MINISTERUL GEOLOGIEI
INSTITUTUL DE GEOLOGIE
ŞI GEOFIZICĂ

DĂRI DE SEAMĂ ALE ŞEDINŢELOR

COMPTES RENDUS DES SÉANCES

ZĂCĂMINTE

VOL. 70-71
1983; 1984

2

BUCUREŞTI
ROMÂNIA
1986

Coperta: Cristian Vasile

MINISTERUL GEOLOGIEI

INSTITUTUL DE GEOLOGIE ŞI GEOFIZICĂ

DĂRI DE SEAMĂ

ALE

ŞEDINŢELOR

VOL. 70—71

(1983 ; 1984)

2. ZĂCĂMINTE

BUCUREŞTI

1985

Coordonator științific dr. G. UDUBAȘA

Responsabilitatea asupra conținutului articolelor revine în exclusivitate autorilor

CUPRINS

Pag.

1. Berbeleac I., Avram A., Andăr P., Andăr A., Zămîrcă A., David M., Dumitru E., Nitu N. Mineralogy, Textures and Geochemistry of the Altîn Tepe Massive Sulphide-Iron Oxides Deposit, Central Dobrogea . . . 5
   Mineralogia, texturile și geochimia zăcămîntului de sulfuri și oxizi de fier de la Altîn Tepe — Dobrogea Centrală. (Rezumat) . . . 22
2. Macaleț V., Macaleț R. Mineralizația de sulfuri din zona Boița-Livezi (Munții Poiana Ruscă) 25
   Sulphide Mineralization from the Boița-Livezi Zone (Poiana Ruscă Mountains). (Summary) 49
3. Manea Al. Z. Skarne și ocurențe de baritină în regiunea „La două movile — Cerna Vest“ (Dobrogea de NV) 55
   Skarns and Barytine Occurrences in the „La două movile-West Cerna“ Region (NW Dobrogea). (Summary) 61
4. Papiu C. V., Bordea S., Iosof V., Neacșu V., Popescu F. Étude chimique et minéralogique des bauxites de la zone Ana-Secătura (Monts Pădurea Craiului) 63
   Studiul chimic și mineralogic al bauxitelor din zona Ana-Secătura (Munții Pădurea Craiului). (Rezumat) 81
5. Pomârleanu V., Intorsureanu I. Salinity of Fluid Inclusions of the Porphyry Copper Ore Deposits and their Significance in Geobarometry and Prospecting (the Lăpușnicu Mare Ore Deposit — Banat) . . . 83
   Salinitatea incluziunilor fluide din mineralizația porphyry copper și aplicațiile ei în geobarometrie și prospecțiune (mineralizația de la Lăpușnicu Mare, Banat). (Rezumat) 94
6. Pomârleanu V., Nedelcu L. La barytine de la vallée de la Ruda Mică (Șinca Nouă, les Monts Făgăraș d'est) 97
   Baritina din valea Ruda Mică (Șinca Nouă, Munții Făgăraș de est). (Rezumat) 106
7. Popa Gh. N., Șabliovschi V., Simon E. Observații privind posibilitatea recuperării unor elemente utile din apele de mină (mina Bălan) . . 107

Observations Concerning the Possibility of Recovering Some Useful Elements from Mine Waters (the Bălan Mine). (Summary) . . . 120
8. Savu H., Andăr P., Gaftoi F. The Copper and Pyrite Ore Deposit Associated with Ophiolites of Baia de Aramă (South Carpathians) . . . 125
Zăcămîntul de cupru și pirită asociat ofiolitelor de la Baia de Aramă (Carpații Meridionali). (Rezumat) 138
9. Udubașa G., Gaftoi F. Sulfur Isotopes of Some Alpine Ore Deposits and Occurrences from the Metaliferi Montains, Romania 141
Izotopii sulfului din unele mineralizații alpine (Munții Metaliferi). (Rezumat) 155

D.S. Inst. Geol. Geofiz., vol. 70—71/2 (1983 ; 1984), 1985, pag. 5—23
2. ZĂCĂMINTE

MINERALOGY, TEXTURES AND GEOCHEMISTRY OF THE ALTÎN TEPE MASSIVE SULPHIDE-IRON OXIDES DEPOSIT, CENTRAL DOBROGEA [1]

BY

ION BERBELEAC [3], AVRAM ȘTEFAN [2], PETRE ANDĂR [2], ANCA ANDĂR [2], ALLA ZĂMÎRCĂ [2], MARGARETA DAVID [3], ELENA DUMITRU [4], NICOLAE NIȚU [4]

Massive deposit. Disseminated ore. Sulphides. Iron oxide. Ore texture. Geochemistry. Mineral association. Trace elements. Genetic model. Volcano-sedimentary. Cyprus (?) type ; Dobrogea — Central Dobrogea.

Abstract

The upper unit of the Altîn Tepe series (Precambrian) is intensely retromorphosed and mainly formed of sericite-chloritic quartziferous schists, quartziferous-chloritic schists with albite and amphibolic schists. It contains some mineralizations in massive lenses and pyrite and magnetite disseminations. The massive mineralization mainly containing pyrite, magnetite and chalcopyrite, sphalerite and galena subordinated in the gangue of quartz and barytine, presents some important structural-textural transformations of "prograde" (the amphibolite facies with almandine) and "retrograde" types. The massive ore concordant with the neighbouring rocks is distinguished by an alternation of sulphide and magnetite bands. The magnetite is predominant towards the margins and in the upper part of lenses. The massive ore is usually covered by a dissemination ore formed of pyrite and without magnetite. The study of mineralogical and geochemical data demonstrates the volcanogene-sedimentary origin of mineralizations in this region.

[1] Received May 9, 1983 ; accepted June 1, 1985.

[2] Institutul de Geologie și Geofizică, str. Caransebeș 1, R 79678 București 32.

[3] Întreprinderea de Prospecțiuni Geologice și Geofizice, str. Caransebeș 1, R 79678 București 32.

[4] Întreprinderea minieră Altîn Tepe, Altîn Tepe.

Résumé

Minéralogie, texture et géochimie du gisement de sulfures massives et d'oxydes de Fe d'Altîn Tepe, Dobrogea Centrale. L'unité supérieure de la série d'Altîn Tepe (Précambrien), intensément rétromorphisée et constituée surtout de schistes quartzifères séricito-chloriteux, schistes quartzifère-chloriteux à l'albite et schistes amphiboliques, contient des minéralisations en lentilles massives et des disséminations de pyrite et de magnétite. La minéralisation massive contenant surtout de la pyrite et de la magnétite et de la chalcopyrite, blende et galène subordonnées dans la gangue du quartz et barytine, présente d'importantes transformations structural-texturales de type „prograde" (le faciès des amphibolites à l'almandine) et „rétrograde". Le minerai massif concordant avec les roches voisines se distingue par l'alternance des bandes de sulfures et de magnétite. La magnétite est prédominante vers la périphérie et dans le toit des lentilles. Le minerai massif est couvert d'habitude par un minerai de dissémination constitué de pyrite et qui manque de magnétite. L'étude des données minéralogiques et géochimiques démontre l'origine volcanogène-sédimentaire des minéralisations de cette région-là.

The origin of the Altîn Tepe deposit has been much discussed and there are four hypotheses : 1) metallic injections (Pascu, 1904) and hydrothermal solutions (Gurău, 1966) ; 2) mixed origin which admits both sedimentary geneses for pyrite and magnetite and an epigenetic source for chalcopyrite, sphalerite and galena (Codarcea, Petrulian, 1948) ; 3) volcano-sedimentary origin (Mureșan, 1969, 1972, Ianovici et al., 1971, Berbeleac et al., 1982) ; 4) sedimentary origin (Gheorghiu, 1958).

In the Altîn Tepe area the host rocks of the mineralization are part of a folded sequence of Precambrian metamorphic schists which form a regionally extended north-west trending belt. Northwards of this belt there are unmetamorphosed Paleozoic (Carapelit Formation — Permo-Carboniferous) and Mesozoic (Triassic-Lower Cretaceous) rocks. In this part there are also numerous rhyolite bodies, probably Triassic in age (Cădere, 1924 ; Bălan, 1966 ; Constantinescu et al., 1978).

A very detailed description of the ore mineralogy of the Altîn Tepe deposit is given by Codarcea, Petrulian (1948), Gurău (1970) and Mureșan (1969, 1972). The present study offers new data on the stratigraphic and structural relationships within the ore formation. The study also uses chemical data in order to explain the conditions of ore deposition.

Geology of the Altîn Tepe Area

The Altîn Tepe deposit lies at the upper part of the Altîn Tepe high-grade metamorphosed and retromorphosed Series (Mureșan, 1969) marking the boundary with the low-grade metamorphosed "greenschists" series.

In the Altîn Tepe area the sequence of the Altîn Tepe Series shows a thickness of more than 2 500 m and may be subdivided in two lithostratigraphic units (Pl. I).

1. The lower unit which includes high-grade metasediments represtend by gneisses, amphibolite and amphibolite gneisses, minor micaschist and biotite quartzite. The lower and upper parts of this unit consist of basic (tuff) rocks, some of them more than 150 m thick. The total thickness of this unit is unknown ; it probably exceeds 2 000 m. The rocks mentioned above are not continuous and the individual thicknesses vary to some hundred meters.

2. The upper unit is strongly retromorphosed and appears as two very narrow zones in the Altîn Tepe and Sacîr Bair areas. It is overthrusted by the "greenschists" series and represents a volcano-sedimentary pile probably 150—200 m thick. The main rock types, from bottom to top, are the following :

— 80—100 m quartz-feldspar chlorite schist, probably quartz-feldspar metasediments interlayered with quartz-rich varieties (quartz-muscovite-biotite ± garnet schist, quartz-chlorite-sericite schist) and amphibolite schists. The last ones are regarded as basic tuff levels. This basal sequence shows a relatively poorly developed layering and probably represents a sequence of poorly sorted sediments. These rocks show a roughly sorted material ; the crystal fragments are frequently angular to splintery. They consist mostly of albite, quartz and/or less altered biotite and muscovite ;

— 70—100 m sericite-chlorite quartz schist and chlorite-albite quartz schist with minor intercalations of quarzite, quartz-feldspathic metasediments and amphibole schists. This sequence comprises the compact sulphide-magnetite and most of the disseminated sulphide ores. It is to note as a rule the presence of the chlorite ± quartz ± albite schist (basic tuff) at the basis of the ore lenses. It means that the volcanic activity was present during the deposition of the ore formation.

As regards the "greenschists" series we point out the fact that it is a low-grade metamorphic series and consists of metagray wacke with chlorite phyllites and basic tuff intercalations (Mirăuță, Elena Mirăuță, 1962 ; Berbeleac et al., 1982).

The rocks of the Precambrian series represent a normal monoclinal flank with north-western strike (N 35—65°W/40—65°SW) and deep plunge (65—85°SW or SE) to the south-west (Mureșan, 1972 ; Berbeleac et al., 1982). The B axis plunges to the south-east.

In the Altîn Tepe area the following main disjunctive events have been recognized : a) the overthrust plane of the greenschist series on the Altîn Tepe Series ; b) the existence of at least two sets of faults : one with a NW-SE strike which represents the system of the Pecineaga-Camena regional fault, well developed in the Camena area, and another with a NE-SE strike, possibly more recent. Round the overthrust plane a "large shearing zone" is developed (Pl. I, Fig. 1).

The Mineralization Form

Two types of mineralization occur in the Altîn Tepe Mine and are to be distinguished by the differences in composition and mode of occurrence : a) massive ore obviously related to the chlorite-quartz $\pm$albite schists from the upper unit of the Altîn Tepe Series ; the ore consists of sulphides and Fe oxides ; b) disseminated pyrite ore in sericite-quartz schists and chlorite quartz $\pm$ albite usually situated in the hanging wall and the footwall of the massive ore.

These two types of mineralization form small lenses which plunge by 30—45°SE and dip to SW (60—85°).

The massive ore in the Altîn Tepe Mine forms four lenses : two of them (no. 1 and no. 3) crop out in the Altîn Tepe hill, lens no. 2 appears at the level —125 m and lens no. 4 is developed only between the levels —125 and —400 m. A recent borehole — F 63656 A — has reached lens no. 3 at a depth of 530 m (m 1172—1183), below the last mining level (—750 m). It means that the massive ore lenses from the Altîn Tepe Mine are known at depth on an interval of at least 1100 m. On the plane of plunge (30—40°SE) the mineralization was controlled on more than 3000 m.

The dimensions of the massive ore lenses are small and the strike length ranges between 30—80 m ; the thickness ranges between 3—18 m (Mureşan, 1969 ; Berbeleac et al., 1982).

It is to underline that except some local tectonic displacements the ore-bearing rocks can be regarded as normal members of the stratigraphic sequence of the upper unit of the Altîn Tepe Series.

The disseminated ore appears around the massive ore or as an isolated body at different levels of the upper unit of the Altîn Tepe Series. In the latter case, at the level of —750 m, in the footwall of lens no. 1, there are other six discontinuous levels of disseminated pyrite ore related both to sericite-quartz schist, chlorite-quartz $\pm$ albite schist and to amphibolite schist (Pl. I, Fig. 3). Out of these levels the third one probably represents the south-eastern prolongation of lens no. 2, as it consists of alternating massive pyrite lenses of 2—3 cm and small amounts of sphalerite and galena, situated at the limit between the two sequences of the upper unit. As regards the relationship between massive and disseminated ores, we point out the following :

— the disseminated ore mainly consists of pyrite and lacks in magnetite ;

— within the same lens, either at the same level or at different levels, the limit between the two types of ore is marked by the progressive decrease of the mineralization degree ; there are several instances when barren schists do suddenly appear ;

— the massive ore usually lies in the central part of the ore body ; there are many differences in size, morphology and mineral compositon (Pl. I, Fig. 3) ;

— the lenses with massive and disseminated ores are situated in a pile 50—70 m thick and are set out "en échelon". Each lens is formed of 1—2 dissemination bodies (1A, 1B, 2A, 2B, 3A, 3B), which seem to increase to the surface ;

— the most representative disseminated ores are related to quartz-rich sericite schist, as for instance bodies 2A and 2B.

Ore Textures

The most striking primary textural feature of the ore is usually the fine compositional banding 0.1 to 10—15 cm thick. However many compositional bandings between 15 and 150 cm are known (lens no. 3, level 600). This layering is structurally concordant with the ore-host rock contacts and with the bedding. It is marked by numerous alternating rhythms or microrhythms with the same or different structure and mineralogical compositon (Pl. II, Fig. 1 b, c, Pl. III, Fig. 1 b, c).

The layered sulphide and Fe oxides bands of different composition are interlayered with schists bands.

In the almandine-amphibolite facies the competent minerals such as quartz or quartz-magnetite from banded ore are stretched, become discontinuous and form boudins (Pl. III, Fig. 2 a). These minerals, as well as schistous rock fragments or muscovite and chlorite are detached, contorted and sometimes rounded up by tectonic rolling (Pl. III, Figs. 1—4). Elongated, rotated or rounded pyrite and magnetite appear concomitantly (Fig. 1 b, Pl. III, Figs. 1, 4). It is notable that typical parallel texture distinctly bends around the "hard bodies" of pyrite and magnetite (Pl. III, Fig. 2 a) with sheared zinc and copper ore and strongly oriented flakes of chlorite and/or sericite do appear. The metamorphism is complex in nature and includes the brecciation of brittle minerals, the "filter pressing" of "plastic" minerals into fissures and irregularly-shaped aggregates.

The effects of retrograde and dynamic metamorphism are materialized in obvious deformations with brecciated fragments of brittle minerals (pyrite, magnetite, quartz) noted along the slip planes due to the stringing out of hard porphyroclasts in parallel arrangement within softer minerals (e.g. chalcopyrite) (Pl. III, Figs. 1, 4 b, c). A pronounced breccia texture was also remarked along younger faults or shearing zones which affect the ore bodies (lenses no. 1, 3). The deformational textures subsequent to the principal event of metamorphism such as cataclastic brecciation of pyrite and magnetite are the most representative for the ore lenses. These textures indicate a complex history of deformation and aureoling involving secondary and differential recrystallization of pyrite, chalcopyrite, sphalerite and magnetite (Stanton, 1972). As a result, most of the ore lenses from the Altîn Tepe Mine show a cataclastic feature. The bedding texture with rhythms of mineral mixtures represents an essential feature of the massive ore of Altîn Tepe type (Pl. III, Figs. 1, 4).

According to Maiden (1972, fide Wolf, 1976), Boots (1972, fide Wolf, 1976) and Lawrence's (1973) studies of textures, it results that the massive ore lenses from Altîn Tepe formed in marine sedimentary environments have undergone both a high-grade metamorphism and a retrograde metamorphism and represent now two types of ore : "prograde ore" and "retrograde ore".

Ore Mineralogy

Pyrite, magnetite and chalcopyrite are the main minerals of each of the ore lenses with minor amounts of sphalerite, hematite-magnetite, galena and pyrrhotite. The major gangue constituents show significant variations within lenses ; quartz, chlorite, sericite, feldspar-epidote, baryte in predominant sulphide ore and quartz, baryte $\pm$ chlorite, feldspars in massive Fe oxides ore. Other gangue minerals — calcite and garnet — are present in small amounts.

A distinctive feature of the mineralogical composition of massive ores is generally the presence of a "magnetite envelope" on the margin of the ore body. These "envelopes" have a discontinuous character caused both by the primary conditions of magnetite deposition and by the degree of faulting. We point out that most of the magnetite substantially appears in the hanging wall of ore lenses.

Pyrite is a dominant component of massive and disseminated lenses. It forms sole and mixed aggregates within rhythms of alternating bands. Pyrite masses were subject to intensive deformation and tend to persist in "retrograde" ore under cataclastic aspect. However, pyrite especially formed in the quartz-sericite schist displays typical panidiomorphic granoblastic textures (Pl. II, Fig. 1 c, Pl. IV, Fig. 1).

The following pyrite textures have been recognized in the ore :

1. Minute spherical bodies (5—20 μ) usually as swarm inclusions in magnetite grains (Fig. 1 a), more rarely in pyrite porphyroblasts. According to Ramdohr (1969) the spherical pyrite may be resulted from precipitation of pyrite under bacterial action ;

2. Euhedral, subhedral and clastic grains with fine-grained size (0.02—0.12 mm) are typical for fine massive "retrograde" ore and shearing zone ore rich in base metal sulphide or for the matrix of porphyroblastic and clastic porphyroblastic grains of massive ores (Pl. II, Fig. 1, Pl. III, Figs. 1, 4, Pl. IV, Fig. 2) ;

3. Anhedral, subhedral and euhedral grains with medium-grained size are common for textures of massive and dissemination ores ;

4. Porphyroblastic and clastic porphyroblastic grains with coarse-grained size (1—7 mm) have been frequently remarked in "prograde" ore and "retrograde" ore (Pl. II, Fig. 1 a, Pl. III, Fig. 1, 4 b).

The pyrite masses contain, in "retrograde" ore, varying amounts of coarse to fine-grained magnetite, quartz and other gangue minerals and also fine-grained chalcopyrite and sphalerite aggregates. The base metal sulphides replaced the pyrite grains (Fig. 1 c, d, Pl. IV, Fig. 2, 4). Cubic or elongated pyrite grains are frequent within quartz-sericite schists.

Magnetite-hematite was recorded in the massive ore as coarse-grained in fine rhythms (1—30 mm) and coarse rhythms (50—200 cm) with or without sulphides. In compact and mixed ore masses it appears as large porphyroblasts with elliptical forms usually parallel to the foliation of schists. In mixed ore the magnetite porphyroblasts are frequently rounded or broken in many anhedral-angular grains associated with quartz and baryte aggregates. The rests of small bands with angular shape and different size, of quartz-baryte-magnetite composition and black colour, are very typical of this type of ore. In this case the magnetite grains are sometimes replaced by hematite (Fig. 1 c) and cemented by base metal sulphide (Fig. 1 c, d). Hematite locally occurs as thin plates along the margin of the magnetite grains or along its internal fissures (Fig. 1 c).

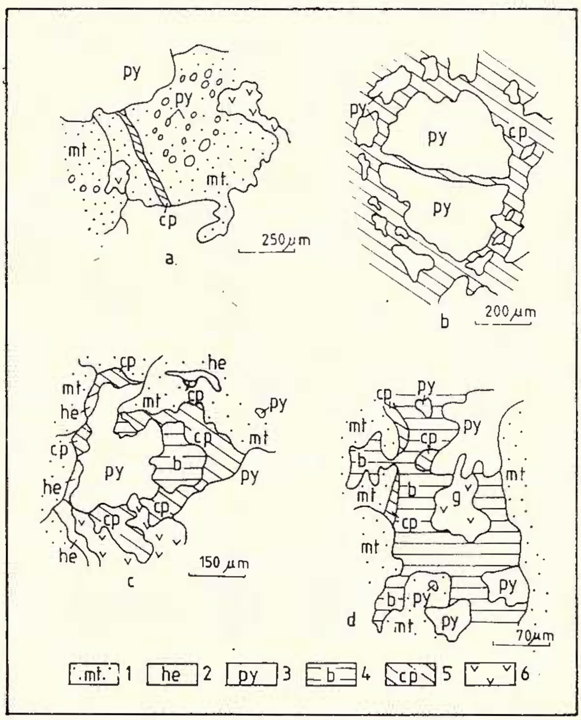


Fig. 1. — Microscopical details of the ore lens no. 1, level —750 m; a, minute, spherical pyrite bodies included in magnetite; b, pyrite porphyroblast replaced and cemented by chalcopyrite; c, d, magnetite replaced by hematite and fine grained chalcopyrite and sphalerite. 1, magnetite; 2, hematite; 3, pyrite; 4, sphalerite; 5, chalcopyrite; 6, gangue minerals.

We note the fact that the pyrite-chalcopyrite-magnetite-sphalerite-galena assemblage is characteristic of the central part of the massive lenses, while the magnetite-(hematite)-baryte one occurs usually at the top and along the strike of individual lenses.

Etched with concentrated HCl, some magnetite grains show "etch cleavage", twins and disoriented microstructure given by individual bladed, wedge-shaped, lath-like rhombohedral crystals of the pre-existing hematite. This means that at least a part of the magnetite from Altîn Tepe, like the ores from Rhodes Ridge and Pilbara District, Australia (Tsu-Ming Han, 1978), has been formed from hematite.

The inclusions noted in some magnetite grains consist of gangue minerals (quartz, muscovite, garnets, feldspar, epidote) and metallic minerals (pyrite and chalcopyrite) with irregular arrangement (Pl. IV, Fig. 3).

As concerns the origin of magnetite, Eugster and Chou (1973) showed that it developed by the reduction of ferric-oxides-hydroxide with organic matter during diagenesis and metamorphism.

Chalcopyrite is the second most abundant sulphide and occurs mainly (5—10%) in fine-grained ore breccia texture. It is mainly present as infillings of the cracks between and in pyrite (Fig. 1 b, Pl. IV, Fig. 4) or magnetite grains (Fig. 1 a) and locally as larger separate masses or as patches of extremely fine-grained pyrite/chalcopyrite/magnetite mixtures (Pl. III, Fig. 1 b, c, Fig. 4 a, b). In massive magnetite ore chalcopyrite is rare and in sulphide ore it decreases with the increasing degree of crystallization. A local enrichment has been remarked in angular grey quartz fragments from mixed ores (Pl. III, Fig. 1 c) and in axial cleavage quartz fissures of microfolds from quartz-sericite schists (Pl. III, Fig. 2 b).

