoarele: calciul și magneziul sunt legate de dolomit și calcit; potasiul revine aproape exclusiv sericitului; sulful este legat în mareea majoritate de pirită, cu totul subordonat de masa organică (tab. 12); fosforul, obișnuit în sedimentele marine, prezintă o tendință de creștere în intercalăriile sideritice, ajungind la 0,68% P_2O_5 , fiind prezent sub formă de fosfați de calciu, copre-

cipitați cu sideritul; titanul apare constant în proporție de cca 1% TiO₂ și este prezent sub formă de oxizi liberi (rutil, anataz) cu dimensiuni micronice și submicronice, dispersați în masa argiloasă.

Elementele minore au fost cercetate deoarece în unele depozite de șisturi bituminoase au fost puse în evidență acumulări importante din punct de vedere economic de vanadiu, germaniu, nichel, molibden, reniu, bor etc. Unele dintre aceste elemente pot forma compuși metalo-organici, cum sunt germaniu și vanadiul, altele pot fi adsorbite de substanță organică din soluțiile descendente sau pot fi precipitate ca minerale proprii.

Înind seama de caracteristicile geochimice ale elementelor minore din sedimentele ce conțin substanțe organice, s-a considerat necesar ca analizele spectrale cantitative să se efectueze atât pe probele calcinate la 1000°C, cât și pe probe calcinate la o temperatură de cca 600°, în mediul puternic oxidant timp de 8—12 ore, pentru a exclude posibilitatea pierderii prin volatilizare a compușilor metalo-organici. În ambele cazuri conținuturile în elemente minore au fost asemănătoare. Rezultatele analizelor sunt trecute în tabelul 11.

Deși a fost pus în evidență un număr mare de elemente minore, totuși conținuturile lor sunt foarte apropiate de valoarea clark-urilor respective. În stadiul actual al tehnologiilor de extracție a metalelor rare conținuturile determinate sunt lipsite de interes economic.

TABELUL 11

Conținutul în elemente minore determinat pe probe geologice și petrografice

Proba	Conținuturi (p.p.m.)																			
	V	Ge	B	Co	Ni	Mo	Ga	Tl	Be	In	Sn	Cr	Zr	Y	Sc	Sb	Pb	Cu	Zn	Ag
Flanc estic	198	4	200	56	100	2,5	35	3	6,2	8	8,2	135	174	56	28	50	115	76	420	2,3
Flanc vestic	196	3,2	225	52	92	2,2	36	3	5,7	6,5	7	142	208	54	28	50	46	66	340	1
Periclin nord	186	2,2	265	27,5	62	2,8	31	3	57	11,6	10	120	178	53	25,5	50	46	60	260	1
Periclin nord, probă arsă la 450°C	140	2,2	150	20,5	45	2,2	19	3	5,1	9	9,6	98	126	36	18	50	80	50	170	1
Zona Brădet	175	2,2	138	53	80	2,4	29	3	6,4	11,6	12,5	114	230	57	23	50	42	82	650	1
Şist bituminos	190	2,2	250	34	74	2,7	31,5	3	5,8	9	9,6	142	204	50	23	50	48	91	235	1
Şist bituminos argilos	180	3,6	235	49,5	88	2,8	50	3	6,2	2,3	7,8	118	122	41	25	50	50	56	125	1,3
Şist bituminos cărbunos	180	1,7	255	13	48	3	43	3	4,4	2,1	15	114	400	56	23	50	54	76	180	1
Intercalație sideritică parțial oxidată	75	3,2	L	19,5	27	3,7	12,5	L	7,2	—	36	15,5	28	40	21	L	19	32	720	1

Bi, Cd — lipsă; Li — urme. Analizele au fost efectuate de Alla Zămircă



IV. CONSIDERAȚII MINERALOGICE PRIVIND ÎNSUȘIRILE ENERGETICE ȘI TEHNOLOGICE

Caracteristicile energetice și tehnologice ale șisturilor bituminoase de la Anina au constituit obiectul unor studii ample efectuate atât în cadrul MMPG, cât și în cadrul altor minister și unități de cercetare.

În perioada 1964—1974, în cadrul ICEMIN, au fost analizate peste 2000 probe geologice atât din punctul de vedere al compozitiei chimice generale, cât și mai ales pentru determinarea însușirilor energetice și tehnologice.

În cele ce urmează se vor face numai considerații privind corelația dintre însușirile energetice și tehnologice și compozitia mineralogică.

Caracteristicile energetice și tehnologice reflectă în esență caracteristicile mineralogice și chimice ale probelor respective de șisturi bituminoase.

Puterea calorifică inferioară (Q_i), principalul parametru energetic, este în strânsă dependență de conținutul în substanțe organice al șisturilor bituminoase. Variațiile mari ale valorilor determinate pe seria de probe geologice provenite din diferitele tipuri de lucreări și sectoare se datoresc următorilor factori mai importanți: neregularitatea răspândită

TABELUL 12

Caracteristicile energetice și tehnologice ale probelor geologice

Parametrul	exprimat în	Proba			
		Flanc estic	Flanc vestic	Periclin nord	Zona Brădet
Puterea calorifică inferioară	Q_i^i	kcal/kg	1255	1188	1375
Carbon	C^i	%	12,30	12,00	14,43
Hidrogen	H^i	%	2,00	2,05	2,10
Azot	N^i				1,50
Oxigen	O_d^i	%	9,30	7,80	9,50
Sulf total	S_t^i	%	0,43	0,46	0,94
Sulf organic		%	0,05	0,03	0,01
Umiditate totală	W^i	%	1,20	1,60	1,50
Cenușă	A^i	%	74,70	76,30	74,60
Materii volatile	V^i	%	17,70	16,30	19,90
Gudron anhidru	T	%	5,00	4,50	6,50
Gaz	G	Nm ³ /t	45,00	37,50	38,75
Semicocs (Gray-King)		%	83,00	85,50	83,50
Temperatura de topire a cenușii		°C	peste 1350°C		

Analizele au fost efectuate de Anna Dumitrescu, I.C.P.M.C. — Petroșani.



dirii intercalățiilor de siderit, a căror prezență conduce la scăderea conținutului în substanțe organice; variațiilor de facies sau accidentelor tectonice locale.

Astfel, creșterea proporției de material cărbunos poate să conducă la valori de peste 2000 kcal/kg, în timp ce la conținuturi obișnuite (3—5% material cărbunos), valorile situându-se între 1200 și 1400 kcal/kg. În zonele în care șistul bituminos a fost supus alterării hipergene, puterea calorifică (Q_i^1) poate să scadă pînă la 600 — 700 kcal/kg. În acest sens, valorile medii ale puterii calorifice pe principalele sectoare sunt cuprinse între 900 și 1100 kcal/kg tocmai datorită influenței factorilor menționați. De remarcat că probele tehnologice au prezentat valori ale puterii calorifice (Q_i^1) cuprinse între 1100 și 1300 kcal/kg, superioare valorilor medii calculate prin probarea geologică datorită, pe de o parte, proporției mai reduse de intercalății sideritice față de media pe zăcămînt (conținuturi în fier mai reduse), iar pe de altă parte, neincluderii factorului diluție, inherent în decursul exploatarii.

Pînă în prezent nu s-au putut stabili raporturi exactele de corelație între puterea calorifică și elementele chimice componente datorită caracteristicilor mineralogice (compuși organici și anorganici ai carbonului, materiei volatile legate atît de masa organică cît și de cea anorganică, posibilitatea variației raportului între substanțele bituminoase și materialul cărbunos).

Gudroanele (T), determinate la aparatul Gray-King, reprezintă în medie 4—5% din masa șistului bituminos, variațiile fiind în funcție de proporția de substanțe bituminoase și mai puțin de materialul cărbunos.

Prin corelarea analizelor mineralogice cu analizele chimice și determinările de gudron anhidru la aparatul Gray-King rezultă că mareala majoritate a gudroanelor sunt legate de substanțele bituminoase, materialul cărbunos avînd un aport cu totul subordonat. Se pot indica, cu caracter orientativ, următoarele raporturi în care se află substanțele bituminoase și respectiv materialul cărbunos cu conținut în gudroane.

$$k_1 = \frac{\text{substanțe bituminoase}}{\text{gudroane (T)}} = \frac{2,5}{1}$$

$$k_2 = \frac{\text{material cărbunos}}{\text{gudroane (T)}} = \frac{10}{1}$$

Din aceste raporturi de corelație rezultă că proporția redusă de gudroane în șisturile bituminoase de la Anina se datorează conținutului redus de substanțe bituminoase.

Conținutul total în materii volatile (V^1) este neconcluzent, deoarece este o rezultantă a proporțiilor variabile în care intervin produsele de disociere ale carbonațiilor (CO_2), apa de constituție a caolinitului și sericitului (OH) și produsele de ardere ale substanțelor organice.

Cenușa (A^1) reprezentând masa anorganică calcinată are valori ridicate (cca 75%) și un caracter pronunțat acid datorită proporției cu totul subordonate a fierului, calciului și magneziului în raport cu silicea și alumina. Din această cauză, cenușa, prin caracterul său acid, este puternic refractară, valorile temperaturii de topire depășind 1350°C .

În concluzie, șisturile bituminoase de la Anina se caracterizează prin valoarea scăzută a puterii calorifice inferioare și conținutului redus în gudroane.

V. TRANSFORMĂRI ÎN COMPOZIȚIA ȘI STRUCTURA ȘISTURILOR BITUMINOASE SUPUSE TRATAMENTELOR TERMICE

Pentru compensarea caracteristicilor calitative scăzute ale șisturilor bituminoase de la Anina, atât în ceea ce privește puterea calorifică cît mai ales conținutul în gudroane, este necesară studierea posibilităților de valorificare complexă a acestora. În acest sens, volumul mare de cenuși sau de reziduuri ce ar rezulta în termocentrale sau de la dezuleiere, trebuie să constituie obiectul unor preocupări deosebite, în vederea utilizării lor atât pentru valorificarea acestora, cît și pentru degajarea suprafeteelor utile pe care le-ar ocupa.

În procesele termice (ardere, dezuleiere), șisturile bituminoase suferă transformări importante în compozиția și structura lor, cu implicații hotărîtoare asupra posibilităților de valorificare a „deșeurilor“ (cenuși, reziduuri) rezultate.

În tabelul 13 sunt prezentate transformările componenților minerali din șisturile bituminoase, ce au loc în diversele intervale de temperatură în timpul încălzirii în atmosferă liberă, în condițiile analizelor termice: granulație sub 0,1 mm, viteză de încălzire de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Din acest tabel se desprind cîteva observații și concluzii practice mai importante: arderea totală a masei combustibile are loc pînă la temperatura de 750°C ; solubilitatea maximă a mineralelor argiloase (metacaolinit) în vederea extragerii aluminiului corespunde intervalului $600-900^\circ\text{C}$; fierul apare sub formă de minerale magnetice în intervalul $500-750^\circ\text{C}$; ridicarea temperaturii de ardere peste 800°C ar duce, pe de o parte, la un consum inutil de energie termică prin ridicarea temperaturii masei sterile, iar, pe de altă parte, la scăderea solubilității mineralelor argiloase și a susceptibilităților magnetice a mineralelor de fier.

În ceea ce privește cenușile rezultate prin arderea șisturilor bituminoase în termocentrala de la Doicești și reziduurile de la dezuleiere, compozițiile mineralogice și chimice, prezentate în tabelele 14, *15, 16, și analizele de fază — tabelele 17, 18 —, reflectă gradul de transformare și condițiile de tratare termică a probelor tehnologice (Nițulescu, Spiroiu, 1974^{7, 8}, Guran et al., 1970, 1971^{9, 10}).

⁷ Arh. M.M.P.G., București.

⁸ Op. cit. pct. 6.

^{9, 10} Arh. M.M.P.G., București.

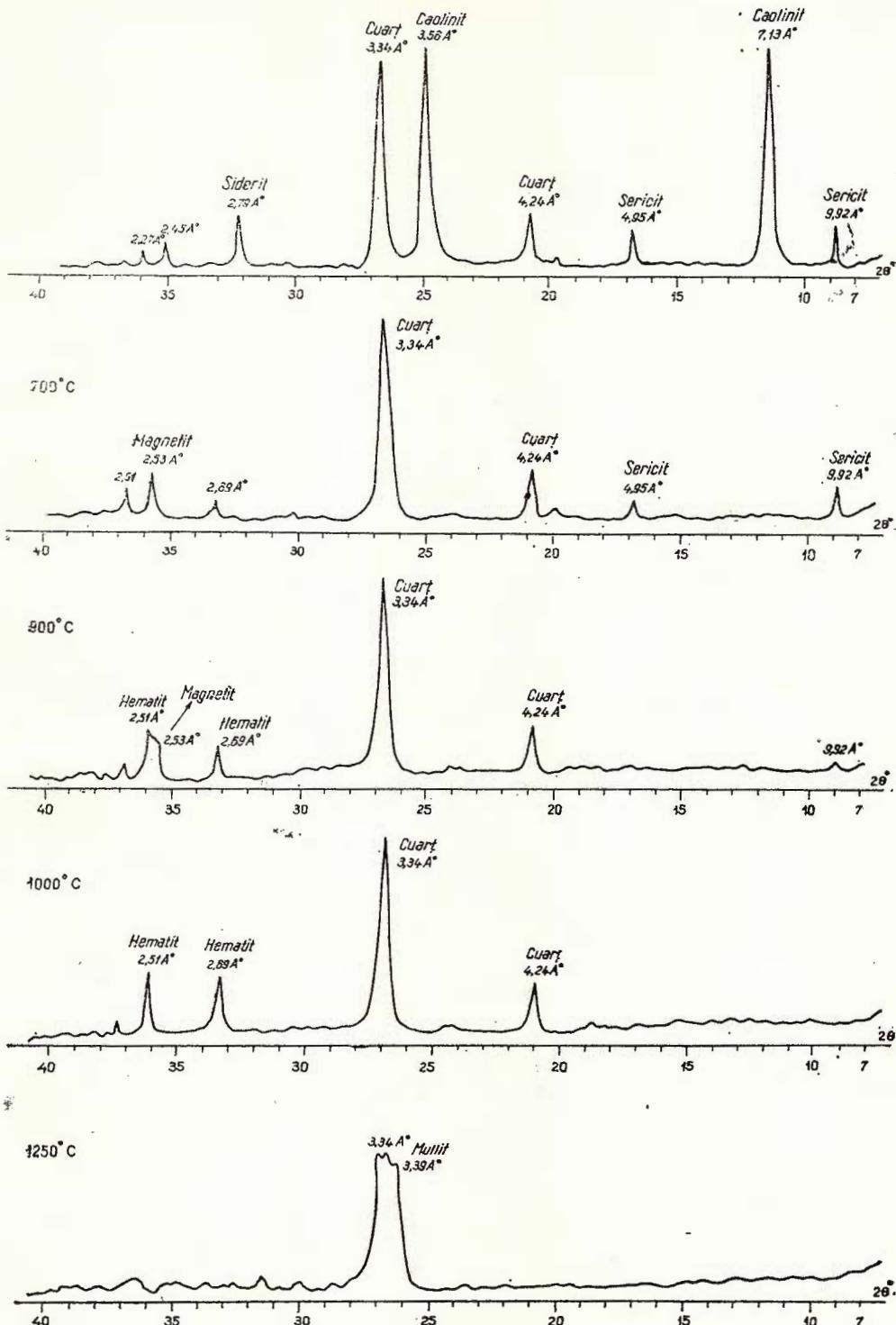


Fig. 5. — Difractogrammele probei de șist bituminos de la Anina ars la diferite temperaturi.

Les diffractogrammes de l'essai de schiste bitumineux d'Anina, cuit à différentes températures.



TABELUL 13
Variatia compozitiei si structurii sistemelor bituminoase de la Anina in timpul incalzirii

Sist brut	Sist ars la diferite temperaturi				
	100° – 300°	300° – 500°	500° – 750°	750° – 950°	950° – 1250°
Caolinit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$	caolinit	caolinit	metacaolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	metacaolinit	— cristobalit SiO_2 — mullit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
Hidromice $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$	hidromice (– H_2O adsorbită)	hidromice	hidromice partial deshidratate	mică anhidră $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 6SiO_2	— cristobalit — mullit
Quart SiO_2	α – quart	α – quart	β – quart	β – quart	β – quart
Siderit FeCO_3	siderit	— siderit FeCO_3 — magnetit Fe_3O_4	— magnetit Fe_2O_3	— magnetit Fe_2O_3	hematit
Substanță organică $\text{C}, \text{O}, \text{H}$	oxidare + distilare	oxidare totală	—	—	—



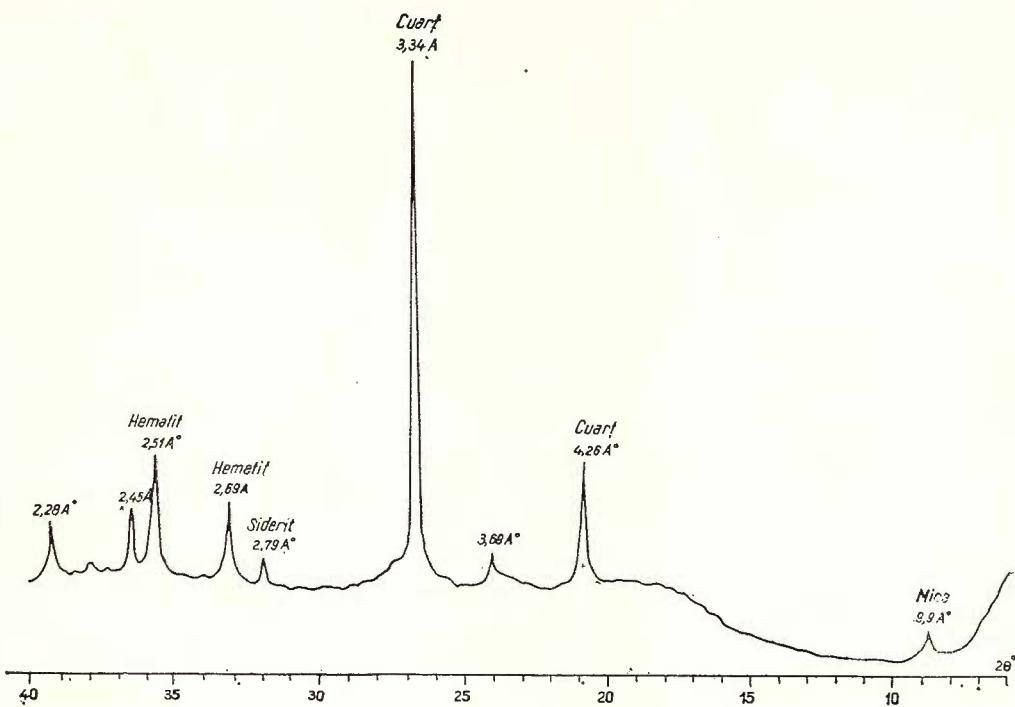


Fig. 6. — Diffractogramma probei de șist bituminos de la Anina, dezuleiat în U.R.S.S.
Le diffractogramme de l'essai de schiste bitumineux d'Anina, déshuilé en URSS.

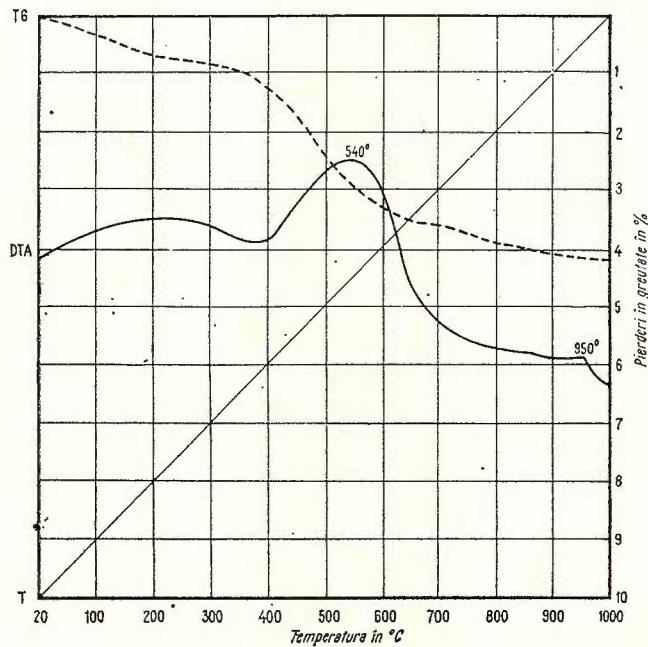


Fig. 7. — Derivatogramma unei probe de reziduu de la dezuleierea șistului bituminos. D.T.A., curba termodiferențială ; T.G., curba termogravimetrică ; T, curba temperaturii probei.

Le dérivatogramme d'un échantillon de déchet du déshuillage du schiste bitumineux. D.T.A., courbe thermodifférentielle ; T.G., courbe thermogravimétrique ; T, courbe de la température de l'échantillon.



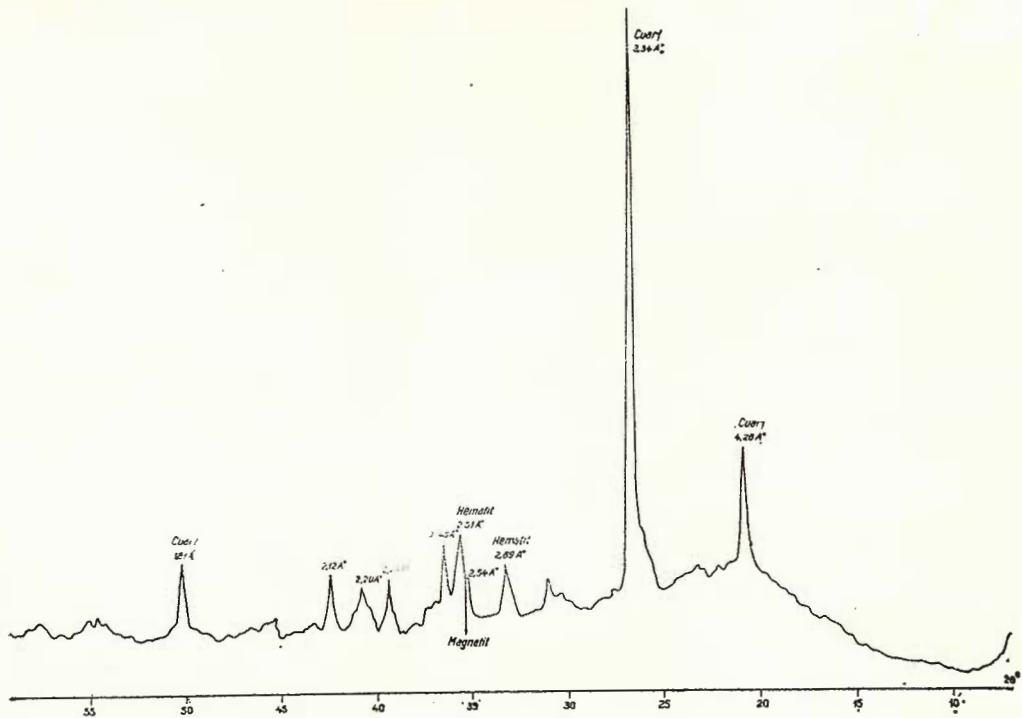


Fig. 8. — Difractograma unei probe de cenușă din șist bituminos de la termocentrala Doicești.

Le diffractogramme d'un échantillon de cendre de schiste bitumineux de la thermocentrale de Doicești.