Sphalerite appears in very small amounts. Just like chalcopyrite it fills the cracks in pyrite and sometimes forms the cement of anhedral pyrite grains (Pl. IV, Fig. 2) or is replaced by chalcopyrite (Fig. 1 c).

Galena is relatively uncommon both in massive and disseminated ores. It appears as fine anhedral grains associated with chalcopyrite and sphalerite in fine-grained ores.

In the upper parts of the mine (above —210 level) and at the surface, as a result of weathering processes chalcopyrite and pyrite pass to limonite, chalcanthite, jarosite, gypsum, malachite, azurite, cuprite, chalcocite and covellite.

Rutile is common for sulphide bands but in very minor amounts. It appears as isolated fine grains.

Quartz, sericite, muscovite, chlorite and baryte are the most common gangue minerals. These minerals and sometimes epidote, carbonates, feldspar (Pl. II, Fig. 2) and garnet represent the basic components of host rocks. All these minerals occur as relicts in fine or coarse-grained ores. Most of these relict minerals are frequently broken (quartz, Pl. II, Fig. 4) and cemented by new generations which sometimes appear as cross-cutting veinlets. These veinlets are frequent in magnetite-quartz-baryte bands and sometimes those filled by baryte-carbonates $\pm$ quartz pass from this type of ore to the marginal joint ore bands composed of sulphide and Fe-oxides (Pl. III, Fig. 1).

The well-banded iron ore consists of a mineral assemblage of magnetite-baryte-quartz-carbonate. The bands mainly consist of magnetite which occurs as clastic porphyroblasts or closely packed laminas coexisting with quartz baryte-quartz-carbonate ($\pm$ chlorite) or as massive layers practically avoided of gangue. The gangue bands, except those composed only of baryte and carbonates, are usually dark to nearly black. The baryte consists of coarse-grained aggregates. The baryte amount decreases from massive to disseminated ore (0—25%) and from chlorite-quartz schists (0—5%) to quartz-sericite schists (0—3%). We note that quartz-sericite schists contain numerous pressure shadows of quartz (Pl. IV, Fig. 1).

Alteration Zones

A local and very rich quartz-sericite zone has been remarked especially in the footwall quartz-sericite and chlorite-quartz schist. These zones are related to disseminated sulphide (pyrite) and to pronounced discontinuous features. It is possible to represent a zone of "silica" alteration. Like the Rosebery massive sulphide deposit (Green et al., 1981), the alteration preceded the Precambrian cleavage with fracturing of pyrite euhedra, the pressure shadows of quartz and sericite flakes representing probably sericitized feldspar phenocrysts. At present these flakes are elongated by at least three directions of deformation (D_1-D_3). It is important to note that there is a general passage towards the rich quartz-sericite-pyrite schist, to sericite (-muscovite $\pm$ feldspar)-quartz schist or chlorite ($\pm$ feldspar)-quartz schist. The varying proportions of quartz, chlorite, sericite, baryte, sulphide and less amounts of carbonate and frequent spatial change of pyrite dissemination lenses, as compared to massive ore lenses at different levels seem to be the main arguments for hydrothermal alteration zones.

Geochemistry

The geochemical investigations of the Altîn Tepe deposit are based on complete chemical and spectral analyses (altered rocks and ores), spectral analyses on ores, analyses on pyrite and analyses on magnetite (Berbeleac et al., 1982). A number of 5800 chemical analyses were utilized in a geostatistic-mathematical study (programme in FORTRAN IV — computer FELIX C-256).

The chemical analyses of altered rocks (Berbeleac et al., 1982) reflect the chemical changes due to alterations and do not reflect only the variations in original rocks. From these data the following general conclusions have resulted :

1. Al, Fe^{3+}, Ti and P appear to have been neither enriched ;
2. Si, Mn, Mg, K and H_2O are enriched ;
3. Na and Ca are strongly depleted ;
4. Ba is enriched ;

5. Fe(S) is enriched ;

6. variation of Zn and Pb is worth mentioning.

These changes are similar to those remarked by Jijima (1974, fide Green et al., 1981) for the Kuroko deposits and Green et al. (1981) for Rosebery deposits (Tasmania).

The 5800 analyses have been grouped in statistical collectivities adequate for lenses and types of ore. They have been used to define the geochemical features of the mineralization by characterizing the variability, in order to find out the correlation relationships and the quantitative ratio of the chemical elements analysed (S, Cu, Pb, Zn and Fe) from the massive dissemination ores.

The bi- and tri-modal aspect of frequency hystograms (Figs. 2, 3) shows the unhomogeneous character of data. This fact previously established by the parable method (Ianovici et al., 1971) points to the presence of some homogeneous subcollectivities of the sample with different statistical parameters.

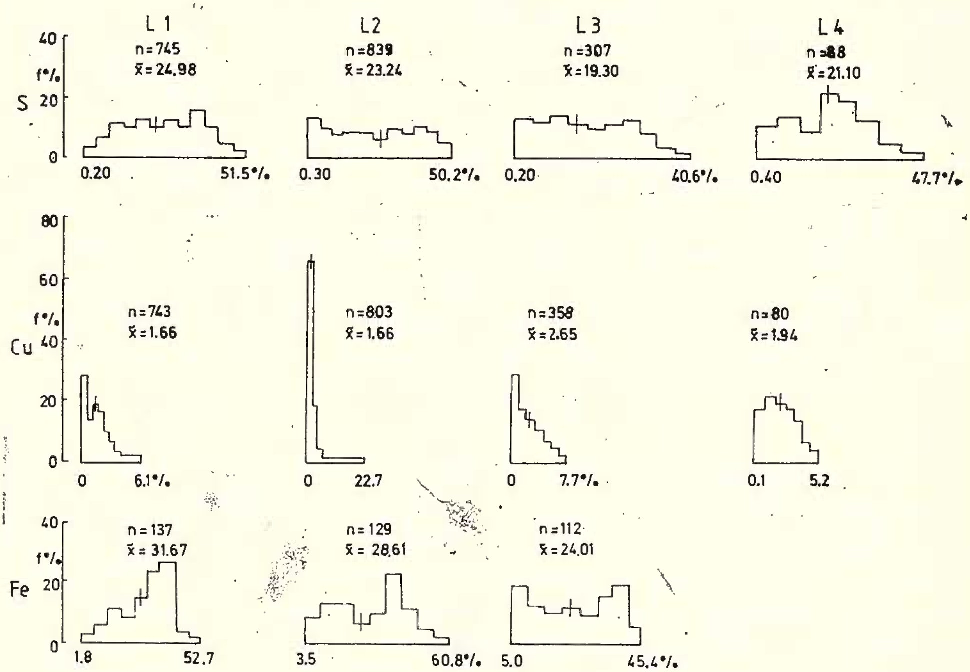


Fig. 2. — Histograms of S, Cu and Fe for massive ore ; L_1-L_4, lenses ; n, number of samples ; $\overline{x}$, mean.

The variability of element contents from the Altîn Tepe mineralization has been established by means of some statistical indicators such as : means, dispersion and variation coefficient calculated in concordance with the statistical distribution law through the moment method. The quantitative checking of statistical distribution laws has shown that the element content analysed generally presents the following statistical distribution : normal distribution for S content of massive and disseminated ore and for Fe content of massive ore ; log-

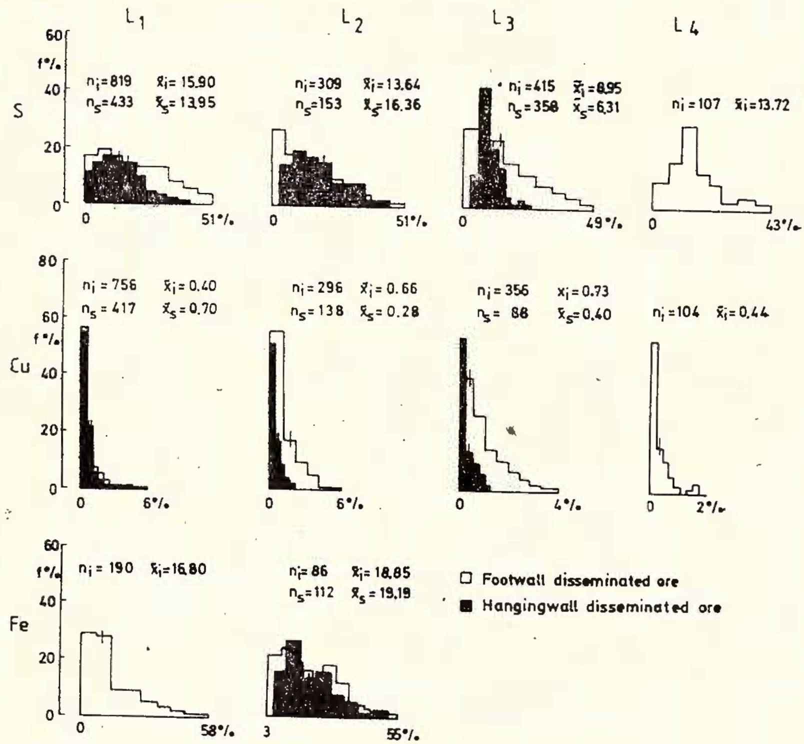


Fig. 3. — Frequency histograms of S, Cu and Fe. n_i and $\bar{x}_i$, number of samples and mean for the footwall disseminated ore : n_s and $\bar{x}_s$, number of samples and mean for the hangingwall disseminated ore. L_1-L_4, lenses.

normal distribution for Fe content from disseminated ore and for Cu, Pb, Zn contents from both types of ore. The statistical distribution law of S and Fe contents suggests a vertical unhomogeneity of the mineralization inferred by deviation from the statistical repartition model accepted by a single type of ore.

The low value of the correlation coefficient between S and Fe total ($r = 0.30$) in the massive ore from lens no. 1 is accounted for by the sample from magnetite zones. The same explanation is valid for the absence of correlation between Fe and Cu in the presence of a satisfactory correlation between S and Cu ($r = 0.56$). The pyritic dissemination ore from the footwall of lens no. 1 is pointed out by a good correlation between S and Fe ($r = 0.70$). It is interesting to note that Pb and Zn from lens no. 1 are concentrated in the same zones, irrespective of the ore type.

In the massive ore from lens no. 2 the relationship between the chemical elements are the following : positive correlation between Cu and Fe contents, satisfactory correlation between S, Cu, Zn and Fe contents and/or low and negative correlation between Pb, Zn and Cu contents. The analysis of the correlation type suggests a different behaviour of the chemical elements analysed from the hanging wall of lens no. 2 as compared to those from the footwall. Like in the disseminated ore from the hanging wall of lens no. 2, pyritous ore prevails and in it the antagonism between Fe and Zn accounts for the Zn concentration in the host rock ($r_{Fe-Zn} = 0.40$). The dissemination from the footwall of this lens is characterized by increased values of the correlation coefficients among all chemical elements, with a tendency, as compared to Zn, of a higher concentration of Pb within the pyrite and chalcopyrite zone.

The correlations for the massive ore from lens no. 3 are positive between S, Cu and Fe ($r > 0.70$). As regards the footwall pyritous ($\pm$ sphalerite) disseminated ore of this lens, chalcopyrite presents a reserve behaviour as compared to pyrite.

As regards lens no. 4, we note that S and Cu which have been analysed show a satisfactory correlation.

The different behaviour of the chemical elements at different stratigraphic levels of massive and disseminated ores suggests that the ore spread out by hydrothermal solutions during successive times is the source of the Altîn Tepe mineralization. The metallic content of the solutions decreases from lenses no. 1 and 2 towards lens no. 3 (Mureșan, 1972).

The quantitative relationship between the metallic elements (Fig. 4) from the Altîn Tepe deposit points to the following :

— the massive ore from lenses no. 1, 2 and 3 shows copper-pyrite features and low grade Zn, with the maximum of frequency similar to the intensity and content ;

— the disseminated ore from the hanging wall of the lenses consists of copper-pyrite, more obvious in the case of lens no. 1, and zinciferous tendencies in lenses no. 2 and 3 ;

— the disseminated ore from the footwall of the lenses contains greater amounts of cupriferous-pyrite and zinc than the disseminated ore from the hanging wall.

A number of 13 trace elements have been identified in the massive and disseminated ore bodies from Altîn Tepe (Berbeleac et al., 1982). Out of these only Ag (37 ppm in pyrite and 45 ppm in chalcopyrite and Sn (56 ppm in pyrite and 73 ppm in chalcopyrite) can be considered as by-products.

The study of trace elements in the Altîn Tepe ore deposits allows us to remark the following :

1. The Co (13—950 ppm), Ni (< 3—105 ppm), V (24—170 ppm) and Ti (550—3400 ppm) values in disseminated ore increase as com-

pared to massive ore (Co — 3—115 ppm, Ni — 3—12 ppm, V — 14—45 ppm, Ti — 50—1900 ppm) while the Mn contents (37—700 ppm) are smaller than those from massive ore (700—6000 ppm). The same behaviour of Ni, Co and V in both ore types suggests a common origin

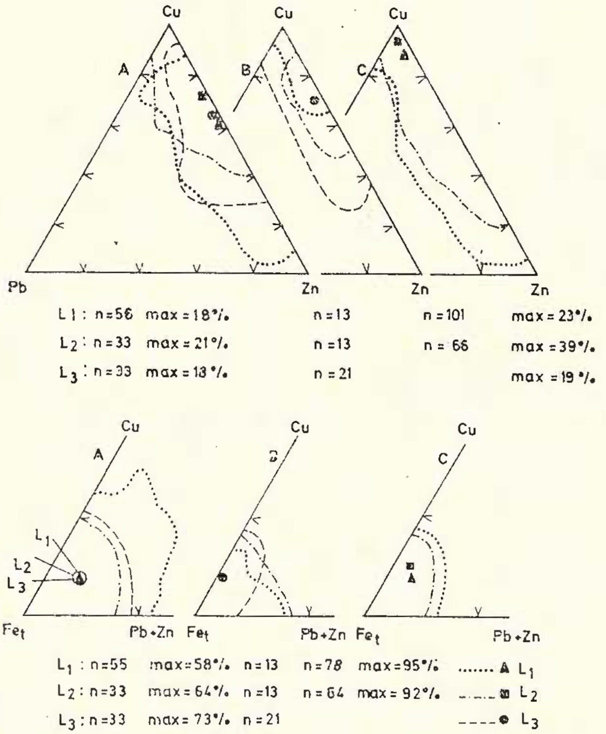


Fig. 4. — Ternary diagrams for massive and disseminated ore. A, compact ore; B, hangingwall disseminated ore; C, footwall disseminated ore. L_1-L_3, lenses.

of the mineralization (Fig. 5 a). It is also to note the prevalence of Co and Ti, comparatively with Ni in massive ores (Fig. 5 b).

2. The diagram of couples Ga-Zr (Fig. 5 c) and V-Ti (Fig. 5 d) for disseminated ore and Mn-Ti (Fig. 5 e) and V-Ti (Fig. 5 f) for massive ore points to positive correlations.

3. The spectrographic analysis of pyrite from both types of mineralization shows great differences : < 3—500 ppm Co, < 10—115 ppm Ni, 7.5—100 ppm Mn and < 30—270 ppm Ti in massive ore and 49—550 ppm Co, < 10—63 ppm Ni, < 5—180 ppm Mn and 110—1000 ppm Ti in disseminated ore (Berbeleac et al., 1982). These data are generally similar to data offered by the studies of Loftus-Hills and Solo-

mon (1967) and Green et al. (1981). According to these authors, in volcanic-hosted deposits pyrite associated with copper mineralization tended to show relatively high trace Co values.

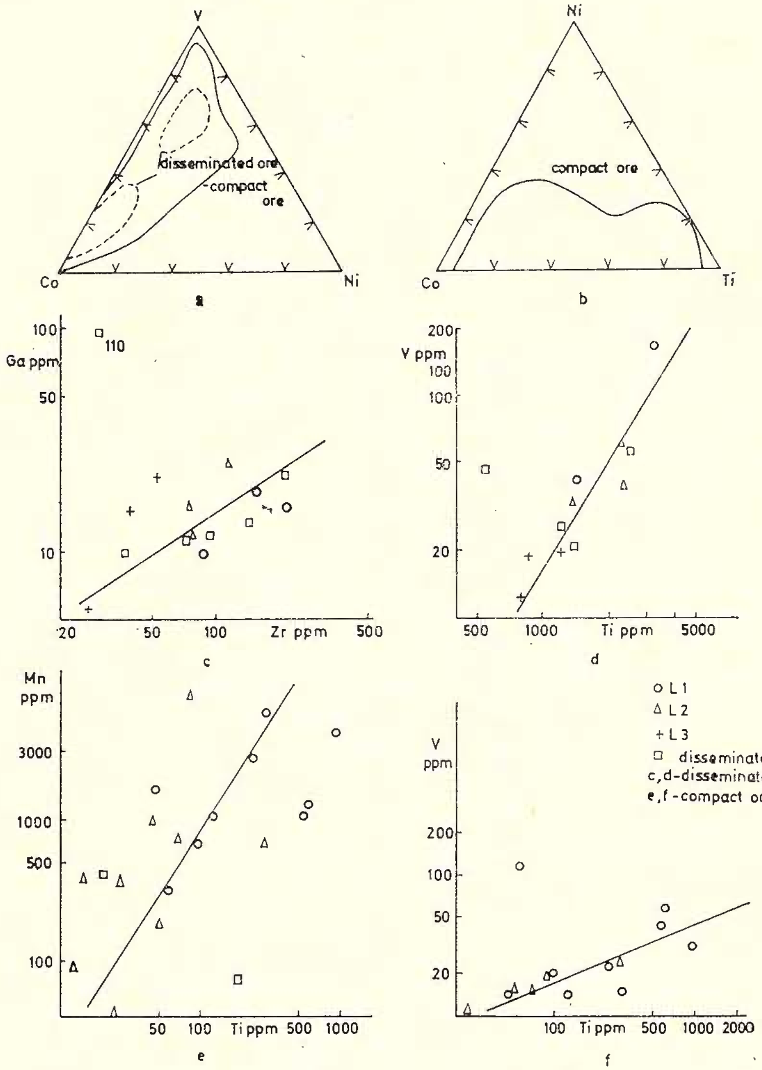


Fig. 5. — Trace element diagrams for disseminated and massive ore from the Altîn Tepe deposit. L_1-L_3, lenses.

Constitution of the Altîn Tepe Ore Deposit

The sheet-like form of the ore lenses and the concordant mineral banding suggest that the Altîn Tepe ore deposited on the sea floor. This allows us to recognize two main moments of ore deposition. Between these moments separated by short time intervals, other very short events took place and materialized in thin layers of disseminated sulphide ore. These two moments correspond to the deposition on the sea floor of disseminated and massive ore of lens no. 2 and the ore of lenses no. 1 and 3 (Fig. 6).

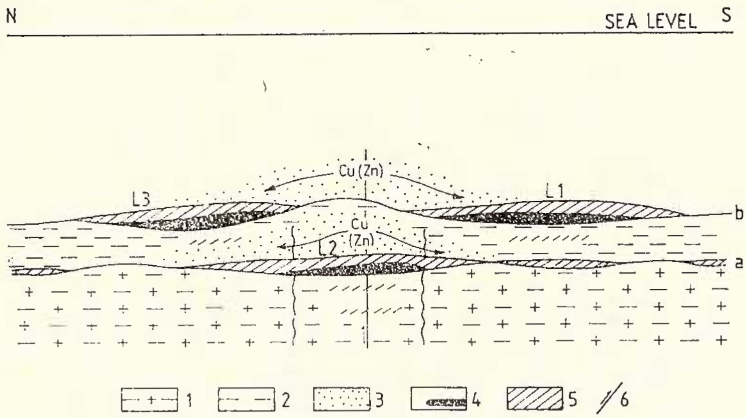


Fig. 6. — Sketch illustrating the possible ways of ore deposition in the Altîn Tepe deposit. a, b, events of ore deposition. 1, lower unit of Altîn Tepe Series ; 2, upper unit of Altîn Tepe Series ; 3, marine ore solution ; 4, massive ore ; 5, disseminated ore ; 6, fault.

The genetic model shows that the sea floor had been affected by an important fault and at the same time other minor and lateral faults appeared. These two moments of faulting are responsible for the circulation of the hydrothermal solution and for the conical plumes with particulate matter (Fig. 6). From conical plumes rained down the sulphide and Fe-oxides in order to form the massive and disseminated ores. According to Green et al. (1981), the hydrothermal solutions often raise by a few meters above the sea floor and decrease that heat as a result of diffusion. This moment dovetails the first precipitation and deposition of the sulphide and Fe-oxides on the lowest part of the basin. The deposition has been probably influenced by currents which cross rapidly the silica gel and the ore from the most so that there was a maximum deposition on the deepest part of the basin (Fig. 6). The primary fine and/or coarse-scale layering of ore is explained by pulses of the fluid carrying ore particles. At the same time with these pulses the oxygen fugacity and pH and Eh of the environment change being successively marked by the alternative rhythms of sulphide and magnetite. All of them may be released under shallow water conditions.

Conclusions

The main conclusion that can be drawn from this study is that the massive and disseminated sulphide-Fe-oxides from Altîn Tepe are of stratiform nature and present concordant small- and medium-scale layering. The deposition process developed on the sea floor under the conditions of continuous changes of pH, Eh, oxygen fugacity, salinity, temperature, currents and other factors. The primary ore underwent important changes due to regional high-grade metamorphic processes (amphibolitic facies) and to retrograde and dynamic metamorphism. The Altîn Tepe ore deposit preserves thus some relicts of "prograde" ore and is in general "retrograde"; it lies in a retromorphic schist zone.

The coexistence in the same lenses of sulphide and Fe-oxide (magnetite) in fine-, medium- and coarse-scale bands denotes the complexity of ore deposition.

The lack of data on temperature and salinity of solutions and sea water, depth of water and sulphur isotopic values makes difficult, at present, the drawing up of a genetical model similar with others from literature. However, our model of the Altîn Tepe deposit shows a high similarity with the Rosebery massive sulphide deposit (Green et al., 1981), only as regards the deposition of ore and not the mineral assemblages. Taking into account the mineral assemblage of this deposit, it seems to be of uncommon type. Consequently, it has been called the Altîn Tepe type. As regards the five massive sulphide types of deposits (Joma, Lokken, Gjervik, Cyprus and Kuroko — according to Pearce and Gale, 1976), the Altîn Tepe deposit presents some common features with the Cyprus and Joma types. This is due to the fact that a metamorphosed sedimentary sequence interbeds with the volcanic rocks.

REFERENCES

Berbeleac I., Ștefan A., Andăr P., Andăr Anca, Zămîrca Alla, David Margareta (1982). Report, arch. *Inst. Geol. Geophys.*, Bucharest.

Bălan M. (1966) Report, arch. *Inst. Geol. Geophys.*, Bucharest.

Cădere D. M. (1924) Rocile eruptive de la Camena, Dobrogea. *An. Inst. Geol. Rom.*, XI, București.

Codarcea Al., Petrulian M. (1948) Report, arch. *Geol. Inst.*, Bucharest.

Constantinescu R., Anton L., Medeșan Al., Zămîrcă Alla, Iosof V. (1978) Report, arch. *Inst. Geol. Geophys.*, Bucharest.

Eugster H., Chou I. M. (1973) The depositonal environments of Precambrian banded iron-formation. *Ec. geol.*, 68, 1 144—1 168.

Gheorghiu C. (1958) Considerații asupra genezei unor acumulări de sulfuri metalice în șisturile cristaline din R.P.R. *An. Univ. Parhon*, ser. *St. Nat.*, 19, București.

Green R. G., Solomon M., Walshe J. L. (1981) The Formation of the Volcanic-Hosted Massive Sulfide Ore Deposit at Rosebery, Tasmania. *Ec. Geology*, 76, 304—338.

Gurău A. (1966) Cercetări geologice structurale (microtectonice) pentru prospectarea în extindere a zăcămîntului de la Altîn Tepe. *Rev. Minelor* XVII, 2, București.

— (1970) Structura în budine eșalonate a zăcămîntului Altîn Tepe-Movila Goală. *D.S. Inst. Geol.* LVI, 5, București.

Ianovici V., Dimitriu Al., Andăr P. (1971) Considerații chimico-statistice asupra genezei mineralizației de la Altîn Tepe. *D.S. Inst. Geol.*, LVII/2, București.

Loftus-Hills C. D., Solomon M. (1967) Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis. *Mineral. Deposita*, 2, 228—242.

Lawrence L. J. (1973) Polymetamorphism of the sulphide ore of Broken Hill, NSW, Australia. *Mineral. Deposita*, 8, 211—236.

Mirăuță O., Mirăuță Elena (1962) Observații asupra structurii geologice a regiunii Bașpunar-Camena-Ceamurlia de Sus (Dobrogea). *D.S. Inst. Geol.*, XLIV (1956—1957), București.

Mureșan M. (1969) Studii asupra zăcămîntului de pirită cu magnetit de la Altîn Tepe (Dobrogea centrală). I. Încadrarea genetică a mineralizației. *D.S. Com. Stat Geol.*, LIV, 2 (1966—1967), București.

— (1971) Asupra prezenței unei ferestre tectonice în zona șisturilor verzi din Dobrogea centrală (regiunea Altîn Tepe). *D.S. Inst. Geol.*, LVIII/5 (1969—1970), 127—154, București.

— (1972) Studii asupra zăcămîntului de pirită cu magnetit de la Altîn Tepe (Dobrogea centrală). II. Poziția stratigrafică a mineralizației. *D.S. Inst. Geol.*, LVIII/2 (1971), 25—51, București.

Pearce A. J., Gale H. G. (1976) Identification of ore deposition environment from trace element geochemistry of associated igneous host rocks. *Studies group of G.S. Land I.M.M.*, 14—24, London.

Pascu R. (1904) Studii geologice și miniere în jud. Tulcea (Dobrogea). *Bul. Minist. Agr. Ind. Comerț și Domenii, serv. Minelor*, 1, București.

— (1914) Zăcămîntul de minereuri de la Altîn Tepe-Ceamurlia de Sus, district Tulcea. *An. Inst. Geol.*, VIII, București.

Ramdohr P. (1969) The ore minerals and their intergrowths, 1—1 171, London.

Stanton R. L. (1972) Ore Petrology. Mc.Graw Hill, New York, N.Y., 713.

Wolf H. K. (1976) Handbook of strata-bound and stratiform deposits and general studies. *Tectonics and metamorphism*, 4, 1—429, Elsevier scientific publishing comp., Amsterdam.

MINERALOGIA, TEXTURILE ȘI GEOCHIMIA ZĂCĂMÎNTULUI DE SULFURI ȘI OXIZI DE FIER DE LA ALTÎN TEPE — DOBROGEA CENTRALĂ

(Rezumat)

Seria mezometamorfică Altîn Tepe, de vîrstă precambriană, cuprinde în unitatea superioară, de origine vulcano-sedimentară, mineralizații masive lentiliforme și de diseminare, sulfuri de oxizi de fier.

Mineralizațiile menționate ocupă partea superioară (70—100 m) din unitatea amintită, alcătuită preponderent din șisturi cuarțitice clorito-albitice și șisturi cuarțitice sericitoase-cloritoase, subordonat amfibolite.

Formațiunile seriei de Altîn Tepe, metamorfozate în faciesul amfiboliților cu almandin, au suferit procese de retromorfism, a căror intensitate maximă se asociază spațial cu planul de încălecare al seriei șisturilor verzi. În această zonă, șisturile unității superioare, inclusiv mineralizațiile cuprinse, sînt puternic deformate (milonite, blastomilonite etc.).

Mineralizațiile zăcămîntului Altîn Tepe alcătuiesc patru lentile de minereu masiv în partea superioară și trei în adîncime, marginal însoțite de zone de diseminări preponderent piritoase. Mineralizația pe înclinare este cunoscută pe cca 3 000 m, și cuprinde în cadrul minereului masiv pirită, magnetit, calcopirită, baritină, subordonat sfalerit, galenă, hematit etc. Lentilele de minereu au o dispunere „en échelon" și sînt situate într-o secvență de șisturi cu grosime de 50—70 m. Lentilele au lungimi de zeci de metri, rar peste 100 m, și grosimi obișnuite de ordinul metrilor.

În lentile, minereul prezintă o textură rubanată, marcată în special de alternanța microritmurilor de oxizi de fier cu cele alcătuite din sulfuri sau din minerale de gangă. Minereul prezintă modificări de tip prograd și retrograd ; ultimele au condus la apariția porfiroblastelor în matricea de minereu parțial sau total recristalizată. Unele minerale ca magnetitul, sfalerita și calcopirita arată macle de deformare și recristalizări evidente la atacul cu reactivi. De notat conservarea în minereu a granaților și feldspaților proaspeți, care reprezintă relictele metamorfismului prograd.

Modul de comportare al unor elemente ca Si, Mn, Mg, K, Na, Ca, Ba, Co, Ni, Pb și Zn sugerează faptul că mineralizația este de origine vulcanogen-sedimentară, ea fiind rezultatul a două momente, la intervale scurte, de deversare a soluțiilor hidrotermale pe fundul mării. Sub aspect genetic mineralizațiile de la Altîn Tepe prezintă similitudini cu cele de tip Cipru și Joma.

EXPLANATION OF PLATES

Plate II

Fig. 1. — "Retrograde" ore : a, part of band with mixed ore ; "prograde" ore : b, part of multi-layered sulphide and Fe-oxides ; c, quartz-porphyroblastic pyrite bands in quartz-sericite schist. Lens no. 1, level —750 m.

Fig. 2. — Feldspar and epidote grain inclusions in massive ore. N + ×60. Lens no. 1, level —750 m.

Fig. 3. — Two types of deformations and elongated pyrite grains in quartz-sericite schist. N + ×60, body no. 2B, level —210 m.

Fig. 4. — Anhedral and broken quartz grain in chlorite-quartz-feldspar schist. N || ×60, level —750 m.

Plate III

Fig. 1. — "Retrograde" ore : a, fine mixed ore ; b, porphyroclastic ore in rhythms of pyrite, base metal sulphides and magnetite and magnetite (black)-baryte (fissure) ; c, quartz fragment in mixed ore. Lens no. 2, level —600 m.

Fig. 2. — a, "hard" bodies of magnetite-quartz-baryte in a mixed ore ; b, axial cleavage and quartz-chalcopyrite fissures in microfolded quartz-sericite schist. Lens no. 1, level —650 m.

Fig. 3. — Muscovite inclusion in ore. N || ×60, lens no. 1, level —750 m.

Fig. 4. — Effects of dynamic metamorphism : a, "ore breccia" — fine-grained base metal with angular, subangular and rounded magnetite-quartz fragments ; b, "ore breccia" with parallel arrangement of ore minerals ; c, porphyroblastic pyrite ore. Lens no. 1, level —750 m.

Plate IV

Fig. 1. — Euhedral pyrite and pressure shadows of quartz. N + ×60. Body 2B, level —600 m.

Fig. 2. — Anhedral pyrite grains cemented by sphalerite. N || ×60. Lens no. 3, level —700 m.

Fig. 3. — Angular pyrite grains and minute, spherical pyrite bodies within magnetite grain. N || ×60, lens no. 2, level —750 m.

Fig. 4. — Infillings of chalcopyrite in anhedral pyrite grain. N || ×60. Lens no. 3, level —500 m.

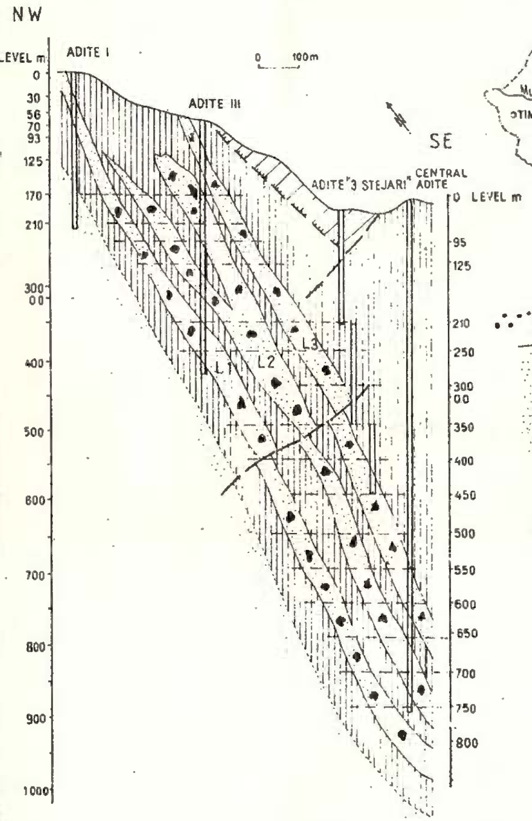


Fig. 2 - Cross-section of the Altin Tepe ore deposit

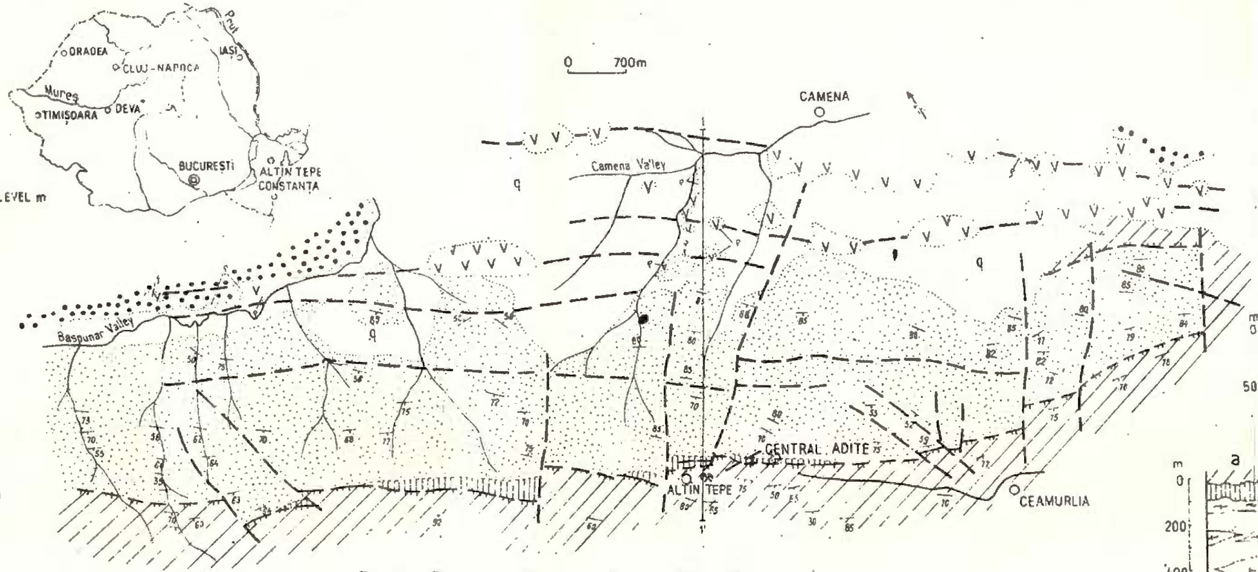
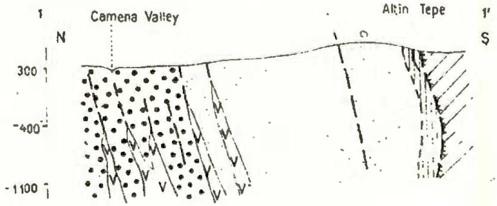


Fig. 1 - Geological map of the Altin Tepe area



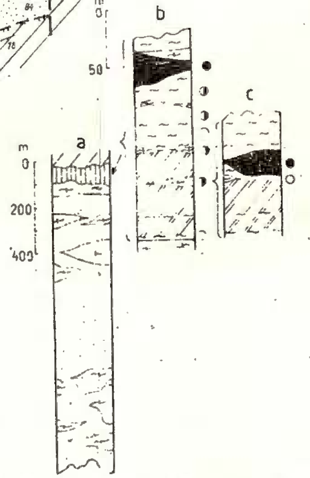
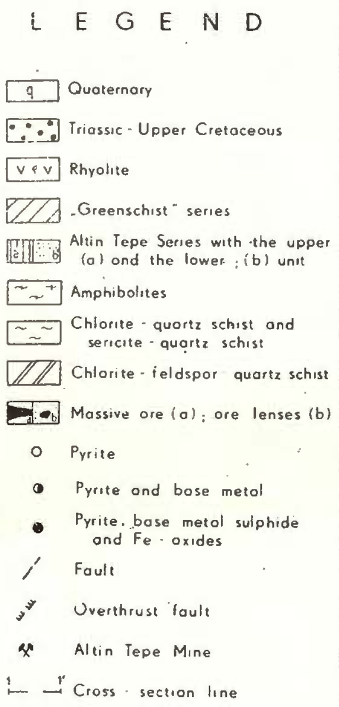


Fig. 3 - Stratigraphic column in the Altin Tepe area and ore deposit

Başpunar Altin Tepe zone (a); upper unit at level 750 m in the area of lenses no. 1 (b) and no. 2 (c)



D.S. Inst. Geol. Geofiz., vol. 70—71/2 (1983 ; 1984), 1985, pag. 25—53

2. ZĂCĂMINTE

MINERALIZAŢIA DE SULFURI DIN ZONA BOIŢA-LIVEZI (MUNŢII POIANA RUSCĂ) [1]

DE

VIOREL MACALEŢ [2] şi RODICA MACALEŢ [3]

Massive ore. Sulphides. Pyrite. Pyrrhotite. Sphalerite. Galena. Chalcopyrite. Geochemistry. Major elements. Minor elements. Syngenetic stratiform ore deposits. Regional metamorphism. Micaceous schists. Carbonate rocks ; South Carpathians — Getic and crystalline Supragetic domains — Poiana Ruscă Mountains.

Abstract

În lucrare sînt descrise aspectele petrografice, mineralogice, geochimice şi metalogenetice ale mineralizaţiei polimetalice care apare în formaţiunile cristalofiliene din extremitatea sud-estică a Munţilor Poiana Ruscă, la est de valea Boiţa pînă în apropierea contactului cu depozitele sedimentare ale bazinului Haţeg. Mineralizaţia este cantonată într-un nivel de roci carbonatice, predominant dolomitice, fiind constituită din pirită, pirotină, blendă, galenă şi calcopirită şi se încadrează în grupa mineralizaţiilor stratiforme singenetic-diagenetice metamorfozate regional.

Résumé

La minéralisation de sulfures de la zone Boiţa-Livezi (Monts Poiana Ruscă). L'étude décrit les aspects pétrographiques, minéralogiques, géochimiques et métallogénétiques de la minéralisation polymétallique qui apparait dans les formations cristallophylliennes de l'extrémité sud-orientale des Monts Poiana Ruscă,

[1] Depusă la 5 mai 1983.

[2] Institutul Politehnic, Splaiul Independenţei 313, Bucureşti.

[3] Institutul de Geologie şi Geofizică, str. Caransebeş nr. 1, R 79678 Bucureşti 32.

à l'est de la vallée de la Boiţa jusque près du contact avec les dépôts sédimentaires du bassin de Haţeg. La minéralisation est cantonnée dans un niveau de roches carbonatiques, surtout dolomitiques, étant formée de pyrite, pyrrhotite, blende, galène et chalcopyrite ; elle est encadrée dans le groupe des minéralisations stratiformes singénétiques-diagénétiques metamorphisées régionalement.

Mineralizaţia de sulfuri din partea sud-estică a cristalinului munţilor Poiana Ruscă a preocupat pe majoritatea cercetătorilor acestei zone. Astfel, prin studiile efectuate de Kräutner (1965), Maier, Solomon, Zimmermann, Zimmermann (1975), Zimmermann, Herdlicka (1974) şi alţii au fost conturate principalele trăsături ale acumulării de pirită care face obiectul exploatării de la Boiţa. Mineralizaţia de pirită, cu textură masivă sau rubanată, formează un strat concordant în cuprinsul unui nivel carbonatic predominant dolomitic ; pe lîngă pirită, în cantităţi reduse se întîlnesc blenda, galena şi calcopirita. În privinţa genezei premetamorfice a mineralizaţiei, cea mai argumentată a fost ipoteza vulcanogen-sedimentară.

Începînd din anul 1972, în zonele adiacente zăcămîntului de la Boiţa, pînă în valea Măşcaşului, la vest şi Silvaşu de Sus, la est, au fost executate prospecţiuni geochimice şi geobotanice de o serie de echipe conduse de Suciu (1972), Vancea (1973—1977), Leontescu (1980) şi Schiopu (1981), punîndu-se în evidenţă mai multe aureole de dispersie secundară cu caracter complex (Cu, Zn, Pb, Ag), situate, în general, în vecinătatea nivelului de dolomite cristaline ; cu excepţia zonei de la est de dealul Prislop, conţinuturile anomale au valori destul de scăzute. În vederea punerii în evidenţă şi deschiderii unor noi rezerve de minereu, după anul 1969, I.P.E.G. Hunedoara a reluat cercetarea zonei cu lucrări miniere în sectoarele : vestic (Părani), central (Boiţa) şi estic (Livezi sau Melteş-Pleşu). Documentaţiile lucrărilor de exploatare, întocmite de Duma şi Ghinescu, aduc numeroase date de observaţie ce stau la baza unor valoroase interpretări şi concluzii.

Lucrarea de faţă îşi propune să prezinte rezultatele cercetărilor efectuate de noi în anii 1981—1982 în zona exploatării miniere de la Boiţa şi în continuare către est, acoperind astfel sectoarele Boiţa şi Livezi.

I. Încadrarea geologică a zonei mineralizate

Fundamentul cristalin al extremităţii sud-estice a Munţilor Poiana Ruscă este constituit în principal din formaţiunile complexelor superioare, cu grad mai scăzut de metamorfism, ale zonei mezometamorfice (Maier et al., 1975 ; Zimmermann, Herdlicka, 1974) (fig. 1) şi anume : complexul şisturilor micacee cu intercalaţii de roci amfibolice ; complexul şisturilor cuarţitice sericitoase. Ambele complexe au fost repartizate ciclului baicalian (infracambrian-cambrian inferior), metamorfozarea lor avînd loc în condiţiile faciesului şisturilor verzi, subfaciesurile cuarţ-albit-muscovit-almandin şi, respectiv, cuarţ-albit-muscovit-clorit. Din punct de vedere tectonic, zona Boiţa-Livezi se situează pe flancul sudic al antiformei Voislova-Silvaş, planul axial al cutei fiind deversat spre nord (Maier et al., 1975), astfel încît aspectul structural actual este

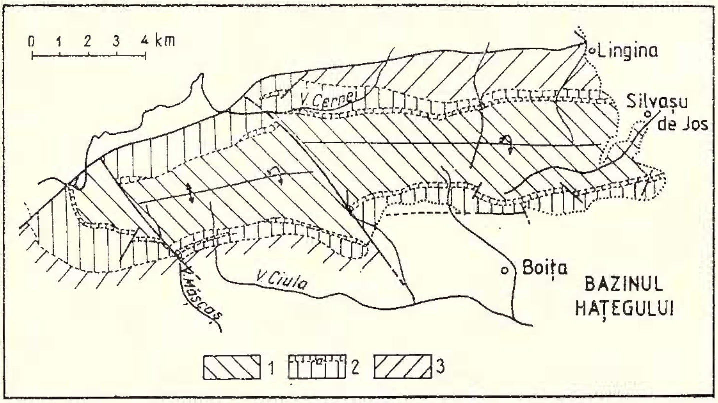


Fig. 1. — Schiţa geologică a zonei Valea Măşcaşului-Boiţa-Silvaş (după Maier et al., 1975). 1, complexul şisturilor cuarţitice sericitoase ; 2, complexul şisturilor micacee cu intercalaţii de roci amfibolice ; (a, calcare şi dolomite) ; 3, complexul micaşisturilor cu almandin.
Geological sketch of the Valea Măşcaşului-Boiţa-Silvaş zone (after Maiet et al., 1975). 1, sericitic quartzitic schist complex ; 2, micaceous schist complex with amphibolic rock intercalations ; (a, limestones and dolomites) ; 3, micaschist complex with almandine.

acela al unui monoclin cu direcţia generală vest-est şi cu înclinări sudice cuprinse între 40 şi 85°. Mineralizaţia polimetalică este cantonată în complexul şisturilor micacee cu intercalaţii de roci amfibolice, fiind în strînsă legătură spaţială cu un nivel de roci dolomitice, mai mult sau mai puţin cuarţoase, care au fost urmărite aproape continuu pe o distanţă de cca 18 km, din valea Măşcaşului pînă la contactul cu sedimentarul bazinului Haţeg. Nivelul purtător de mineralizaţie se dezvoltă în imediata vecinătate a limitei cu complexul şisturilor cuarţitice sericitoase, extinzîndu-se pe direcţia vest-est, cu grosimi cuprinse între 1 şi 12 m, fiind compartimentat de cîteva falii importante ; în cadrul compartimentelor mai mari, zăcămîntul este afectat de numeroase falii cu deplasări mici, în general de 1—5 m. Culcuşul este constituit din şisturi amfibolice, iar acoperişul din şisturi muscovito-biotitice $\pm$ granat, toate în diferite stadii de retromorfozare.

II. Petrografia zonei mineralizate

Partea inferioară a nivelului de roci carbonatice purtătoare de mineralizaţie este constituită din dolomite cenuşii, slab mineralizate, iar partea superioară, în care este cantonată cea mai mare parte a mineralizației, din roci dolomitice albe cu intercalații subțiri de cuarțite. În unele locuri se întîlnesc două nivele mineralizate, situate la distanță mică unul de altul, spațiul dintre ele fiind constituit fie din șisturi amfibolice, fie din șisturi muscovito-biotitice. Limitele mineralizației sînt uneori nete, alteori ea pierzîndu-se treptat spre culcuș și acoperiș în rocile carbonatice din ce în ce mai slab mineralizate. Grosimea totală a mineralizației variază de la cîțiva cm la cca 5—6 m, alternînd porțiuni masive cu porțiuni rubanate în sectorul Boița, sau predominînd mineralizația rubanată în sectorul Livezi (fig. 2). Porțiunile masive pot ajunge uneori la o grosime de cca 5 m, așa cum se întîmplă la nivelul galeriei — 160 m din sectorul Boița. În sectorul Livezi, cînd mineralizația este săracă sau lipsită de pirită, blenda și

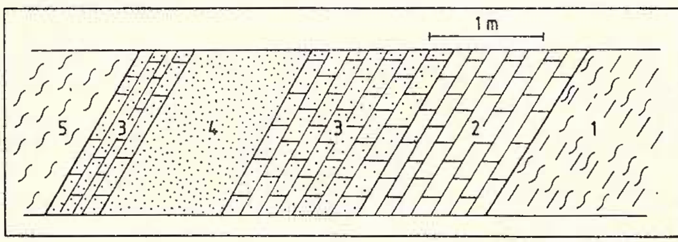


Fig. 2. — Secțiune geologică prin nivelul mineralizat (sectorul Livezi). 1, șisturi amfibolice ; 2, dolomite cenușii ; 3, mineralizație rubanată ; 4, mineralizație masivă ; 5, șisturi muscovito-biotitice.