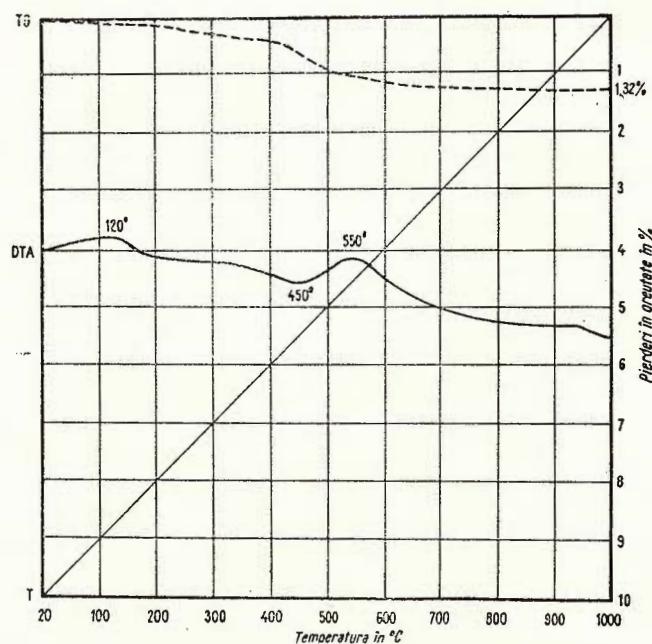


Fig. 9. — Derivatograma probei de cenușă din șist bituminos de la Anina.
Le dérivatogramme de l'échantillon de cendre de schiste bitumineux d'Anina.



TABELUL 14
Compoziția mineralologică a două probe de șist dezuleiat

Mineral	Conținuturi %	
	proba 1	proba 2
Metacaolinit	cca. 40	25–30
Silicați aluminoși	—	cca 10
Caolinit	—	subordonat
Mice	15–20	15–20
Cuarț	15–20	cca 20
Feldspați	1–2	cca 2
Hematit	1–2	10–12
Magnetit	cca 10	1–2
Siderit	—	cca 3
Sulfuri	urme	sub 1
Oxizi de calciu și magneziu	subordonat	3–4
Dolomit	subordonat	
Calciu	cca 12	cca 3
Substanță cărbunoasă		

Proba 1 — dezuleiere cu încălzire exterioară realizată în R.S.R.;
 proba 2 — dezuleiere cu spălare cu gaz (încălzire interioară), realizată în U.R.S.S.
 la Kothla Järve.

TABELUL 15
Compoziția mineralologică a unor probe de cenuși de la termocentrala Doicești

Mineral	Conținut %				
	1970	1971	1973		1974
			medie	deferizat	
Metacaolinit	cca 14	cca 13	45–50	cca 45	50–51
Silicați aluminoși spinelii	cca 33	cca 35			
Mice anhidre	cca 20	17–18	15–20	cca 20	17–18
Cuarț	cca 21	cca 20	cca 20	cca 22	cca 20
Feldspați	1–2	1–2	1–2	1–2	1–2
Hematit	2–3	3–4	cca 7	5–6	
Magnetit	cca 6	cca 5	2–3	subordonat	cca 6
Oxizi de titan	cca 1	cca 1	cca 1	cca 1	sub 1
Oxizi de calciu și magneziu	—	subordonat	cca 2	cca 2	cca 2
Sulfuri	urme	urme	urme	urme	urme
Substanță cărbunoasă	cca 1	sub 1	cca 1	1–2	1–2



TABELUL 16

Compoziția chimică a probelor de cenușă

Proba	Componenți %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	PC
1970	55,4	29,10	7,18	0,18	1,71	0,74	urme	1,24
1971	54,82	29,58	7,05	0,23	1,64	0,77	0,64	1,13
1973	53,40	28,00	9,72	0,30	1,93	1,09	1,28	1,32
1973 deferizat	55,68	28,50	6,29	0,27	2,15	1,55	0,70	1,65
1974	55,49	29,12	6,60	0,19	1,68	3,94	0,47	1,59

TABELUL 17

Analiza chimică de fază a probei de cenușă de la termocentrala Doicești din 1970

Element	% în probă	Extras în HCl concentrat	Extracție în H ₂ SO ₄ concentrat	
		soluție	soluție	reziduu
SiO ₂	55,40	—	31,60	24,10
Al ₂ O ₃	29,10	6,37	28,75	0,35
K ₂ O	1,71	—	1,60	0,11
Na ₂ O	0,18	—	0,14	0,04

TABELUL 18

Repartiția mineralologică procentuală a principalelor componente chimice ale probei de cenușă

Mineral	Procentul din element ce revine mineralului				
	SiO ₂ 55,40 %	Al ₂ O ₃ 29,10 %	Na ₂ O 0,18 %	K ₂ O 1,71 %	Fe* 7,16 %
Metacaolinit	13,5	22	—	—	—
Silicati aluminoși	28	51	—	—	—
Mice anhidre	15,5	26	20	93	—
Cuarț	41	—	—	—	—
Feldspați	2	1	80	7	—
Hematit	—	—	—	—	32
Magnetit	—	—	—	—	68

* În probele de cenuși din 1973, 1974, conținutul în fier revine în principal (70%) hematitului.



VI. CONSIDERAȚII PRIVIND INFLUENȚA CARACTERISTICILOR MINERALOGICE ASUPRA POSIBILITĂȚILOR DE VALORIZARE

Valoarea economică și căile de valorificare a șisturilor bituminoase de la Anina sunt în funcție în primul rînd de proporția în care apar compoziții mineralogice și de relațiile structurale dintre acestea.

Analiza aprofundată a caracteristicilor mineralogice permite anticiparea, pe de o parte, a posibilităților de valorificare și, pe de altă parte, interpretarea rațională a rezultatelor și indicilor tehnologici realizati.

Valoarea energetică (puterea calorifică inferioară) și cantitatea de gudroane extractibile sunt în funcție atât de proporția de material organic, cât și de raportul cantitativ dintre substanțele bituminoase și materialul cărbunos conținut în șisturi.

Proportia și gradul de asociere dintre caolinit, sericit, cuarț și siderit, reprezintă coordonatele în care se stabilesc posibilitățile de obținere a unor concentrații de fier sau de extragere a aluminiului din cenușa de termocentrală sau din reziduul de la dezuleiere.

Principalele concluzii ce s-au desprins în urma cercetărilor tehnologice și economice de punere în valoare a șisturilor bituminoase de la Anina sunt: arderea șisturilor bituminoase în focarele termocentralelor electrice reprezentă condițiile actuale ale țării noastre soluția cea mai avantajoasă din punct de vedere economic, fiind apropiată de aceea a arderii ligniștilor inferiori; extragerea uleiului de șist este posibilă din punct de vedere tehnic, însă, conținutul redus de substanțe bituminoase conduce la un preț de cost cu mult mai ridicat decât prețul actual de vînzare al tonei de țigăi natural; extragerea aluminei din cenușa de termocentrală sau din reziduul de la dezuleiere; revine la un preț de cost mai mare în raport cu alumina obținută din bauxită, aportul valutar fiind negativ chiar în raport cu bauxita importată; obținerea unor concentrate de fier utilizabile în siderurgie este în funcție de conținutul în fier al șisturilor bituminoase, concentratele rezultate atât prin prelucrarea cenușilor sau reziduurilor, cât și a șisturilor brute fiind de calitate inferioară (valoarea metalurgică: 34 — 40%).

În cele ce urmează se va analiza influența caracteristicilor mineralogice asupra posibilităților raționale de îmbunătățire a calității șisturilor bituminoase și a subproduselor rezultate în diverse fluxuri tehnologice, în vederea unei valorificări complexe.

A) Arderea în focarele termocentralelor

Cel mai important indice este puterea calorifică, a cărei îmbunătățire este legată de posibilitatea creșterii conținutului în substanțe organice. Căile de ridicare a conținutului în substanțe organice care ar putea fi luate în considerare sunt:

a) concentrarea substanțelor organice prin flotație sau procedee hidrogravitice;



b) eliminarea fragmentelor cu conținut mai scăzut de substanțe organice (intercalații sideritice, intercalații argiloase sau grezoase sărace), respectiv o preconcentrare a fragmentelor cu conținut mai ridicat în substanțe organice;

c) dirijarea exploatarii pentru evitarea zonelor degradate, a intercalațiilor sterile și scăderea diluției.

Asociația de natură coloidală — de ordinul submicronilor — dintre substanțele bituminoase și masa argiloasă, face nerealizabilă din punct de vedere tehnic dezassocierea lor, astfel că posibilitatea de separare într-un concentrat a masei organice se exclude de la bun început.

Proportia extrem de redusă (2 — 3%) de corpuri bituminoase și particule cărbunoase cu dimensiuni ajungând la 0,1 mm raneori mai mult, nu justifică în nici un caz efectuarea de cercetări și experimentări în acest sens.

Variatiile de conținut în masa organică, în cuprinsul zăcămîntului, datorită intercalațiilor sau impregnațiilor diferite cu siderit sau cuarț au constituit premise favorabile pentru efectuarea de cercetări în vederea obținerii unor fractii ușoare, îmbogățite în substanțe organice. Din descrierea modului de prezentare a sideritului a rezultat că o parte se prezintă sub formă de mase compacțe, iar alta constituie impregnații fine în diverse proporții, în masa argiloasă bituminoasă.

Fragmentele reprezentind intercalațiile compacțe de siderit se pot separa relativ ușor, obținindu-se concentrate de fier, iar fragmentele de sisturi bituminoase impregnate cu peste 10% siderit, pot constitui o fracție intermediară; această fracție se va caracteriza printr-o greutate specifică ceva mai mare decât fragmentele de sisturi sărăce sau lipsite de siderit, printr-un conținut mai redus în substanțe organice și o rezistență mai mare la sfărîmire.

În acest caz devine posibilă o separare prin metode hidrogravitaționale a unei fractii mai ușoare, care pe lîngă faptul că va avea un conținut mai scăzut în fier, va fi și mai bogată în masă organică.

Trebuie avut în vedere că deși prin încercările de zetaj s-au obținut fractii ușoare „energetice“ avînd puterea calorifică mai mare cu 15 — 30% decît sistul brut, sub aspect economic procedeul este mai puțin favorabil pentru faptul că se pierde o mare parte (20 — 40%) din masa organică, iar pe lîngă cheltuielile de preluare, intervin și cheltuielile suplimentare pentru uscarea „preconcentratului energetic“. În acest sens se impune un studiu economic.

Îmbunătățirea calității sistemelor bituminoase sub aspect energetic trebuie studiată și prin prisma dirijării exploatarii, astfel încît să se evite pe cât posibil impurificările prin diluție, să se eliminate zonele din afloamente degradate în condițiile zonei de oxidație și să se selecționeze intercalațiile sideritice compacțe mai dezvoltate.

O problemă importantă de care trebuie să se țină seama atât în lucrările de proiectare, cât și în cele de reglare a circuitului de măcinare, clasare și ardere în focar, o constituie caracterul refractar al masei anorganice (caolinit, cuarț, sericit) și gradul foarte avansat de asociere

al acesteia cu substanțele organice (în general submicronic). În acest caz realizarea unui randament bun de ardere implică o măcinare cit mai avansată posibil pentru realizarea transferului de căldură pînă în interiorul particulelor de șisturi argiloase bituminoase.

B) Dezuleierea

Aspectele de ordin mineralologic privind problema extragerii gudroanelor sînt asemănătoare cu cele prezentate la arderea șisturilor în temocentrală. Conținutul redus în gudroane se datorește proporției reduse de substanțe bituminoase. Anterior s-a menționat că în ansamblu, din totalul de substanțe organice conținute în șisturi, substanțele bituminoase reprezintă cca 75%, restul fiind reprezentat prin materialul cărbunos (particule de fuzinit, miorinit și vitrinit) sărac în gudroane. Caracterul de bitumine „remanente“ sau „neliberă“ își are corespondența în comportarea lor față de solventii organici (practic insolubile). Despre posibilitățile practice de concentrare sau separare a substanțelor bituminoase s-a discutat mai înainte. Analizele termice efectuate la derivatograf au pus în evidență faptul că substanțele bituminoase nu suferă transformări în intervalul pînă la aproximativ 200°C, în atmosferă liberă oxidarea avînd loc între 200°C și 500°C, iar în spatiu închis între 200°C și 650°C, iar valorile maxime pentru distilare fiind în jur de 400 — 500°C. Transformările practic neglijabile în intervalul 100 — 200°C denotă absența hidrocarburilor ușor volatile și deci un grad de metamorfism incipient în urma căruia mîlul sapropelic a fost supus unui început de distilare. Substanța bituminoasă a îmbibat masa argiloasă, cristalele de caolinit fiind acoperite cu o peliculă coloidală, ceea ce explică gradul lor de asociere atît de avansat — de ordinul submicronilor. Din această cauză separarea substanțelor bituminoase nu se poate realiza prin metode de preparare mecanică ci prin metode termice; prin încălzire se distrug structura moleculară, degajindu-se treptat substanțele volatile. Întrucît numai la temperatura de cca 600°C se extrag practic toate gudroanele, vor avea loc o serie de transformări importante și în masa celorlalte minerale. Caolinitul își pierde apa de constituție odată cu distrugerea structurii cristaline, trecind în metacaolinit, iar sideritul se transformă integral în oxizi de fier.

Cu cît fragmentele de șisturi bituminoase supuse dezuleierii au dimensiuni mai mari, cu atît mai mult trebuie ridicată temperatura sau mărit timpul de contact cu agentul termic, deoarece atît caolinul, prin caracterul său refractar, cit și structura fină, pelitică, a masei anorganice, se opun transmiterii căldurii în interiorul fragmentelor.

Datorită acestor caracteristici mineralogice, în cadrul cercetărilor tehnologice de dezuleiere s-au făcut încercări variind temperatura, timpul, granulația, atmosfera, modul de transmitere a căldurii etc., fapt ce a influențat în mod corespunzător și compoziția și structura celorlalți componente minerali și în special a sideritului.



În funcție de condițiile de lucru fierul se regăsește în reziduul de la dezuleiere sub cele mai variate forme, și anume siderit (transformări incomplete), wüstit, magnetit, maghemit și chiar hematit (reziduu la dezuleiere Kohtla — Järve).

În această ordine de idei, dacă se pune problema prelucrării reziduului de la dezuleiere pentru deferizare și extragerea aluminiului, fluxul tehnologic nu poate fi definitivat decât după cunoașterea exactă a caracteristicilor procesului de dezuleiere.

C) Obținerea de concentrate de fier și reducerea conținutului de fier din șisturile bituminoase brute, din cenușile de la termocentrală și din reziduurile de la dezuleiere

Așa cum s-a prezentat la descrierea compoziției mineralogice și chimice, zăcământul de șisturi bituminoase de la Anina prezintă în ansamblu un conținut de 10 — 15% Fe_2O_3 .

Cantitățile considerabile de masă minerală ce ar rezulta în urma arderei în termocentrală sau la dezuleiere ridică problema valorificării lor complexe, una dintre variante fiind, așa cum s-a mai menționat, extragerea aluminiului. În acest caz, pentru îmbunătățirea economicității procedeului tehnologic este necesară reducerea conținutului în fier sub 5% Fe_2O_3 și pe cît posibil și scăderea conținutului în SiO_2 (eliminarea cuarțului); respectiv mărirea conținutului de Al_2O_3 .

Din cercetările tehnologice efectuate se desprind următoarele observații principale: din sistemul bituminos brut s-au realizat concentrate de fier cu conținuturi variind între 50 — 55% Fe_2O_3 și extracții în greutate în jur de 2 — 3% cu recuperări în fier de 15 — 20%¹¹; (concentratele sunt calitativ slabe, având cca 15% SiO_2 , 7 — 8% Al_2O_3 și 0,5 — 0,7% P_2O_5); din cenuși s-au obținut concentrate cu 45 — 50% Fe cu extracții în greutate de 4 — 8% și în fier de cca 30% (conținuturile în silice și alumina sunt de asemenea ridicate)¹²; din reziduurile de la dezuleiere rezultatele au fost nefavorabile, extracțiile în greutate ale concentratelor de fier fiind foarte mici (în jur de 1% — Gurăan et al., 1972¹³; Butuceanu et al., 1974¹⁴).

În ceea ce privește deferizarea, prin realizarea unor produse intermediare în anumite cazuri s-au ajuns la conținuturi sub 5% Fe_2O_3 .

Dificultatea obținerii unor concentrate de fier corespunzătoare atât din punct de vedere al conținutului, cât și al extracției de metal se datorează în exclusivitate caracteristicilor mineralogice în cazul șisturilor bituminoase; în cazul produselor de la tratarea termică se datorează și condițiilor de ardere, respectiv pirogenare, care în final se traduce tot prin modul și gradul de asociere al mineralelor de fier.

¹¹ Op. cit., pct. 5.

¹² Op. cit., pct. 9.

¹³ Arh. M.M.P.G., București.

¹⁴ Arh. I.C.P.M., Deva.

În probele neprelucrate de șisturi bituminoase s-a arătat că fierul este prezent în marea majoritate sub formă de siderit, cu un grad incipient de limonitzare. Infiltările și depunerile de limonit în masa șistului sunt cu totul subordonate. Problema în esență se pune din punctul de vedere al separării sideritului. Pentru aprecierea raportului dintre sideritul prezent ca intercalații compacte și cel prezent ca impregnații, s-au efectuat separări în lichide grele pe probe cu conținuturi diferite în fier, prelevate din principalele sectoare ale zăcământului, și pe clase granulometrice; rezultatele sunt sintetizate în tabelul 19.

TABELUL 19

Separări densimetrice pe probele geologice de șisturi bituminoase

Proba	Flancul estic			Flancul vestic			Periclinul nordic			Zona Brădet		
	v %	Fe ₂ O ₃ %	m %	v %	Fe ₂ O ₃ %	m %	v %	Fe ₂ O ₃ %	m %	v %	Fe ₂ O ₃ %	m %
Fracția grea $\gamma > 2,82$	3	53,53	25	2	56,5	26	5,5	40	23,5	10,5	50	44,2
Fracția ușoară $\gamma < 2,82$	97	4,56	75	98	3,29	74	94,5	7,05	76,5	89,5	7,36	55,8
Alimentare	100	6,04		100	4,37		100	9,35		100	11,85	

Se observă că extractiile în greutate variază între 2 — 10%, în funcție de conținutul în fier al probelor. La conținuturi mici (sub 5% Fe₂O₃), extractiile sunt mici (sub 5%); conținutul în fier al concentratelor variază între 40 și 56% Fe₂O₃. Extractiile în fier sunt în general sub 25%, rareori ajungind pînă la 40 — 50%.

În ceea ce privește fracțiile ușoare conținutul lor în fier este apropiat de al probelor brute, deoarece în acestea este reținută majoritatea fierului.

Din studiul mineralologic al produselor au rezultat următoarele: în concentrate, agregatele compacte de siderit sunt întotdeauna impurificate în proporții variind între 20 și 40% cu caolinit, quart, și substanțe bituminoase, subordonat apatit (aproximativ 0,5% P₂O₅) gradul de asociere fiind de ordin micronic; în fracțiile ușoare sideritul apare ca impregnații micronice, însă în proporții variind în limite foarte largi, și anume de la 1 la 2% siderit, pînă la 20 — 30% siderit (gradul de impregnare cu siderit, variabil, ar permite separarea unor subproduse mai bogate în fier și deci realizarea unor fracții „deferizate”).

Răspîndirea neregulată a sideritului în masa șisturilor bituminoase și în special impregnațiile fine pe care le formează reprezintă o caracteristică mineralologică nefavorabilă pentru obținerea de concen-

trate de fier utilizabile în metalurgie sau pentru deferizarea prealabilă a șisturilor brute.

Obținerea de concentrate de fier din cenuși apare mai favorabilă decât din șisturile brute, deoarece sfărâmarea și calcinarea aparțin fluxului de ardere. Oxizii de fier nou formați sunt în parte dezassociați, iar conținutul în fier este mai ridicat. Prin operații de separare magnetică în cimp slab se pot obține concentrate de fier cu cca 50% Fe, având extracția în greutate de 5 — 10% și extracția în fier de 25 — 40%. Prin retratarea cenușilor în cimp puternic se separă un produs intermedian cu 10 — 15% Fe_2O_3 , rezultând un produs final nemagnetic parțial deferizat.

Indicii tehnologici realizati au fost în funcție atât de caracteristicile mineralogice ale probelor de șist brut supuse arderii (conținut în siderit și grad de impregnare), cât și de condițiile de ardere. Trebuie menționat că cenușile provenite de la diferite încercări de ardere a șisturilor bituminoase în aceeași termocentrală au prezentat conținuturi și raporturi diferențiate între oxizii de fier magnetici și cei nemagnetici, la același grad de ardere al substanțelor organice.

În ceea ce privește obținerea de concentrate de fier din reziduurile de la dezuleiere, situația este comparabilă cu a cenușilor, cu deosebirea că materialul nu este așa fin măcinat. În acest caz, indicii realizati pentru obținerea de concentrate de fier și pentru deferizarea reziduului au fost în funcție de procedeul de dezuleiere încercat și de condițiile de experimentare.

Pentru a ajunge la concluzii definitive în problema obținerii de concentrate de fier utilizabile în metalurgie și a posibilităților de deferizare este necesară precizarea condițiilor de tratare termică (granulație, regim de ardere respectiv de pirogenare). Pentru aceasta trebuie cercate probe tehnologice reprezentative pe zăcămînt, atât din punctul de vedere al conținutului în fier, cât și al modului de prezentare al sideritului.

D) Desilicifierea

Reducerea conținutului de cuarț din șistul bituminos și din cenușa rezultată de la termocentrală, în scopul îmbunătățirii calității cenușii ce urmează a fi folosită ca materie primă pentru extragerea aluminiului, constituie o problemă extrem de dificilă datorită caracteristicilor mineralogice nefavorabile.

Datele rezultate în urma cercetărilor complexe mineralogice și fizico-chimice, efectuate pe șistul bituminos brut, pe cenușa de la termocentrală, precum și pe diferite produse obținute prin încercări de separare în lichide grele, zețaj, flotație, separări magnetice, granulometrice și prin sedimentare, au scos în evidență o serie de caracteristici ce limitează posibilitățile practice de separare, chiar și parțială,



a cuarțului din șistul bituminos atât înainte cît și după arderea sa (Butucescu et al., 1974)¹⁵.

În probele de șist bituminos brut, silicea este legată în majoritate de caolinit și sericit în proporție mai mică revenind cuarțului. În cenuși conținutul în silice este mai mare și revine în principal produselor de transformare ale mineralelor argiloase (metacaolinit, spineli, etc.) și de asemenea cuarțului. În tabelul 20 este prezentată repartitia mineralogică a silicei conținută în probe tehnologice de șist bituminos brut, în cenuși rezultate din arderea șisturilor în termocentrala de la Doicești și de asemenea în reziduul de la dezuleierea unei probe de șist bituminos de la Anina în instalația de la Kohtla Järve din U.R.S.S.

TABELUL 20
Repartiția mineralogică a silicei

Mineral	Şist bituminos brut		Cenușă Doicești		Reziduul de la dezulciere (Kohtla Jarve)	
	mineral %	repartiția silicei %	mineral %	repartiția silicei %	mineral %	Repartiția silicei %
Cuarț	10–15	~30	cca 20	~36	cca 20	~42
Feldspat	1–2	~2,5	cca 2	~ 2	cca 2	~ 3
Caolinit	40–50	~50	—	—	—	—
Sericit	10–15	~17,5	15–20	~16	15–20	17.
Metacaolinit Spineli, etc.)	—	—	45–50	~46	35–40	~38

Particularitatea cea mai importantă a șistului bituminos din punct de vedere al desilicifierii o constituie gradul de asociere al cuarțului cu caolinitul, care este dat în esență de dimensiunile sale foarte reduse, marea majoritate fiind cuprinse între 0,005 mm și 0,2 mm.

După dimensiunile particulelor, cuarțul se încadrează în ordinul de mărime al constituenților rocilor pelitice, granulometric corespunzând fineței șlamurilor ale căror implicații sunt bine cunoscute în practica tehnologiilor de preparare mecanică.

Răspândirea largă a cuarțului în masa caolinoasă-bituminoasă cu variații în limite relativ restrinse, neîmpășind decât rareori 20–25%, nu a dus la diferențieri din punctul de vedere al rezistenței la sfărîmare a unor intercalații care să poată fi eliminate prin operații simple de sfărîmare și clasare. Analiza chimică și mineralogică a claselor granulometrice (sub 0,3 mm) indică o repartiție uniformă a cuarțului atât pe șistul brut, cât și pe cenuși, așa cum reiese și din tabelul 21.

¹⁵ Arh. I.C.P.M. Deva.

TABELUL 21

Repartiția granulometrică a cuarțului într-o probă de cenușă de la arderea șistului bituminos în termocentrala Doicești

Clasa mm	Extracția în greutate a clasei %	Cuarț %	Repartiția cuarțului pe clase %
0,3 — 0,15	4,31	cca 19	4,0
0,15 — 0,1	11,42	cca 19	10,7
0,1 — 0,06	28,43	cca 19,5	27,3
0,06 — 0,03	35,53	cca 20	35,0
< 0,03	20,31	cca 23	23,0
proba medie	100,00	cca 20	100,0

De asemenea, asociația frecventă a cuarțului cu mineralele argiloase și distribuția lor extensivă nu creează variații în greutatea specifică a diverselor fragmente de șist, astfel că procedeele de separare mecanică, bazate pe această proprietate nu pot fi eficiente. Mai mult chiar, proporția redusă de cuarț în asociație cu sideritul (respectiv oxizii de fier din cenușă) are drept consecință o tendință de acumulare toamai în fracțiile cu minerale argiloase. Astfel, produsele deferrizate — fracțiile ușoare de șist brut de la zetaj sau separări densimetrice sau fracțiile nemagnetice de la separarea magnetică a cenușilor sau a reziduurilor de la dezuleiere — prezintă conținuturi chiar mai ridicate în cuarț decât probele de referință.

Curbele granulometrice efectuate prin sedimentare (metoda cu areometrul Casagrande) aduc o confirmare în legătură cu dificultatea separării cuarțului din masa mineralelor argiloase. Astfel, din examinarea curbelor granulometrice (Papiu et al., 1970)¹⁶ s-a observat, în cazul probei de șist bituminos brut sfărmat sub 1 mm, că, deși proporția de caolinit este de cca 50%, fracția sub 5 microni în care trebuie să se acumuleze aproape în întregime caolinitul, nu reprezintă decât 12%. Aceasta se explică prin faptul că substanța bituminoasă acționează ca un coloid protector și împiedică dispersia în apă a caolinitului, astfel că nu mai are loc dezassocierea cuarțului și micelor.

În privința curbei granulometrice a cenușii de la termocentrala Doicești, se remarcă proporția redusă (3%) a fracției sub 5 microni, datorită transformării caolinitului în decursul procesului de ardere în acest fel pierzind proprietatea de a se dispersa în apă. De asemenea, se observă proporția importantă de particule cu dimensiuni peste 20 microni, ceea ce permite să se afirme că marea majoritate a cuarțului rămîne încă asociat. În acest fel se evidențiază faptul că gradul de asociere și modul de răspândire a cuarțului în masa șistului bitu-

¹⁶ Arh. I.G.G., București.

minos și a cenușilor de la termocentrală fac practic imposibilă desilificarea prin procedee de preparare mecanică.

În concluzie, din studiul compozitiei mineralogice cantitative și al repartiției elementelor pe componente minerali rezultă că linia tehnologică de valorificare în stadiul actual al tehnicii este arderea directă a șisturilor bituminoase în termocentrală, urmată de recuperarea parțială a fierului din cenuși. Calitatea concentratelor de fier astfel obținute, prezintă o valoare metalurgică scăzută datorită impurificării inițiale a sideritului cu minerale argiloase și cuarț la un grad de creștere foarte avansat. De asemenea, fosforul, prin tendința sa de acumulare în aggregatele de siderit, influențează negativ asupra calității concentratelor.

Ridicarea calității șisturilor bituminoase din punct de vedere energetic sau al conținutului în gudroane prin procedee de preparare mecanică implică pierderi mari de substanță organică datorită dispersiei largi și concreșterii de ordin submicronic a substanței bituminoase cu masa pelitică anorganică.

În ceea ce privește îmbunătățirea calității cenușii în vederea extagerii aluminiului, gradul de asociere a cuarțului cu mineralele argiloase face ineficient orice procedeu de desilificare, o ușoară creștere a conținutului în aluminiu realizându-se doar prin deferizarea parțială, posibilă.

Conținutul în elemente minore fiind la nivelul clark-urilor lor nu prezintă interes din punct de vedere economic.

BIBLIOGRAFIE

- Duma S. (1972) Șisturi bituminoase — zăcăminte, tehnologie, valorificări, prețuri, conjunctură. O.D.P.T., București.
- Grigoraș N., Filipescu G. N., Bădăluță Aurelia, Dumitrescu C. (1969). Conținutul în bitumine al șisturilor bituminoase din Liasicul de la Anina. *Bul. soc. șt. geol. R.S.R.*, XI, p. 53—58. București.
- , Filipescu M. N., Dumitrescu C., Bădăluță Aurelia, Săcoleanu D. (1971). Rezultatele cercetării unor șisturi bituminoase din Carpații Orientali și Meridionali. *Rev. Petr. și Gaz.*, 22, 4, p. 203—208. București.
- Iacoban I., Stoian A., Spiroiu Paula (1973). Cercetări de deferizare a cenușilor obținute la arderea șisturilor bituminoase de la Anina. O.D.P.T. *Cerc. Min.* 14, 1973, București.
- Mrazec L. (1938). Curs general de minerale și roci. Partea a II-a. Edit. Fond. Universitar Prof. L. Mrazec. București.
- Tulliu D., Nițulescu I. (1975). Considerații privind valorificarea cenușilor de termocentrală din România. *Rev. Min., Petr. Gaz.*, 26, 8, p. 391—396, București.



CONTRIBUTIONS À LA CONNAISSANCE DE LA COMPOSITION
ET DE LA STRUCTURE DES SCHISTES BITUMINEUX D'ANINA
ET DE LEURS TRANSFORMATIONS PENDANT LES PROCESSUS
THERMIQUES EN VUE DE LEUR VALORISATION COMPLEXE

(Résumé)

L'emploi d'une méthodologie complexe de recherche, qui a comporté des analyses microscopiques, électromicroscopiques, röntgeno-structurales, thermiques chimiques générales et de phase, densimétriques, complétées par des analyses élémentaires et techniques, nous a permis de déterminer les principaux traits caractéristiques minéralogiques et chimiques, autant sur des échantillons bruts de schistes bitumineux, qu'aussi sur des cendres résultées de leur 'calcination en thermocentrale ou sur des déchets de déshuileage.

Afin d'avoir une image d'ensemble sur la composition minéralogique et sur les relations structurales entre les composants minéraux, dans cet article sont présenté, de façon comparative, les résultats des recherches effectuées par les auteurs autant sur des échantillons géologiques et pétrographiques, qu'aussi sur quelques échantillons technologiques étudiés pendant la période 1970—1974.

Les principales caractéristiques déterminées sont :

- la composition minéralogiques quantitative, y compris le rapport entre les substances bitumineuses et le matériel charbonneux ;
- le degré d'association entre les principales composants minéraux ;
- la composition chimique et la répartition minéralogiques des éléments, particulièrement de la silice, de l'alumine et du fer ;
- les transformations des composants minéraux pendant les processus thermiques.

On présente finalement l'influence des caractéristiques minéralogiques sur le choix des possibilités d'appliquer les différentes lignes technologiques (classement, séparations hydrogravitaires, flottation, séparations magnétiques, etc.), afin d'améliorer la qualité autant des schistes bitumineux, qu'aussi des produits résultés des processus de calcination — cendres de thermocentrale — ou de déshuileage — déchets — en vue de leur valorisation complexe.

DISCUTII

C. Voiculescu : Conținutul în ulei de șist și puterea calorică rezultată săt condionata de natura chimică a kerogenului, de conținutul în C organic și materialul cărbunos.

La arderea în termocentrale a șisturilor bituminoase se adaugă o cantitate de combustibil greu (motorină).

S-a ajuns la concluzia că, în faza actuală de cunoaștere și de necesitate economică, șisturile bituminoase săt rentabile prin folosirea lor drept combustibil inferior și nu pentru distilare.

Cantitatea de cenușă rezultată la ardere ridică în primul rînd problema depozitării ei și după aceea a modului de utilizare rentabilă a acesteia.



2. ZĂCĂMINTE

STUDIUL MINERALOGIC, GEOCHIMIC ȘI GENETIC AL MINERALIZAȚIILOR DE PIRITĂ ȘI MISPICHEL DE LA VĂLIUG (CARPAȚII MERIDIONALI)¹

DE

HARALAMBIE SAVU², OSKAR MAIER², VASILE SERAFIMOVICI³,
VIORICA MINDROIU², GHEORGHE NEGUȚ⁴, PETRE ANDAR²

Abstract

The Mineralogical, Geochemical and Genetical Study of the Văliug Mineralizations of Pyrite and Arsenopyrite (South Carpathians). The mineralizations of the Văliug metallogenetic field have a hydrothermal origin and are connected with the Laramian magmatism. They are situated in the northernmost part of the Văliug-Liubcova metallogenetic district, located on a system of fractures associated with the Birzava fault and trending NNE-SSW, as well as on the feather joints of these fractures. Pyrite and arsenopyrite are the main minerals, galena, sphalerite, chalcopyrite, tetrahedrite, etc. are associated with them. Native gold occurs very rarely. The presence of some trace elements, such as Sb and especially Bi, in the metallic minerals show that the mineralization crystallized from the same hydrothermal solution, the positive correlations between As, S and Au, on the one hand, and Pb, Zn, Cu and Sb, on the other hand, being in favour of this idea. The pyrite-arsenopyrite association, the evolution structures of chalcopyrite in sphalerite and the small contents of Ni in pyrite indicate that the mineralizations formed under mezo-katathermal conditions. The temperature of formation was of 340°C. The presence of stibnite, jamesonite and chalcocite, as well as the marcasitization phenomena suggest that the hydrothermal solutions reached lower temperatures during the crystallization. During the mineralization deposition and after that, the faults on which the veins formed had been reactivated by the alpine movements,

¹ Predată la data de 5 mai 1976, acceptată pentru publicare la data de 27 noiembrie 1976, comunicată în ședința din 1 iunie 1976.

² Institutul de Geologie și Geofizică, Str. Caransebeș nr. 1, 78344 București.

³ Întreprinderea geologică de prospecții pentru substanțe minerale solide, str. Caransebeș nr. 1, 78344 București.

⁴ Întreprinderea de foraje și lucrări geologice speciale, Bd. N. Bălcescu nr. 26, București.



fact also explaining the cataclasis of some minerals, e.g. pyrite and arsenopyrite, the bending of cleavages of galena and the mylonitization of the veins.

I. INTRODUCERE

Mineralizația din împrejurimile localității Văliug este cunoscută încă din secolul trecut. Prima mențiunare documentară se datorează lui Hala vâts (1893) care notează faptul că pe valea Stîrnicului s-a exploatat minereu cu conținuturi mici de antimoniul prelucrat în cuptoare, care ar fi fost situate în versantul drept al Bîrzavei în dreptul confluenței cu valea Stîrnicului. La aceea dată a mai găsit urme ale cuptoarelor dar nu a putut depista amplasamentul lucrărilor miniere. Se poate deci presupune că exploatarea minereului de la Stîrnic se plasează în prima jumătate a secolului XIX. Privitor la minereul argentifer cu conținut de aur din valea Bogatu, citează un raport din 1839 al inspectorului minier Karl Gottmann după care „...minereul dobîndește importanță mai mult datorită infloriturilor fabuloase ale tradițiilor decit pare a merita în realitate“. Această apreciere a fost probabil hotărîtoare și timp de mai bine de 100 ani mineralizația de la Văliug n-a mai suscitat interesul geologilor. În 1964 problema mineralizației din această regiune este readusă în discuție într-un raport geologic (Popescu, Stefan, 1964)⁵. Prospecțiunile geologice începute în 1964 au continuat aproape neintrerupt în anii următori (Arbore, Stefan, 1965⁶; Ionescu, Giță, 1966⁷; Serafimovici, 1968⁸; Serafimovici et al., 1969⁹; Serafimovici, Boureanu, 1970¹⁰; Serafimovici et al., 1972¹¹; Serafimovici et al., 1973¹²; Serafimovici et al., 1974¹³) și au fost completate cu prospecțiuni geo chimice (începînd din 1967) și cu măsurători geofizice (1968). În același timp cercetarea a fost susținută de lucrările miniere executate de ISEM (IFLGS), rezultatele fiind consiminate în rapoarte geologice (Neguț, 1972, 1974)¹⁴, ¹⁵.

În rapoartele amintite a fost descrisă mineralizația, s-a discutat geneza și s-au emis ipoteze privitor la vîrstă acesteia. Vîrstă mineralizației a fost considerată de către unii cercetători (Codarcea, 1972) în legătură cu faza metalogenetică a granitoidelor vechi din regiune, sau cu unele procese metamorfice, iar de către alții ca fiind legată probabil de magmatismul laramic (Arbore, Stefan, 1965¹⁶; Serafimovici, 1968¹⁷; Serafimovici et al., 1969¹⁸; Savu, Năstaseanu, 1970¹⁹; Maier, Vlad, 1975²⁰); s-a susținut de

^{5, 6, 7} Arh. I.G.G., București.

^{8, 9, 10, 11, 12, 13} Arh. I.G.P.S.M.S., București.

^{14, 15} Arh. I.F.L.G.S., București.

¹⁶ Op. cit., pct. 6.

¹⁷ Op. cit., pct. 8.

¹⁸ Op. cit., pct. 9.

^{19, 20} Arh. I.G.G., București.

asemenea poligeneza minereului de către Serafimovici, Boreanu, 1970²¹; Serafimovici et al., 1972²², 1973²³, 1974²⁴.

Deoarece cercetarea geologică a mineralizației de la Văliug era la începuturile ei, între anii 1965—1970, nu existau suficiente argumente pentru susținerea uneia sau alteia dintre ipoteze.

Cercetările mai recente (Savu et al., 1975²⁵) au scos în evidență o serie de caracteristici ale mineralizațiilor de la Văliug, pe care le prezentăm în continuare.

II. POZIȚIA GEOLOGICĂ ÎN CADRUL MUNTILOR SEMENIC

Regiunea restrinsă, în care se înscriu zăcămintele de la Văliug, este alcătuită din șisturi cristaline aparținând seriei de Sebeș-Lotru, a cărei vîrstă este considerată ca fiind de 850 milioane ani. În cadrul acestei serii au fost separate mai multe complexe lito-stratigrafice (Savu, 1970). La Văliug se dezvoltă complexul micașisturilor care repauzează, în estul regiunii, peste complexul cuarțitelor.

Complexul micașisturilor este format dintr-o alternanță de micașisturi cu almandin, uneori cu disten și staurolit și paragnaise cu biotit cu predominarea primelor. În aceste roci se intercalează gnaise cuarțo-feldspastice și roci amfibolice. În fază tardecinematică a orogenezei dalslandiene s-a intrus în șisturile cristaline menționate corpul granitoidului de Poniașca. La periferia acestuia a avut loc migmatizarea parțială a paragnaiselor. Granitoidele, migmatitele și pegmatitele sunt considerate ca produse ale unui proces de anatexie.

O parte a amfibolitelor și corpul de roci ultrabazice din vîrful Cuca sunt considerate ca produse ale magmatismului inițial al ciclului dalslandian.

Complexul micașisturilor se înscrie în limitele izogradului disten + staurolit.

Șisturile cristaline ale seriei de Sebeș-Lotru sunt străbătute de dykeuri de roci banatitice, reprezentate prin porfire granodioritice, porfire cuarț-dioritice, andezite și lamprofir. Corpurile de roci banatitice sunt relativ rare și au dimensiuni mici. Astfel la S de vîrful Semenic, la obârșia văilor Părosu și Semenicului, Savu (1963)²⁶ a cartat două dykeuri de porfire granodioritice a căror lungime este de aproximativ 2000 m, respectiv 200 m și grosimea de ordinul cîtorva zeci de metri. Aceleași dimensiuni le are și porfirul granodioritic (2000/30 m) de la est de șaua Prislop și vest de localitatea Gărina (vezi foaia 1 : 50.000 Văliug). Porfirul granodioritic de la S de vîrful

²¹ Op. cit., pet. 10.

²² Op. cit., pet. 11.

²³ Op. cit., pet. 12.

²⁴ Op. cit., pet. 13.

²⁵, ²⁶ Arh. I.G.G., București.

Semenic are ca mineral melanocrat biotitul, în timp ce roca banatitică de la Gărița conține pe lîngă biotit și rare cristale de hornblendă.

Pe valea Pietroasa, affluent drept al Bîrzavei, Serafimovici (1974)²⁷ a cartat un andezit cu amfiboli, iar pe Ogașul Izvorului Râu un lamprofir, pe care îl consideră ca fiind o rocă magmatică banatitică.

La contactul micii intruziuni banatitice șisturile cristaline sunt transformate uneori în corneene rubanate, ca de exemplu pe pîrîul Alibeg; benzile cuarțo-feldspatice trec în corneene cu diopsid, cele amfibolice în corneene cu amfiboli, iar cele silico-aluminoase se transformă în corneene cu cordierit sau andaluzit (Savu, 1970).

Din punct de vedere structural (pl. I) șisturile cristaline de la Văliug reprezintă o parte din flancul nord-vestic al anticlinalului major Slatina Timiș-Poniasca. Pe acest flanc se mai conturează, între valea Bîrzavei și localitatea Lindenfeld, un sinclinal și un anticlinal cu direcție sud-vest — nord-est. Aceste cîte, ca de altfel întregul flanc nord-vestic al anticlinalului major, sunt retezate de o falie orientată SSW-NNE (Savu, Maier, 1973)²⁸. Această falie (falia Bîrzavei), confirmată și de datele de teledetectie (Fekete et al., 1975)²⁹, determină formarea a două compartimente tectonice majore pe care le denumim: compartimentul major vestic și compartimentul major estic. Paralel cu falia Bîrzavei au fost cartate și alte falii, dintre care cea mai importantă este falia Stîrnic. Mai multe falii transversale (orientate NW-SE) decroșează faliile principale din primul sistem sau dimpotrivă, sunt decroșate de acestea. Apare evident că și unele și altele sunt falii vechi, dintre care unele au fost reactivate, în orice caz și după depunerea mineralizației. În lungul acestor falii, în paragnaisele și gnaisele cuarțo-feldspatice se observă diferite stadii de deformare mecanică. Fenomenul începe prin brecificarea rocii, ducînd la formarea unor fragmente de dimensiuni milimetrice, separate între ele prin fisuri după care mineralele sunt sparte și pe care se depune un praf opac, nedeterminabil optic. Într-un stadiu mai avansat roca este transformată într-o masă cu aspect de mortar fin, impregnat cu praf (structura pseudotachilitică), în care se găsesc relicte de cristale puternic deformate. Pe aceste fracturi s-a depus mineralizația.

III. DISTRIBUȚIA MINERALIZAȚIILOR DE LA VĂLIUG ȘI POZIȚIA LOR ÎN PROVINCIA METALOGENETICĂ BANATITICĂ

Magmatitele laramice din Banat se localizează pe trei aliniamente, orientate aproximativ nord-sud (Giuşcă et al., 1966). Pe harta metalogenetică a României la scara 1:1.000.000 (1970) nu este figurat aliniamentul median, adică acela pe care se situează mineralizațiile de la Văliug. Revenind la ideea celor trei aliniamente de magmatite laramice și ținînd seama de caracterul mineralizațiilor care le însoțesc, dis-

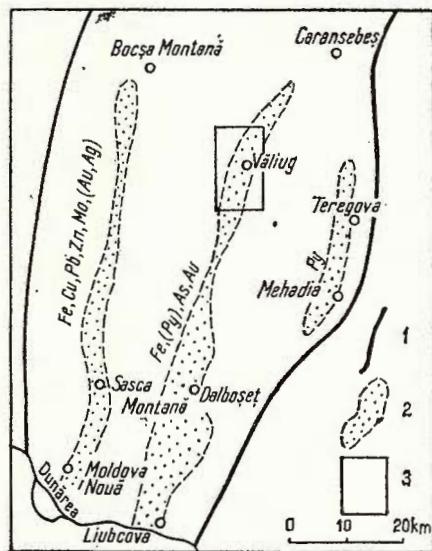
²⁷ Op. cit., pct. 13.

²⁸, ²⁹ Arh. I.G.G., București.

tingem următoarele trei districte metalogenetice : (a) Districtul Dognecea-Moldova Nouă cu caracter preponderent cuprifer ; (b) districtul Văliug-Liubcova cu sulfuri polimetalice și aur și (c) districtul Teregova-Mehadia în care predomină pirita (fig. 1). De remarcat este faptul

Fig. 1. — Unitățile metalogenetice laramice din Banat. 1, provincia metalogenetică banatitică ; 2, districte metalogenetice ; 3, perimetru cu cimpul metalogenetic Văliug.

Les unités métallogéniques laramiennes de Banat. 1, la province métallogénique banatitique ; 2, districts métallogéniques ; 3, le périmètre avec le champ métallogénique de Văliug.



că districtul Văliug-Liubcova s-ar continua la sud de Dunăre prin zona metalogenetică Neresnica-Beljanica, care cuprinde de asemenea mineralizații de aur, dar care este atribuită metalogenezei hercinice de către J. an k o v i c (1974).

Spre partea nordică a districtului Văliug-Liubcova se individualează cimpul metalogenetic Văliug, a cărui mineralizație se caracterizează prin asociația pirită/mispichel cu aur.

Mineralizația de la Văliug se localizează pe două aliniamente principale orientate aproximativ nord-sud : (1) aliniamentul valea Stîrnic-valea Crainic-valea Crivaia și (2) aliniamentul valea Bogatu Bâtrîn-valea Văliugenilor (Breazova). Se observă că între cele două aliniamente există deosebiri în ceea ce privește asociațiile paragenetice ; primul se caracterizează prin asociația pirită-mispichel, al doilea prin preponderența piritei. Aliniamentul Stîrnic-Crainic-Crivaia este localizat în compartimentul tectonic major vestic, în timp ce aliniamentul Bogatu Bâtrîn-Breazova se situează în compartimentul major estic.

Un al treilea aliniament ar cuprinde, după Serafimovici, ivirile de pirită de pe cursul inferior al văii Liscovului și de pe ogașul Barna, ocupînd astfel o poziție mediană între cele două aliniamente. Acest aliniament este localizat în compartimentul major vestic dar

asociațiile paragenetice îl apropiie mai deosebită de aliniamentul Bogatu Bâtrîn-Breazova din compartimentul tectonic estic.