Geological section through the mineralised level (Livezi sector). 1, amphibolic schists ; 2, grey dolomites ; 3, banded mineralization ; 4, massive mineralization ; 5, muscovitic-biotitic schists.

galena se găsesc aproape întotdeauna în apropierea contactului din acoperiș, pe o grosime ce rar depășește 0,5 m. În unele zone de faliere, mineralizația are aspect breciform, în general rubantă, cu rare cuiburi masive ; în aceste cazuri, caracterul de strat al mineralizației se șterge parțial, aceasta căpătînd mai degrabă caracter de impregnație.

De la partea geometric inferioară către partea superioară vor fi descrise șisturi amfibolice, dolomite cenușii, mineralizație rubanată din culcuș, mineralizație masivă, mineralizație rubanată din acoperiș și șisturi muscovito-biotitice.

1. *Șisturile amfibolice din culcuș* se găsesc în contact direct, normal, cu nivelul carbonatic, fiind roci de culoare cenușie închisă-verzuie, microgranulare, slab șistoase. La microscop se evidențiază o alternanță de benzi submilimetrice formate din actinolit cu benzi la care se adaugă și cuarțul. Gradul de retromorfism este diferit de la o probă la alta, întîlnindu-se cazuri cînd roca este transformată într-o masă de epidot, clorit (pennin) și cuarț ; concrescut cu cloritul apare biotit. Conținutul de feldspat este neînsemnat ; apatitul este rar. În

șisturile actinolitice se întîlnesc lentile metrice de amfibolite puternic transformate într-o masă micrograrulară slab orientată, formată din lamele fine de talc, asociat în unele probe cu clorit, carbonat, cuarț și feldspat, în care apar cristale mari de amfiboli din seria tremolit-actinolit. Dintre mineralele opace cea mai mare dezvoltare are ilmenitul (pl. II, fig. 3, 4) ; acesta se prezintă sub formă de lamele fine, în general sub 0,2 mm lungime, dispuse orientat, paralel cu șistozitatea rocii ; cantitativ poate ajunge pînă la 6—8%. În imersie se văd foarte clar lamele orientate de hematit, dispuse uniform în masa cristalelor de ilmenit. În unele cazuri, ilmenitul este asociat cu rutilul. Pe lîngă ilmenit, se mai întîlnesc cristale mici, izolate, de pirită și foarte rar granule sau plaje mici de calcopirită ; calcopirita formează uneori și filonașe subțiri, paralele cu șistozitatea rocii.

Șisturile din culcușul nivelului carbonatic s-au format pe seama unor tufuri și tufite și, local, a unor curgeri și intruziuni magmatice bazice.

2. *Dolomitele cenușii* se situează pretutindeni la partea inferioară a nivelului carbonatic. Sînt microcristaline, de culoare cenușie închisă, slab șistoase, cu aspect rubanat. În secțiuni subțiri se vede o masă relativ uniform-granulară, slab orientată, formată din granule de carbonat cu dimensiuni cuprinse între 0,3 și 0,5 mm ; conturele sînt adesea idiomorfe. Întreaga rocă este impregnată cu un pigment fin grafitos. Pentru carbonat, analizele derivatografice au indicat numai dolomit (fig. 3, proba 1). În cantități neînsemnate se întîlnesc cuarț, muscovit și biotit. Mineralele metalice nu depășesc 1—2%, formînd o diseminare rară și fină de pirită și blendă ; cu totul sporadic apare calcopirită. Se remarcă dispunerea mineralizației paralel cu rubanarea de stratificație a rocii. Granulele de pirită pot ajunge pînă la 0,5 mm, cele de blendă la 0,1—0,2 mm, iar calcopirita nu depășește 0,1 mm.

3. *Mineralizația din culcuș.* Peste dolomitele cenușii urmează dolomite microcristaline, în general albe, conținînd o mineralizație diseminată foarte slabă de pirită, pînă la o mineralizație bogată cu textură rubanată. Roca slab mineralizată are aceleași caracteristici cu dolomitele de dedesubt, numai că aceasta conține pigment grafitos în cantitate mult mai mică. În mineralizația cu textură rubanată se remarcă o creștere a granulelor de carbonat, concomitent cu o îmbogățire a rocii în cuarț asociat cu mineralizația ; în general, cuarțul nu depășește 5%. Carbonatul este reprezentat prin dolomit (fig. 3, proba 2), uneori asociat cu sideritul (pus în evidență prin efectul endoterm de la 635°C) (fig. 3, proba 3). Mineralizația este formată din pirită, blendă și galenă, prezentînd aspecte asemănătoare cu mineralizația din acoperiș.

4. *Mineralizația masivă.* Mineralizația rubanată din culcuș trece de cele mai multe ori (în special în zona Boița) înspre partea superioară într-o mineralizație cu textură masivă, compactă, de pirită ; de asemenea, în partea vestică a sectorului Boița, sub orizontul —40 și

pînă la orizontul —160 se găseşte o lentilă de pirotină cu dezvoltarea pe orizontală de cca 30 m, stînd lateral în relaţii tectonice cu corpul piritos, iar la partea superioară într-un raport de îndinţare (Duma şi Ghinescu, 1979).

Mineralizaţia de pirită este, în general, compactă, de cele mai multe ori cu ochiul liber distingîndu-se doar pirita (pl. I, fig. 1). Granulaţia este relativ uniformă, granulele cele mai mari de-

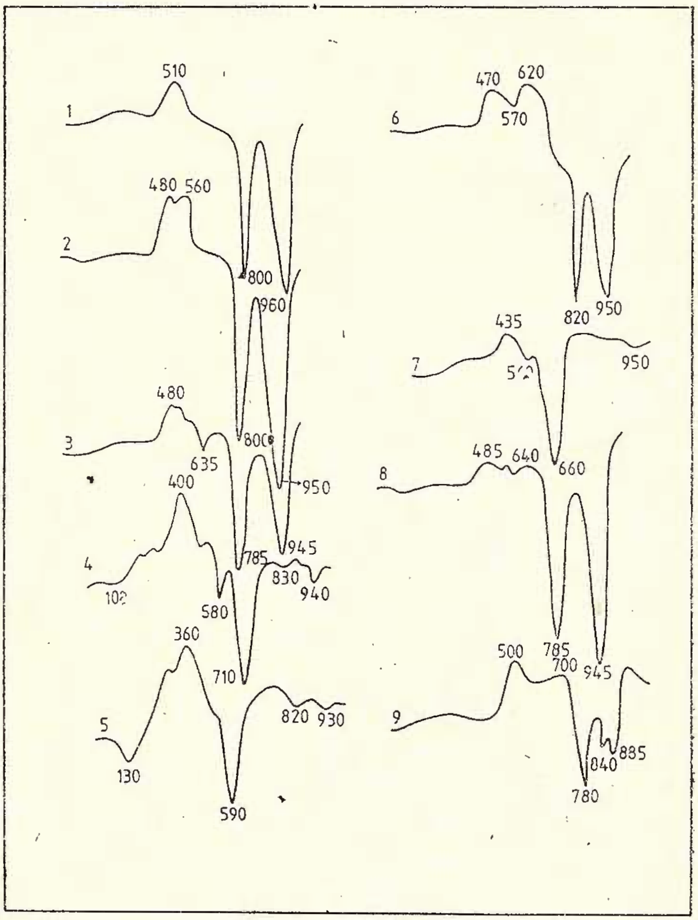


Fig. 3. — Curbe A.T.D. : 1, dolomit cenuşiu ; 2, 3, mineralizaţie rubanată din culcuş ; 4, mineralizaţie masivă de pirită ; 5, mineralizaţie masivă de pirotină ; 6, 7, 8, mineralizaţie rubanată din acoperiş ; 9, mineralizaţie masivă de blendă şi galenă.

A.T.D. curves : 1, grey dolomite ; 2, 3, banded mineralization of bed ; 4, massive mineralization of pyrite ; 5, massive mineralization of pyrrhotite ; 6, 7, 8, banded mineralization of top ; 9, massive mineralization of blende and galena.

păşind rar 1 mm, cînd capătă aspect de porfiroblaste. Structura este cristaloblastică. Cantitatea de pirită este foarte mare, putînd ajunge pînă la cca 90%; în aceste situaţii, granulele de pirită sînt cimentate aproape în exclusivitate cu cuarţ (pl. V, fig. 1), cu totul sporadic întîlnindu-se carbonat, lamele mici de muscovit, biotit şi flogopit. Apatitul se poate găsi în cantitate mare. Pe măsură ce scade cantitatea de pirită, creşte cantitatea de carbonat în asociaţie cu cuarţul (pl. V, fig. 2); astfel cantitatea de pirită poate scădea pînă la cca 70%. Cînd cantitatea de pirită ajunge la cca 60%, cuarţul devine subordonat cantitativ, carbonatul fiind principalul mineral în asociaţie cu pirita. În mineralizaţia din partea estică creşte cantitatea de blendă şi galenă, acestea cimentînd, ca şi carbonatul, granulele de pirită. Caracteristică este dezvoltarea cuarţului sub formă de granule alungite cu extincţie ondulatorie, crescute adesea perpendicular sau oblic pe feţele granulelor de pirită; sub formă de incluziuni în pirită se găseşte cuarţ, carbonat, apatit şi uneori blendă. În mineralizaţia masivă de pirită, carbonatul este reprezentat prin calcit uşor magnezian, evidenţiat de efectele endoterme slabe de la 830 şi 940°C (fig. 3, proba 4), efectele endoterme de la 580 şi 710°C corespund disocierii piritei.

Mineralizaţia de pirotină este compactă, microgranulară. În unele cazuri, în masa pirotinei se dezvoltă porfiroblaste mari de pirită ce pot ajunge la 4—5 mm (pl. I, fig. 2).

Cuarţul — mineralul de gangă principal — prezintă aspecte diferite de acela din mineralizaţia de pirită, avînd forme aproximativ izometrice, cu extincţie relativ uniformă; dimensiunile granulelor de cuarţ sînt cuprinse, în general, între 0,1 şi 1,5 mm. Carbonatul se găseşte în proporţie ceva mai redusă decît cuarţul, fiind atît în asociaţie cu acesta, cît şi ca granule izolate în masa pirotinei, sub formă de romboedri cu dimensiuni cuprinse între 0,1 şi 1 mm, sau pe fisuri. Carbonatul este reprezentat prin dolomit, pus în evidenţă de efectele endoterme slabe de la 820 şi 930°C (fig. 3, proba 5). Transformarea endotermă de la 590°C este efectul pierderii sulfului suplimentar din pirotină, conform reacţiei : $Fe_9S_{11} \rightarrow 9FeS + S_2$. Lamelele de clorit, biotit şi muscovit sînt dispuse neorientat în masa pirotinei. Cantitativ, pirotina se găseşte în proporţie de peste 80%; alte minerale metalice sînt pirita, calcopirita, blenda şi galena.

5. *Mineralizaţia din acoperiş*. Deoarece mineralizaţia de la acest nivel prezintă caractere oarecum deosebite în cele două sectoare, descrierea se va face separat.

Sectorul Boiţa. Mineralizaţia masivă din zona centrală trece, de obicei, gradat spre partea superioară într-o mineralizaţie cu textură rubanată, distanţa la care se succed benzile mineralizate fiind din ce în ce mai mare înspre acoperiş. În general, alternează benzi mai subţiri de pirită, uneori cu blendă macroscopică, cu benzi formate preponderent din carbonat, cu sau fără cuarţ, de culoare cenuşie, cu structură microgranulară (pl. I, fig. 3). Cantitativ, pirita poate ajunge pînă la 50%, scăzînd mult sau chiar dispărînd în unele locuri. Probele slab mineralizate, sau benzile nemineralizate din mineralizaţia rubanată sînt formate aproape numai din carbonat microgranular cu structură mozaicată, reprezentat prin dolomit (fig. 3, proba 6), siderit (transformarea de la 660°C) şi calcit (950°C) — figura 3, proba 7. Cuarţul, cînd apare, se dispune de obicei în benzi cu extincţie slab ondulatorie. De obicei, pe măsură ce creşte cantitatea de minerale metalice creşte şi cantitatea de cuarţ asociat cu acestea, avînd caractere asemănătoare cu cuarţul din mineralizaţia masivă de pirită. După carbonat şi cuarţ, mineralul cel mai des întîlnit este muscovitul, sub formă de lamele mici alungite dispuse subparalel. Apatitul este mai abundent în zonele puternic mineralizate, în general ca incluziuni în pirită. Mineralele metalice sînt reprezentate prin pirită, care predomină în toate probele, pirotină, blendă, galenă şi calcopirită.

Sectorul Livezi. Mineralizaţia are textură predominanat rubanată, de cele mai multe ori plan-paralelă, fiind însă cazuri cînd întregul ansamblu este puternic microcutat (pl. I, fig. 4). De asemenea, în zonele bogate în blendă şi galenă, acestea formează o reţea de filonaşe intersectate după două direcţii, dînd impresia unei brecii cimentate cu mineralizaţie (pl. II, fig. 1), sau pot forma şi cuiburi ori cruste pe pereţii unor fisuri. În toate cazurile, structura este microgranulară.

Principala caracteristică a mineralizaţiei din acest sector este schimbarea raportului dintre blendă şi galenă, pe de o parte, şi pirită pe de altă parte, în favoarea celor dintîi. Mineralele nemetalice sînt reprezentate prin carbonaţi şi cuarţ, în foarte puţine probe fiind numai carbonaţi ; rar se întîmplă să predomine cuarţul. Caracteristică este, de asemenea, cristalizarea cuarţului sub formă de granule aproape echidimensionale, în general de 0,2—0,3 mm, cu contur neregulat, puternic îndinţate, aspecte datorate probabil înlocuirii metasomatice a carbonaţilor ; extincţia acestui cuarţ este slab ondulatorie. Alte minerale nemetalice sînt muscovitul şi apatitul. În probele slab mineralizate se observă o alternanţă intimă de benzi carbonatice sărace în cuarţ cu benzi mai bogate în cuarţ (pl. V, fig. 4) ; mineralizaţia, în special cea de pirită, este paralelă cu aceste benzi ceea ce dovedeşte caracterul stratificat al întregului ansamblu. În probele puternic mineralizate, indiferent dacă ganga este formată predominant din carbonaţi sau din carbonaţi şi cuarţ, mai ales cînd mineralele metalice sînt reprezentate prin blendă şi galenă, caracterul stratificat este mai puţin evident, mineralizaţia avînd mai degrabă caracter de impregnaţie (pl. IV, fig. 2, 3). Carbonaţii sînt reprezentaţi prin dolomit (fig. 3, proba 8) şi ankerit (fig. 3, proba 9). De remarcat prezenţa ankeritului în probele puternic mineralizate cu blendă şi galenă. Uneori, în masa mineralizaţiei se văd şi cu ochiul liber lentile care pot ajunge pînă la 10 mm lungime, formate sau numai din cuarţ, din cuarţ şi carbonaţi, sau numai din carbonaţi (pl. II, fig. 2 ; pl. VI, fig. 3, 4). După aspectul microscopic al acestor lentile se poate afirmă că ele sînt resturile unei mineralizaţii slabe de pirită, blendă şi galenă, neînlocuite de metasomatoza ulterioară care a dus la formarea mineralizaţiei de impregnaţie.

6. *Şisturile muscovito-biotitice* din acoperiş. Sînt roci de culoare cenuşie-verzuie cu textură orientată, slab şistoasă şi uşor rubanată. Sub microscop, majoritatea probelor se dovedesc a fi şisturi muscovito-biotitice ± granaţi în diferite stadii de transformare ; cantitatea de cuarţ, asociat uneori cu feldspatul, variază în limite largi, de la cca 50 la 20%. Muscovitul şi biotitul formează lamele alungite, bine orientate, dispuse în benzi cu puţin cuarţ alternînd cu benzi în care predomină cuarţul. În probele mai puţin retromorfozate, biotitul este cloritizat parţial, pentru a fi aproape complet înlocuit de clorit în probele puternic transformate. Granatul, cînd este puţin transformat, formează granule izometrice de 0,2—0,7 mm fisurate, fără a fi fragmentate şi împrăştiate ; cloritizarea este parţială, în general pe margini şi pe fisuri. Cînd granatul este complet înlocuit de clorit, se remarcă asocierea acestuia cu biotitul verde-brun, precum şi tendinţa acestor minerale nou formate de a se orienta paralel cu celelalte minerale lamelare ; aceasta doar în unele cazuri, pentru că în altele se păstrează cristale echidimensionale porfiroblastice de biotit asociat cu clorit. Feldspaţii, cînd apar, sînt aproape în întregime transformaţi în carbonaţi, sericit şi minerale argiloase. Accesoriu apar apatitul şi titanitul, uneori în cantităţi mari. Rar se întîlnesc amfibolul şi turmalina, iar epidotul şi zoizitul apar în special pe fisuri.

Mineralele metalice sînt reprezentate prin ilmenit, hematit, magnetit, pirită, calcopirită şi blendă. Cantitatea de pirită şi blendă este neînsemnată în şisturile muscovito-biotitice propriu-zise, crescînd pe măsura apropierii de nivelul carbonatic, concomitent cu o îmbogăţire a şisturilor în dolomit.

III. Descrierea mineralizaţiei

Mineralizaţia din zona Boiţa-Livezi este constituită din sulfuri, ponderea cea mai mare revenind piritei ; urmează blenda, galena, calcopirita şi pirotina. Această ordine este diferită doar în partea vestică a sectorului Boiţa, unde se găseşte lentila de pirotină masivă. Mineralele de gangă sînt reprezentate prin carbonaţi, clorit, biotit, muscovit şi apatit, descrise în capitolul precedent.

1. *Pirita* este mineralul metalic predominant atît în mineralizaţia masivă, cît şi în cea rubanată.

În mineralizaţia masivă, pirita se găseşte în proporţie de circa 90—60%, iar în mineralizaţia rubanată din sectorul Boiţa în proporţie de 50—20%, pe cînd în mineralizaţia rubanată din sectorul Livezi ea poate scădea sub 5%. În mineralizaţia masivă de pirită, pirita este hipidiomorf granulară, granulele fiind puternic fisurate sau chiar sfărîmate (pl. III, fig. 1, 2, 3). De obicei, cristalele de pirită nu vin în contact direct, între ele dispunîndu-se mineralele de gangă — cuarţ sau cuarţ şi carbonat — sub formă de ciment (pl. V, fig. 1, 2) ; aceleaşi minerale de gangă pătrund şi pe fisuri. În unele cazuri, mineralizaţia are aspectul unei microbrecii tectonice. Ca formă, cristalele de pirită sînt aproximativ izometrice, cu o ușoară tendință de alungire pe direcția șistozității rocilor înconjurătoare. Dimensiunile medii sînt în jur de 0,5 mm, limitele fiind cuprinse între 0,1 și 2,5 mm. În mineralizația masivă de pirotină, pirita se găsește atît sub formă de cristale mari incluse în masa pirotinei (pl. I, fig. 2) ,cît și sub formă de agregate scheletice între mineralele de gangă sau pe fisuri. Pirita sub formă de cristale mari atinge dimensiuni de 4—5 mm, are contur în general idiomorf, fiind fisurată și corodată de mineralele mai noi.

În benzile mineralizate din mineralizația rubanată (pl. IV, fig. 1 ; pl. V, fig. 3), pirita, singură sau în asociație cu blenda și galena, se prezintă sub formă de granule ușor alungite paralel cu direcția benzilor, atît cu aspect scheletiform, cît și sub formă de cristale hipidiomorfe corodate marginal. Cînd cristalele de pirită sînt izolate, ele sînt mai slab fisurate sau nu sînt fisurate deloc, pe cînd în benzile bogate în pirită acestea sînt puternic fisurate și sfărîmate, în ansamblu granulele de pirită avînd aspectul unor fragmente de cristale împrăștiate în masa rocii carbonatice. Unele granule prezintă porțiuni puternic anizotrope, fapt care se poate datora prezenței unei cantități ridicate de As în rețeaua piritei, insuficientă însă pentru a forma arsenopirită. De asemenea, este de remarcat că în mineralizația bogată în blendă și galenă din partea de est a sectorului Livezi, pirita se găsește mai ales sub formă de granule rotunjite, izolate, dispuse în șiraguri sau răspîndite neuniform ; de obicei, granulele de pirită sînt înglobate în blendă și galenă, fiind puternic corodate. Cu toate acestea, în majoritatea cazurilor se poate intui caracterul inițial rubanat al unei mineralizații slabe de pirită într-o masă carbonatică. Față de mineralizația masivă, în mineralizația rubanată granulele de pirită au dimensiuni mai mici, rar ajungînd la 1 mm.

În benzile carbonatice slab mineralizate din mineralizația rubanată, pirita se prezintă sub formă de cristale idiomorfe, mărunte (0,01—0,1 mm), diseminate relativ uniform ; cantitativ, depășește rar 1%.

2. *Blenda* este subordonată cantitativ piritei și pirotinei din mineralizația masivă, putînd uneori chiar lipsi, însă de obicei se găsește într-o proporție de 1—5%. În mineralizația rubanată, blenda rămîne, de asemenea, subordonată piritei, remarcîndu-se o creștere treptată a raportului blendă/pirită, nu atît prin mărirea conținutului de blendă, ci prin scăderea participării piritei la mineralizație. Totuși, cantitatea de blendă din mineralizația rubanată variază în limite mult mai largi, aproximativ între 2 și 15% ; aceasta dacă se consideră întreaga grosime a nivelului mineralizat, pentru că în sectorul Livezi se întîlnesc și acumulări locale unde blenda, de obicei în asociație cu galena, poate ajunge pînă la 50%. Culoarea macroscopică a blendei variază de la brun-cenușie închisă la brun-gălbuie.

Blenda din mineralizația masivă de pirită se dezvoltă ca ciment între cristalele de pirită din anumite zone, sau ca incluziuni mici în pirită (pl. III, fig. 2, 3) ; cînd se află în contact direct cu pirita o corodează puternic pe aceasta, pătrunzînd adînc pe fisuri, separînd şi uneori înglobînd granulele de pirită.

În cadrul lentilei de pirotină masivă, blenda formează plaje izolate sau umple fisurile pirotinei, singură sau în asociaţie cu calcopirita ; de multe ori este înconjurată de calcopirită.

În mineralizaţia rubanată ,blenda se găseşte, de obicei, în cantitate redusă în benzile bogate în pirită şi în cantitate mai mare între acestea. Cînd se găseşte împreună cu pirita, cimentează granulele acesteia, corodîndu-le, la fel ca în mineralizaţia masivă. În masa carbonatică dintre benzile de pirită, blenda are în general o dispoziţie neregulată (pl. IV, fig. 2, 3). Se observă adesea pătrunderea blendei pe fisurile cristalelor de carbonaţi, la limitele acestora sau pe planele de clivaj. În plajele mai mari de blendă se găsesc deseori cristale idiomorfe mici de pirită. De remarcat că, în probele în care alături de carbonat se găseşte şi cuarţ, blenda preferă benzile carbonatice, în timp ce pirita pe cele cuarţoase. Cînd blenda este în asociaţie cu galena este puternic corodată de aceasta, deseori blenda găsindu-se sub formă de incluziuni rotunjite în galenă. În zonele puternic mineralizate din galeria Pleşu I, mineralizaţia devine masivă, formînd lentile mici şi cuiburi ; blenda şi galena formează o reţea de filonaşe cu grosimi de pînă la cîţiva mm (pl. II, fig. 1), cu o impregnaţie fină între ele ; impregnaţia urmăreşte fisurile mai mici şi limitele granulelor de carbonaţi. Ambele minerale corodează pirita ; la rîndul ei, blenda este corodată de galenă.

3. *Galena* apare sporadic în mineralizaţia masivă de pirită, în cantitate mai mare găsindu-se în mineralizaţia rubanată, de obicei într-un raport direct proporţional cu blenda. Exceptînd lentilele şi cuiburile masive de mineralizaţie polimetalică din sectorul Livezi, conţinutul de galenă variază de la mai puţin de 1% pînă la circa 5%. Modul de ocurenţă este asemănător cu al blendei, prezentînd însă o tendinţă mai accentuată de idiomorfism cînd formează granule izolate ; de asemenea, se observă o mobilitate mai mare a galenei, exprimată printr-o capacitate mai mare de pătrundere pe fisuri şi pe limitele granulelor de carbonaţi, dînd în unele cazuri o impregnaţie foarte fină. În zonele puternic mineralizate cu galenă, se întîlnesc cazuri cînd galena se dispune la marginea granulelor de blendă sau mulează incluziunile carbonatice din masa acestora, sub formă de cristale cubice mărunte, în jur de 0,01 mm, formînd şiraguri aproape continui care urmăresc limitele blendei (pl. IV, fig. 4). Asemenea cristale de galenă se găsesc şi pe unele plane de macle mecanice ale carbonaţilor. Aceste aspecte sugerează, în modul cel mai clar, o redizolvare a blendei şi carbonaţilor, concomitent cu depunerea galenei.

4. *Pirotina* este constituentul principal al lentilei din partea vestică a sectorului Boiţa, fiind în proporţie de peste 80%. Structura masei de pirotină este allotriomorf-granulară, compactă, dimensiunea granulelor fiind în jur de 0,5 mm. Conţine în masa ei granule de pirită, fiind la rîndu-i străbătută de blendă, calcopirită şi pirită mai nouă. În acoperişul imediat al acestei lentile, pirotina se găseşte sub formă de

granule izolate în masa carbonatică, sau ca incluziuni mici în pirită, calcopirită şi blendă. Se întîlnesc situaţii cînd partea centrală a unei granule este formată din pirotină, marginile fiind constituite din pirită, ca şi situaţii inverse — pirotina se dispune pe margini. În afara acestei zone, pirotina apare sporadic.

5. *Calcopirita* se găseşte într-o cantitate mai mare doar în masa corpului de pirotină unde poate ajunge pînă la 5%, singură sau în asociaţie cu blenda. Formează filonaşe divers orientate sau plaje de dimensiuni mai mari cu structură allotriomorf-granulară, mărimea granulelor fiind în jur de 0,1—0,2 mm ; se întîlneşte şi ca incluziuni în blendă (pl. III, fig. 4). În restul zonei mineralizate, calcopirita este rară, asociindu-se uneori cu blenda. Formează impregnaţii slabe, dispunîndu-se pe fisuri sau pe limitele unor cristale de carbonat.

IV. Consideraţii geochimice

În vederea studiului geochimic au fost executate, în laboratoarele I.P.G.G. Bucureşti, 37 analize chimice (tab. 1) şi 40 analize spectrale (tab. 2) pe probe informative prelevate de noi din lucrările de explorare. De asemenea, pentru întocmirea unor diagrame, am folosit şi rezultatele a peste 400 analize pe probe medii executate de către I.P.E.G. Hunedoara şi consemnate în documentaţiile privind mineralizaţia din zona Boiţa-Livezi. Pentru stabilirea limitelor de variaţie şi a conţinuturilor medii am construit histogramele şi curbele de frecvenţă pentru sulf, zinc, şi plumb, separat pentru cele două sectoare ; în cadrul aceluiaşi sector, histogramele au fost întocmite pe orizonturi. De asemenea, folosind rezultatele probelor informative am construit o serie de diagrame de corelaţie între diferitele elemente.

Sulful (fig. 4) în sectorul Boiţa variază aproximativ între 5 şi 35%, prezentînd o tendinţă de creştere de la orizonturile superioare către cele inferioare, datorită creşterii gradului de participare al piritei în mineralizaţie spre orizonturile inferioare. În sectorul Livezi, se observă aceeaşi tendinţă, cu deosebirea că valorile conţinuturilor sînt mai mici.

Zincul (fig. 5, 7) în sectorul Boiţa variază în limite mai largi în părţile superioare, ajungînd pînă la 7%, pentru ca să scadă treptat spre adîncime. În sectorul Livezi, conţinuturile maxime de zinc ajung la cca 10%, fără ca media, considerînd toată grosimea nivelului mineralizat, să se ridice peste 2,5%. Acest lucru se explică prin faptul că deşi mineralizaţia de blendă este mai evidentă în acest sector, ea se situează de obicei numai la partea superioară a nivelului mineralizat pe o grosime de 1 m. Nu se remarcă vreo tendinţă clară de variaţie a conţinutului de zinc pe înclinare.

TABELUL 1

Rezultatele analizelor chimice din sectoarele Boița și Livezi

Nr. crt.	Nr. probei	Fe %	Cu %	Pb %	Zn %	S %	Au g/t	Ag g/t
1	1 c	35,75	0,035	0,11	2,47	33,70	<0,1	2,0
2	2 c	38,50	0,04	0,13	0,21	37,80	<0,1	1,2
3	4 c	39,50	0,05	0,09	0,53	41,40	<0,1	1,8
4	69 b	35,50	0,03	0,91	3,07	31,60	<0,1	3,4
5	70 c	35,00	0,03	0,33	0,47	25,50	<0,1	4,0
6	4 f	56,50	0,42	0,07	1,40	31,30	<0,1	2,0
7	6 c	56,00	0,59	0,10	1,01	32,80	<0,1	2,0
8	6 d	55,00	0,56	0,26	2,20	32,10	<0,1	3,4
9	4 d	7,25	0,02	0,26	1,70	4,23	<0,1	0,8
10	6 e	3,60	0,11	0,04	0,31	3,71	<0,1	0,8
11	8 c	6,40	0,18	0,07	0,31	4,52	<0,1	5,6
12	69 c	8,00	0,03	0,27	0,60	14,00	<0,1	1,2
13	70 b	1,40	0,02	0,17	0,87	0,98	<0,1	3,8
14	70 d	5,20	0,02	0,04	0,37	10,10	<0,1	3,4
15	71 b	3,00	0,02	0,37	0,63	3,90	<0,1	2,6
16	71 c	8,20	0,02	0,07	0,90	16,70	<0,1	3,0
17	71 d	3,50	0,05	0,07	0,93	2,60	<0,1	1,8
18	71 e	2,05	0,02	0,16	3,73	3,10	<0,1	,0
19	72 a	41,00	0,10	0,13	1,07	42,80	<0,1	2,2
20	72 b	24,25	1,15	2,51	18,00	22,30	<0,1	8,
21	73	10,80	0,014	0,92	1,58	7,93	0,09	6,82
22	77	5,75	0,014	0,45	1,65	3,38	0,17	2,03
23	79 d	13,50	0,020	0,51	2,85	12,10	0,17	2,23
24	80 b	16,00	0,020	0,06	1,70	11,58	0,17	4,43
25	82 c	2,40	0,020	0,11	5,70	1,44	0,1	0,84
26	83 a	3,25	0,020	0,26	2,30	1,91	0,21	1,79
27	85	6,20	0,015	0,29	4,60	7,14	0,24	0,36
28	88	7,80	0,015	0,06	5,70	7,43	0,22	2,00
29	91 b	3,60	0,015	0,10	5,70	3,62	0,2	1,20
30	96 c	5,80	0,020	0,08	7,10	6,86	0,10	10,50
31	99	4,80	0,020	0,40	2,84	2,97	0,00	0,90
32	91 c	9,20	0,020	0,36	7,50	10,65	0,15	0,84
33	94 c	3,20	0,064	2,00	2,84	2,00	0,10	1,20
34	102	,40	0,015	0,85	7,80	,32	0,35	,13
35	103 a	4,40	0,050	1,70	10,70	4,24	0,31	26,80
36	103 b	4,80	0,071	2,00	5,00	3,16	0,15	56,25
37	104	6,40	0,11	1,57	9,30	10,30	0,17	20,23

S e c t o r u l B o i ț a : 1—5 — mineralizație masivă de pirită: 6—8 — mineralizație masivă de pirotină 9—18 — mineralizație rubanată 19 — concentrat piritos: 20 — concentrat de blendă.

S e c t o r u l L i v e z i : 21—31 — mineralizație rubanată 32—37 — mineralizație de impregnație, predominant masivă.

TABELUL 2

Rezultatele analizelor spectrale din sectoarele Boiţa şi Livezi

Nr. crt.	Nr. probei	Ti	Mn	Cr	Ni	Co	V	Mo	Cd	As	Ge	Tl
1	1 c	SLD	160	L	100	20	3	7	40	300	SLD	L
2	2 c	SLD	60	L	60	10	3	7	10	100	SLD	L
3	4 c	SLD	60	L	70	10	3	7	10	800	SLD	L
4	69 b	SLD	100	10	100	15	3	5	50	200	3	L
5	70 c	SLD	100	L	60	10	25	3	10	200	SLD	L
6	4 f	SLD	100	L	100	20	3	7	20	100	SLD	L
7	6 c	SLD	50	L	100	40	3	6	20	100	SLD	L
8	6 d	SLD	50	L	100	30	3	6	20	100	SLD	L
9	8 b	SLD	100	L	80	10	3	5	15	SLD	SLD	L
10	4 d	10	500	L	30	3	30	3	20	100	5	50
11	6 e	10	1500	L	30	3	30	3	10	SLD	L	L
12	8 c	100	1000	10	70	150	30	4	10	100	3	L
13	69 c	1000	100	70	70	15	30	3	10	200	3	50
14	70 b	SLD	1000	10	30	3	50	3	20	SLD	L	L
15	70 d	100	800	10	40	10	30	3	10	100	SLD	30
16	71 b	10	800	L	30	3	30	3	20	100	L	L
17	71 c	10	800	L	60	10	30	4	30	200	SLD	L
18	71 d	10	1000	L	40	5	30	3	30	SLD	L	L
19	71 e	10	1000	L	40	3	40	3	0	SLD	L	L
20	6 b	10	2000	L	30	3	30	3	10	SLD	L	L
21	8 a	15	1000	L	20	3	30	3	60	SLD	L	L
22	72 a	SLD	100	L	100	20	3	5	20	500	L	L
23	72 b	SLD	150	L	100	20	3	5	300	100	3	L
24	73	100	1500	SLD	30	20	SLD	5	60	SLD	SLD	—
25	77	50	3000	SLD	20	15	10	10	150	SLD	SLD	—
26	79	75	1000	SLD	35	10	SLD	12	70	SLD	SLD	—
27	80 b	100	2000	SLD	45	35	SLD	15	40	SLD	SLD	—
28	82 c	1200	1200	SLD	15	10	SLD	7	500	SLD	SLD	—
29	82 a	200	1400	SLD	18	8	10	15	300	SLD	SLD	—
30	85	800	1300	10	30	18	20	20	1500	SLD	SLD	—
31	88	600	2500	10	40	15	10	12	1200	SLD	3	—
32	91 b	100	700	SLD	20	5	SLD	7	1000	SLD	15	—
33	96 c	50	800	SLD	30	10	10	15	325	SLD	18	—
34	99	100	1000	SLD	20	100	10	SLD	250	SLD	SLD	—
35	91 c	130	500	SLD	60	15	20	20	400	SLD	12	—
36	94 c	225	3000	SLD	15	7	10	10	300	SLD	SLD	—
37	102	200	1500	SLD	30	20	15	10	1500	SLD	SLD	—
38	103 a	300	2000	SLD	15	35	20	10	1700	SLD	SLD	—
39	103b	1200	3000	SLD	10	25	10	5	700	SLD	SLD	—
40	104	150	1200	SLD	25	20	10	12	3000	SLD	SLD	—
Sensibilitate (ppm)		3	3	3	3	3	3	3	10	100	3	10

Sectorul Boiţa: 1—5 — mineralizaţie masivă de pirită: 6—9 — mineralizaţie masivă de pirotină 10—19 — mineralizaţie rubanată 20—21 — dolomit cenuşiu slab mineralizat: 22 — concentrat piritos: 23 — concentrat de blendă.

Sectorul Livezi: 24—34 — mineralizaţie rubanată 35—40 — mineralizaţie de impregnaţie, predominant masivă.

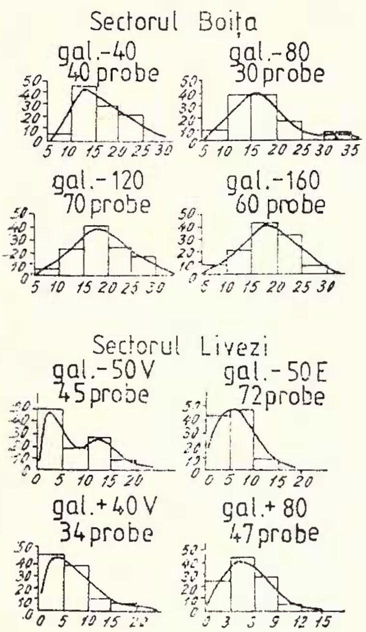


Fig. 4. — Histogramele și curbele de frecvență ale sulfului.
Histograms and frequency curves of sulphur.

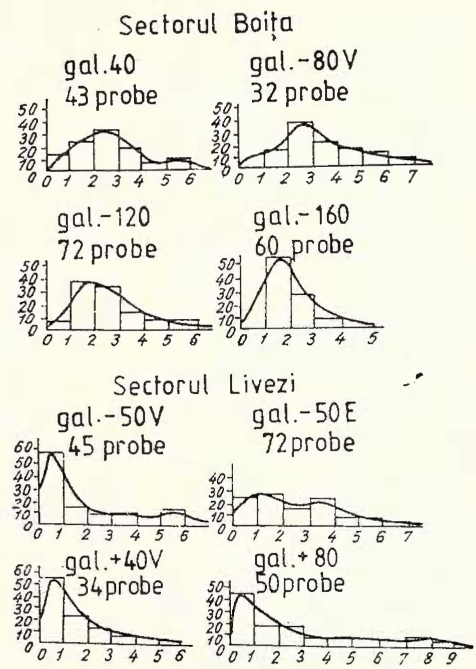


Fig. 5. — Histogramele și curbele de frecvență ale zincului.
Histograms and frequency curves of zinc.

Plumbul (fig. 6, 7) se află în corelație directă cu zincul, tendință manifestată cel mai clar în sectorul Boița. Raportul cantitativ mediu între Zn și Pb este de 8 : 1. Concentrațiile maxime de plumb, la fel ca și cele de zinc, se întîlnesc în sectorul Livezi (pînă la 2% Pb) numai local, în mineralizația masivă de pe fisurile mineralizate sau sub formă de cuiburi.

Cuprul se găsește în cantitate mai mare (0,5% Cu) doar în masa lentilei de pirotină din sectorul Boița, în rest ajungînd rar pînă la 0,05%.

Din diagrama de variație a raportului Fe : Zn + Pb (fig. 8) se vede că valorile Zn + Pb sînt independente de conținutul de fier, ceea ce poate duce la concluzia sursei diferite a Zn și Pb, pe de o parte și a Fe pe de altă parte. Conținutul de Fe este sub 16% în mineralizația rubanată, cuprins între 34 și 40% în mineralizația de pirită și între 54 și 58% în pirotina compactă.

Din analiza imaginilor obținute la microsonda electronică pentru distribuția Fe, Cu, Zn, Pb și S în două probe se desprind următoarele :

— Proba de calcopirită, blendă și galenă (planșa VII) arată că dacă cuprul este limitat strict la calcopirită, fierul se găsește în can-

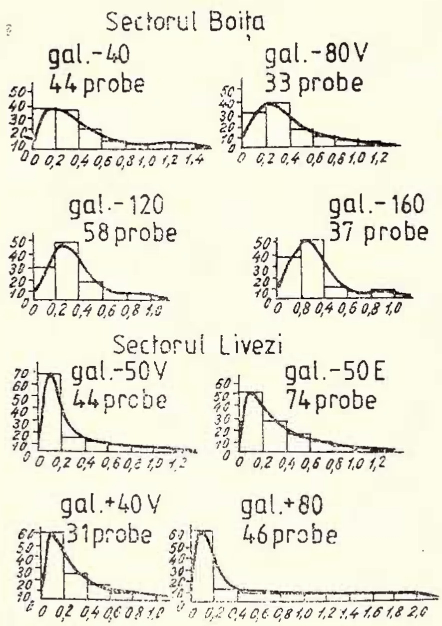


Fig. 6. — Histogramele și curbele de frecvență ale plumbului.
Histograms and frequency curves of lead.

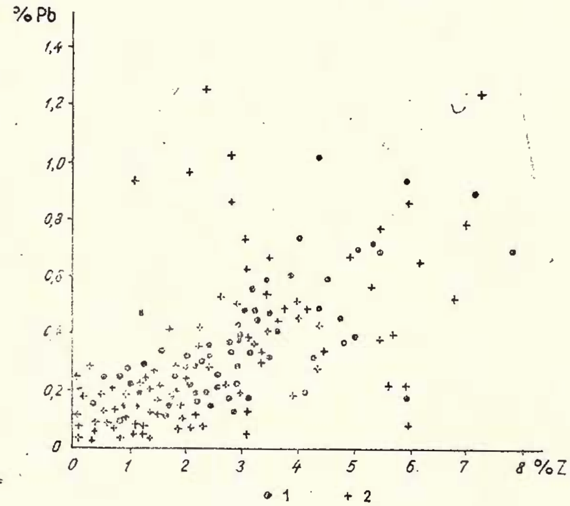


Fig. 7. — Diagrama de corelație între zinc și plumb. 1, sectorul Boița ; 2, sectorul Livezi.
Correlation diagram between zinc and lead. 1, Boița sector ; 2, Livezi sector.

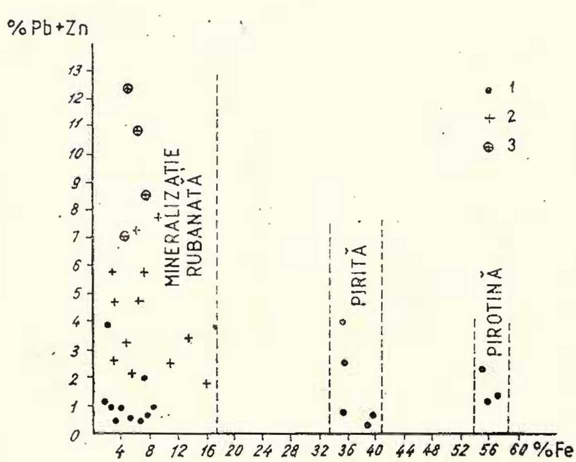


Fig. 8. — Diagrama de variație a raportului Fe : (Zn + Pb). 1, sectorul Boița ; 2, sectorul Livezi ; 3, gal. Pleșu I.
Variation diagram of the Fe : (Zn + Pb) ratio. 1, Boița sector ; 2, Livezi sector ; 3, Pleșu I gallery.

titate ridicată şi în blendă ; de asemenea, se observă o oarecare cantitate de zinc în calcopirită, în apropierea contactului cu blenda, pe cînd plumbul este limitat la galenă.

— Proba de blendă şi galenă (planşa VIII) arată că plumbul se găseşte numai în limitele galenei, în timp ce zincul se găseşte în cantitate destul de mare şi în galenă, în apropierea contactului celor două minerale ; fierul este limitat la blendă. În constituţia carbonatului predomină calciul, în cantităţi mai reduse găsindu-se magneziul şi fierul, dîndu-i caracter ankeritic.

Argintul variază cantitativ, în general, între 1 şi 10 g/t, valori mai ridicate (pînă la 56 g Ag/t, obţinute prin analiza docimazico-spectrală şi 220 g Ag/t obţinute prin analiza spectrală informativă pe aceeaşi probă) întîlnindu-se doar în probele de mineralizaţie masivă de blendă şi galenă.

Aurul pare să fie independent de conţinutul de Zn, găsindu-se în cantităţi nesemnificative, în general sub 0,2 g Au/t.

Dintre elementele minore, cadmiul este cel mai important, putînd ajunge în mineralizaţia bogată în zinc din sectorul Livezi pînă la 0,1—0,3%. Alte elemente minore care merită să fie luate în consideraţie sînt Ni, Co, Cr, Mo, V. Ti, Ge, Ti şi As, nu atît pentru valoarea conţinuturilor lor, ci mai ales pentru găsirea unor corelaţii între ele sau cu un anumit tip de mineralizaţie.

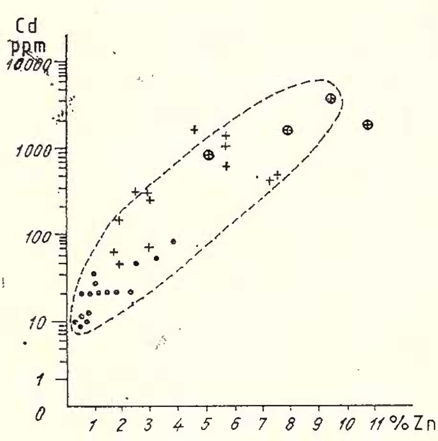


Fig. 9. — Diagrama de corelaţie între zinc şi cadmiu.
Correlation diagram between zinc and cadmium.

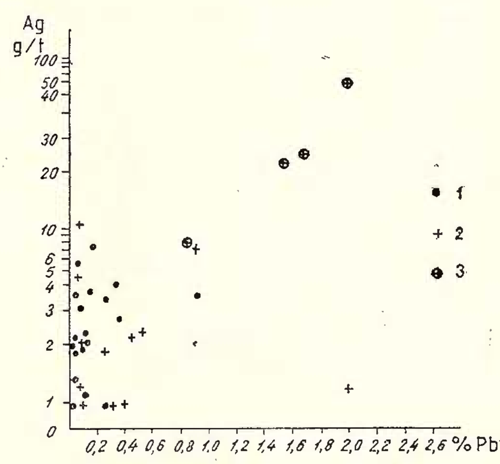


Fig. 10. — Diagrama de corelaţie între plumb şi argint. 1, sectorul Boiţa ; 2, sectorul Livezi ; 3, gal. Pleşu I.
Correlation diagram between lead and silver. 1, Boiţa sector ; 2, Livezi sector ; 3, Pleşu I gallery.

Corelaţia dintre Zn şi Cd (fig. 9) este puternic pozitivă în ambele sectoare, cu deosebirea că în sectorul Livezi valorile sînt mai mari, ceea ce este un argument în favoarea includerii Cd în reţeaua blendei ;

studiile microscopice şi în raze X nu au pus în evidenţă un mineral independent de cadmiu.

Argintul manifestă o tendinţă clară de asociere cu plumbul (fig. 10) numai cînd acesta din urmă se găseşte în cantităţi mai ridicate; la valori sub 0,5% Pb, conţinutul de Ag pare să fie independent de cel de Pb, rămînînd în general sub 10 g/t.