A) Aliniamentul Stîrnic-Crainic-Crivaiia

Pe acest aliniament care are extinderea cea mai mare, se întără de la N la S mineralizațiile de pe valea Stîrnicului, cele de pe cursul superior al văii Liscovul Mare și cele de pe văile Crainic, Crăinicel, Văliugului și Crivaiia.

Mineralizația vizibilă la suprafață are caracterul unor impregnații în paragnaisele biotito-muscovitice sau apară sub forma unor filoane pe fracturi deschise, orientate aproximativ nord-sud. Ea este reprezentată prin pirită și mispichel, la care se asociază subordonat blendă, calcopirită, galenă, tetraedrit, stibină și sporadic pirotină, calcozină, covelină, molibdenit, jamesonit.

Filoanele prezintă structură paralelă, uneori simetrică, cu un cuarț median în care se observă cuiburi de mispichel uneori și de pirită, flancat de benzi de mispichel și pirită sau numai de pirită. Din aceste benzi este antrenată pe fisuri, în roca ambiantă o pirită fin granulară (fig. 2). Contactul filonului cu șisturile cristaline poate fi însă net marcat de peretei fracturii; în acest caz este însoțit de o salbandă argiloasă. În unele cazuri elemente brecioase de șisturi cristaline sunt înglobate în cuarțul filonian. Fracturile principale au direcția aproximativ paralelă cu foliația metamorfică S_1 a șisturilor cristaline, dar sunt în mod evident disconforme cu înclinarea planelor de șistozitate. Șisturile cristaline din imediata apropiere a filoanelor au suferit transformări datorate soluțiilor hidrotermale.

Caractere mineralogice și petrografice. Cele două minerale componente principale pirita și mispichelul, care formează de obicei cuiburi în ganga de cuarț sau și carbonați (fig. 3 a), apar sub formă de cristale idiomorfe dispersate în cuarțul filonian sau în elementele colțuroase de șisturi cristaline înglobate în gangă (fig. 3 b). Uneori aceste minerale formează benzi paralele cu banda centrală de gangă; în acest caz mispichelul ocupă de obicei poziția mai apropiată de cuarț formând șlire (fig. 3 c). Tot sub formă de șlire mai pot apărea și în paragnaise; aceste șlire intersectează șistozitatea S_1 a rocii ambiante (fig. 3 d).

Ambele minerale apar larg cristalizate în zonele interne ale filoanelor, și fin granulare în apropierea pereteilor (fig. 2). În urma solicitărilor mecanice ulterioare cristalizării atât pirita, cit și mispichelul sunt puternic fisurate uneori zdrobite și cimentate cu cuarț, blendă sau tetraedrit (pl. III, fig. 2 și 3). Pirita inclusă în mispichel nu este fisurată ci apare ca relict armat (fig. 3 e). În timp ce mispichelul gazdă este puternic zdrobit. Aceeași luoră se observă și în



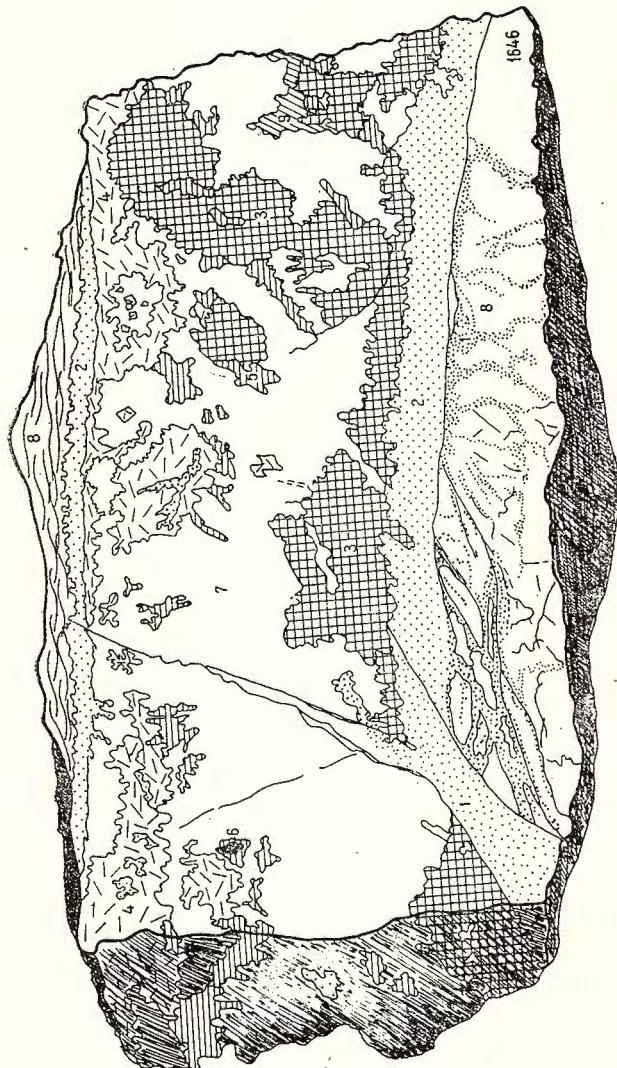


Fig. 2. — Structură zonară în filonul Crainic. 1, pirită fin granulară remobilizată tectonic ; 2, benzi fin granulare de pirită și mispickel ; 3, cristale idiomorfice (3—5 mm) de pirite ; 4, cristale idiomorfice (2—3 mm) de mispickel ; 5, galenă ; 6, blendă ; 7, gangă de quart ; 8, peretele filonului format din gnais cuarto-feldspatic parțial hidrotermalizat și impregnat cu pirită ; 9, enclave micacee din șisturile cristaline. Mărimea 1/1.

Structure zonaires du filon Crainic. 1, pyrite finement granulaire remobilisée tectoniquement ; 2, bandes finement granulaires de pyrite et de mispickel ; 3, cristaux idiomorphes (3—5 mm) de pyrite ; 4, cristaux idiomorphes (2—3 mm) de mispickel ; 5, galène ; 6, blonde ; 7, gangue de quartz ; 8, parois du filon consitué de gneiss quarzo-feldspathique partiellement hydrothermalisé et impregné à pyrite ; 9, enclaves micacees des schistes cristallins. Grandeur 1/1.

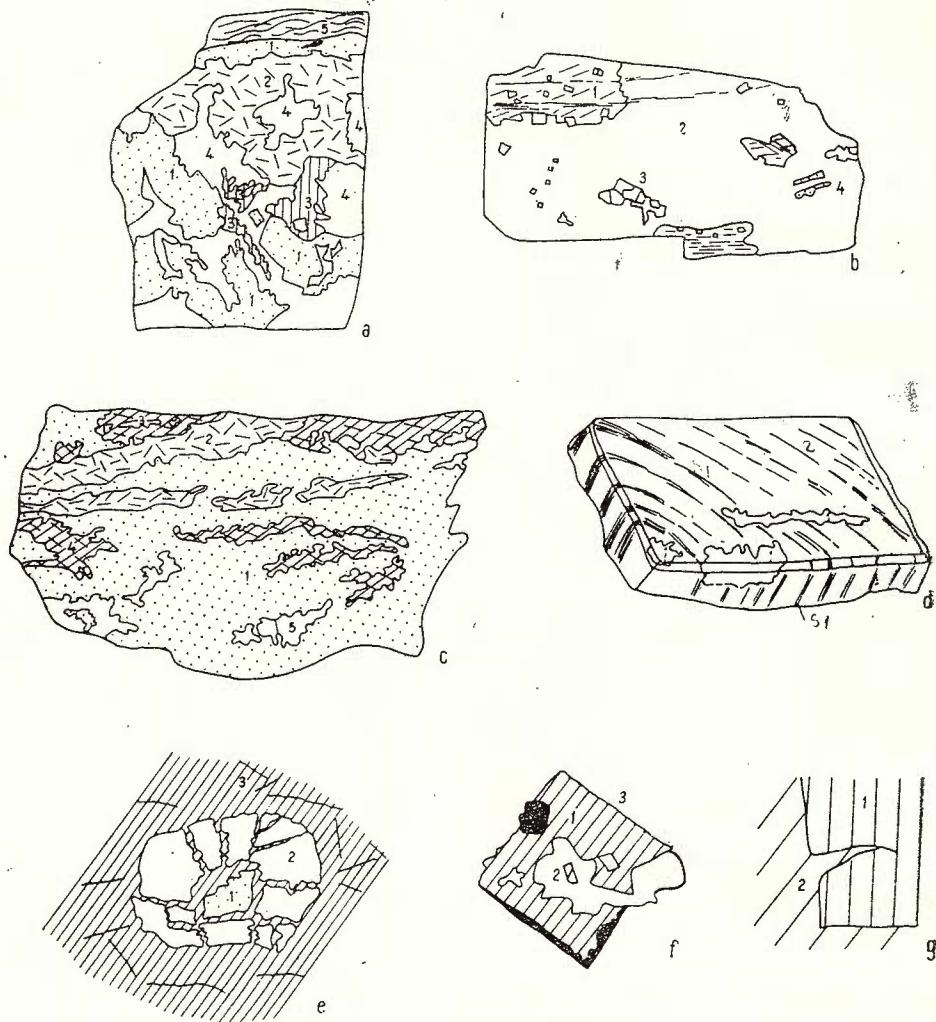


Fig. 3. — Structuri ale minereului de la Văliug ; desene după secțiuni șlefuite. a, galeria 4, Crainic : 1, pirită ; 2, mispitchel ; 3, galenă ; 4, gangă de cuart ; 5, șisturi cristaline din peretele filonului. Mărire : 1/1. b, galeria 3, Ogașul Calul Alb : 1, anclave de șisturi cristaline cu pirită idiomorfă ; 2, gangă de cuart ; 3, cristale izolate sau mici aglomerări de pirită ; 4, cristale izolate sau mici aglomerări de mispitchel. Mărire : 1/1. c, galeria 5, Bogatu Bătrân : 1, pirită ; 2, șlire de mispitchel ; 3, galenă ; 4, gangă de carbonat ; 5, gangă de cuart. Mărire : 1/1 d, galeria 5, Stîrnic : 1, șlire și cuiburi de pirită discordante față de planele de șistozitate S_1 ; 2, paragnaise. Mărire : 1/1. e, galeria 5, Stîrnic : 1, relict armat de pirită ; 2, mispitchel fisurat și cimentat ; 3, gangă de cuart ; Mărire : $\times 35$. f, valea Liscovului : 1, cristal idiomorf de pirită parțial substituit ;

cazul cristalelor idiomorfe de pirită, izolate în gangă, care nu au venit în contact cu alt cristal de pirită sau de mispickel; ele se păstrează neafectate de solicitările mecanice (fig. 4 a). Prezența în același slif a unor pirite zdrobite și a unor pirite idiomorfe, nefisurate ar putea duce la concluzia eronată că acestea din urmă ar fi cristalizat după procesul de zdrobire. Se pare că cele două minerale au cristalizat aproape concomitent: mispickelul este poate ceva mai nou, deoarece corodează pirlita și o înglobează (fig. 3 f ; pl. IV, fig. 1).

Blenda a fost observată sporadic în asociatie cu galena, pe care o include sau apare concrescută neregulat în aceasta. Ea formează plaje neregulate în gangă sau în masa de pirită și este bogată în incluziuni de calcopirită, pirită, mispickel și galenă. Interesante sunt incluziunile fine de calcopirită cu forme de picături fine sau de plaje neregulate, mai mari. Incluziunile fine sub formă de picături, uneori și de lamele, sunt dispuse pe planele de clivaj ale blendei (fig. 4 b). Această dispoziție a incluziunilor de calcopirită sugerează o structură de dezamestec (pl. IV, fig. 1). O concreștere primară nu este probabilă deoarece în jurul plajelor de blendă nu apare calcopirită, astfel că o difuziune din exterior sau din interior nu poate fi admisă.

Galena formează plaje largi sau scheletiforme în zonele de gangă (fig. 4 c) mult mai rar în benzile de pirită și mispickel. În acest din urmă caz galena înglobează atât pirlita cât și mispickelul. Ea poate forma incluziuni în blendă. Cu tetraedritul este concrescută neregulat sau îl înglobează sub formă de incluziuni elipsoidale. Galena pătrunde în fisurile din pirită, mispickel și gangă (fig. 4 d ; 3 g). Această pătrundere se face în stare plastică, sub presiune, după cristalizarea galenei și reprezintă o remobilizare a galenei în timpul mișcărilor tectonice rupturale. La această concluzie se ajunge observând că: (1) galena trămite în mineralele înconjurătoare prelungiri scurte cu formă de ic

2, mispickel ; gangă de cuart. Mărire : $\times 50$. g, galeria 4, Crainic : 1, pirită ; 2, galenă. Mărire : $\times 20$.

Structures du mineraux de Văliug : dessins d'après les sections polies. a, galerie 4, Crainic : 1, pyrite ; 2, mispickel ; 3, galène ; 4, gangue de quartz ; 5, schistes cristallins de la parois du filon. Agrandissement : 1/1. b, galerie 3, Ogașul Calul Alb : 1, enclaves de schistes cristallins à pyrite idiomorphe ; 2, gangue de quartz ; 3, cristaux isolés ou petites agglomérations de pyrite ; 4, cristaux isolés ou petites agglomérations de mispickel. Agrandissement : 1/1. c, galerie 5, Bogatu Bătrîn : 1, pyrite ; 2, schliers de mispickel ; 3, galène ; 4, gangue de carbonate ; 5, gangue de quartz. Agrandissement : 1/1. d, galerie 5, Stîrnic : 1, schliers et nids de pyrite discordants par rapport aux plans de schistosité S₁ ; 2, paragneiss. Agrandissement : 1/1. e, galerie 5, Stîrnic : 1, relique armé de pyrite ; 2, mispickel fissuré et cimenté ; 3, gangue de quartz. Agrandissement : $\times 35$. f, vallée du Liscov : 1, cristal idiomorphe de pyrite partiellement substitué ; 2, mispickel ; gangue de quartz. Agrandissement : $\times 50$. g, galerie 4, Crainic : 1, pyrite ; 2, galène. Agrandissement : $\times 20$.

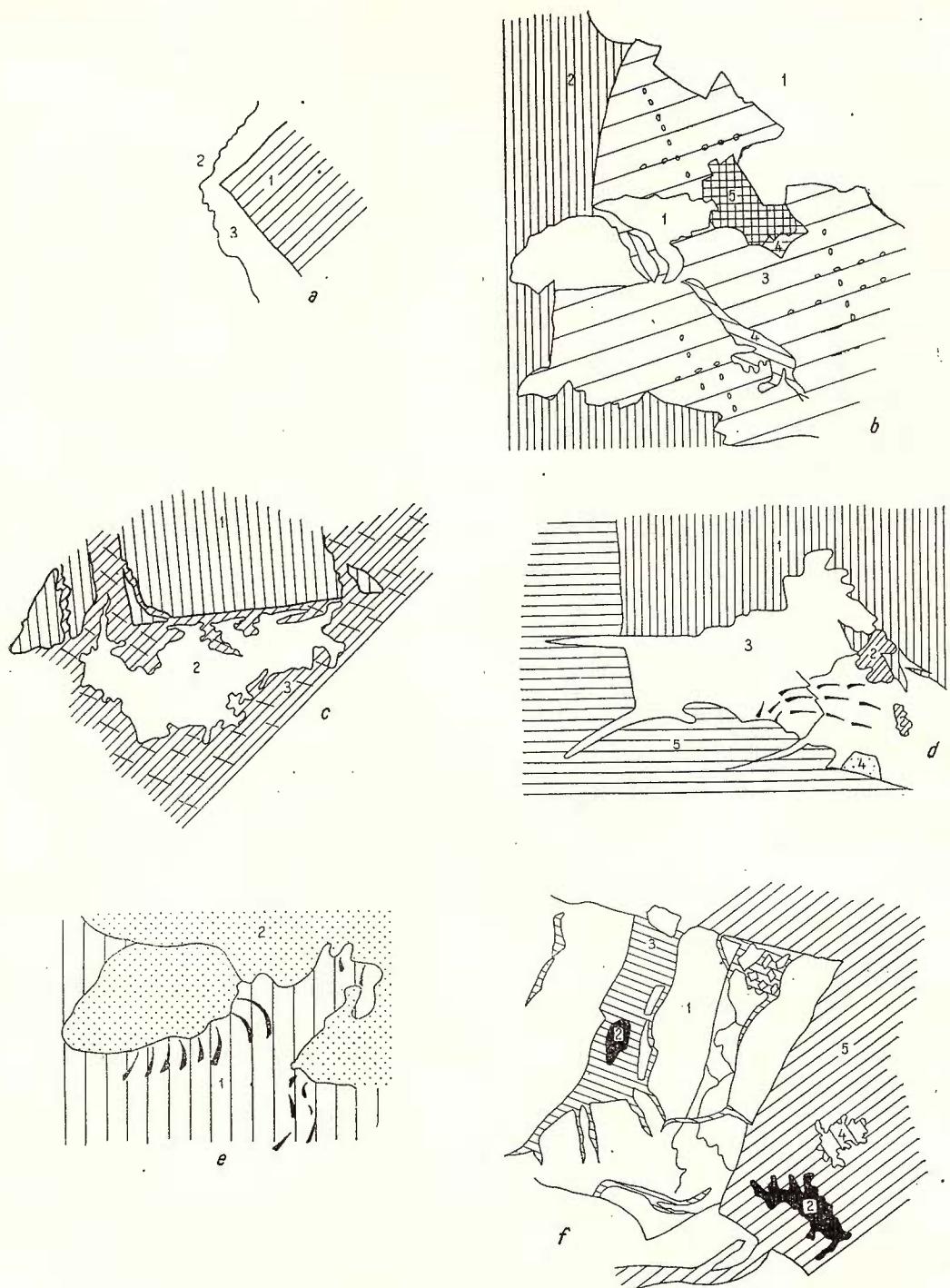


Fig. 4. — Structuri ale minereului de la Văliug ; desene la microscop. a, Valea Liscovului : 1, cristal idiomorf de pirită netectonizat ; 2, blendă ; 3, gangă de cuarț. Mărire : $\times 40$. b, valea Liscovului : 1, pirită ; 2, galenă ; 3, blendă cu structuri de dezamestec, reprezentate prin separații fine de calcopirită, depuse

(fig. 3 g) și (2) planele de clivaj ale galenei sunt curbate (fig. 4 d ; 4 e ; pl. IV, fig. 4). În unele șifuri s-a observat prezența sub formă de incluziuni în galenă a unor sulfosăruri cum ar fi jamesonitul (pl. IV, fig. 2) și un mineral cu macle asemănătoare celor ale burnonitului.

Tetraedritul este relativ rar și apare de obicei concrescut, cu galena sau ca incluziuni în aceasta (pl. III, fig. 3). Uneori include calcopirită, sau apare sub formă de incluziuni rotunde, ușor alungite, în calcopirită. Este relativ slab cataclazat, fisurile fiind umplute cu calcopirită sau cu un mineral de gangă, probabil carbonat.

Calcopirita este prezentă de obicei în cantitate foarte mică, asociată cu blenda în care alcătuiește incluziuni sub formă de picături, lamăle și mai rar de plaje mici neregulate (fig. 4 f ; pl. III, fig. 3). Mai apare pe fisuri în tetraedrit sau xenomorfă în ganga de carbonat (fig. 4 f). Calcopirita este parțial transformată în covelină.

Calcozina este cu totul sporadică, apărând sub formă de tiv în jurul unor minerale de gangă. Culoarea este foarte slab albăstruie; se observă o anizotropie abia perceptibilă.

Pirotina este de asemenea rară, ea întâlnindu-se în agleria 5 de pe valea Stîrnicului (Serafimovic et al., 1974)³⁰, în asociație cu blenda. Plajele largi de pirotină sunt parțial transformate în marcasită.

după planele de clivaj ale blendei ; 4, plaje de calcopirită incluse în blendă ; 5, gangă de cuart. Mărire : $\times 40$. c, galeria 1, Văliugel : 1, cristale de pirită ; 2, galenă ; 3, carbonat. Mărire : $\times 30$. d, galeria 5, Stîrnic : 1, mispicel ; 2, blendă cu incluziuni de calcopirită ; 3, galenă cu planele de clivaj curbate, care pătrunde plastic (sub presiune) în ganga de cuart ; 4, pirită ; 5, gangă de cuart. Mărire : $\times 30$. e, galeria 4, Crainic : 1, galenă cu plane de clivaj curbate ; 2, gangă de cuart. Mărire : $\times 18$. f, galeria 1, Văliugel : 1, cristal idiomorf de pirită fisurat și cimentat de tetraedrit ; 2, incluziuni de calcopirită în tetraedrit ; 3, tetraedrit ; 4, gangă de cuart. Mărire : $\times 50$.

Structures du minéral de Văliug ; dessins au microscope. a, vallée du Liscov : 1, cristal idiomorphe de pyrite non-tectonisé ; 2, blonde ; 3, gangue de quartz. Agrandissement : $\times 40$. b, vallée du Liscov : 1, pyrite ; 2, galène ; 3, blonde structures d'exsolution, représentées par de fines séparations de chalcopyrite, déposées d'après les plans de clivage de la blonde ; 4, plages de chalcopyrite incluses dans la blonde ; 5, gangue de quartz. Agrandissement : $\times 40$. c. galerie 1, Văliugel : 1, cristaux de pyrite ; 2, galène ; 3, carbonate. Agrandissement : $\times 30$ d, galerie 5, Stîrnic : 1, mispicel ; 2, blonde à inclusions de chalcopyrite ; 3, galène à plans de clivage courbés, qui pénètrent plastiquement (sous pression) dans la gangue de quartz ; 4, pyrite ; 5, gangue de quartz. Agrandissement : $\times 30$. e. galerie 4, Crainic : 1, galène à plans de clivage courbés ; 2, gangue de quartz. Agrandissement : $\times 18$. f, galerie 1, Văliugel : 1, cristal idiomorphe de pyrite fissuré et cimenté par la tétraédrite ; 2, inclusions de chalcopyrite dans la tétraédrite ; 3, tétraédrite ; 4, gangue de quartz. Agrandissement : $\times 50$.

³⁰ Op. cit., pct. 13.

Stibina a fost întâlnită tot la extremitatea nordică a aliniamentului, pe valea Stîrnicului, în asociație cu pirită și calcopirită. Ea este dezvoltată sub formă de lamele, concrescute cu berthieritul (pl. V, fig. 2, 3). Aceasta din urmă este de asemenea lamelar și are pleocroismul de reflecție caracteristic.

Dintre mineralele secundare, a căror geneză este legată de transformările din zona de oxidare a mineralelor primare, amintim: covelină care apare sub forma unor plaje largi în jurul calcopiritei xenomorfă în tetraedrit și mineralele de gangă. Relațiile cu primele două minerale arată că s-a format pe seama acestora, prin alterație supergenă. Ea înlocuiește parțial calcopirita și tetraedritul și se depune, sub formă de solzi, pe mineralele de gangă, în special pe carbonați. Marcasita se formează pe seama pirotinei. Pe seama mispichelului s-a format skoroditul, identificat cu ajutorul razeelor X. S-au observat de asemenea depuneri de hematit și limonit (pl. V, fig. 4).

Mineralele de gangă sunt cuarțul și carbonații (calcit și un carbonat ferifer — pl. III, fig. 1). Se pare că mispichelul și pirita ar fi asociate în special cu cuarțul, în timp ce calcopirita, galena, blenda și tetraedritul sunt localizate mai ales în ganga de carbonați. În unele șlufuri se observă structuri colomorfice ale unor minerale de gangă, probabil carbonați.

Succesiunea de cristalizare a mineralelor primare este: pirită — mispichel — galenă + calcopirită — tetraedrit — galenă + jamesonit. Mineralele de gangă au cristalizat în ordinea: cuarț — carbonați.

B) Aliniamentul Bogatu Bătrân — Breazova

În compartimentul tectonic estic, pe Ogașul Bogatu Bătrân, affluent drept al râului Bîrzava, există o mineralizație de pirită cu conținuturi relativ mici de aur. Această mineralizație, cu forme de prezentare asemănătoare celor descrise la aliniamentul Stîrnic-Crainic, a fost urmărită cu lucrări miniere spre nord și spre sud de Ogașul Bogatu Bătrân. Spre sud, pe valea Breazova, sau Văliugenilor, un alt affluent al Bîrzavei, prospecțiunile geologice au evidențiat iviri de mineralizații de același tip (pl. I). Continuarea la sud de valea Breazova nu este cunoscută; spre nord, pe valea Groposului a mai fost întâlnită pirlita, lipsită însă de aur, sub forma unor impregnații difuze într-o brecie tectonică.

Mineralizația de la Bogatu Bătrân apare, ca și cea din aliniamentul vestic, pe fracturi orientate aproximativ nord-sud. Aceste fracturi pot avea o umplutură de gangă alcătuită predominant din cuarț, în care pirlita formează vinișoare centimetrice. De obicei însă, elementele de brecie tectonică de pe fracturi sunt cimentate cu pirlita, cataclazată la rîndul ei și cimentată cu cuarț și/sau carbonați (pl. II, fig. 2).

Caractere mineralogice și petrografice. Mineralul predominant este pirlita, asociată uneori cu puțin mispichel și sporadic cu galenă, calcopirită și calcozină.

Pirita apare sub formă de șlire subțiri în care granulele sunt de obicei xenomorfe, mai rar idiomorfe. Uneori, paralel cu banda de pirită se dezvoltă spre zona mediană a filonului, o bandă subțire, discontinuă de mispichel xenomorf.

Când pirita apare în cristale izolate, acestea sunt idiomorfe (predomină fețele de cub cu latura până la 4 mm). Ele sunt însoțite de mispichel, cristalizat mai mărunt (1—2 mm diametru).

Minereul principal de la Bogatu Bătrîn este însă o brecie cu elemente de pirită, subordonat de mispichel. Fragmentele colțuroase ale acestor două minerale au dimensiuni de ordinul sutimilor de milimetru, până la 1—2 mm și sunt cimentate cu cuart.

Mispichelul apare incomparabil mai rar în acest aliniament. El formează rareori benzi milimetrice, discontinue, de granule xenomorfe sau apare, tot xenomorf, în șlirele de pirită (fig. 3 c), fiind întinut și sub formă de fragmente colțuroase în brecia minereului principal. De remarcat este faptul că, în acest caz, granulele fine de mispichel sunt distribuite mai ales în lungul planelor de fractură sau de laminare; acestea sunt ondulate încât minereul are un aspect lenticular. În cazul mai rar, când cristalele de mispichel sunt izolate în gangă, ele prezintă forme cristalografice perfecte, de obicei concrescute.

Galena este foarte rară în acest aliniament. Ea formează plaje neregulate în benzile discontinue de gangă carbonatică și pătrunde împreună cu aceasta în spațiile dintre cristalele de pirită, dar nu și în acestea (fig. 4 c).

Calcopirita este asociată cu calcozina în care apare sub forma unor filoane neregulate, orientate aproximativ în aceeași direcție. Ambele minerale se găsesc într-o gangă carbonatică. Împreună cu aceasta umplu spațiile mici (2—4 mm) dintre granulele de pirită.

Relațiile galenei, calcopiritei și calcozinei (și a carbonatului) cu pirita arată că ele au cristalizat după pirită și mispichel. Această cristalizare a avut loc ulterior sau în timpul mișcărilor tectonice care au breciat primele minerale cristalizate.

IV. TRANSFORMĂRI HIDROTERMALE ÎN ȘISTURILE CRISTALINE

Paragnaisele din pereții filoanelor, din ambele aliniamente, sunt puternic hidrotermalizate și impregnate uneori cu blendă, în cristale mari (1—2 mm diametru) sau și cu pirită și galenă. La Stirnic feldspatul și miclele sunt înlocuite complet cu sericit. Cuarțul metamorfic, cu extincție rulantă, este înconjurat de mase de sericit. Contururile zdrențuite și incluziunile de sericit și de calcit în cuarț arată că acesta a fost de asemenea dizolvat și că a cristalizat după procesul de sericitizare. Masa de sericit este uneori impregnată cu cristale sau plaje de carbonat ferifer (siderit sau ankerit). Acești carbonați apar uneori sub formă de benzi la contactul filonului cu paragnaisele.

La Văliugel atât feldspații cât și miclele sunt mai puțin înlocuite de sericit: în jurul și pe fisurile plagioclazului cristalizează sericit și



un carbonat ferifer. Cu plajele de siderit și cuiburile de sericit se asociază uneori granule sau cristale fine de quarț de neoformăție.

Alterația hidrotermală a rocilor ambiante ale filoanelor din aceste aliniamente are loc în faciesul quarț-sericit-siderit (ankerit).

V. CARACTERISTICI GEOCHIMICE ALE MINERALIZAȚIEI — DISTRIBUȚIA ELEMENTELOR MINORE ÎN MINERALE

Pentru stabilirea caracteristicilor geochemice ale mineralizației au fost analizate prin spectrografie de emisie 23 probe monominerale de pirită, 9 de mispichel, 4 de galenă și 1 de blendă din aliniamentul vestic (tab. 1). În aceste probe au fost determinate cantitativ următoarele elemente minore: As, Sb, Bi, Co, Ni, Mn, Ti, Ag, Sn, In, Ga, Cd, Te, Cu, Pb și Zn.

Variatația conținutului de elemente minore în fiecare mineral sau grupă paragenetică de minerale, permite stabilirea cîtorva particularități geochemice.

Pirita și mispichelul. Din comportarea cobaltului și nichelului, substituenți izomorfi ai fierului în pirită, rezultă următoarele observații.

Cobaltul este prezent în toate probele analizate, avînd un domeniu de variație cuprins între 3 și 160 p.p.m. Valori constante mai ridicate s-au obținut în galeria 4 Crainic.

Nichelul are în general o comportare mai puțin constantă; domeniul de variație al conținuturilor sale este situat între 3 și 300 p.p.m. El apare cu frecvență în majoritatea probelor din sectorul Crainic, dar nu a fost detectat în pirita și mispichelul din galeria 1 Văliugel. În partea de nord a aliniamentului, doar proba din galeria de pe valea Stîrnic conține 15 p.p.m. Ni, valoare care se asociază cu una din cele două valori mai ridicate ale conținutului de Co (150 p.p.m.) determinate în piritele de pe acest aliniament metalogenetic. În corelație cu cealaltă valoare ridicată a conținutului de cobalt, care este de 160 p.p.m. (proba 355) se constată o creștere a conținutului de nichel pînă la 85 p.p.m., pirita respectivă diferențiindu-se astfel de restul piritelor din această galerie, în care conținuturile de nichel și cobalt nu depășesc 20 p.p.m. (tab. 1). Valori constante mai ridicate de nichel, precum și valoarea sa maximă (> 300 p.p.m.) au fost determinate în piritele din galeria 4 Crainic, care sunt în corelație cu valori constante mai mari ale conținutului de cobalt.

Celelalte elemente minore, anizomorfe sau parțial izomorfe, din pirită au comportări specifice.

Manganul, cu domeniul de variație al conținuturilor cuprins între < 3 și 220 p.p.m. apare frecvent în piritele din sectorul Crainic, fiind nedetectat în cele din galeria 1 Văliugel și în sectorul nordic, cu excepția probei de la Stîrnic, în care s-a determinat un conținut maxim (220 p.p.m.). Titanul este prezent în majoritatea piritelor analizate (tab. 1), avînd conținuturi cuprinse între 10 și 600 p.p.m. Argintul este un element prezent în toate probele de pirită, domeniul său

TABELUL 1
*Distribuția elementelor minore în pirită**

Nr. crt.	Numărul probei	As %	Sb	Co	Ni	Mn	Ti	Ag	Su	In	Bi	Tl	Pb	Zn	Cu
1	Stirnic 25	0,6	ndt.	150	15	220	ndt.	1	ndt.	<3	ndt.	ndt.	750	420	650
2	Ogașul Gramii 23	1,1	ndt.	12	ndt.	ndt.	25	8	14	8	ndt.	ndt.	140	—	170
3	Liscov	0,8	ndt.	6	ndt.	ndt.	ndt.	8	36	22	10	ndt.	420	230	280

Galeria 12 Crainic

4	353 A	3 %	ndt.	8	ndt.	46	32	33	ndt.	15	4	ndt.	900	580	630
5	353 B	1,5	ndt.	7	ndt.	7	17	70	ndt.	20	125	ndt.	>1000	700	200
6	353a (335a)	2,8	ndt.	12	13	5	ndt.	33	ndt.	35	125	ndt.	>1000	>1000	320
7	335 b (335b)	>3	ndt.	12	14	5	ndt.	62	ndt.	16	44	ndt.	>1000	600	1000
8	356 (337)	2,5	ndt.	16	21	130	18	230	14	15	15	12	250	115	115
9	356 (337A)	2,4	ndt.	13	14	3	16	8	42	23	12	ndt.	250	300	280
10	355	1,35	ndt.	160	85	<3	15	15	ndt.	9	12	ndt.	>1000	190	110
11	357	1,25	ndt.	6		34	10	13	ndt.	15	5	ndt.	530	670	220

Galeria 4 Crainic

12	1646	1	ndt.	10	ndt.	40		37	12	65	60	ndt.	>1000	~2300	380
13	1647	1	ndt.	62	34		~460	100	40	12	ndt.	≤3	15	ndt.	850
14	1648	1	ndt.	33	≤300										750
15	1649	1,25	ndt.	45		42	90	13	13	17	14	25	ndt.	800	440
16	1649 A	1,05	ndt.	26		12	100	12	5	ndt.	3	3	ndt.	340	70
17	1650	1,8	ndt.	16		75	16	ndt.	20	18	17	30	ndt.	680	115
18	1654	0,9	ndt.	38		53	18	600	9	ndt.	≤3	5	ndt.	400	120

Galeria 1 Văliugel

19	26	0,63	ndt.	28	ndt.	ndt.	165	11	ndt.	20	55	ndt.	470	750	440
20	27	0,72	ndt.	18	ndt.	ndt.	ndt.	23	ndt.	20	32	ndt.	>1000	500	300
21	29	0,9	ndt.	24	ndt.	ndt.	105	10	ndt.	6	10	ndt.	>1000	160	250
22	30	0,85	ndt.	34	ndt.	ndt.	<30	7	ndt.	<3	10	ndt.	170	360	170

* (As %, celelalte ppm)

Limitările de detecție: Co, Ni, Mn, Sn, In, Ga, Bi, 3 p.p.m; Ti, 1—10 p.p.m;
As, Sb, Zn · 100 p.p.m.



de variație fiind cuprins între 5 și 230 p.p.m. Valori mai mari și conținutul maxim s-au determinat în piritele din galeria 12 Crainic. Staniuul a fost detectat în 8 pirite, în care prezintă valori cuprinse între 10 și 42 p.p.m. El este mai frecvent în probele din galeria 4 Crainic. Indiul apare în toate piritele analizate, având valori cuprinse între < 3 și 65 p.p.m. Cuprul este prezent în toate probele, dar cu conținuturi ce nu depășesc 1000 p.p.m. Plumbul este de asemenea prezent în toate probele, având domeniul de variație cuprins între 140 și > 1000 p.p.m. Remarcăm frecvența crescută a valorilor ce depășesc 1000 p.p.m. (tabl. 1). Zincul s-a determinat în majoritatea probelor, conținuturile sale variind între 50 și 1000 p.p.m.

Prezența bismutului în toate probele analizate ar putea fi o caracteristică a piritelor din acest aliniament. Conținuturile sale variază frecvent între 3 și 60 p.p.m., dar în 2 probe din galeria 12 Crainic s-au determinat și conținuturi de 125 p.p.m. Un alt element ce caracterizează piritele din acest aliniament, atât prin frecvența sa, cât și prin valorile sale ridicate, este arsenul, al căruia domeniu de variație este cuprins între 0,6 și > 3%. Conținuturile relativ mari de As în pirite sunt legate probabil de chimismul soluțiilor care au generat atât pirita, cât și mispichelul, cu care aceasta apare asociată. În același context trebuie considerată și prezența stibiului și bismutului alături de arsen, ca elemente, care formează sulfosăruri.

TABELUL 2

Distribuția elementelor minore în mispichel (ppm)

Nr. crt.	Numărul probei	As	Sb	Co	Ni	Mn	Ti	Ag	Sn	In	Bi	Tl	Pb	Zn	Cu
Galeria 12 Crainic															
1	353 A	major	800	25	40	15	13	70	ndt.	ndt.	70	ndt.	> 1000	ndt.	850
2	353 B	major	260	15	20	5	ndt.	130	ndt.	16	340	ndt.	> 1000	750	240
3	353 C	major	1900	145	55	12	44	85	ndt.	< 3	220	ndt.	830	ndt.	220
Galeria 4 Crainic															
4	1645	major	620	8		170	ndt.	18	ndt.	ndt.	85	ndt.	600	ndt.	20
5	1647	major	730	105	115	ndt.	20	20	ndt.	ndt.	85	ndt.	380	ndt.	20
6	1647	major	620	30	36	8	ndt.	20	ndt.	ndt.	85	ndt.	> 1000	ndt.	42
7	1648	major	440	10	34	53	22	35	ndt.	ndt.	130	ndt.	> 1000	ndt.	65
8	1649 A	major	460	24	26	80	16	18	ndt.	ndt.	115	ndt.	170	ndt.	150
9	1649 B	major	530	12	28	110	ndt.	23	ndt.	ndt.	100	ndt.	160	ndt.	34



Pentru probele de mispichel analizate (tab. 2) este caracteristică prezența atât a stibiului, cu conținuturi cuprinse între 260 și 1900 p.p.m., cât și a bismutului care are valori constant mai ridicate decât în pirită, prezentând un domeniu de variație cuprins între 55 și 340 p.p.m. Conținuturile maxime atât de Sb, cât și de Bi aparțin probelor din galeria 12 Crainic.

Comparativ cu probele de pirită analizate, în probele de mispichel, staniul este nedetectabil. Indiul s-a determinat doar în două probe, având conținuturi mai mici (< 3 — 16 p.p.m.) iar titanul detectat doar în cinci probe prezintă frecvent valori mai coborîte (13—44 p.p.m.).

Variația conținutului de mangan și argint din mispichel nu pare să se diferențieze față de distribuția acestor elemente în pirită. Domeniul de variație al manganului se situează între 5 și 170 p.p.m., iar cel al argintului între 18 și 130 p.p.m. Conținuturile de cobalt și nichel sunt mai apropiate atât ca valoare, cât și ca domeniu de variație (Co = 8—145 p.p.m.; Ni = ndt — 115 p.p.m.).

În ceea ce privește comportarea zincului, cuprului și plumbului în mispichel comparativ cu pirita, se observă următoarele: zincul a fost detectat doar într-o probă, cuprul, deși prezent în toate probele are în general valori mai mici, iar plumbul apare cu conținuturi comparabile, depășind de asemenea valoarea de 1000 p.p.m.

Galena și blenda. Studiul comportării elementelor minore în galenă, care apare sporadic în mineralizațiile de la Crainic și în cea de la Văliugel, a evidențiat prezența argintului, stibiului, bismutului, arsenului și manganului, ca elemente caracteristice (tab. 3). Argintul prezintă valori mai mari de 1000 p.p.m. în două din cele patru probe

TABELUL 3
Distribuția elementelor minore (p.p.m.) în galenă și blendă

Nr. crt.	Nr. probei	As	Cd	Mn	Co	Ni	Ag	Sb	Sn	In	Bi	Ga	Te	Pb	Cu
Galenă															
1	Galeria 1046 Crainic	ndt.	—	9	—	—	1000	1450	—	—	1200	—	ndt.	—	—
2	Galeria 1654 Crainic	5500	—	3	—	—	974	360	—	—	2500	—	ndt.	—	—
3	Galeria 29 Văliugel	1050	—	ndt.	—	—	1000	1400	—	—	5200	—	ndt.	—	—
4	Galeria 2a Văliugel	1750	—	ndt.	—	—	830	1850	—	—	800	—	ndt.	—	—
Blenda															
1	25 Stârnici	—	3600	750	35	ndt.	7	—	ndt.	ndt.	ndt.	ndt.	—	1000	1000

de galenă analizate. Conținuturile de stibiu sunt în general mai mari de 1000 p.p.m., iar cele de bismut ajung pînă la 5200 p.p.m. Arsenul detectat în trei din aceste probe prezintă conținuturi cuprinse între 1050 și 5500 p.p.m.

Considerăm că atît prezența acestor patru elemente, cît și conținuturile lor ridicate reflectă, ca și în cazul piritei și mispichelului, specificul compozitiei chimice a soluțiilor din care au cristalizat galena și blenda.

Singura probă de blendă analizată provine din galeria de pe valea Stîrnic. În ea au fost detectate: Ag (7 p.p.m.), Co (35 p.p.m.), Cd (3600 p.p.m.) și Mn (750 p.p.m.).

Rezumînd observațiile geoșimice se poate spune că:

1. În sectorul Crainic elementele Co, Ni, Mn, Ti au valori mai mici la nivelul galeriei 12 decît la nivelul galeriei 4.

2. Valorile conținuturilor în As, Pb, Zn, Cu, Ag, Sn și In, eventual și Bi, sunt în schimb mai mari în partea inferioară a zăcămîntului.

3. În ceea ce privește comportarea elementelor minore din problele de pirită pe direcția aliniamentului Stîrnic-Crainic-Crivaia se constată o asemănare între cele două extremități ale aliniamentului pentru Ni, Mn, Ag, In, Cu și As. Sectorul nordic (Stîrnic-Liscov) are tendințe apropiate de partea inferioară a zăcămîntului Crainic pentru elementele Co, Ni, Ti, Bi și de partea superioară a zăcămîntului Crainic pentru Ag, Pb și Cu. Pirita de la Văliugel se apropie de cea din galeria 4 pentru elementele Co, Ag, Bi și de cea din galeria 12 pentru Bi și Pb.

Cele 9 probe de mispichel analizate (tab. 2) provin din sectorul Crainic și anume, 3 din galeria 12 și 6 din galeria 4. Compararea conținuturilor elementelor minore din mispichel în cele două orizonturi evidențiază următoarele: stibiul, argintul, bismutul, plumbul și cuprul apar cu valori mai mari la nivelul galeriei 12 decît la nivelul galeriei 4. Cobaltul, nichelul și titanul au valori apropiate, în cele două orizonturi. Manganul apare cu valori mai mari în orizontul superior. Această comportare a elementelor minore din mispichel este în concordanță cu comportarea lor în pirită, ceea ce poate fi explicat prin chimismul soluției din care au cristalizat cele două minerale.

Aurul din mispichel are valori mai ridicate în galeria 12 decît în galeria 4. Un număr mai mare de analize ar putea preciza dacă creșterea cu adîncimea a conținutului din mispichel are un caracter legic. Comparînd conținuturile în Au din pirită și mispichel se constată că valorile sunt apropiate. Media aritmetică pentru puținele probe analizate (10) arată un conținut ușor mai ridicat în pirite.

VI. DISTRIBUȚIA ELEMENTELOR MAJORE ÎN MINERALIZAȚII

În vederea unei cunoașteri mai exakte a geoșimiei mineralizației aurifere de la Văliug, care să conducă la precizarea trăsăturilor esențiale ale variabilității elementelor chimice componente (Au, Ag, As,



S, Pb, Zn, Cu) și, de asemenea, a genezei mineralizației au fost prelucrate prin metode statistice datele de analiză chimică din rapoartele de explorări geologice³¹.

Datele inițiale, care au fost prelucrate statistic, au provenit din analize chimice pentru Au, Ag, Cu, Pb, Zn, As și S a cca 2700 probe din sectoarele Crainic și Bogatu Bărătin, ceea ce însumează aproximativ 8500 de date individuale introduse în calcul.

Cu scopul de a obține informații atât asupra caracterelor geo-chimice ale fiecărui sector și orizont în parte, cât și asupra elementelor prin care acestea se deosebesc între ele, datele de analiză chimică a elementelor au fost grupate în colectivități corespunzătoare acestora. După cum se constată din tabelele 4 și 5, uneori, numărul de analize disponibile pe orizonturi este redus, nepermittând o cercetare statistică completă a acestora. Așa de exemplu, studiul comportării geo-chimice a arsenului și sulfului la orizonturile superioare din sectorul Bogatu Bărătin nu a putut fi efectuat din lipsă de date.

Studiul geomatematic al datelor geo-chimice din zăcămîntul Vălug s-a efectuat la calculatorul electronic cu ajutorul unor programe elaborate în limbaj FORTRAN IV de A. Dimitriu (programul REPA) și P. Andăr (programul CORE).

A) Natura distribuției statistice a elementelor

Pentru stabilirea trăsăturilor esențiale ale distribuțiilor au fost construite histogrammele de repartiție (fig. 5) atât în scară aritmetică, cât și în scară logaritmică (cele înnegrite) pentru colectivitățile corespunzătoare celor două sectoare.

Histogrammele construite în scară aritmetică arată pentru toate elementele chimice cercetate o asimetrie de stînga foarte pronunțată, în timp ce histogrammele construite în scară logaritmică se apropie deseori de tipul de repartiție cu frecvență simetrică.

Verificarea cantitativă a naturii distribuției empirice a elementelor chimice, în vederea testării corespondenței cu legea normală sau lognormală ($H_0 = d.$ normală sau $H_0 = d.$ lognormală), s-a efectuat prin metoda momentelor (Iancovici, Dimitriu, 1965), rezultatele fiind cuprinse în tabelele 4 și 5.

Deși pentru unele colectivități nu s-a verificat nici o lege de distribuție, tendința generală a distribuției statistice a elementelor chimice din zăcămînt este spre cea lognormală. Abaterea de la legea de distribuție lognormală se dătorează de obicei caracterului neomogen al colectivităților considerate, fapt evidențiat și de aspectul histogramelor de frecvență. Această neomogenitate a colectivităților apare fie din cauza prezenței cîtorva probe cu conținuturi sau prea mari (argintul în sectorul Crainic) sau prea mici (sulful în sectorul Bogatu Bărătin și în sectorul Crainic), fie datorită introducerii în aceeași colectivitate

³¹ Op. cit., pct. 13, 14.