Raportul Co : Ni (fig. 11) este subunitar, cu excepţia probelor 103 a şi 103 b; se remarcă, de asemenea, afiliaţia Ni mineralizaţiei masive de pirită şi pirotină din sectorul Boiţa, cobaltul manifestînd o tendinţă similară dar mai slabă. Faptul că în probele 103 a şi 103 b raportul Co : Ni este supraunitar, iar în cîteva alte probe din sectorul estic este apropiat de unitate se explică prin aceea că în aceste probe predomină mineralizaţia de blendă şi galenă asupra piritei.

Raportul Fe : Ni (fig. 12) pe de o parte şi (Zn + Pb) : Ni (fig. 13) pe de altă parte, susţin ideile de mai sus. Prima diagramă evidenţiază

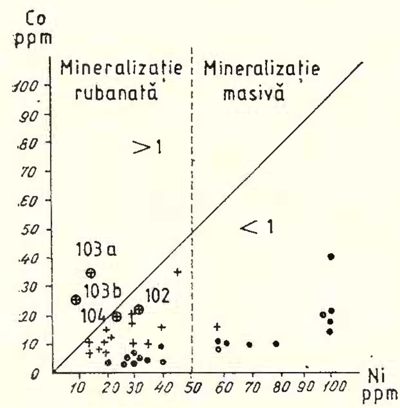


Fig. 11. — Diagrama de corelaţie între cobalt şi nichel.
Correlation diagram between cobalt and nickel.

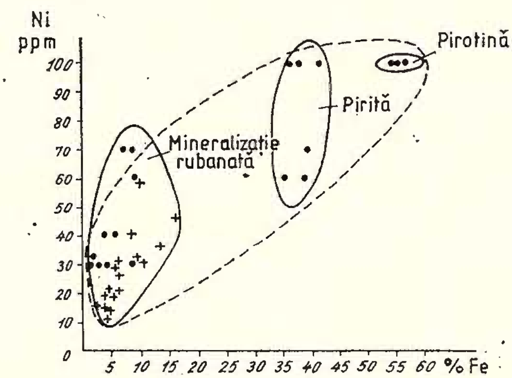


Fig. 12. — Diagrama de corelaţie între fier şi nichel.
Correlation diagram between iron and nickel.

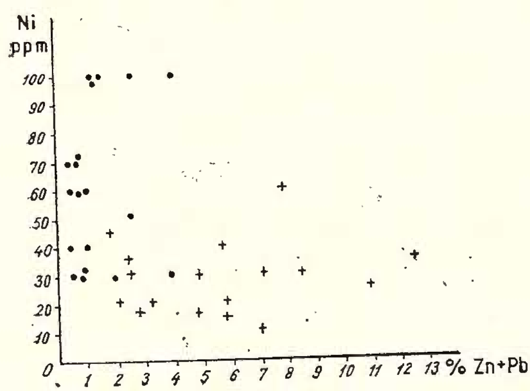


Fig. 13. — Diagrama de corelaţie între (Zn + Pb) şi Ni.
Correlation diagram between (Zn + Pb) and Ni.

o corelaţie directă între Fe şi Ni, pe cînd diagrama a doua nu arată o corelaţie clară între conţinutul de (Zn + Pb) şi Ni, decît doar că în sectorul Boiţa unde mineralizaţia este predominant piritoasă, conţinutul de Ni este mai ridicat.

Cromul, titanul şi vanadiul manifestă o tendinţă de creştere în mineralizaţia rubanată, remarcîndu-se în mod deosebit vanadiul, care prezintă conţinuturi de aproape 10 ori mai mari în mineralizaţia rubanată decît în cea masivă ; de asemenea, vanadiul şi cobaltul sînt într-o corelaţie negativă puternică. Conţinutul de arseniu este în strînsă legătură cu cantitatea de pirită din mineralizaţie, conţinuturile cele mai mari fiind în pirita masivă ; se poate considera că arseniul înlocuieşte o parte din ionii de sulf din reţeaua piritei, fapt confirmat şi de anizotropia optică a unor cristale de pirită.

Cele două probe de concentrat arată că plumbul, cuprul, cadmiul, argintul şi germaniul se separă în concentratul zincos, iar arseniul în cel de pirită ; se remarcă, de asemenea, o scădere substanţială în ambele concentrate a conţinutului de vanadiu, ceea ce poate arăta că el este legat de mineralele de gangă.

V. Geneza mineralizaţiei

Dintre ipotezele formulate asupra genezei premetamorfice a mineralizaţiei în discuţie — hidrotermală, sedimentară, vulcanogen-sedimentară — cea mai argumentată a fost aceasta din urmă (Kräutner, 1965 ; Maier et al., 1975 ; Zimmermann, Herdlicka, 1974). Înmulţirea datelor de observaţie, prin extinderea cercetării cu lucrări miniere, a condus la presupunerea unei faze de mineralizare hidrotermală, care ar justifica prezenţa mineralizaţiei de blendă, galenă şi calcopirită, suprapusă peste o mineralizaţie mai veche, premetamorfică, probabil tot de origine hidrotermală (Duma, Ghinescu, 1979). Kräutner (1965), referindu-se la mineralizaţia din zona exploatării miniere de la Boiţa, aduce noi argumente principale în favoarea originii vulcanogen-sedimentare forma de zăcămînt, ambianţa petrografică, cantitatea mare de pirită asociată cu blenda şi galena, asociaţia intimă cu metageluri de silice şi extinderea limitată a zăcămîntului ; de asemenea, este remarcată lipsa şisturilor grafitoase în vecinătatea zăcămîntului. Duma şi Ghinescu (1979) argumentează geneza hidrotermală prin : sericitizarea şisturilor de la contactul cu calcarele purtătoare de mineralizaţie, mai ales în zonele de silicifieri intense ; aspectele de coroziune marginală între granulele diverselor sulfuri ; digerarea totală sau parţială a unor elemente carbonatice prinse în mineralizaţie ; prezenţa în partea centrală a zăcămîntului a corpului de pirotină compactă ; prezenţa blendei şi galenei în spaţiile intergranulare sau ca umplutură pe fisuri. Caracterul actual stratificat al mineralizaţiei este pus pe seama proceselor intense de stress, ulterioare formării acesteia. În ceea ce priveşte suportul magmatic al mineralizării tîrzii, autorii menţionează prezenţa în depozitele sedimentare ale bazinului Haţeg, din apropierea ramei nordice, a unor dyke-uri de roci andezitice, intens alterate hidrotermal, care străpung depozitele sedimentare paleogene. Pentru a explica prezența mineralizației de plumb și zinc, Zimmermann și Herdlicka (1974) admit o geneză similară cu cea discutată mai sus, precizînd că nu ar fi vorba de un zăcămînt regenerat hidrotermal ci de o suprapunere spațială a două mineralizații cu geneză diferită, caracterizate prin parageneze și structuri diferite ale minereului.

Sintetizînd caracteristicile mineralizației polimetalice din rocile carbonatice de pe rama sud-estică a cristalinului munților Poiana Ruscă, pe baza observațiilor și studiilor personale și a analizei critice a concepției cercetătorilor anteriori, se poate afirma cu destulă certitudine că sîntem în fața unei mineralizații stratiforme singenetic-diagenetice metamorfozate regional. Principalele argumente aduse în susținerea acestei ipoteze sînt următoarele :

— Legătura spațială strictă a mineralizației cu nivelul de roci carbonatice, care se menține cu caractere constante pe o lungime de peste 18 km și o adîncime cunoscută de peste 500 m.

— Concordanța nivelului purtător de mineralizație cu șisturile cristaline înconjurătoare și caracterul, în general, stratificat al mineralizației.

— Lipsa transformărilor hidrotermale în rocile înconjurătoare.

— Lipsa în apropiere a unor corpuri mari de roci magmatice care să justifice extinderea mineralizației pe o arie atît de largă, ca și inexistența unor canale recente (postmetamorfice) de ascensiune a fluidelor hidrotermale mineralizatoare.

— Prezența în baza nivelului carbonatic a dolomitelor cenușii cu pigment grafitos.

— Compoziția mineralogică simplă, formată în principal din pirită, blendă și galenă.

— Constanța remarcabilă a conținutului de zinc și plumb pe direcție și înclinare, considerînd întreaga grosime a nivelului mineralizat.

— Raportul Zn : Pb este asemănător cu acela întîlnit în majoritatea zăcămintelor cantonate în roci carbonatice, de tipul Mississippi Valley, pentru care cei mai mulți autori admit o origine singenetică.

— Raportul Co : Ni $<$ 1 în toate probele de mineralizație masivă de pirită și pirotină ar fi o caracteristică a piritelor de origine sedimentară (Rankama și Sahama, 1970), dar după alți autori (Kräutner, 1965 ; Petreuș, 1976) acest raport poate fi folosit ca indicator genetic doar cu rezerve.

În această concepție pare ușor de admis că zincul și plumbul au fost transportate în apa mării de pe continent și depuse împreună cu sedimentele carbonatice. Dacă presupunem că sulful necesar precipitării sulfurilor de zinc și plumb a fost generat prin activitatea vitală a bacteriilor anaerobe reducătoare, ceea ce pare de altfel foarte probabil, atunci sursa acestuia trebuie căutată în dolomitele cenușii din culcuș ; pot fi astfel discutate două situații : sau zincul și plumbul au fost depuse iniţial la baza nivelului carbonatic, iar după precipitare, în timpul perioadelor următoare de litogeneză şi metamorfism, sulfurile rezultate au migrat către partea superioară, sau metalele au fost depuse şi au precipitat acolo unde se află în prezent, singurul care a migrat fiind sulful. O origine similară are pirita diseminată, sub formă de cristale mici idiomorfe, în masa rocilor carbonatice şi probabil şi o parte a piritei din mineralizaţia rubanată. Dar, originea pur sedimentară, prin transportul fierului de pe continent, poate explica mai greu formarea mineralizaţiei compacte de pirită din zona Boiţa. De aceea, apare necesară şi admiterea unei surse locale a fierului şi poate şi a H_2S, de natură vulcanică sau magmatică. Cel mai favorabil argument în acest sens este asocierea constantă a piritei din mineralizaţia masivă cu metageluri de silice, caracteristice mineralizaţiilor vulcanogen-sedimentare. Cu aceste caractere, mineralizaţia masivă de pirită de la Boiţa prezintă similitudini cu zăcămîntul de pirită de la Meggen (R.F.G.). Evident, fluidele hidrotermale ascendente, pătrunse în sedimentele carbonatice neconsolidate sau slab diagenizate de pe fundul mării, au putut avea un rol important şi în formarea unei părţi a piritei din mineralizaţia rubanată, în special acolo unde silicea se găseşte în cantitate mai mare, după cum aceeaşi provenienţă o poate avea cuprul şi chiar o parte a zincului şi plumbului. Admiterea unei geneze vulcanogen-sedimentare pentru o parte a mineralizaţiei de pirită este în concordanţă cu ambianţa petrografică în care se găseşte zăcămîntul — prezenţa metatufurilor şi metalavelor bazice în succesiunea stratigrafică.

Caracterele structural-texturale actuale ale mineralizaţiei polimetalice din zona Boiţa-Livezi sînt consecinţa metamorfismului regional pe care l-a suferit mineralizaţia iniţială, concomitent cu rocile înconjurătoare. Efectele metamorfismului sînt evidenţiate prin procesele de recristalizare a sulfurilor, structurile predominant cataclastice şi deformaţionale, aspectele de „curgere“ şi de insinuare pe fisurile mineralelor mai dure, ca şi pe limitele granulelor sau pe planele de clivaj ale blendei şi galenei, intensele fenomene de metasomatoză hidrotermal-metamorfică, conţinutul ridicat de fier în blendă. Redistribuirea sulfurilor de zinc şi plumb, evidenţiată prin prezenţa filonaşelor pe strat sau transversale şi de cuiburile cu mineralizaţie masivă de blendă şi galenă — deşi favorizată în mare parte de deranjamentele disjunctive postmineralizatoare —, a avut loc numai în limitele nivelului mineralizat preexistent. Compoziţia mineralogică şi chimică a mineralizaţiei de impregnaţie şi filoniene, identică cu aceea a mineralizaţiei înconjurătoare, nu poate fi explicată decît printr-o mobilizare şi remobilizare, prin intermediul fluidelor metamorfice, a blendei şi galenei din mineralizaţia preexistentă, nefiind necesară implicarea unor soluţii mineralizatoare hidrotermale postmetamorfice, care şi aşa ar fi greu de argumentat. Sericitizarea şi silicifierea locală, unele clorite şi porţiuni talcizate din şisturile de la contactul cu nivelul mineralizat pot fi rezultatul atît al circulaţiei pe fisurile acestor roci a unor soluţii metamorfice fierbinţi, care au produs un metamorfism hidrotermal slab, cît mai ales al proceselor ulterioare de retromorfism care au afectat întreaga regiune. Prezenţa pirotinei în zona exploatării miniere de la Boiţa nu poate fi un argument hotărîtor în admiterea unei origini hidrotermale de temperatură ridicată, deoarece pirotina nu este neapă-

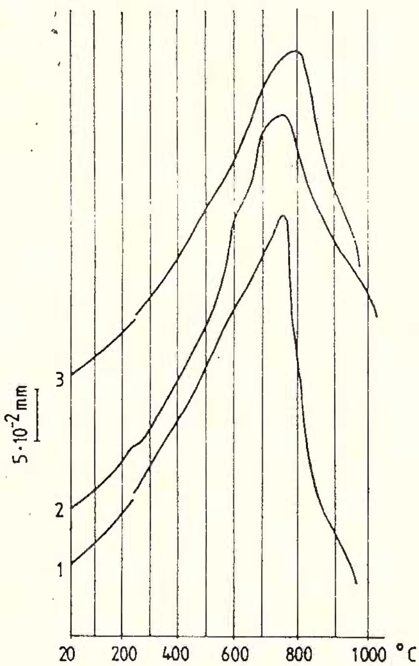


Fig. 14. — Curbe dilatometrice diferenţiale.
Differential dilatometric curves.

rat o dovadă a temperaturii înalte de cristalizare (Rankama şi Sahama, 1970) ; în plus, Petreuş (1976) menţionează formarea pirotinei autigene în sedimente. De asemenea, în timpul metamorfismului regional, pirotina poate lua naştere prin disocierea piritei, concomitent putîndu-se forma o generaţie nouă de pirită porfiroblastică (Mookherjee, 1976). Deoarece lentila de pirotină de la Boiţa este dezvoltată în limitele nivelului carbonatic şi se găseşte, cel puţin parţial, într-un raport de îndinţare cu mineralizaţia piritoasă, credem că pirotina s-a format în timpul metamorfismului, ca urmare a unui gradient termic local mai ridicat decît în zonele adiacente, datorat probabil apropierii unei intruziuni magmatice.

Faptul că singurele curbe dilatometrice (din peste 30 analize) care pun în evidenţă prezenţa incluziunilor fluide — două prin decrepitări şi una printr-un palier (fig. 14) sînt obţinute pe probe carbonatice slab mineralizate, poate arăta că mineralele metalice au suferit, după formarea lor, un proces intens de cataclazare, în urma căruia incluziunile au fost eliberate din masa acestora ; în schimb, incluziunile fluide au fost reţinute în unele cristale de carbonaţi şi cuarţ, indicînd astfel, folosind metoda propusă de Bolgiu şi Manilici (1976), temperatura lor de cristalizare. Toate cele trei curbe indică un interval de temperatură cuprins între 230 şi 250°C. Dacă am admite că mineralizaţia de blendă, galenă şi pirotină este hidrotermală postmetamorfică (tortonian inferioară, după Duma şi Ghinescu, 1979) ar fi de aşteptat ca mai ales această mineralizaţie să conţină incluziuni fluide în cantitate mare, ceea ce nu a fost pus în evidenţă. Temperaturile de 230—250°C obţinute corespund probabil fluidelor metamorfice care au favorizat recristalizarea carbonaţilor ca şi redistribuirea substanţei metalifere în cadrul zăcămîntului, fenomene însoţite de procese intense de coroziune şi metasomatoză. Maurel (1973) a obţinut experimental înlocuirea galenei prin blendă şi a blendei prin galenă în soluţii apoase la o presiune de 85 bari şi o temperatură de 300°C, în ambele cazuri reacţiile producîndu-se prin dizolvarea mineralului primar şi recristalizarea mineralului secundar din soluţie. Imaginile obţinute de noi în raze X, pe probe de blendă şi galenă (pl. VIII, fig. 2), evidenţiază că zincul se găseşte într-o anumită cantitate şi în masa galenei, în apropierea contactului dintre cele două minerale, ceea ce arată că a mai rămas puţină blendă neînlocuită de galenă.

Temperatura mai scăzută (230—250°C) decît aceea obţinută de Maurel a putut fi compensată de presiunile mai mari din timpul metamorfismului. De asemenea, este posibil ca redistribuirea componenţilor mineralizaţiei să nu fi avut loc în fazele cele mai avansate de metamorfism, cînd se presupune că temperaturile au fost mai ridicate.

VI. Concluzii

În complexul şisturilor micacee cu intercalaţii de roci amfibolice baicaliene din cristalinul părţii de sud-est a munţilor Poiana Ruscă, de la valea Măşcaşului, la vest, pînă la contactul cu depozitele sedimentare ale bazinului Haţeg, la est, pe o lungime de aproape 20 km, se dezvoltă un nivel de roci carbonatice, mai mult sau mai puţin cuarţoase, care la est de valea Boiţa conţin o mineralizaţie polimetalică, predominant piritoasă în zona localităţii Boiţa şi plumbo-zinciferă în continuare către est.

Grosimea totală a nivelului de roci carbonatice este cuprinsă, în general, între 2 şi 10 m, partea inferioară fiind constituită din dolomite cenuşii grafitoase puternic tectonizate, de obicei lipsite de mineralizaţie, iar partea superioară, în care este cantonată cea mai mare parte a mineralizaţiei, din roci dolomitice albe cu intercalaţii subţiri de cuarţite ; pe lîngă dolomit, asociate cu mineralizaţia, se mai întîlnesc calcitul, sideritul şi ankeritul.

Grosimea mineralizaţiei variază de la cîţiva cm pînă la 5—6 m, alternînd porţiuni masive cu porţiuni rubanate în zona Boiţa sau predominînd mineralizaţia rubantă şi, local, de impregnaţie spre est.

Mineralizaţia este constituită din sulfuri în parageneze simple, importante fiind sulfurile de fier-pirită şi în zona Boiţa şi pirotina, blenda şi galena ; calcopirita are mai mult valoare mineralogică, neatingînd conţinuturi importante decît în masa pirotinei.

Mediile conţinuturilor de sulf sînt cuprinse aproximativ între 12 şi 18% în sectorul Boiţa şi între 5 şi 10% în sectorul Livezi ; conţinuturile medii de zinc şi plumb sînt destul de constante pe zone mai întinse, fiind de cca 2—3% Zn şi 0,3% Pb. Dintre elementele minore, importante sînt cadmiul şi argintul, care se asociază mineralizaţiei bogate de blendă şi galenă din partea de est a zonei mineralizate, unde analizele informative au dat pînă la 0,3% Cd şi 50 g/tonă Ag.

Consideraţiile petrografice, mineralogice, chimice şi genetice au dus la concluzia că mineralizaţia studiată se încadrează în grupa mineralizaţiilor stratiforme singenetic-diagenetice metamorfozate regional. În această concepţie, zincul şi plumbul au fost aduse în apa mării de pe continent şi depuse împreună cu sedimentele carbonatice, sulful fiind generat prin activitatea vitală a bacteriilor anaerobe reducătoare ; într-un mod asemănător s-a putut forma şi o parte din pirită. Deoarece originea pur sedimentară ar explica mai greu formarea mineralizaţiei compacte de pirită din zona exploatării miniere de la Boiţa, apare necesară şi admiterea unei surse locale a fierului şi a H_2S, de natură vulcanică, deci şi a unei faze de mineralizare vulcanogen-sedimentară, în deplină concordanţă cu ambianţa petrografică în care se găseşte zăcămîntul.

Caracterele structural-texturale actuale sînt consecinţa metamorfismului regional pe care l-a suferit mineralizaţia iniţială, concomitent cu rocile înconjurătoare, un rol deosebit în redistribuirea substanţei metalifere avîndu-l procesele de metasomatoză prin intermediul soluţiilor metamorfice.

BIBLIOGRAFIE

Bolgiu O., Manilici V. (1976) Aplicarea metodei dilatometrice la determinarea temperaturii de cristalizare a mineralelor şi rocilor. *St. cerc. geol., geofiz., geogr., (Geol.), Acad. R. S. România*, Bucureşti, 21, pag. 53—64.

Brown S. I. (1970) Mississippi Valley Type Lead-Zinc Ores. *Miner. Deposita*, 5, pag. 103—119.

Duma S., Ghinescu N. (1979) Raport, arhiva Întreprinderii de Prospecţiuni şi Explorări Geologice, Hunedoara.

Gabelman W. I., Mookherjee A. (1976) Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits. Tectonics and Metamorphism, IV, Elsevier.

James H. L. (1966) Chemistry of the Iron-rich Sedimentary Rocks. Geol. Survey Prof. Paper, 400 W, pag. W_1—W_{61}.

Kräutner H. (1965) Zăcămîntul de pirită de la Boiţa-Haţeg (Poiana Ruscă). *St. cerc. geol., geofiz., geogr., (Geol.), Acad. R. S. România,* Bucureşti, 10, 2, p. 367—388.

Leontescu Fl. et al. (1980) Raport, arhiva Întreprinderii de Prospecţiuni Geologice şi Geofizice, Bucureşti.

Maier O. et al. (1875) Studiul geologic şi petrografic al cristalinului din partea sudică a munţilor Poiana Ruscă. *An. Inst. geol., geofiz., XLIII,* pag. 65—189, Bucureşti.

Maurel C. (1973) Mechanism of Hydrotermal Sphalerite ⇄ Galena Replacement at 300°C. *Econ. Geol.,* 68, 5, pag. 665—670.

Petreuş I. (1976) Pirita sedimentară. Ed. Acad. R.S.R., 134 pag., Bucureşti.

Rankama K., Sahama G. Th. (1970) Geochimia. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Todor N. D. (1972) Analiza termică a mineralelor. Ed. Tehnică, Bucureşti.

Vancea Şt. (1975) Raport, arhiva Întreprinderii de Prospecţiuni Geologice şi Geofizice Bucureşti.

— (1976) Raport, arhiva Întreprinderii de Prospecţiuni Geologice şi Geofizice Bucureşti.

Zimmermann P., Herdlicka M. (1974) Raport, arhiva Întreprinderii de Prospecţiuni Geologice şi Geofizice Bucureşti.

SULPHIDE MINERALIZATION FROM THE BOIŢA-LIVEZI ZONE (POIANA RUSCĂ MOUNTAINS)

(Summary)

The micaceous schist complex with amphibolic rock intercalations from the south-eastern part of the Poiana Ruscă Mountains contains a level of carbonatic rocks which eastwards of the Boiţa valley include a polymetallic mineralization, mainly pyritous in the Boiţa sector and with a lead-zinc character towards the east. The level of carbonatic rocks is continuously noticed along about 20 km, with thicknesses approximately between 1—12 m ; the lower part is formed of weakly mineralized graphitic grey dolomites, and the upper part, which contains the mineralization, is formed of white dolomitc rocks with thin quartzite intercalations. Associated with this mineralization, besides dolomite, there are as well calcite, siderite and ankerite. The dolomitic level bed is formed of amphibolic schists and the top of muscovitic-biotitic schists ± garnet, all in different stages of retromorphism. The total thickness of this mineralization varies from a few centimetres to 5—6 m, with massive parts alternating with banded parts in the Boiţa sector or with a mainly banded mineralization towards the east (the Livezi sector). Within the zones rich in blende and galena, these minerals from as well a network of intersected veinlets which usually follow two directions, giving the impression of a cemented breccia with mineralization or they can form some nests or crusts on the

fissure walls. The mineralization limits are sometimes clear and sometimes they fade towards the bed and top in the carbonatic rocks which are less and less mineralized.