TABELA

Parametrii statistici ai distribuției As și

Sectorul	As %											
	N	X min.	X max.	H ₀ = d. normală					H ₀ = d. lognormală			
				A	E	\bar{x}	s	V%	A	E	$\bar{x} \lg$	slg
Bogatu Bâtrin	259	0,01	3,12	30,60	84,28	0,25	0,39	158	-0,01	-3,85	0,30	0,78
1	21	0,09	3,12	-	-	0,77	-	-	-	-	-	-
2	12	0,01	0,34	-	-	0,08	-	-	-	-	-	-
3	30	0,03	0,60	3,62	1,84	0,15	0,13	89	1,24	-1,25	0,15	0,14
4	195	0,01	2,10	17,40	37,25	0,22	0,26	122	0,65	-4,64	0,29	0,82
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Crainic	693	0,01	23,20	18,57	7,63	3,08	4,95	161	2,71	-7,49	6,20	95,90
1	216	0,01	4,35	67,65	436,91	0,10	0,31	313	444	-0,32	0,08	0,13
2	477	0,01	23,20	10,30	-1,41	4,42	5,45	123	-1,02	-5,78	8,94	73,18

TABELA

Parametrii statistici ai distribuției Cu, Pb și Zn în

Secto-rul	Cu %										Pb %								
	N	min. x	max. x	H ₀ = d. normală					H ₀ = d. log normală					N	min. x	max. x			
				A	E	\bar{x}	s	V%	A	E	$\bar{x} \lg$	s lg	V%						
Bogatu Bâtrin	157	0,01	0,09	23,32	53,72	0,01	0,01	79	12,33	11,24	0,01	0,01	50	152	0,01	0,28	21,24	44,30	0,01
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
4	83	0,01	0,09	12,90	27,22	0,02	0,01	81	5,30	1,60	0,02	0,01	57	79	0,01	0,09	9,00	14,30	0,01
5	57	0,01	0,05	8,93	11,71	0,01	0,01	73	7,48	7,63	0,01	0,01	42	56	0,01	0,28	6,73	4,84	0,01
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Crainic	76	0,01	2,18	10,35	16,78	0,24	0,38	160	1,37	-0,87	0,23	0,58	246	212	0,02	6,53	31,42	91,72	0,3
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	76	0,01	2,18	10,35	16,78	0,24	0,38	160	1,37	-0,87	0,23	0,58	246	212	0,02	6,53	31,42	91,72	0,3



LUL 4

S în zăcămîntul Vălug la diferite nivale

V %	S %												
	N	x min.	x max.	H ₀ = d. normală					H ₀ = d. log. normală				
				A	E	\bar{x}	s	V %	A	E	\bar{x} lg	slg	V %
263	613	0,04	26,43	28,73	54,77	3,11	3,16	102	-4,26	6,34	3,23	3,82	118
—	21	0,08	18,00	—	—	4,38	—	—	—	—	—	—	—
—	12	1,27	5,04	—	—	2,71	—	—	—	—	—	—	—
96	49	0,83	12,50	4,31	4,13	3,97	2,17	55	-1,01	1,06	4,05	2,59	64
285	527	0,04	26,43	30,88	65,52	2,98	3,16	106	-2,99	5,83	3,07	3,66	119
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1547	915	0,01	37,70	10,83	-0,34	10,10	8,32	82	-9,96	4,68	11,87	18,90	159
155	298	0,07	30,00	8,87	3,30	7,20	6,38	89	-2,56	-1,19	7,79	10,54	135
819	617	0,01	37,70	7,16	-1,70	11,50	8,76	76	-11,33	8,76	14,07	23,03	164

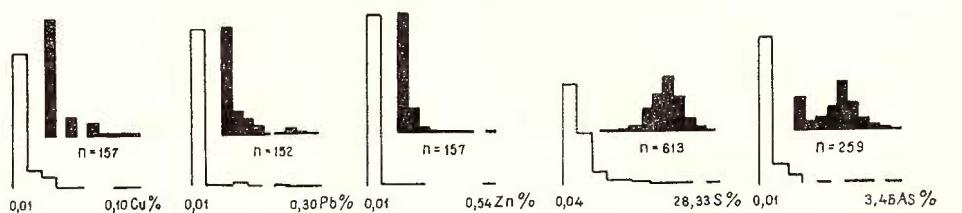
LUL 5

zăcămîntul Vălug la diferite nivele

mală	Pb %					Zn %													
	H ₀ = d. lognormală					N	x min.	x max.	H ⁰ = d. normală					H ₀ = d. lognormală					
	s	V %	A	E	\bar{x} lg	slg	V %		A	E	\bar{x}	s	V %	A	E	\bar{x} lg	slg	V %	
0,04	156	9,12	5,21	0,02	0,02	98	157	0,01	0,50	51,27	262,34	0,02	0,04	243	20,53	48,37	0,01	0,01	60
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,01	69	2,66	-1,75	0,02	0,01	63	84	0,01	0,21	27,95	109,31	0,02	0,02	140	10,37	18,48	0,02	0,01	55
0,07	157	4,89	0,54	0,04	0,06	160	55	0,01	0,16	19,40	63,03	0,01	0,02	159	19,40	63,03	0,01	0,00	39
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,76	196	3,46	0,44	0,34	0,52	152	222	0,01	6,20	24,69	51,52	0,37	0,93	251	5,04	1,65	0,28	0,75	267
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,76	196	3,46	0,44	0,34	0,52	152	222	0,01	6,20	24,69	51,52	0,37	0,93	251	5,04	1,65	0,28	0,75	267



Sectorul Bogatul Bătrîn



Sectorul Crainic

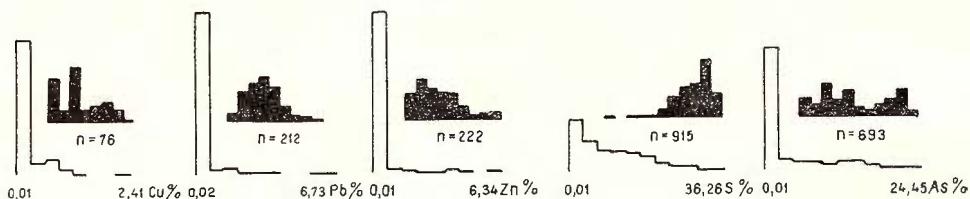


Fig. 5. — Histogramme de distribuție a elementelor majore în zăcămîntul de la Văliug, în scară aritmetică și în scară logaritmica (negru).

Les histogrammes de distribution des éléments majeurs dans le gisement de Văliug, à l'échelle arithmétique et à l'échelle logarithmique (noir).

atât a probelor din filonul principal, cît și a celor recoltate din zonele adiacente acestuia, fapt evidențiat de prezența mai multor maxime de frecvență în histogrammele de repartitione. Trebuie notat că, uneori pentru colectivitățile cu număr mic de date se verifică atât legea normală, cît și cea lognormală.

B) Variabilitatea concentrațiilor elementelor chimice

Variabilitatea conținuturilor în elemente din colectivitățile cercetate este evidențiată de parametrii centrului de grupare (media aritmetică \bar{x} , media logaritmica, \bar{x}_{lg}) și de parametrii de variație (abaterea standard, s și coeficientul de variație (V). Din examinarea acestor parametri, prezentați în tabelele 5 și 6, rezultă că pentru toate elementele chimice conținuturile medii sunt scăzute, atât pentru fiecare sector în parte, cît și pentru diferențele nivele ale acestora.

Cu toate acestea se constată o anumită variație a conținuturilor medii ale elementelor de la un sector la altul, cît și pe verticală în cadrul fiecărui sector (fig. 6).

Astfel, în sectorul Crainic conținuturile medii ale elementelor chimice majore sunt de cca 2—3 ori mai ridicate decât în sectorul Bogatu Bătrîn. În ceea ce privește variația conținuturilor medii pe verticală, în cadrul sectoarelor amintite, nu se poate urmări complet

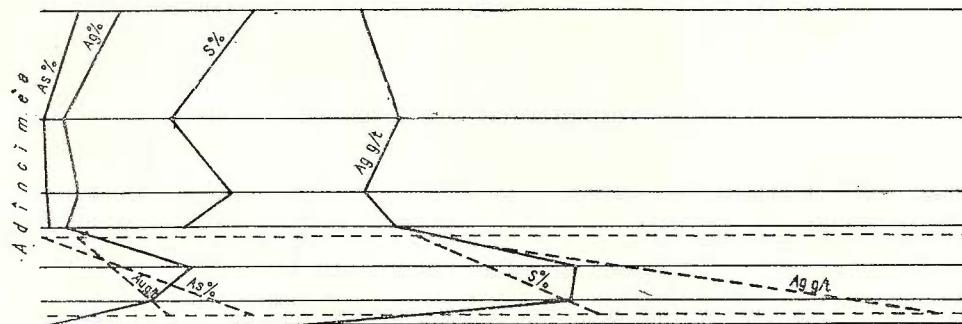


Fig. 6. — Variația pe verticală a conținuturilor de As, S, Au și Ag în sectoarele Bogatu Bătrîn și Crainic.

Variation sur la verticale des teneurs en As, S, Au et Ag dans les secteurs Bogatu Bătrîn et Crainic.

decit pentru aur si argint si numai parțial pentru arsen si sulf. Așa după cum rezultă din fig. 6, în sectorul Bogatu Bătrîn conținutul mediu de aur crește la început cu adîncimea, atingînd o valoare maximă, după care scade la valori mai mici si apropiate în părțile mai inferioare, pentru ca la ultimul nivel să crească din nou. O comportare asemănătoare o are si argintul, dar numai în partea superioară. În părțile inferioare conținutul mediu de argint este aproape constant, cu o slabă tendință de scădere cu adîncimea. Conținutul mediu de arsen este mai scăzut în părțile superioare (cele probate) și crește la ultimul nivel, în timp ce pentru sulf conținutul mediu rămîne aproape constant cu o usoară tendință de creștere cu adîncimea. În sectorul Crainic variația conținuturilor medii ale elementelor majore pe verticală se poate urmări numai pe distanța a două nivele și aceasta indică pentru toate elementele o scădere mare a acestora cu adîncimea.

Variabilitatea conținuturilor elementelor chimice este în general mare, parametrii de variație, s și V, avînd valori ridicate pentru toate colectivitățile considerate.

C) Corelația dintre elementele majore

Pentru obținerea unei imagini mai reale asupra relațiilor existente între elementele chimice majore din zăcămînt, care constituie un aspect geochemical esențial pentru compararea diferitelor zăcăminte, a fost cercetată corelația între elementele chimice pe baza coeficientilor de corelație.

În general, elementele majore din mineralizație prezintă o corelație slabă ($r < 0,4$) și numai cca 25% din coeficienții de corelație calculați arată o corelație mai bună între elementele chimice respective.

Dintre acestea cele mai frecvente sunt corelările Au-Ag, Ag-S, Au-As, Au-S și As-S în sectorul Bogatu Bătrân și Pb-Zn și Au-S în sectorul Crainic.

VII. CONSIDERAȚII GENETICE

Problema genezei mineralizației de pirită cu mispichel de la Văliug nu a găsit pînă în prezent o rezolvare satisfăcătoare. Ipotezele enunțate în ultimii ani se bazau pe cîteva elemente de observație care, în prezent pot fi interpretate, ținînd seama și de datele geologice, mineralogice și geochimice mai noi în mod unitar.

Primele ipoteze admiteau posibilitatea genezei legate de eventuale intruziuni banatitice, dar subliniau unele elemente care sugerau natura singenetică a acestor mineralizații, ulterior metamorfozate, cum ar fi: (1) mineralizația este localizată în șisturile cristaline ale seriei de Sebeș-Lotru; (2) mineralizația de la Stîrnic-Crainic-Văliugel pare să se situeze la același nivel stratigrafic, la baza unei intercalării de gnaise curațo-feldspatice; (3) nu se cunoște în regiune corpuri intrusive mai noi; (4) mineralizația este relativ monotonă, formată din pirită și mispichel. Prezența sporadică a galenei, blendei, calcopiritei și relațiile acestor minerale cu pirita și mispichelul au condus la ideea dublei geneze (singenetică: pirită, mispichel; hidrotermale legate de banatite: sulfurile metalice).

Lucrările efectuate de noi au pus în evidență următoarele elemente geologice: (1) mineralizația este localizată pe fracturi; (2) mineralizația are un caracter filonian, uneori cu zonalitate simetrică; (3) mineralizația din aliniamentul Stîrnic-Crainic-Crivaia se găsește de asemenea pe o fractură direcțională, dar nu perfect paralelă cu direcția șisturilor și net discordantă față de înclinarea planurilor de foliație; (4) în regiune se cunosc corpuri mici de roci banatitice, iar ridicările aeromagnetometrice au conturat, în această regiune, un aliniament de anomalii paralel cu direcțiile magmatitelor laramice din Banat (Cristescu et al., 1963)³². La aceasta se adaugă observații mineralogice: (1) asociația pirită + mispichel (+ aur) este considerată ca o parageneză hidrotermală în general de temperatură mai ridicată (mezocata-terminală); (2) structurile de dezamestec blendă-calcopirită sunt, după Ramdohr (1960), un termometru geologic care indică de asemenea cristalizarea dintr-o soluție de temperatură mai ridicată; (3) asocierea galenei cu sulfosăruri este considerată hidrotermală de temperatură moderată; (4) alterația hidrotermală a rocilor înconjurătoare, precum și date geochimice: (1) conținuturile variabile de cobalt și nichel din pirită indică după Cambel et al. (1975) geneza hidrotermală (fig. 7); (2) variabilitatea raportului Co/Ni care este cînd subunitar cînd supraunitar; (3) uniformitatea relativă a conținuturilor de aur în pirită și mispichel; (4) caracterul distribuției elementelor chimice; (5) core-

³² Arh. I.G.P.S.M.S., București.



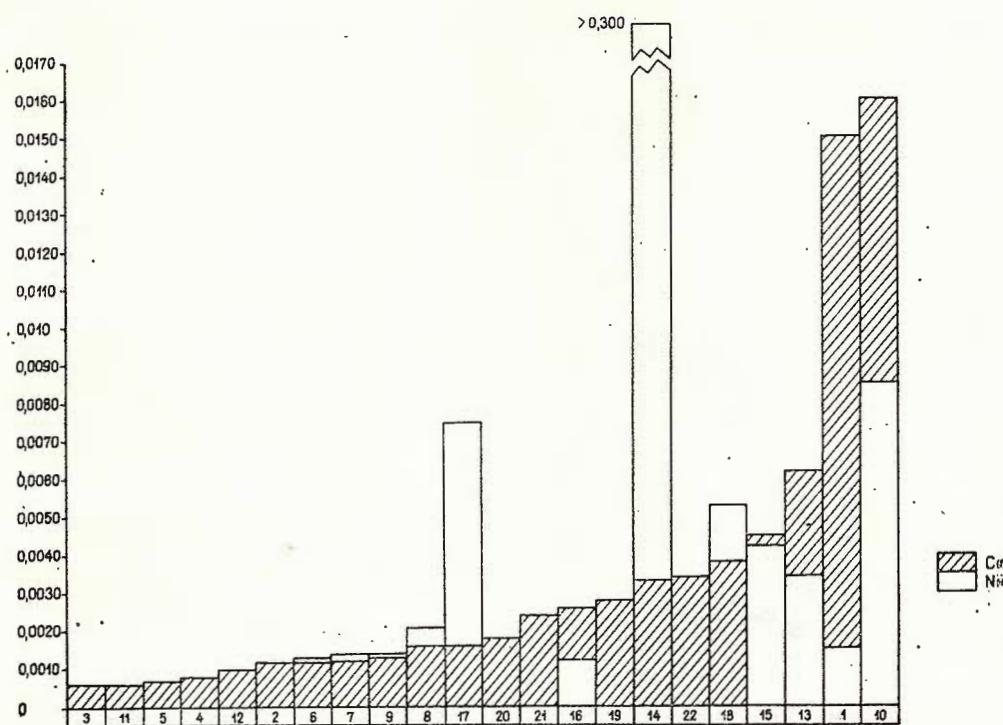


Fig. 7. — Variația conținutului de Co și Ni în piritele din aliniamentul Stirnic-Crainic-Crivaia.

Variation de la teneur en Co et Ni dans les pyrites de l'alignement de Stirnic-Crainic-Crivaia.

lația dintre principalele elemente chimice (Au-Ag, Ag-S, Au-As și Au-S — fig. 6).

În ceea ce privește condițiile de cristalizare a paragenezei pirită + mispichel, literatura de specialitate din ultimii ani aduce numeroase date experimentale asupra sistemelor Fe-Ni-S (Craig, 1973) și Fe-As-S (Clark, 1960).

După Craig piritele cu mai puțin de 1% nichel se pot forma la temperaturi de aproximativ 250°C. Aceasta ar putea fi și temperatura minimă pentru parageneza pirită-mispichel. Temperatura maximă pînă la care această pereche de minerale mai este stabilă, este, după Clark (1960), de 491°C. Parametrul d (131) determinat³³ al mispichelului de la Văliug are valoarea de 1,31 Å ceea ce precizează, după diagramea lui Clark (1960), o temperatură de cristalizare de 340°C.

³³ Determinările au fost efectuate de Iulian Vanghelie, căruia îi exprimăm mulțumirile noastre.

Studiul în secțiuni lustruite a mineralizației nu a putut identifica aurul printre mineralele componente. Analiza de activare cu neutroni a precizat că aurul este prezent atât în pirită, cît și în mispichel cu valori apropiate dar că, în ambele minerale conținuturile variază aproximativ de la simplu la dublu. Modul de prezentare și distribuție a aurului în aceste minerale nu a putut fi elucidat. Având în vedere corelarea Au-As și Au-S subliniată de studiul statistic, pe analize globale de minereu, și care este în concordanță cu rezultatele geochimice obținute pe monocminerale, se poate deduce că aurul este, în cea mai mare parte, înglobat în pirită și mispichel sub formă de aur nativ. Într-adevăr, în concentratele de minereu au putut fi identificate firicele și foite de aur.

Considerăm că soluțiile hidrotermale care au generat aceste zăcăminte, sunt în legătură genetică cu intruziunile banatitice situate în adâncime. Corpuri filoniene banatitice ajung la suprafață pe întreg aliniamentul median. Cîteva asemenea corpuri formate de porfire granodioritice aflorează și în împrejurimile zăcămintelor de la Văliug.

Cristalizarea din aceste soluții a avut loc diferențiat, pe măsura scăderii temperaturii: din soluțiile de temperatură mai ridicată au cristalizat mai întîi pirita și mispichelul, apoi blenda și calcopirita; după ce aceste soluții s-au răcit, au cristalizat galena, tetraedritul și calcozina rombică, aceasta din urmă la temperaturi sub 103°C (R a m o h r, 1960).

Cristalizarea în două perioade metalogenetice nu este probabilă din următoarele motive: (1) galena, blenda, tetraedritul, stibina, calcozina apar în cantitate foarte mică și relativ rar; (2) filiația dintre mispichel și galenă evidențiată de prezența în ambele minerale a unor elemente minore, cum ar fi stibiul în cantități comparabile, prezența arsenului în galenă și a bismutului atât în pirită și mispichel, cît și în galenă; (3) corelarea relativ bună între variațiile arsenului, sulfului, aurului, argintului pe de o parte și a plumbului, zincului, cuprului, stibiului pe de altă parte (fig. 8).

Faliile care au servit drept cale de acces pentru soluții, au fost reactivate într-o fază tardivă a orogenezei alpine, după cristalizarea minereului.

VIII. CONCLUZII

Din datele prezentate în lucrare se pot reține următoarele concluzii mai importante:

Mineralizațiile de pirită și mispichel cu aur din cîmpul metalogenetic Văliug sunt de origine hidrotermală și sunt legate de magmatismul laramic.

Cîmpul metalogenetic Văliug se situează în extremitatea nordică a districtului metalogenetic Văliug-Liubcova.

Mineralizațiile sunt localizate pe un sistem de fracturi asociat cu falia Bîrzavei și orientat NNE-SSW, precum și pe faliile de sprijin ale acestor fracturi.

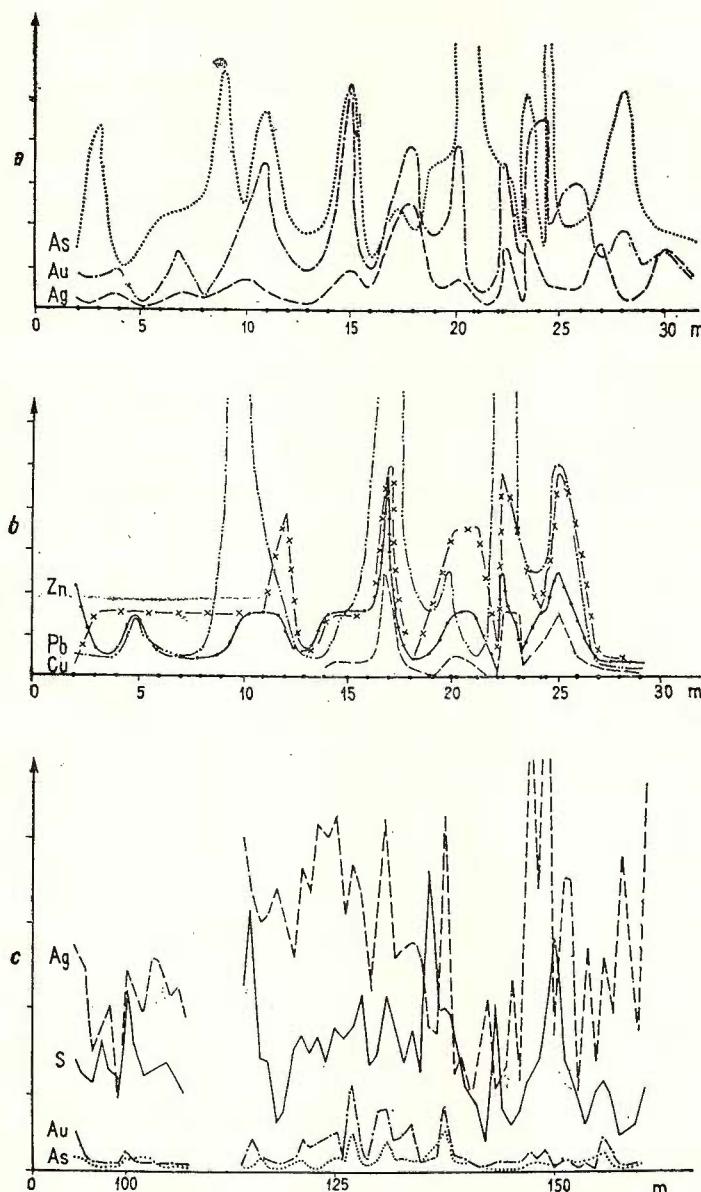


Fig. 8. — Diagrama de corelare a variației conținutului unor elemente chimice de-a lungul filoanelor Văliugel și Bogatu Bătrân. a, diagrama de variație a As (%), Au și Ag (ppm), Văliugel ; b, diagrama de variație a Pb, Zn, Cu (%) și Sb (ppm), Văliugel ; c, diagrama de variație a Au, Ag (ppm) și As, S (%), Bogatu Bătrân.

Le diagramme de corrélation de la variation de la teneur en certains éléments chimiques le long des filons Văliugel et Bogatu Bătrân. a, diagramme de variation de l'As (%), l'Au et l'Ag (ppm), Văliugel ; b, diagramme de variation du Pb, du Zn, du Cu (%) et du Sb (ppm), Văliugel ; c, diagramme de variation de l'Au, l'Ag (ppm), et l'As, du S (%), Bogatu Bătrân.

Principalele minerale din zăcămînt sînt pirita și mispichelul, cu care se asociază galena, blenda, calcopirita, tetraedritul și altele. Aurul nativ deși a fost pus în evidență în concentrate de minereu și în aluvioni, nu a fost găsit în șlifuri.