Among metallic minerals, the most important is pyrite, in diminishing order, excepting the western part of the Boiţa sector where there is a lens of compact pyrrhotite, blende, galena, chalcopyrite and pyrrhotite. The gangue minerals are represented by carbonates, quartz, chlorite, biotite, muscovite and apatite.

The mineralization with massive texture contains 90—60% pyrite and the banded mineralization 50—20% pyrite and even less, usually as hypidiomorphic crystals of about 0.5 mm, strongly fissured and broken. Structure is crystalloblastic.

Blende is quantitatively subordinated to pyrite from the massive mineralization, and it is even absent sometimes, but usually is found in a percentage of 1—5%. In the banded mineralization blende varies between much larger limits, namely about 2—15% ; locally it can reach over 25%. In the massive mineralization of pyrite and in the strongly pyritized bands from the banded mineralization, blende develops as cement among pyrite crystals or on their fissures, separating and including pyrite grains which it strongly corrodes. Within the carbonatic bands from the banded mineralization, blende generally has an irregular disposition, forming clusters which can have a few milimetres and impregnations ; blende often penetrates the fissures of carbonate crystals, at their limits or on the cleavage planes. When associated with galena, blende is corroded by this one.

Galena sporadically appears in the massive mineralization of pyrite and more in the banded mineralization, usually in a directly proportional relationship to blende. Except lenses and massive nests of blende and galena from the eastern part, the galena content varies from less than 1% to about 5%. Its occurrence is similar to blende, with a more emphasized tendency of idiomorphism when forming isolated grains, as well as with a larger mobility expressed by a more obvious capacity to penetrate fissures and limits of the carbonate grains. It sometimes forms a very fine impregnation.

Pyrrhotite is the main component of the compact lens from the Boiţa sector, and otherwise it appears only sporadically.

Chalcopyrite is abundantly found only in the pyrrhotite lens, alone or associated with blende ; it is rarely found in the rest of the mineralization zone.

The average sulphur contents are between 18—12% in the Boiţa sector and between 5—10% in the Livezi sector ; the average contents of zinc and lead are constant enough within larger zones, of about 2—3% Zn and 0.3% Pb.

Among minor elements cadmium and silver are important, being associated with the mineralization rich in blende and galena from the eastern part of the mineralized zone where informative analyses have given up to 0.3% Cd and 50 g/t Ag. As the mineralogical study has not pointed out any proper mineral of cadmium or silver, one can conclude that these elements isomorphously stand for a part of zinc and lead from the blende and galena respectively.

The petrographical, mineralogical, chemical and genetical considerations lead to the conclusion that the studied mineralization is included in the group of singenetic-diagenetic stratiform mineralizations which are regionally metamorphosed. Thus, zinc and lead were carried to the sea water from the adjacent zones which were exondated and deposed together with carbonatic sediments, sulphur being generated by vital activity of reducing anaerobic bacteria ; their presence is sustained by the graphitous pigment of grey dolomites from the mineralization bed. Some of the pyrite was formed in a similar way. As the purely sedimentary origin could hardly explain the formation of the compact pyrite mineralization from the Boiţa sector, it is necessary to admit a local source for iron and H_2S, with a volcanic or magmatic origin.

The present-day structural-textural characters of the mineralization are due to the regional metamorphism suffered by the initial mineralization, at the same time with the surrounding rocks. The metasomatosis processes through hot metamorphic solutions (230—250°C) have had an important part in the redistribution of the metalliferous substance.

EXPLICAŢIA PLANŞELOR

Planşa I

Fig. 1. — Mineralizaţie masivă de pirită.
Massive mineralization of pyrite.

Fig. 2. — Mineralizaţie masivă de pirotină cu porfiroblaste de pirită.
Massive mineralization of pyrrhotite with pyrite porphyroblasts.

Fig. 3. — Mineralizaţie rubanată.
Banded mineralization.

Fig. 4. — Mineralizaţie rubanată microcutată.
Microfolded banded mineralization.

Planşa II

Fig. 1. — Filonaşe de blendă şi galenă în masa carbonatică.
Blende and galena veinlets in the carbonatic mass.

Fig. 2. — Lentile de cuarţ şi carbonat în mineralizaţie masivă de blendă, galenă şi pirită.

Quartz and carbonate lenses in massive mineralization of blende, galena and pyrite.

Fig. 3. — Ilmenit în şist actinolitic ; ×125.
Ilmenite in actinolitic schist ; ×125.

Fig. 4. — Lamele de hematit în ilmenit (imersie) ; ×1250.
Hematite lamellae in ilmenite (immersion) ; ×1250.

Planşa III

Fig. 1. — Pirită în mineralizaţie masivă ; ×50.
Pyrite in massive mineralization ; ×50.

Fig. 2. — Blendă corodînd granulele de pirită în mineralizaţia masivă ; ×50.
Blende corroding pyrite grains in massive mineralization ; ×50.

Fig. 3. — Pirită puternic brecifiată şi recimentată cu blendă, în mineralizaţie masivă ; ×125.
Pyrite strongly breccified and recemented with blende, in massive mineralization ; ×125.

Fig. 4. — Incluziuni de calcopirită în blendă ; ×320.
Chalcopyrite inclusions in blende ; ×320.

Planşa IV

Fig. 1. — Pirită şi blendă în mineralizaţia rubanată ; ×50.
Pyirte and blende in the banded mineralization ; ×50.

Fig. 2. — Blendă în benzile carboantice din mineralizaţia rubanată ; ×125.
Blende in carbonatic bands of the banded mineralization ; ×125.

Fig. 3. — Impregnaţie de galenă şi blendă ; ×125.
Galena and blende impregnation ; ×125.

Fig. 4. — Plaje de blendă înconjurate de cristale cubice de galenă ; ×320.
Blende clusters surrounded by cubic crystals of galena ; ×320.

Planşa V

Fig. 1. — Mineralizaţie masivă de pirită cu gangă de cuarţ ; N +, ×50.
Massive mineralization of pyrite with quartz gangue ; N +, ×50.

Fig. 2. — Mineralizaţie masivă de pirită cu gangă de cuarţ şi carbonat ; N +, ×50.
Massive mineralization of pyrite with quartz gangue and carbonate ; N+, ×50.

Fig. 3. — Zonă mineralizată în mineralizaţie rubanată ; N +, ×50.
Mineralized zone in banded mineralization ; N +, ×50.

Fig. 4. — Alternanţă de carbonaţi-cuarţ în mineralizaţie rubanată ; N +, ×50.
Carbonates-quartz alternance in banded mineralization ; N +, ×50.

Planşa VI

Fig. 1. — Masă cuarţo-carbonatică stratificată ; N +, ×50.
Stratified quartz-carbonatic mass ; N +, ×50.

Fig. 2. — Resturi de carbonaţi rămase în mineralizaţie de blendă şi galenă ; N +, ×50.

Carbonate remnants left in blende an galena mineralization ; N +, ×50.

Fig. 3. — Lentilă policristalină de cuarţ în mineralizaţie de blendă şi galenă ; N +, ×50.
Polycristalline lens of quartz into blende and galena mineralization ; N +, ×50.

Fig. 4. — Lentilă de carbonat în mineralizaţie de blendă şi galenă ; N +, ×50.
Carbonate lens into blende and galena mineralization ; N+, ×50.

Planşa VII

Fig. 1. — Imagine de compoziţie, ×300 : B-blendă ; Cp-calcopirită ; G-galenă ; Q-cuarţ.
Composition image, ×300 : B-blende ; Cp-chalcopyrite ; G-galena ; Q-quartz.

Fig. 2. — Distribuţia Cu.
Cu distribution.

Fig. 3. — Distribuţia Fe.
Fe distribution.

Fig. 4. — Distribuţia Zn.
Zn distribution.

Fig. 5. — Distribuţia Pb.
Pb distribution.

Fig. 6. — Distribuţia S.
S distribution.

Planşa VIII

Fig. 1. — Imagine de compoziţie, ×300 : B-blendă ; G-galenă ; C-carbonat.
Composition image, ×300 : B-blende ; G-galena ; C-carbonate.

Fig. 2. — Distribuţia Zn.
Zn distribution.

Fig. 3. — Distribuţia Pb.
Pb distribution.

Fig. 4. — Distribuţia Fe.
Fe distribution.

Fig. 5. — Distribuţia Ca.
Ca distribution.

Fig. 6. — Distribuţia Mg.
Mg distribution.

D.S. Inst. Geol. Geofiz., vol. 70—71/2 (1983 ; 1984), 1985, pag. 55—62

2. ZĂCĂMINTE

SKARNE ŞI OCURENŢE DE BARITINĂ ÎN REGIUNEA „LA DOUĂ MOVILE — CERNA VEST“ (DOBROGEA DE NV)[1]

DE

ALEXANDRU Z. MANEA[2]

Skarns. Carbonatic rocks. Barytine. Silurian. Pyrometasomatism. Hydrometasomatism. Mineral association. X Ray analyses. Diffractometry. Postmagmatic solutions. Intrusive magmatites ; Dobrogea — North Dobrogea — Măcin zone.

Abstract

În partea de NV a Dobrogei de nord, în cadrul formaţiunilor carbonatice, atribuite Silurianului din unitatea de Măcin, au fost puse în evidenţă, pentru prima dată, zone de skarne pirometasomatice şi produse hidrometasomatice, care sînt alcătuite din : calcit, diopsid, epidot, zoizit-clinozoizit, tremolit, muscovit-sericit, baritină, minerale argiloase. Se propune un model genetic în care se presupune existenţa unor aliniamente de corpuri intrusive de magmatite cu caracter intermediar-acid, avînd o cupolă constiuită din formaţiuni carbonatice, care iniţial au fost îmbogăţite în $BaSO_4$ din apa mării. Pe fisurile şi stratificaţia iniţială, au circulat soluţii post-magmatice, care au generat produse hidrometasomatice cu baritină.

Résumé

Skarns et occurrences de barytine dans la région „La două movile — Cerna Vest“ (Dobrogea de nord-ouest). A la partie de nord-ouest de la Dobrogea de Nord (R.S.R.), au domaine des formations carbonatées, attribuées au Silurien de l'unité de Măcin, on a mis en évidence, pour la première fois, des zones de

---

[1] Depusă la 19 martie 1983.

[2] Întreprinderea de Prospecţiuni Geologice şi Geofizice, Str. Caransebeş nr. 1, R 79678 Bucureşti 32.

skarns pyrométasomatiques et des produits hydrométasomatiques qui sont formés de : calcite, diopside, épidote, zoisite-clinozoisite, trémolite, muscovite-séricite, barytine, minéraux argileux. On propose un modèle génétique où on suppose l'existence de certains alignements de corps intrusifs de magmatites à caractère intermédiaire-acide, avec une coupole de formations carbonatées qui initialement ont été enrichies en $BaSO_4$ de l'eau de la mer. Sur les fissures et la stratification initiale ont circulé les solutions post-magmatiques qui ont généré des produits hydrométasomatiques à barytine.

Dobrogea de NV, cunoscută ca unitatea structurală de Măcin, cuprinde arealul situat la vest de linia disjunctivă Luncavița-Consul-Babadag. În această unitate nu au mai fost semnalate, pînă în prezent, ocurențe de baritină.

Cercetări recente (Manea, Samoilă, 1982) au evidențiat iviri de roci carbonatice cu baritină, asupra cărora ne vom referi în prezenta lucrare.

În partea de nord a regiunii cercetate, în zona „La două movile" apar calcare micritice, cenușiu-negre, care prezintă intercalații cu grosimi metrice de calcare albe, slab rozii, ușor recristalizate.

Studiile microscopice efectuate au pus în evidență o masă fină, echigranulară de calcit, în cadrul căreia se observă granule cataclazate și prismatice de baritină, paiete de sericit și o intensă pigmentare cu minerale argiloase. De asemenea, au fost observate și pelicule de limonit, precum și filonașe umplute cu calcit microgranular în asociație cu baritină.

Apare remarcabil faptul că aceste calcare prezintă conținuturi ridicate în oxid de magneziu, acestea situîndu-se în domeniul calcarelor dolomitce și dolomitelor (fig. 1), prezentînd (zona „La două movile") $MgO = 14,00—18,19\%$ și (zona „Cerna Vest") $MgO = 16,80—21,20\%$.

În partea mediană a culmei „Cerna Vest", calcarele micritice, cenușiu-negre siluriene și mai ales calcarele cristaline albe, zaharoide, prezintă intercalații milimetrice și chiar cu grosimi de 3—5 cm, adesea microcutate, de roci dure, negre, care marchează stratificația inițială a acestora.

Cercetările microscopice ale acestor roci revelează asociația de minerale caracteristice skarnelor. Aceste skarne prezintă o evidentă cataclazare și microcutare marcată de benzile minerale argiloase, precum și o intensă transformare a componenților mineralogici.

Masa de bază a skarnelor este alcătuită din granule fine de calcit, cristaloblaste și chiar cristaloclaste de diopsid bordate de calcit microgranular, adesea impurificat cu pigment de natură argiloasă. Se mai remarcă aglomerări granulare de epidot, zoizit-clinozoizit, precum și paiete de sericit. S-a întîlnit frecvent asocierea diopsidului cu feldspat potasic, adesea complet sericitizat și caolinizat, recunoscîndu-se doar după forma cristalografică şi după unele relicte marginale, sau după maclajul bisintetic.

În întreaga masă a skarnului apar mici granule cu conture neregulate, adesea puternic pigmentate cu minerale argiloase, cu birefrin-

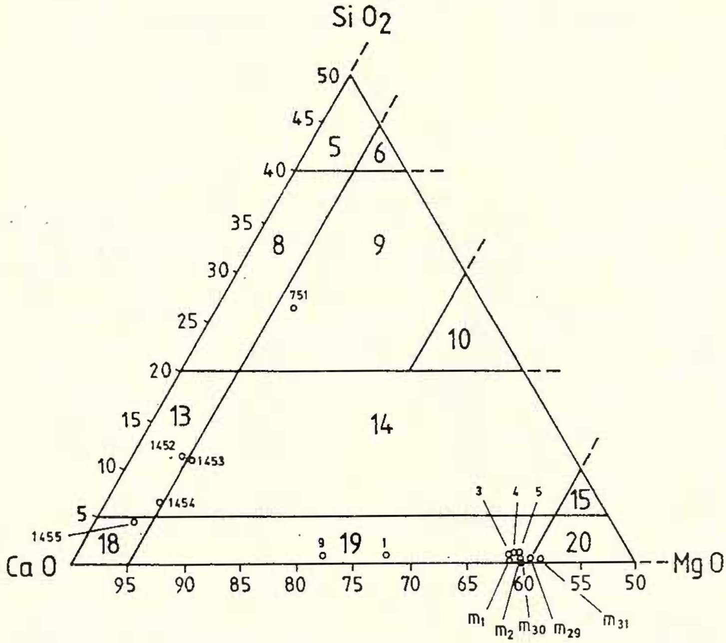


Fig. 1. — Clasificarea rocilor calcaro-dolomito-argiloase (după L. B. Ruhin). 9, marnă slab dolomitică ; 13, calcar argilos ; 14, calcar dolomitic argilos ; 18, calcar pur ; 19, calcar dolomitic ; 20, dolomito-calcar.

Classification of limestone-dolomitic-clay rocks (after L. B. Ruhin). 9, weakly dolomitic marl ; 13, clay limestone ; 14, clay dolomitic limestone ; 18, pure limestone ; 19, dolomitic limestone ; 20, dolomite-limestone.

genţă scăzută, biax negative, caracteristice baritinei. Aceasta mai apare şi în cadrul unor filonaşe ce străbat haotic masa skarnului, constituind o reţea neuniformă. De altfel, aceste filonaşe prezintă asociaţia baritinei cu calcit microgranular şi foarte rar cu granule de cuarţ.

Au mai fost observate asociaţii ale diopsidului cristaloclastic cu feldspat potasic, precum şi aglomerări granulare de epidot şi zoizit-clinozoizit, distribuite neuniform în masa rocii.

Se revelează şi prezenţa unor granule mici de baritină, mai ales cu caracter franjurat în masa rocii. De asemenea, baritina mai apare şi sub formă de prisme alungite, în asociaţie cu diopsidul cristaloblas-

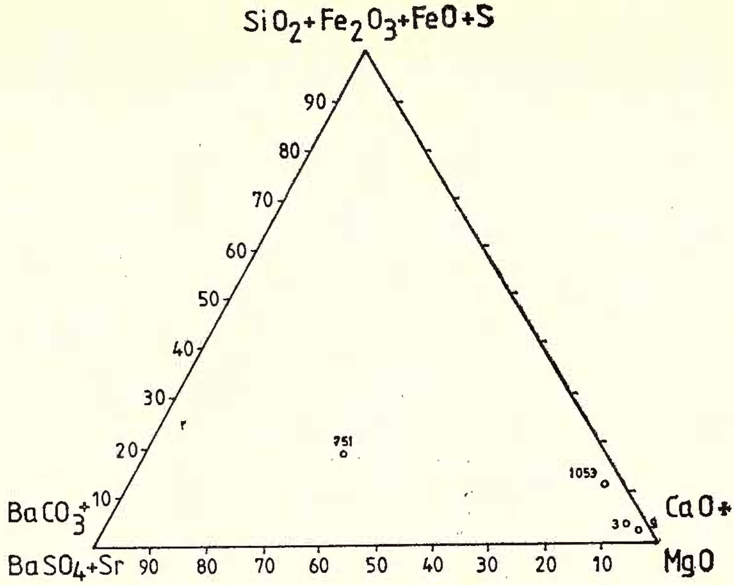


Fig. 2. — Diagrama variației grupărilor de componenți ($SiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + S$) ; ($BaCO_3 + BaSO_4 + Sr$) și ($CaO + MgO$) ai rocii gazdă.
Variation diagram of component groups ($SiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + S$) ; ($BaCO_3 + BaSO_4 + Sr$) and ($CaO + MgO$) of the host rock.

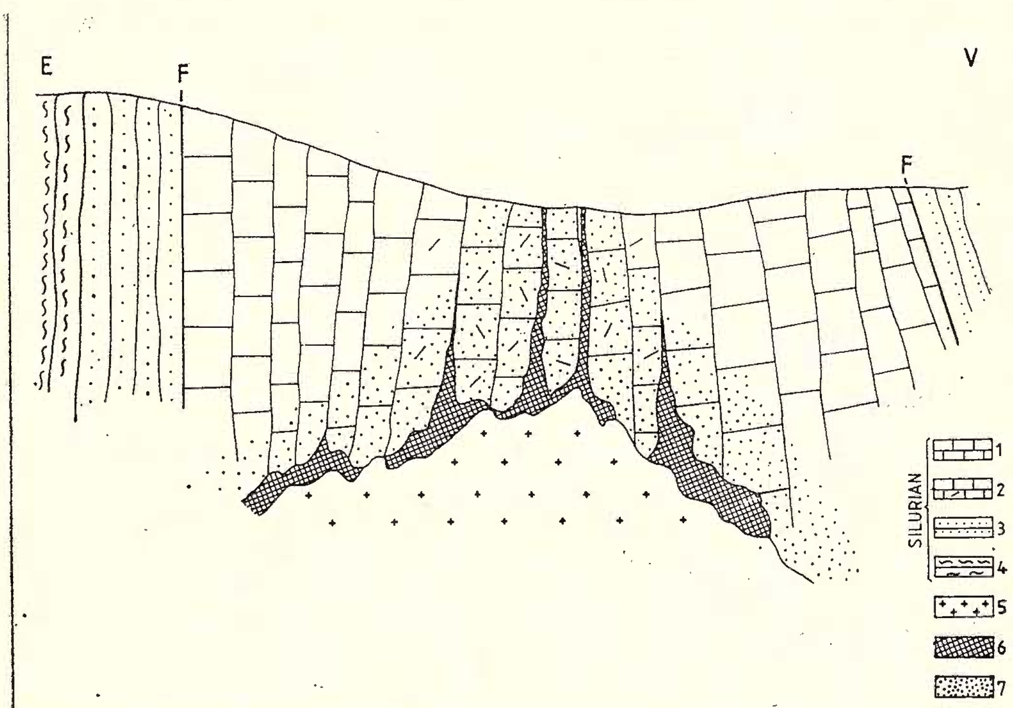


Fig. 3. — Model ipotetic privind geneza skarnelor, hidrometasomatitelor și ocurențelor de baritină. Silurian : 1, calcare micritice ; 2, calcare dolomitice ; 3, cuarțite albe, slab sericitoase ; 4, șisturi filitoase ; 5, magmatite ; 6, skarne ; 7, hidromestomatite.

Hypothetical model concerning skarn, hydrometasomatite and barytine occurrence genesis. Silurian : 1, micritic limestones ; 2, dolomitic limestones ; 3, white, weakly sericitous quartzites ; 4, phyllitic schists ; 5, magmatites ; 6, skarns ; 7, hydrometasomatites.

tic sau ca borduri franjurate pe cristaloclastele de diopsid. Întreaga rocă prezintă frecvente limonitizări peliculare şi cristaloblaste de goethit-hidrogoethit.

Skarnele prezentate mai sus au fost analizate roentgenografic (analist : Tiberiu Urcan) cu ajutorul difractometrului TUR — M 61, utilizîndu-se radiaţia de CuKα, avînd $\lambda = 1{,}537395$ Kx.

Difractograma prezentată în figura 4 evidenţiază următoarea parageneză : feldspat potasic care prezintă următoarele distanţe interplanare : 4,028 ; 3,822 ; 3,765 ; 3,361 ; 3,209 ; calcit — 3,828 ; 3,000 ; 2,487 ; 1,910 ; dolomit 3,680 ; 2,88 ; 2,66 ; piroxen (diopsid) — 3,099 ; 2,230 ; 2,521.

Difractograma menţionată nu revelează prezenţa mineralelor argiloase şi baritinei, deoarece aceste minerale apar în cantităţi sub 5% din masa rocii şi nu pot fi sesizate roentgenografic.

Pe versantul nord-vestic al culmei menţionate, în cadrul aceleiaşi intercalaţii de calcare cristaline albe, zaharoide, ce aflorează lîngă drumul de acces din şoseaua Măcin-Constanţa, se evidenţiază o zonă de intensă cataclazare, în care roca are aspect anastomozat.