Prezența unor elemente minore, cum ar fi stibiul și mai caracteristic bismutul, atât în perechea pirită-mispichel, cît și în celealte minerale metalice, arată că mineralizația a cristalizat din aceeași soluție hidrotermală. La aceeași concluzie conduce și corelația pozitivă dintre arsen, sulf și aur pe de o parte și plumb, zinc, cupru și stibiu pe de alta.

Panageneza pirită-mispichel, structurile de dezamestec de calco-pirită în blendă și conținuturile subunitare de nichel în pirită arată că, mineralizațiile s-au format în condiții mezocatatermale, la temperatură de 340°C , precizată de parametrul d al mispichelului.

Prezența unor minerale ca stibina, jamesonitul și burnonitul, ca și fenomenele de marcasitizare, arată că soluțiile hidrotermale au atins în procesul de răcire și temperaturi mai scăzute.

În timpul depunerii mineralizației și după aceea, faliile pe care s-au format filoanele au fost reactivate de mișcările alpine, ceea ce explică și cataclazarea unor minerale ca pirita și mispichelul, indoirea clivajelor la galenă și brecierea filoanelor.

În zona Bogatu Bătrîn ar trebui cercetate sub aspect mineralologic și geochimic mineralizațiile cunoscute și ivirile de pirită din partea de nord a aliniamentului. Cercetări asemănătoare ar trebui efectuate și spre sud, de-a lungul întregului district Văliug-Liubcova.

BIBLIOGRAFIE

- Barton B. P. jr. (1969) Thermomineral study of the system Fe-As-S. *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 32, 7, p. 841—857, Oxford.
- Cambel B., Jarkovsky J. (1969) Geochemistry of Pyrrhotite of Various Genetic Types. Univ. Komensk. Bratislava.
- Jarkovsky J., Kristin J., Schneider A. (1975) Stellung und Auftrittsformen der Mikroelemente in Pyrit, Pyrhotin und Chalkopyrit. *Carp.-Balk. Geol. Assoc. Xth Congres Mineralogy, Geochemistry, Metallogenesis*. Sect. IV, Bratislava 1975, p. 36—46, Bratislava.
- Clark A. L. (1960) The Fe-As-S system, Phase relations and applications. *Econ. Geol.* 55, 7, p. 1345—1381 ; 1931—1952, Urbana.
- Codarcea A. (1972) Resursele minerale ale Banatului și valorificarea lor în cincinal. *Ses. Acad. R.S.R.*, București.
- Craig J. R. (1973) Pyrite-pentlandite assemblages and other low temperature relations in the Fe-Ni-S system. *Amer. Journ. Sci.* 273-A, p. 496— New Haven.
- Giușcă D., Cioflică G., Savu H. (1966) Caracterizarea patologică a provinciei banatitice. *An. Com. Stat. Geol.* XXXV, p. 13—35, București.



- Halaváts J. (1895) Die östliche Umgebung von Resicza. *Jhrb. K. ung. Geol. As.* 1893, p. 113—115, Budapest.
- Janković S. (1974) Metallogenetic provinces of Yugoslavia in time and space; in: "Metallogeny and concepts of the geotectonic development of Yugoslavia". S. Janković Edit. Belgrad.
- Ianovici V., Dimitriu A. (1965) Legi de distribuție a concentrației elementelor chimice în roci carbonatice. *Acad. R.S.R., Stud. cerc. geol., geof., geogr., ser. geol.* X, 1, p. 129—159, București.
- Odman H. O. (1941) Geology and Ores of the Boliden Deposit, Sweden. *Sver. Geol. Unders. Arsb.* 35, 1, Stockholm.
- Ramdohr P. (1931) Neue Beobachtung über die Verwendbarkeit opaker Erze als „Geologische Thermometer“. *Zeitschr. f. prakt. Geol.* 39, 5, p. 65—80, Berlin.
- (1960) Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen. Akad. Verl. Berlin.
- Savu H. (1970) Stratigrafia și izogradele de metamorfism din provincia metamorfică prebaicaliană din munții Semenic. *An. Inst. Geol.* XXXVIII, p. 223—311, București.
- Schneiderhöhn H. (1962) Erzlagerstätten. Kurzvorlesungen zur Einführung und Wiederholung. 4. Aufl. V.E.B. Gustav Fischer Verl. Jena.

L'ÉTUDE MINÉRALOGIQUE, GÉOCHIMIQUE ET GÉNÉTIQUE DES MINÉRALISATIONS DE PYRITE ET DE MISPIKEL DE VĂLIUG (CARPATES MÉRIDIONALES)

(Résumé)

Les minéralisations de pyrite et mispickel avec or de Văliug sont situées dans la partie nord-ouest des Monts Semenic, en Banat. Cette région est constituée des schistes cristallins de la Série de Sebeș-Lotru, formés dans le cycle dalslandien (840 m.a., Rb/Sr). Les formations métamorphiques sont traversées par quelques filons et dykes de roches banatitiques (laramiennes), formés pendant le cycle alpin (pl. 1), qui au contact, ont métamorphisé les schistes cristallins. Les roches filoniennes (andésites, porphyres granodioritiques, porphyres quartz-dioritiques, lamprophyres) sont situées le long des fractures orientées NNE-SSW, parallèles à la faille de Bîrzava, qui sépare la région en deux compartiments tectoniques : l'un occidental et l'autre oriental.

Les minéralisations de Văliug se placent au nord du district métallogénique de Văliug-Liubcova, associé au deuxième alignement d'éruptions banatiques ; elles constituent le champ métallogénique de Văliug (fig. 1). Le district métallogénique laramien de Văliug-Liubcova semble se prolonger au sud du Danube par la zone métallogénique de Neresnica-Beljanica.

Dans le champ métallogénique de Văliug la minéralisation est localisée sur deux alignements : 1, l'alignement des vallées Stîrnic-Crainic-Crivaia et 2, l'alignement des vallées Bogatu Bâtrîn-Văliugenilor (Breazova).

L'alignement Stîrnic-Crainic-Crivaia, qui atteint l'extension la plus grande, renferme les minéralisations hydrothermales filoniennes ou d'imprégnation dans



les schistes cristallins, constitués en principal de la pyrite et du mispickel, minéraux auxquels s'associent la blende, la chalcopyrite, la galène, la tétraédrine, la stibine et sporadiquement la pyrrhotine, la chalcosine, la covéline, la molybdénite et la jamesonite. Les filons présentent une structure parallèle, parfois même métrique, ayant un quartz médian dans lequel on observe des amas de mispickel, quelquefois de pyrite ou d'autres sulfures aussi, flanqué par des bandes de pyrite et mispickel ou seulement de pyrite (pl. II, fig. 1). Les filons sont discordants par rapport à la stratification des schistes cristallins, qui sont altérés par les solutions hydrothermales.

La pyrite et le mispickel des filons de quartz ou des schliers qui traversent en discordance les schistes cristallins (fig. 3 a-d) sont plus largement cristallisés dans la partie interne des filons et finement granulaires près des parois (fig. 2). Ils ont subi des phénomènes de fissuration et de broyage tectonique (fig. 3 e). Les cristaux isolés dans la gangue ne sont pas affectés par les sollicitations mécaniques (fig. 4 a), bien que le quartz soit souvent bréchifié. Bien qu'ils eussent cristallisé tous à la fois, on constate parfois que le mispickel a corrodé la pyrite (fig. 3 f).

La blende apparaît rarement, de même d'ailleurs que les autres sulfures. Elle renferme de la galène, de la chalcopyrite, de la pyrite et du mispickel. La chalcopyrite est disposée par endroits sur les plans de clivage, ce qui suggère des phénomènes d'exsolution (fig. 4 b, pl. IV, fig. 3, pl. V, fig. 1).

La galène forme, surtout dans les zones de gangue (fig. 4), des plages dans lesquelles sont incluses la tétraédrine, la jamesonite et moins souvent la bournonite (pl. IV, fig. 2). Elle pénètre sur les fissures de la pyrite, du mispickel et des minéraux de gangue (fig. 3 g et 4 d). Ce phénomène a lieu en état plastique, sous pression tectonique, fait démontré aussi par le courbement des plans de clivage de la galène (fig. 4 d et 4 e).

La tétraédrine est relativement rare. Elle contient de la chalcopyrite partiellement remplacée par la covéline ou apparaît coincée en chalcopyrite. Elle est d'habitude faiblement cataclasée, les fissures étant remplies à chalcopyrite ou carbonates.

La chalcopyrite apparaît en plages indépendantes ou en association avec la blende, dans laquelle elle forme des inclusions (fig. 4 b); elle apparaît également dans les fissures de la tétraédrine. Elle est partiellement transformée en covéline. La chalcosine, la pyrrhotine et la stibine sont rencontrées très rarement. La stibine est cristallisée en habitus lamellaire et enchevêtrée avec la berthierite (pl. V, fig. 2 et 3).

Les minéraux secondaires, formés dans la zone d'oxydation aux dépens de ceux primaires, sont : covéline, marcassite formée sur le compte de la pyrrhotine, hématite, limonite et skorodite, formée aux dépens du mispickel.

Le minéral de gangue principal est le quartz, avec lequel s'associent les carbonates (la calcite et un carbonate ferrifère). Ce dernier constitue quelquefois des structures colomorphes.

La succession de cristallisation des minéraux métallifères primaires est la suivante : pyrite-mispickel-galène-blende + chalcopyrite-tétraédrine-galène + jamesonite, et de ceux de gangue : quartz-carbonates.

L'alignement Bogatu Bătrin-Văliugenilor (Breazova), situé dans le compartiment tectonique oriental, renferme des minéralisations dont le minéral prédominant est la pyrite, associée parfois avec de petites quantités de mispickel et sporadiquement avec galène, chalcopyrite et chalcosine. Celles-ci se trouvent en filons hydrothermaux situés sur des fractures orientées à peu près nord-sud, avec gangue de quartz, ou comme ciment de certaines brèches tectoniques (pl. II, fig. 2).

Dans les filons, la pyrite constitue de minces schliers ou bandes parallèles, dans lesquelles les cristaux sont d'habitude bréchifiés et cimentés avec du quartz. Le mispickel apparaît moins souvent et se présente en grains xénomorphes (fig. 3 c) ou en schliers situés vers l'intérieur du filon par rapport à celles de pyrite. Il est également bréchifié, mais les cristaux isolés de la gangue de quartz n'ont pas été sujets à la tectonisation. La galène constitue des plages irrégulières dans les carbonates de la gangue et se développe dans les espaces situés entre les cristaux de pyrite. La chalcopyrite est associée avec la chalcosine et se place dans la gangue carbonatique. Les relations de la galène, de la chalcopyrite et de la chalcosine avec la gangue carbonatique montrent que les minéraux ont cristallisé après la pyrite et le mispickel.

Les transformations hydrothermales des schistes cristallins dans lesquels sont localisés les filons ont été : la séricitisation des feldspaths et des micas, l'invasion des roches altérées par un carbonate ferrifère et leur imprégnation par la pyrite et moins souvent par la blende et la galène. L'altération a lieu dans le faciès quartz-séricite-sidérite.

L'analyse spectrale des principaux minéraux métalliques des minéralisations de l'alignement occidental (tabl. 1, 2 et 3) a mis en évidence des teneurs variables en As, Sb, Bi, Co, Ni, Mn, Ti, Ag, Sn, In, Ga, Cd, Te, Cu, Pb et Zn.

La variation des éléments mineurs de la pyrite et du mispickel sur la direction de la minéralisation de Crainic (tab. 1 et 2) révèle les suivants aspects : 1, les éléments Co, Ni, Mn et Ti ont des valeurs moindres au niveau de l'horizon inférieur que celles du niveau de l'horizon supérieur ; 2, les valeurs des teneurs en As, Pb, Cu, Ag, Sn et In, éventuellement Bi, sont — en échange — plus grandes à l'horizon inférieur.

En ce qui concerne le comportement des éléments mineurs des échantillons de pyrite sur la direction de l'alignement Stîrnic-Crainic-Crivaia, on constate une ressemblance entre les deux extrémités de l'alignement en ce qui est du Ni, Mn, Ag, In, Cu et As. Le secteur septentrional (Stîrnic-Liscov) trahit des tendances similaires à celles de l'horizon inférieur de Crainic pour les éléments Co, Ni, Ti, Bi et de l'horizon supérieur de Crainic pour Ag, Pb et Cu.

Dans le mispickel, les Sb, Ag, Bi, Pb et Cu présentent des valeurs plus grandes dans l'horizon inférieur que dans celui supérieur, et Co, Ni et Ti ont des valeurs rapprochées dans les deux horizons. La teneur en or semble être quelque plus élevée dans les pyrites que dans le mispickel. Dans ce dernier, on remarque une tendance d'augmentation avec la profondeur. Ce comportement des éléments mineurs du mispickel est en concordance avec leur comportement en pyrite, ce qui peut être expliqué par le chimisme de la solution dans laquelle ont cristallisé les deux minéraux.

Le calcul géomathématique effectué sur 2 700 analyses pour Au, Ag, As, S, Pb, Zn et Cu montre que la distribution des éléments majeurs dans les minéralisations de Văliug présente quelques traits particuliers.

Les histogrammes rédigés à l'échelle arithmétique montrent pour tous les éléments chimiques une symétrie de gauche (fig. 5), tandis que les histogrammes dressés à l'échelle logarithmique approchent souvent du type de répartition à fréquence symétrique. La vérification quantitative de la nature de la distribution empirique des éléments chimiques a été faite par la méthode des moments (tab. 5 et 6). La tendance générale de la distribution statistique des éléments chimiques du gisement est vers celle lognormale. L'exception à cette loi est due au caractère non-homogène des collectivités analysées.

Tous les éléments chimiques présentent des teneurs moyennes ou faibles. Pourtant, on constate d'un secteur à l'autre et sur la verticale (fig. 6) une variation des teneurs moyennes. Les paramètres de variation s et V ont des valeurs élevées pour toutes les collectivités étudiées.

En général, les éléments chimiques majeurs de la minéralisation montrent une faible corrélation ($r < 0,4$) ; seulement 25% des coefficients de corrélation calculés présentent une corrélation meilleure.

Les minéralisations de Văliug se sont formées des solutions hydrothermales en conditions méso-catathermales, conclusion étayée par les suivantes observations : 1, l'association pyrite-mispickel avec or, qui est considérée ayant une température plus élevée ; 2, les structures d'exsolution blende-chalcopyrite, qui sont un thermomètre géologique indiquant des solutions hydrothermales plus chaudes ; 3, les teneurs variables en Co et Ni de la pyrite (fig. 7) ; 4, les conditions de cristallisation de la paragenèse pyrite-mispickel, à la lumière des données expérimentales sur les systèmes Fe-Ni-S et Fe-As-S. Ces observations viennent en concordance avec la température de cristallisation de 340°C indiquée par la valeur de la ligne de diffraction $d_{(131)}$ pour le mispickel.

Les solutions hydrothermales sont en liaison avec les intrusions banatiques situées en profondeur, qui ont été signalées par les recherches géophysiques. La cristallisation de la solution s'est déroulée successivement : des solutions plus chaudes ont cristallisé premièrement la pyrite et le mispickel, ensuite la blende et la chalcopyrite ; après le refroidissement partiel de ces solutions, ont cristallisé la galène, la tétraédrite et la chalcosine rhombique.

Les failles qui ont servi de voie d'accès pour les solutions minéralisantes ont été réactivées dans une phase tardive de l'orogenèse alpine, après la formation des filons, en déterminant ainsi la bréchification du minerai.

PLANS I

Carte géologique de la région de Văliug (monts Semenic) avec les fractures et les magmatites laramiens (données géologiques d'après la carte 1 : 50.000, feuille Văliug).

1, Tortonien ; 2, minéralisations de sulfures polymétalliques ; 3, magmatites laramiens (α , andésites ; γ , δ , porphyres grano-diortiques ; δ , porphyres quartz-



dioritiques ; λ, lamprophyres) ; 4, péridotites : a, partiellement serpentinisées ; b, en colluvions ; 5, roches granitoïdes. Série de Sebeș-Lotru ; 6, le complexe des micaschistes ; a, amphibolites ; b, gneiss migmatiques ; 7a, le complexe des quartzites ; 7b, le complexe des paragneiss ; 8, limite géologique ; 9, limite de transgression ; 10, limite stratigraphique ; 11, faille ; 12, axe d'anticinal ; 13, axe de synclinal.

ÎNTREBĂRI

A. Gurău : 1. Care este originea fracturilor cu mineralizațiile menționate ? Există și o mineralizație cu aur concordantă în planul S_1 din șisturi ?

2. Există vreo asemănare a mineralizațiilor de la Văliug cu cele din alie zone ale cristalinului getic cunoscute la Jidoștița (peticul de la Portile de Fier) și cele de la Valea lui Stan ?

3. Care ar fi cauza că mineralizațiile de acest tip se dezvoltă numai în cristalinul getic ? Nu credeți că mineralizațiile ar putea fi eventual mai vechi ?

Răspuns : 1. Fractura principală — falia Bîrzavei și faliile paralele cu acestea au direcția aproximativ N-S și fac parte din sistemul de fracturi alpine din zona Reșița — Moldova Nouă. Mineralizația se găsește pe aceste fracturi și pe faliile de sprijin ale acestora. Nu există nici o dovedă care să susțină originica singenetică a mineralizației.

2. Nu a intrat în sfera preocupărilor noastre studiul mineralizațiilor de la Valea lui Stan și de la Jidoștița.

3. Fiind o mineralizație legată de metalogeneza banatitică, ea este controlată de tectonica disjunctivă Iaramică și de magmatismul banatitic.

Doina Russo Săndulescu : 1. Rocile banatitice din regiune prezintă fenomene de metamorfism hidrotermal ?

2. Există analize de elemente minore pe rocile banatitice din regiune pentru o eventuală corelație ?

3. Există asemănări sau deosebiri între cele două aliniamente din punct de vedere geochimic ?

Răspuns : 1. În rocile banatitice din regiune se observă fenomene slabe de autometamorfism.

2. Nu există analize de elemente minore pe rocile banatitice din regiune.

3. Analizele spectrale pe cristale de pirită și mispichel s-au efectuat numai pe probe din aliniamentul vestic (Stîrnic — Crainic — Văliugel). Distribuția elementelor majore în mineralizațiile din cele două aliniamente este asemănătoare, ea având un caracter apropiat de cel lognormal.

C. Lazăr : Analizele pentru elemente minore ale celor două varietăți structurale de pirită și mispichel menționate (larg cristalizate și fin-granulare, cind apar concrescute cele două minerale) evidențiază o grupare a valorilor, la unele elemente minore ?

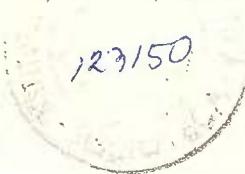
Răspuns : Au fost analizate spectral atât piritele fin-granulare din benzile marginale ale filoanelor, cît și cele mai larg cristalizate din partea mediană a acestora. Nu se constată o deosebire esențială de conținut în elemente minore între aceste două tipuri de cristale.

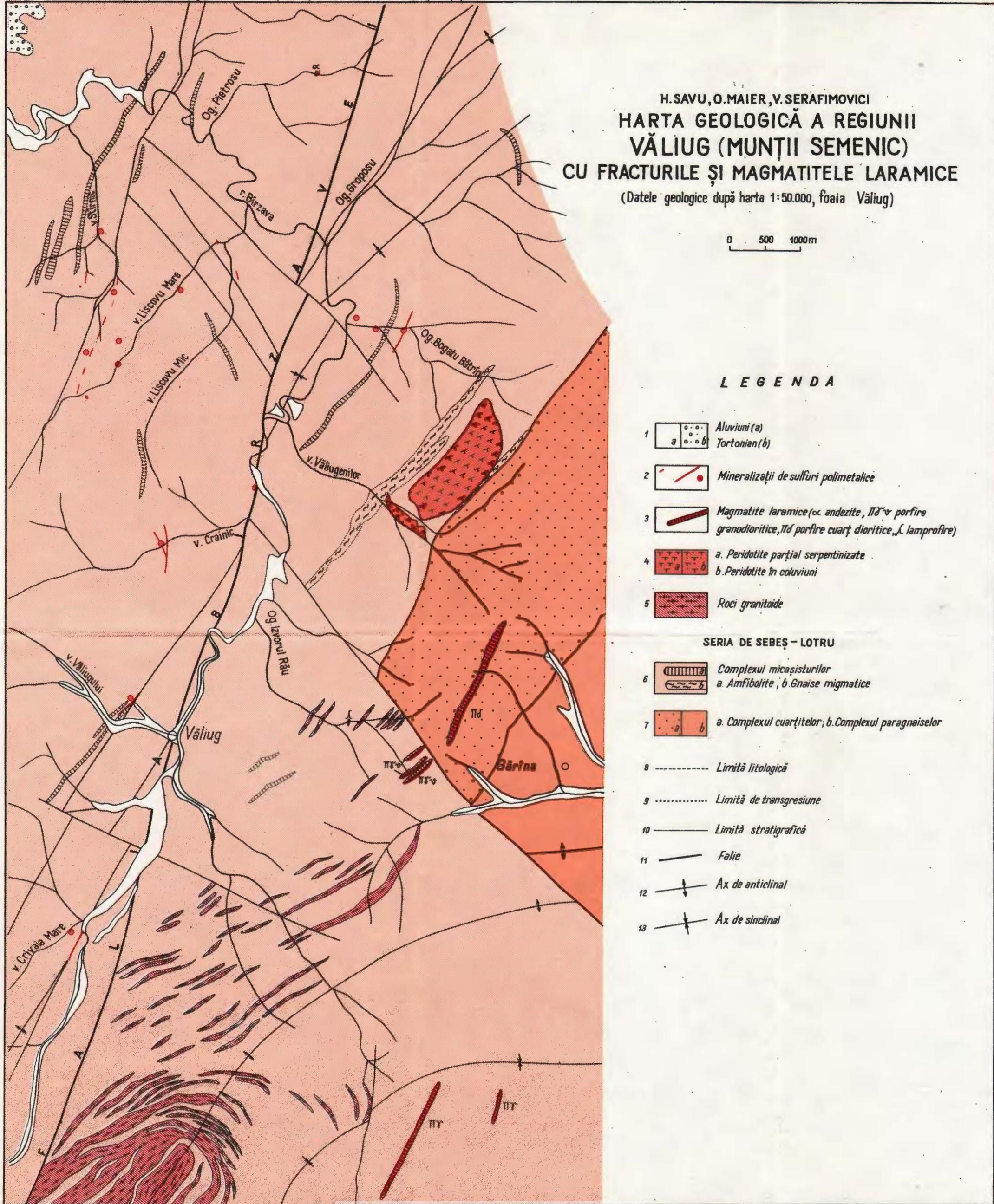
M. Trifulescu : Ce importanță practică are acest studiu pentru programul de perspectivă al IGPSMS și IFLGS ?

Răspuns : Elucidarea genezei, vîrstei, geochimiei etc., privind mineralizațiile de la Văliug creează posibilitatea extinderii cercetărilor geologice pe aceleași premise științifice și asupra zonelor de la nord și sud de cîmpul metalogenetic Văliug, în care sunt cunoscute iviri de pirită. În lucrare se fac referiri asupra posibilităților de continuare a mineralizațiilor în adîncime.

DISCUȚII

M. Trifulescu : Din expunerea făcută de autori reiese că mineralizația de la Văliug este asemănătoare cu cea de la Valea lui Stan, avînd formă de zăcămînt filoniană, asociație între pirită, calcopirită și mispichel, plus prezența aurului nativ. Este discutabilă problema temperaturii (340—500° ?).





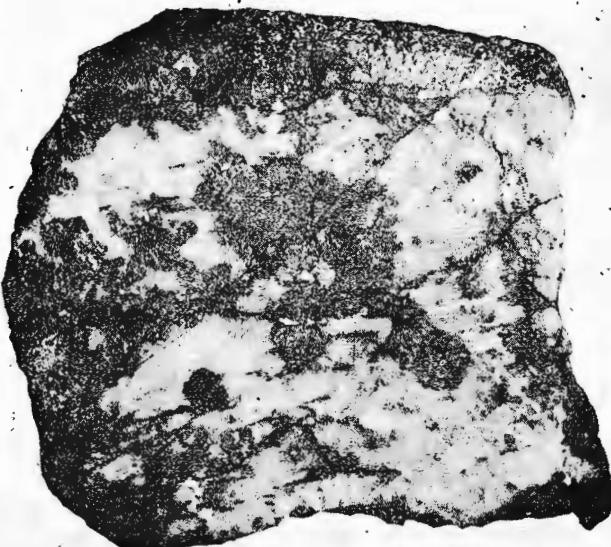
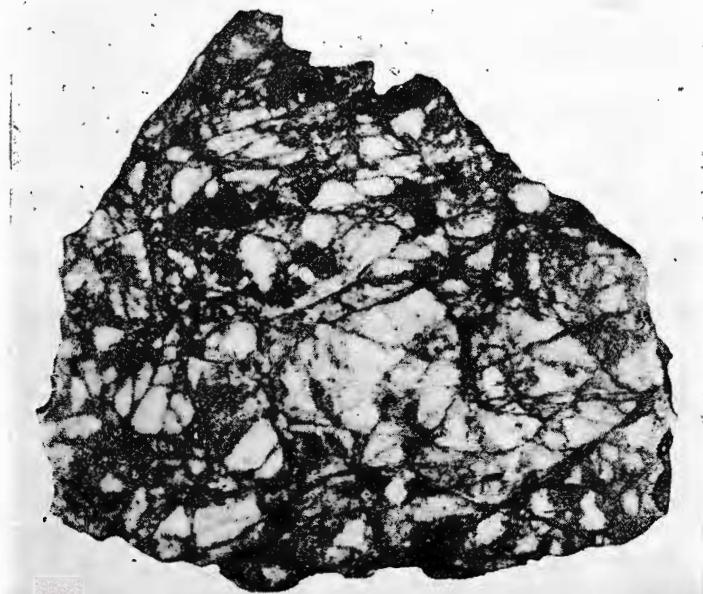


Fig. 1. — Filon de cuarț cu mispickel și pirită. În partea de sus se observă o bandă de mispickel și pirită paralelă cu peretele filonului. Galeria 4 Crainic. Mărimea 1/1.

Filon de quartz à mispickel et pyrite. Dans la partie d'en haut on remarque une bande de mispickel et pyrite parallèle au parois du filon. Galerie 4 Crainic. Grandeur 1/1.

Fig. 2. — Breccie tectonică cu elemente de cuarț cimentate cu pirită. Galeria 3 Bogatu Bătrîn. Mărimea 1/1.

Brèche tectonique à éléments de quartz cimentés à pyrite. Galerie 3 Bogatu Bătrîn, Grandeur 1/1.

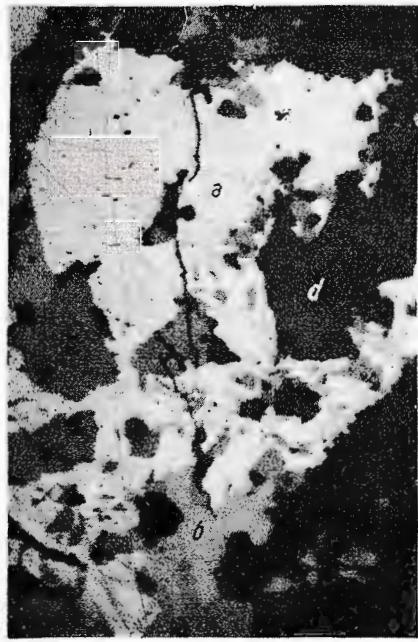
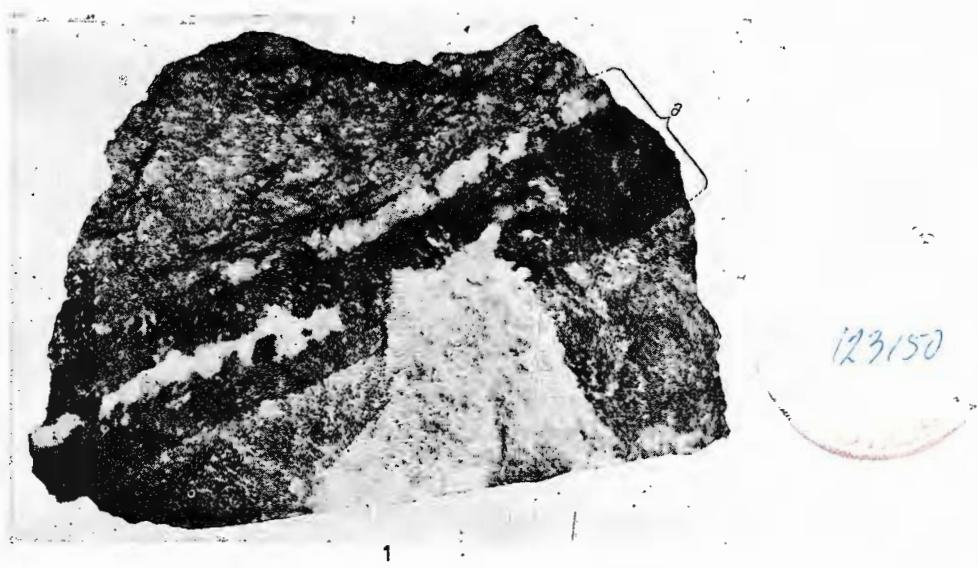


PLANŞA III

- Fig. 1. — Filon (a) de carbonați de fier și cuarț în gneise cuarțo-feldspatice. Pârâul Văliugelului. Mărimea naturală.
Filon (a) de carbonates de fer et quartz en gneiss quartzo-feldspathiques. Le ruisseau Văliugelului. Grandeur naturelle.
- Fig. 2. — Pirită cataclazată. Crainic. $\times 50$ N //.
Pyrite cataclasée. Crainic. $\times 50$ N //.
- Fig. 3. — Galenă (a), tetraedrit (b) și blendă (c) în gangă de cuarț (d). Galeria 4 Crainic. $\times 50$ N //.
Galène (a), tétraédrite (b) et blende (c) en gangue de quartz (d). Galerie 4 Crainic. $\times 50$ N //.



H. SAVU et al. Mineralizația de pirită și mispichel de la Văliug. Pl. III.



Institutul de Geologie și Geofizică. Dări de seamă ale ședințelor, vol. LXIII/2.



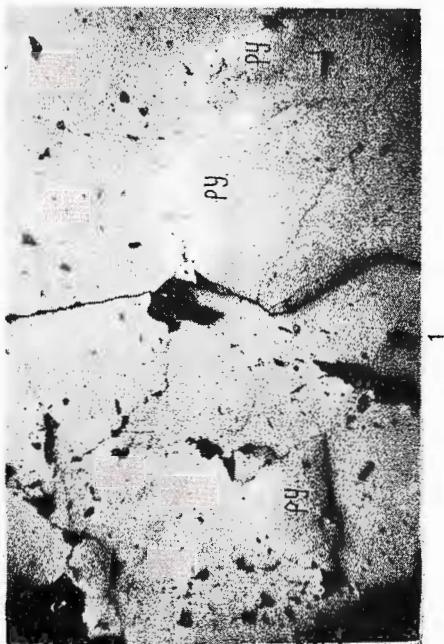
Institutul Geologic al României

PLANŞA IV

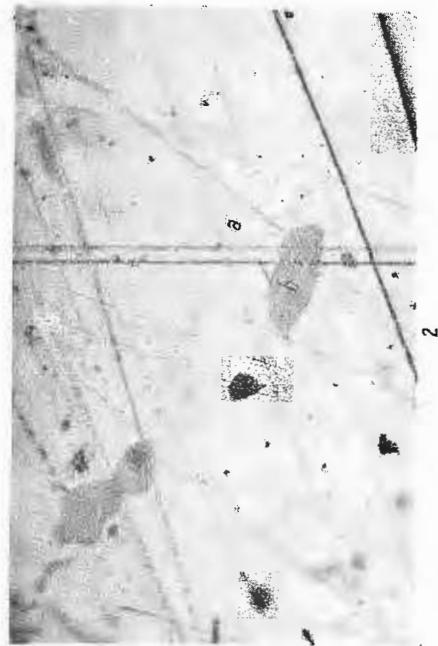
- Fig. 1. — Mispichel cu incluziuni de cristale de pirită (py). Galeria 4 Liscov.
× 150 N //.
- Mispickel à inclusions de cristaux de pyrite (py). Galerie 4 Liscov.
× 150 N //.
- Fig. 2. — Galenă (a) cu incluziuni de jamesonit (b). Galeria 4 Crainic. × 250 N //.
- Galène (a) à inclusions de jamesonite (b). Galerie 4 Crainic. × 250 N //.
- Fig. 3. — Separații globulare de calcopirită (a) în blendă (b), formate prin dezamestec. Galeria 1 Văliugel. × 100 ; N //.
- Séparations globulaires de chalcopyrite (a) en blende (b), formées par exsolution. Galerie 1, Văliugel. × 100 ; N //.
- Fig. 4. — Galenă (a) cu planele de clivaj curbată alături de pirită (b). Galeria 5 Stîrnic. × 100 ; N //.
- Galène (a) avec les plans de clivage courbés près de la pyrite (b). Galerie 5, Stîrnic. × 100 ; N //.

M. SAVU et. Mineralizăția de pirită și mispichel de la Văliug

Pl. IV.



1



2



3



4

Institutul de Geologie și Geofizică. Dări de seamă ale ședințelor, vol. LXIII/2.

123/150



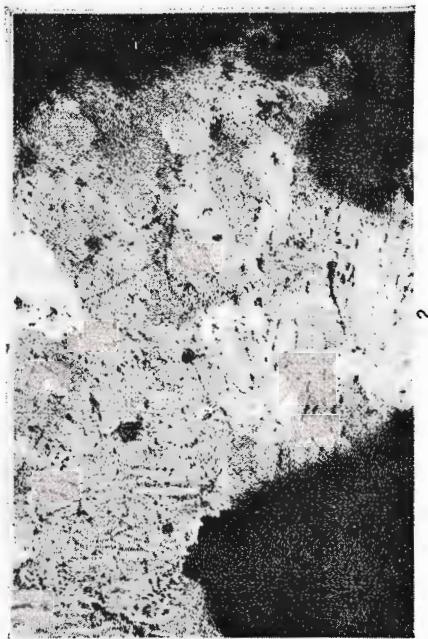
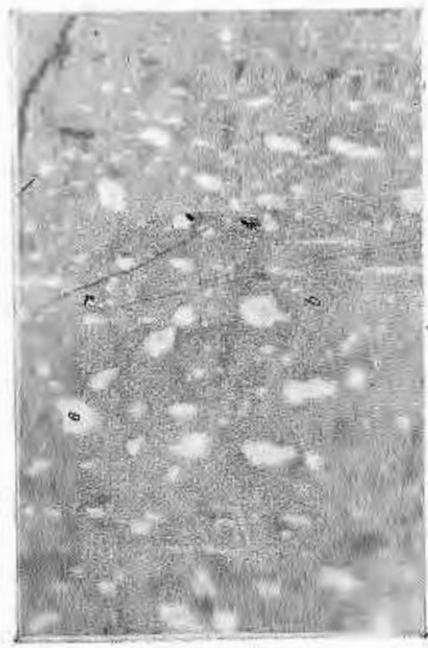
Institutul Geologic al României

PLANŞA V

- Fig. 1. — Structuri de dezamestec de calcopirită (a) în blendă (b). Valea Liscovului. $\times 150$; N //.
- Structures d'exsolution de chalcopyrite (a) dans la blende (b). Vallée du Liscov. $\times 150$; N //.
- Fig. 2. — Stibină. Valea Stîrnicului. $\times 100$; N //.
- Stibine. Vallée de Stîrnic. $\times 100$; N //.
- Fig. 3. — Stibină (a) concrescută cu berthierit (b). Valea Stîrnicului. $\times 250$; N //.
- Stibine (a) enchevêtrée avec la berthiérite (b). Vallée du Stîrnicu. $\times 250$; N //.
- Fig. 4. — Minereu din zona de oxidatie, format din lamele de hematit și limonit interstitial. Liscov. $\times 50$; N +.
- Mineraux de la zone d'oxydation, formé de lamelles de hématite et limonite interstitial. Liscov. $\times 50$; N +.



H. SAVU et. al. Mineralizația de pirită și mispichel de la Văliug.



2. ZĂCĂMINTE

RECENZII

F. FRIEDENSBURG, G. DORSTEWITS : Die Bergwirtschaft der Erde — die Rohstoffwirtschaft der Länder und ihre Grundlagen
Ferdinand-Enke-Verlag Stuttgart. Siebente Auflage, überarbeitet von Prof. G. Dorstewits.

Prima ediție a lucrării Prof. dr. F. Friedensburg a apărut în anul 1938, dar cel dintâi izvor al inspirației sale este pus în evidență de studiul său „Die mineralischen Bodenschätze als weltpolitische und militärische Machtfaktoren“ (260 pagini), pe care l-a publicat în 1936. Datele colectate atunci asupra răspândirii substanțelor minerale utile pe tot globul au însemnat punctul de plecare al preocupărilor referitoare la „Economia minieră a pământului“, a cărei penultimă ediție, a șasea, a fost publicată în anul 1964. Pentru completarea și ținerea la zi a documentării pentru primele șase ediții a muncit singur. La prelucrarea celei de a șaptea ediții, cind ajunse la vîrsta de 83 ani a solicitat colaborarea profesorului G. Dorstewitz de la Universitatea tehnică din Clausthal. Aceasta i-a transmis și prin testament îndatorirea de a-i continua opera.

Prezenta ediție, cu totul nou prelucrată, conține toate datele, care au putut fi procurate pînă în primăvara anului 1976.

Cartea conține 656 pagini cu numeroase tabele în text. Primul capitol se ocupă de economia minieră în general și o definește prin cuprinderea tuturor activităților economice referitoare la valorificarea zăcămintelor. Două tabele prezintă evoluția producției miniere mondiale între anii 1950—1973. Primul tabel redă valorile substanțelor minerale începînd cu petrolul, care în 1973 reprezintă 47,50% din totalul de 159 201,4 milioane dolari. Tabelul 2 arată valoarea produselor miniere pe țări în ordine descrescîndă, poziția R. S. România fiind între India și Brazilia.

Capitolul II este partea cea mai voluminoasă (493 pag.) a lucrării, care prezintă zăcămintele și producția de substanțe minerale din 170 de țări. Pentru perioada dintre 1950—1970 este redată producția la intervale de cinci ani și începînd din 1970 pînă în anul 1974, inclusiv, este menționată producția anuală a substanțelor exploataate.

Structura geologică a fiecărei țări deși succint prezentată, redă imaginea reală a regiunilor respective. Dealtfel, pentru fiecare țară este adăugată o listă bibliografică destul de cuprinzătoare.

Capitolul III (80 pagini) constă din statistica producției mondiale pentru fiecare substanță utilă în ordine alfabetică, de la aluminiu pînă la zircon și redă producția anuală începînd din 1965 pînă în 1974 inclusiv.



Capitolul IV este alcătuit din 54 hărți pe care sănt indicate pozițiile diferențelor zăcăminte din țările analizate în text, ceea ce prezintă, ca primă informare, o valoare deosebită.

Ultimul capitol, V, constă din registrul numelor și locurilor menționate în cuprinsul cărții.

Autorii sănt de părere că lucrarea se adresează în primul rînd minerilor și economiștilor minieri ; credem însă că în aceeași măsură interesează pe geologi și în special pe geologii care se ocupă de prospectarea substanțelor utile. De asemenea poate interesa un cerc mai larg de economisti și de studenți în geologie și geografie.

V. PATRICIU



Institutul Geologic al României

C U P R I N S

Pag.

1. A. Gurău, T. Gridan, I. Samoilă. Asupra unor sulfosăruri de argint și germaniu în zăcămîntul Roșia Poieni, județul Alba	3
2. J. Gyula, N. Garbașevschi. Considerații asupra piritei din mineralizația filoniană de la Jolotca (Carpații Orientali)	13
3. E. Hurezeanu, R. Bordea. Asupra unor mineralizații polimetalice de la Bordaru — Dîmbul cu fier, munții Poiana Rusă	27
4. I. Nițulescu, Paula Spiroiu, M a r g a r e t a D a v i d, D o i n a Butucescu. Contribuții la cunoașterea compoziției și structurii șisturilor bituminoase de la Anina și a transformărilor suferite în procesele termice, în vederea valorificării lor complexe	35
5. H. Savu, O. Maier, V. Serafimovici, Viorica Mîndruțou, G. Neguț, P. Andăr. Studiul mineralologic, geochimic și genetic al mineralizațiilor de pirită și mispichel de la Văliug (Carpații Meridionali)	71





Institutul Geologic al României

C O N T E N U

	<u>Page</u>
1. A. Gurău, T. Gridan, I. Samoilă. Sur la présence de quelques sulfosels d'argent et de germanium dans le gisement de Roșia Poieni, district d'Alba	11
2. J. Gyula, N. Garbașevschi. Considérations sur la pyrite de la minéralisation filonienne de Jolotca (Carpates Orientales)	24
3. E. Hurezeanu, R. Bordea. Sur des minéralisations polymétalliques de Bordaru — Dîmbul cu fier (Nădrag)	32
4. I. Nițulescu, Paula Spiroiu, Margareta David, Doina Butucescu. Contributions à la connaissance de la composition et de la structure des schistes bitumineux de Anina et des leurs transformations pendant les processus thermiques en vue de leur valorisation complexe	70
5. H. Savu, O. Maier, V. Serafimovici, Viorica Mîndroiu, G. Neguț, P. Andăr. L'étude minéralogique, géochimique et génétique des minéralisations de pyrite et mispickel de Văliug (Carpates Méridionales)	99

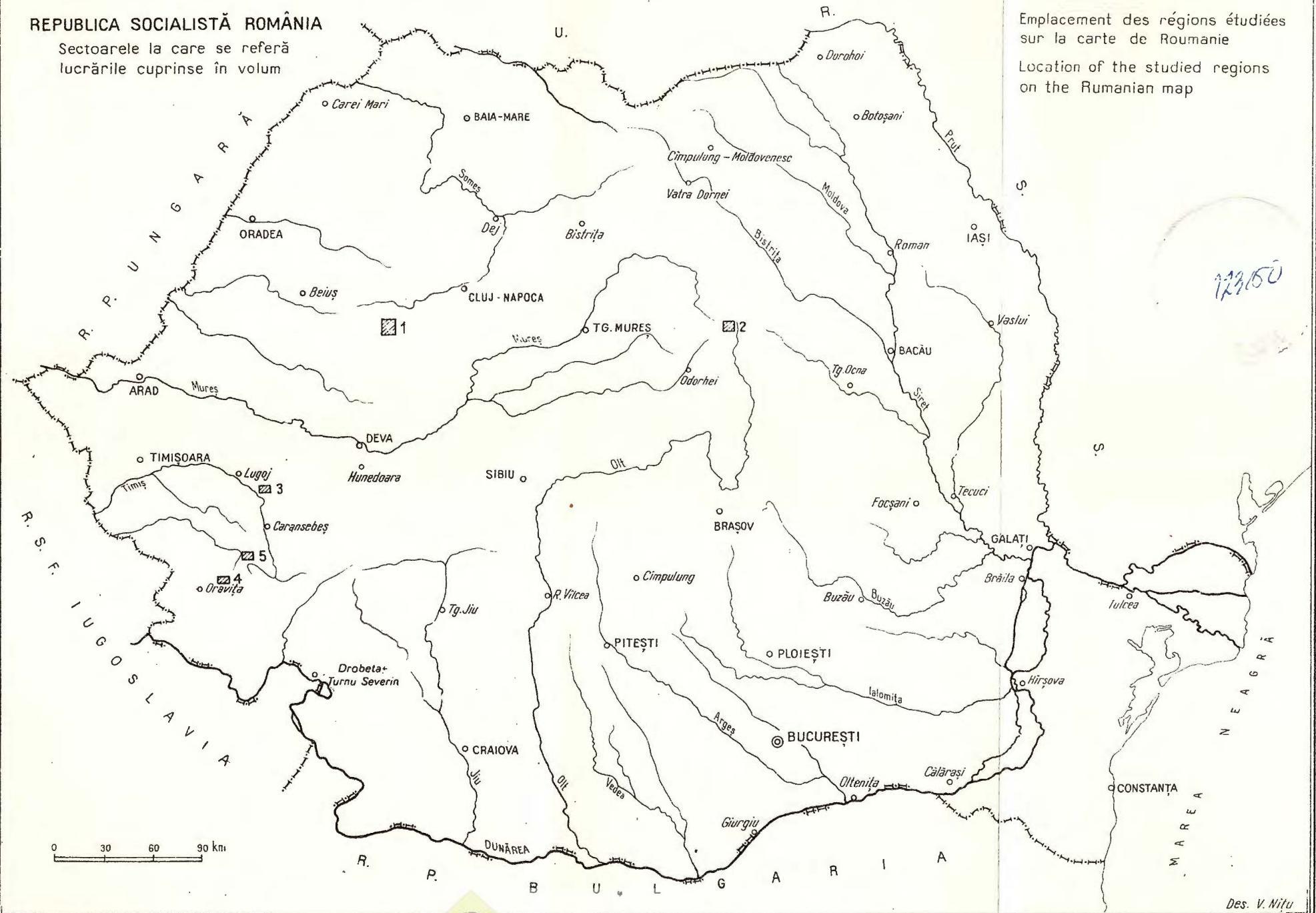




Institutul Geologic al României

REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Sectoarele la care se referă lucrările cuprinse în volum



Emplacement des régions étudiées sur la carte de Roumanie

Location of the studied regions on the Rumanian map

Des. V. Nitu

Tehnoredactor și corector : OVIDIU RIFAAT
Traducători : MARIANA BORCOȘ, ADRIANA NĂSTASE
Illustrația : CONSTANȚA BURLACU

Dat la cules : iunie 1977. Bun de tipar : septembrie 1977.
Tiraj : 900 ex. Hirtie scris I A. Format 70×100/56 g.
Coli de tipar : 7. Comanda : 278. Pentru biblioteci indicele
de clasificare : 55(058)

I. P. „Informația“, str. Brezoianu 23—25
București — România



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

Comptes rendus des séances (Dări de seamă ale ședințelor) ont été publiés le long des années dans le cadre des suivantes institutions:

- Institutul Geologic al României t. I-XXXVI (1910-1952)
- Comitetul Geologic t. XXXVII-LIII/I (1953-1966).
- Comitetul de Stat al Geologiei t. LII/2-LV/I (1967-1969)
- Institutul Geologic t. LV/2-LX (1970-1974)
- Institutul de Geologie și Geofizică - à partir du tome LXI (1975)



INSTITUT DE GÉOLOGIE ET DE GÉOPHYSIQUE

COMPTES RENDUS DES SÉANCES

TOME LXIII

1976

2. GISEMENTS



Institutul Geologic al României