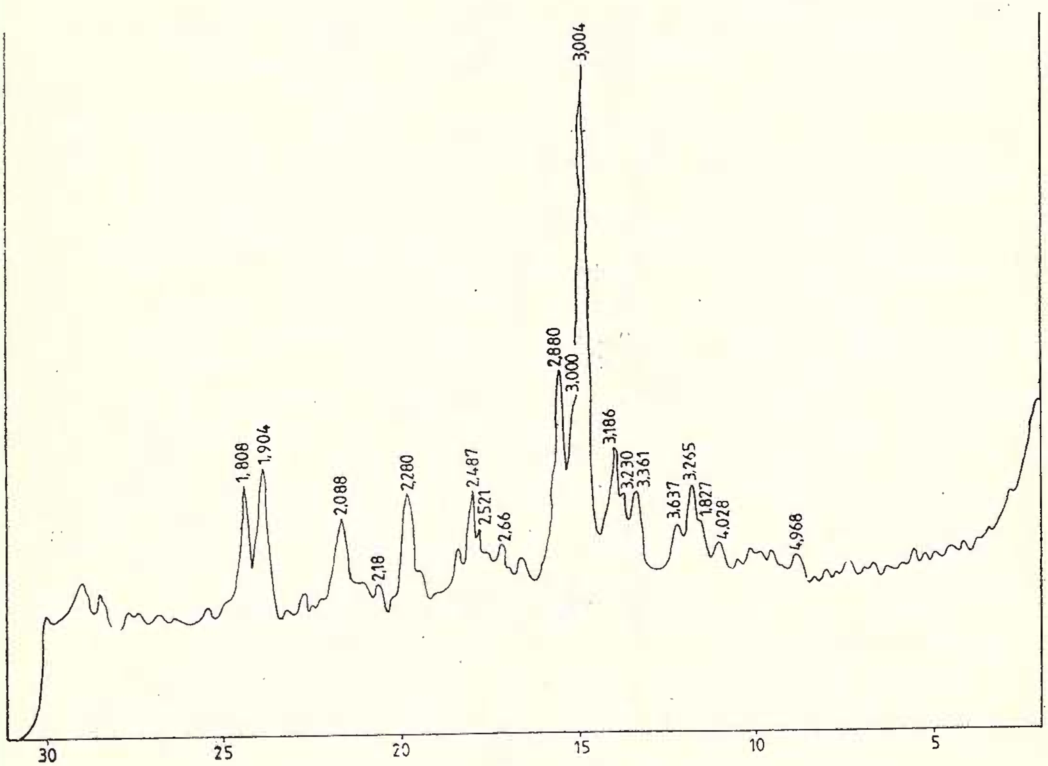


Fig. 4. — Difractograma skarnului din zona dealului „Cerna Vest". Skarn diffractogram in the „West Cerna" hill zone.

Studiul petrografic al acestei roci pune în evidență o structură microgranoclastică și următoarea parageneză : carbonat de calciu (57%), baritină (39%), tremolit (5%), cuarț (3%) și muscovit (2%).

Componentul principal și care formează masa rocii îl constituie calcitul microgranular. În masa carbonatică apar prisme și granule cu conture așchioase, cataclazate și zdrobite sau curbate de baritină. Uneori, se observă borduri formate din mici aglomerări de granule de epidot dispuse pe capetele de prismă ale baritinei.

Masa carbonatică este străbătută de filonașe de calcit, tremolit, epidot, minerale opace și baritină. În zonele cu aglomerări mai abundente de prisme și granoclaste de baritină, se remarcă și o abundentă pigmentare atît a masei carbonatice cît și a baritinei cu minerale argiloase. În aceeași asociație cu cristaloclastele de baritină apar rare lamele de muscovit sau granule alungite, uneori fibroase de tremolit. Acestea mai apar și ca diseminări în masa rocii. De asemenea, au fost observate și granule evident rotunjite de cuarț și minerale opace, care de altfel mai constituie și umplutura unor filonașe.

Constituenții alternanței de roci carbonatice siluriene au fost probați și analizați chimic pentru : $BaCO_3$, $BaSO_4$, Sr, SiO_2, Fe_2O_3, CaO, MgO, S (analist Doina Bianu).

Rezultatele analizelor chimice au fost prelucrate statistic pentru încadrarea lor litologică și obținerea variației principalilor componenți (doar pentru probele care au revelat prezența $BaSO_4$).

Gruparea corespunzătoare a conținuturilor principalilor componenți chimici din probele de roci carbonatice și proiectarea în diagrama aferentă clasificării rocilor calcaro-dolomito-argiloase (Ruhin, 1963) scoate în evidență apartenența componenților alternanței prezentate mai sus la următoarele tipuri litologice : marnă slab dolomitică, calcar argilos, calcar dolomitic, calcar pur, dolomito-calcar (fig. 1).

În vederea revelării relațiilor dintre componenții rocilor carbonatice au fost efectuate următoarele grupări : $SiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + S$; $BaCO_3 + BaSO_4 + Sr$; $CaO + MgO$. Rezultatele obținute au fost proiectate în diagrama prezentată în figura 2, subliniem însă că acest lucru a fost efectuat numai cu probele care au prezentat conținuturi în gruparea $BaCO_3 + BaSO_4 + Sr$.

Din diagrama menționată reiese că doar proba 751, reprezentînd tipul de marnă slab dolomitică, are conținuturi ridicate în gruparea $BaCO_3 + BaSO_4 + Sr$; conținuturi sesizabile în componenții grupării menționate au fost remarcate la probele : 3 (zona „La două movile") și 9, 1053 (din zona „Cerna Vest"). Aceste probe reprezintă litologic calcarul dolomitic.

Ocurențele prezentate evidențiază prezența unor skarne și produse hidrometasomatice în formațiunile carbonatice atribuite Silurianului (Mirăuță, 1966) și asocierea baritinei cu acestea.

Asocierea baritinei cu skarne de origine pirometasomatică — coroborată cu existența, în imediata vecinătate a masivelor de magmatite intrusive alcaline, de la Turcoaia și Piatra Roșie — permite, în vederea explicării genezei mineralizaţiilor de baritină, elaborarea unui model ipotetic (fig. 3).

În acord cu acest model, în zona „La două movile — Cerna Vest" şi probabil mai la nord, în culmea Muchia Lungă-Chervantul-dealul Pleşuv şi Bujoarele, sub o cupolă constituită predominant din roci carbonatice, pot exista corpuri intrusive de roci cu caracter intermediar-acid. Soluţiile post-magmatice asociate magmatismului menţionat au circulat pe fisurile şi planele de stratificaţie ale rocilor carbonatice, determinînd mineralizările din skarnele formate.

Concluzii. Cercetările efectuate în zona „La două movile — Cerna Vest" au pus în evidenţă zone de skarne, produse hidrometasomatice şi ocurenţe de baritină, în cadrul unor formaţiuni carbonatice atribuite Silurianului.

Rocile carbonatice se încadrează, din punct de vedere litologic la tipurile : marnă slab dolomitică, calcar argilos, calcar dolomitic, calcar pur, dolomito-calcar.

Skarnele sînt constituite din calcit, diopsid, epidot, zoizit-clinozoizit, tremolit, în timp ce produsele hidrometasomatice de temperatură scăzută au feldspat potasic, muscovit-sericit, minerale argiloase şi baritină.

Evidenta asociere a ocurenţelor de baritină cu skarne de origine pirometasomatică, dispunerea zonei în apropierea masivelor intrusive alcaline de la Turcoaia şi Piatra Roşie, presupune existenţa unor corpuri intrusive liniare sub cupola formată din formaţiuni carbonatice siluriene care au fost iniţial bogate în compuşi de bariu. Soluţiile post-magmatice generate de magmatitele intrusive, au circulat pe fracturile şi stratificaţia rocilor carbonatice, generînd produsele hidrometasomatice şi ocurenţele de baritină asociate lor.

BIBLIOGRAFIE

Manea Z. Al., Samoilă I. (1982) Noi indicaţii privind prezenţa baritinei în zona Măcin (Dobrogea de Nord). Simpozionul asupra substanţelor nemetalifere din R.S.R. Constanţa, 26—28 mai 1982. Arh. E.M. Dobrogea.

SKARNS AND BARYTINE OCCURRENCES IN THE "LA DOUĂ MOVILE-WEST CERNA" REGION (NW DOBROGEA)

(Summary)

The geological prospecting works made in the NW Dobrogea have pointed out for the first time some outcropping zones of Silurian carbonatic formations with pyrometasomatic skarns, hydrometasomatic products and barytine occurrences.

Silurian formations are represented by a succession of grey-black micritio limestones, white crystalline limestones and grey dolomitic limestones.

Within the intercalation of white crystalline limestones, as well as within grey-white dolomitic limestones from the "La două movile-West-Cerna" zone, there were pointed out some outcrops of carbonatic rocks with anastomosed aspects or as milimetric intercalations, up to 3—5 cm thick, with clear characters of skarns, having the following paragenesis : calcite, tremolite, epidote, zoisite, zoisite-clinozoisite, quartz, as well as hydrometasomatic products of low temperature with potassium feldspath, muscovite-sericite, clay minerals and barytine occurrences.

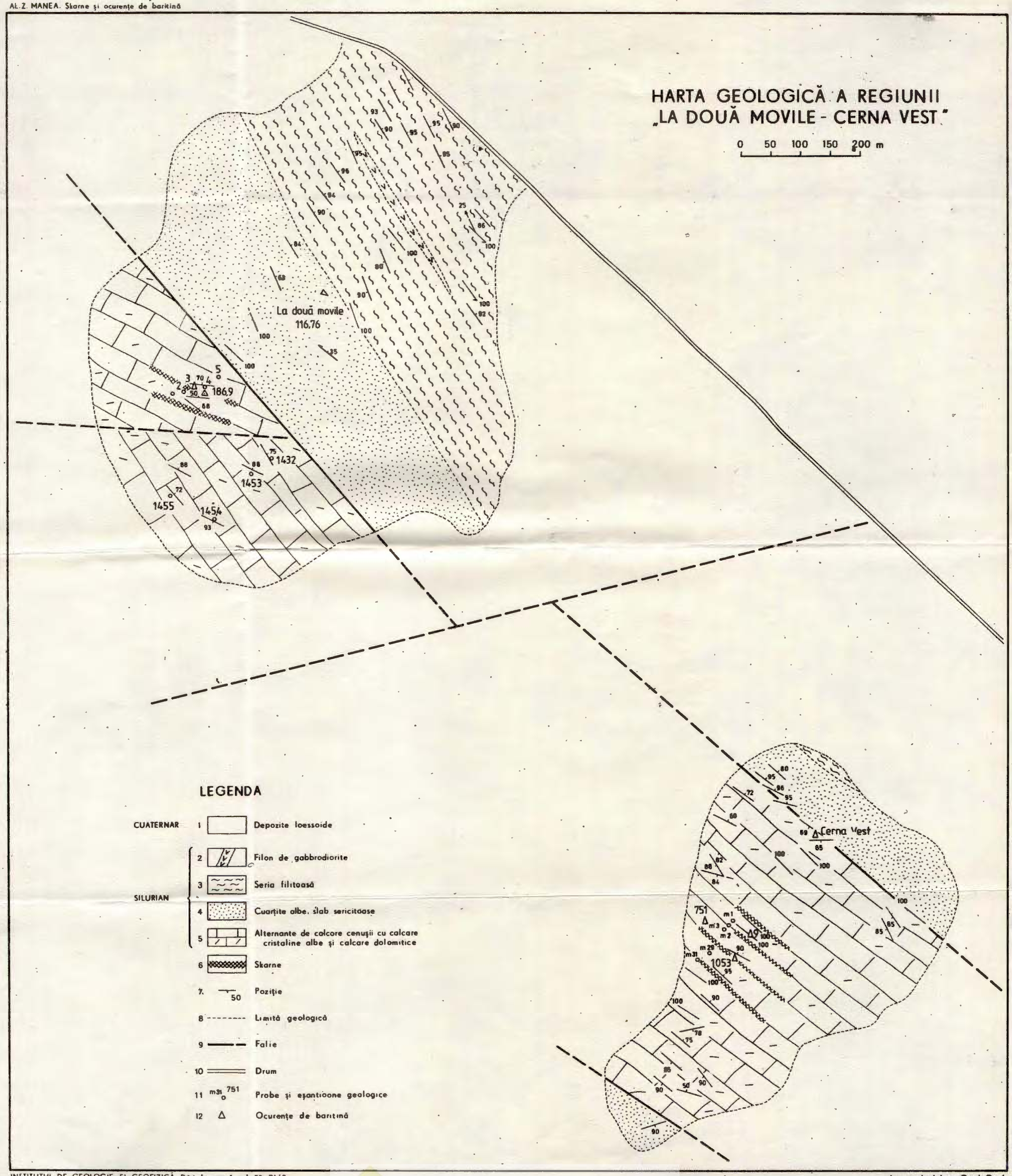
The proper processing of chemical analyses made on carbonatic rock samples and their projection in the diagram of afferent lithologic classification, sustain their appurtenance to the following types : weakly dolomitic marl, clay, limestones, clay dolomitic limestone, pure limestone, dolomite-limestone.

As concerns relationships among components of the analysed rocks (only samples with $BaSO_4$ contents), they were projected in the diagram of figure 2, with the following groups : $SiO_2 + Fe_2O_3 + FeO + S$; $BaCO_3 + BaSO_4 + Sr$; $CaO + MgO$, of which one can conclude that only sample 751, representing the lithologic type of weakly dolomitic marl of the West Cerna peak, shows high amounts of the group $BaCO_3 + BaSO_4 + Sr$, as well as samples 3, 9 and 1053 which have perceptible contents of this group and represent the lithologic types of dolomitic limestones.

Figure 3 shows a hypothetical model concerning the genesis of skarns and hydrometasomatic products outcropping in the studied zone. This model supposes the existence of some linear intrusive bodies with an intermediary-acid character situated under a cupola formed of carbonatic rocks which were initially enriched in $BaSO_4$, from the sea water. The post-magmatic solutions generated by the intrusive bodies have circulated on fissures and the initial stratification of carbonatic rocks, forming thus hydrometasomatic products associated with barytine mineralizations, remobilized from carbonate sediments.

EXPLANATION OF PLATE

Geological Map of the "La Două Movile-Cerna Vest" Region. Quaternary — 1, loess deposits ; Silurian — 2, gabbrodiorite vein ; 3, phyllitic series ; 4, weakly sericitic, white quartzites ; 5, grey limestones alternating with white crystalline and dolomitic limestones ; 6, skarns ; 7, position ; 8, geological limit ; 9, fault ; 10, road ; 11, geological samples and handspecimens ; 12, baryte occurrences.



Imprim. Atel. Inst. Geol. Geof.

D. S. Inst. Geol. Geofiz., vol. 70—71/2 (1983 ; 1984), 1985, pag. 63—82

2. ZĂCĂMINTE

ETUDE CHIMIQUE ET MINÉRALOGIQUE DES BAUXITES DE LA ZONE ANA-SECĂTURA (MONTS PĂDUREA CRAIULUI)[1]

PAR

V. CORVIN PAPIU[2], SEVER BORDEA[2], VASILE IOSOF[3], VASILICA NEACȘU[3], FLORICA POPESCU[2]

Bauxite. Tithonic. Lithology. Carbonate rocks. Sedimento-genesis. Vad limestone. Cornet limestone. Minor elements. Diaspore. Boehmite. Physicochemical precipitation. Paleokarst ; Apuseni Mountains — North Apuseni Mountains — Pădurea Craiului Mountains.

Résumé

Les bauxites du nord du Massif Pădurea Craiului (Monts Apuseni) ont l'âge néocomien inférieur et sont plaquées au-dessus des calcaires récifaux jurassique supérieurs de type Cornet, étant recouvertes par les calcaires lacustres à charophytes attribués au Néocomien supérieur. L'étude chimique-minéralogique effectuée sur 14 échantillons provenus de 7 lentilles ont mené aux conclusions suivantes. Chimiquement, ces bauxites sont formées des éléments de la triade Al, Fe, Ti ensemble avec la silice (composants principaux), les autres éléments ayant des valeurs sous-unitaires. Tous les échantillons sont diasporiques, un seul échantillon du secteur Secătura ayant une grande quantité de boehmite. Le fer est fixé en hématite (hématogel), goethite et septechlorites, la silice en kaolinite et septechlorites et le titanium sous forme d'anatase. A la partie inférieure des lentilles on constate généralement une augmentation de la quantité de fer, accompagnée par la diminution par compensation du pourcentage en diaspore et anatase. Les minéraux argileux présentent des variations non-significatives. La situation est surtout le résultat des phénomènes de déferrification descendente sous l'action des agents exogènes. Le rapport Fe_2O_3/FeO par lequel on a défini les caractères des bauxites du territoire roumain les situe en pourcentage de 85% parmi les bauxites ferriques (valeur du rapport plus de 20)

[1] Reçu le 3 mai 1984. Accepté le 7 mai 1984.

[2] Institutul de Geologie și Geofizică, str. Caransebeș nr. 1, R. 79678 București 32.

[3] Întreprinderea de Prospecțiuni Geologice și Geofizice, str. Caransebeș nr. 1, R 79678 București 32.

et subordonnement parmi celles ferroferriques avec la valeur du rapport entre 4-20. La genèse des bauxites est liée des processus de précipitation des solutions hyperacides electrolytes ou des solutions colloïdales par mélange avec les eaux karstiques bicarbonatées.

Abstract

Chemical and Mineralogical Study of the Ana-Secătura Zone Bauxites (Pădurea Craiului Mountains). The bauxites from the northern part of the Pădurea Craiului Massif have a Lower Neocomian age and are plated over the Upper Jurassic reef limestones of the Cornet type, being covered by lacustrine limestones with charophyteae attributed to the Upper Neocomian. The chemical-mineralogical study made on 14 samples from 7 lenses has led to the following conclusions. These bauxites are chemically formed of elements of the Al, Fe, Ti triad, and silica (main components), the other elements having subunitary values. All samples are diasporic, and only one sample, from the Secătura zone, has a large amount of boehmite. Iron is fixed in hematite (hematogel), goethite and septechlorites, silica in kaolinite and septechlorites and titanium in anatase. The lower part of lenses is characterized by an increase of the iron amount, accompanied by a compensating diminution of the diaspore and anatase. Clay minerals show unsignificant variation. This fact is mainly due to descendent deferrization phenomena under the exogene agent action. The Fe_2O_3/FeO ratio which helped to define bauxite characters on the Romanian territory situates them over 85% among ferric bauxites (ratio value over 20) and subordinately among the ferroferric ones with a ratio value between 4-20. Bauxite genesis is connected to precipitation processes from electrolytic hyperacid solutions or from colloidal solutions by mixing up with bicarbonated karst waters.

Le but de cette étude a été celui de compléter les recherches faites sur les bauxites des Monts Pădurea Craiului. En 1970, une étude pétrologique complexe a mené à l'établissement du contenu chimique-minéralogique de divers types lithologiques de bauxites (Papiu et al., 1970—1984). En 1984, à la suite de la découverte de nouveaux gisements de bauxites dans la zone Meziad, les recherches ont été continuées vers le sud du massif (Papiu et al., 1985). La présente étude examine les bauxites rencontrées à la partie septentrionale de Pădurea Craiului, dans la zone Ana-Secătura, intéressante pour ses gisements de bauxite, qui a été étudiée par les prospecteurs d'IPEG Cluj-Napoca, en vue de contourer ces gisements. Ayant en vue que dans cette région des Monts Pădurea Craiului les lentilles de bauxite sont au jour pour la plupart, une stratigraphie des formations carbonatées jurassique supérieures n'a pas été réalisée.

Sur la carte dressée par Patrulius (1956) on a séparé seulement des calcaires jurassique supérieurs, sans donner la structure géologique de détail de la zone.

Par les études faites en 1982 et 1983 (Bordea, Bordea) pour la maquette de la feuille échelle 1 : 50 000 Zece Hotare, on a réalisé le lever géologique de détail du périmètre Ana-Secătura.

Les recherches concernant le chimisme et la minéralogie des bauxites de Pădurea Craiului ont été initiées par Vadász (1924) et Eliza Leonida Zamfirescu (1931) ; plus tard (1955), Dăneț et Drăghici on fait une étude thermodifférentielle des bauxites. En 1954, Patrulius donne une classification des bauxites par rapport à leur structure, couleur et certaines particularités. Ultérieurement, Treiber étudie le contenu minéralogique de quelques bauxites de Călățea (1960) et Valea Iadului (1965).

Dès 1966, on a fait des études systématiques sur les caractères chimiques-minéralogiques des bauxites des Monts Pădurea Craiului, parmi lesquelles celles de Papiu et Mînzatu (1967, 1969) et Papiu et al. (1970, 1984).

I. Evolution géologique de la région. Occurrence des bauxites (Pl. et fig. 1)

L'autochtone de Bihor-Pădurea Craiului contient des formations cristallines qui forment le soubassement des dépôts sédimentaires permiens, triasiques, jurassiques et crétacés. Notre étude s'intéresse seulement des formations néojurassiques et éo-crétacées entre lesquelles se trouvent les bauxites.

Les dépôts néojurassiques se sont accumulés dans les conditions d'une sédimentation carbonatée, sur des plate-formes larges à eaux peu profondes. A la fin du Jurassique, ces plate-formes se sont élevées et au-dessus d'elles s'est formé un relief karstique. Pendant le Néocomien, sur ce relief s'est installé un régime lacustre, ou se sont déposées les bauxites, puis les calcaires à charophytes (faciès Wealdien). Le régime marin a envahi graduellement le territoire de Pădurea Craiului, la preuve en étant la présence des calcaires à gastéropodes petits (régime saumâtre) que se trouvent entre le calcaire à charophytes et les calcaires à pachyodontes.

La structure tabulaire des formations de la région, qui s'enfonce vers l'ouest et le sud, a été affectée par une série de failles orientées généralement NO-SE ou NE-SO. Ainsi se sont formés plusieurs compartiments dont quelques uns, surtout ceux du NE de la région, étaient très élevés ; à cause de cela, les formations du toit des bauxites, tout comme une partie des dépôts jurassiques, ont été éliminées par érosion.

Les bauxites de la zone Ana-Secătura, à quelques exceptions, apparaissent en affleurement, leur toit étant éliminé. Tout comme dans les autres régions de l'Autochtone de Bihor-Pădurea Craiului, les bauxites ont l'âge néocomien, faciès Wealdien, en se trouvant à la limite entre les terrains jurassique supérieurs et ceux crétacé inférieurs.

La forme et les dimensions des gisements, tout comme leur nombre ont été déterminés par l'aspect du paléokarst formé à la fin du Jurassique. A son tour, le type de paléokarst a été influencé par la constitution du substratum et de son degré de fissuration. La plupart des gisements de bauxite se sont déposés au-dessus du calcaire de Cornet et de celui d'Albioara ; le calcaire d'Aştileu et celui de Farcu ont toujours peu de bauxites (Bordea et al., 1983).

Les lentilles de bauxite moulent généralement les surfaces irrégulières du paléokarst ; elles sont massives et homogènes (fig. 1). Les corps de bauxite ont des formes diverses : rondes, allongées, rectangulaires, le plus souvent lobées. Les dimensions des lentilles sont aussi variables ; dans le secteur Secătura, les gisements petits (moins de 10 m.c.) apparaissent dans les mêmes zones que ceux moyens (10—100 m.c.), ou grands (entre 100 m.c. et quelques centaines m.c.). Les épaisseurs des lentilles varient de 0,50 m à 10 m ; les maximums sont rencontrés surtout aux lentilles à grandes surfaces, mais sans en être une règle.

II. Lithologie des formations de la base et du toit des bauxites

Presque toute la surface de la zone Ana-Secătura contient des formations appartenant au Jurassique supérieur ; le reste des dépôts, plus nouveaux que les bauxites, couvrent des aires restreintes (4%) du territoire).

Ce qui suit va décrire seulement les dépôts carbonatés jurassiques (sur lesquels s'est formé le paléokarst qui a formé des pièges pour les accumulations bauxitifères) et crétacés du toit des bauxites.

A. *Les formations de la base des lentilles de bauxite*

Les formations au-dessus desquelles on trouve les bauxites appartiennent à trois types lithologiques : le calcaire de Vad (Callovien moyen-Kimméridgien) gris foncé[1], le calcaire de Vad gris clair[4] et le calcaire de Cornet (Tithonique).

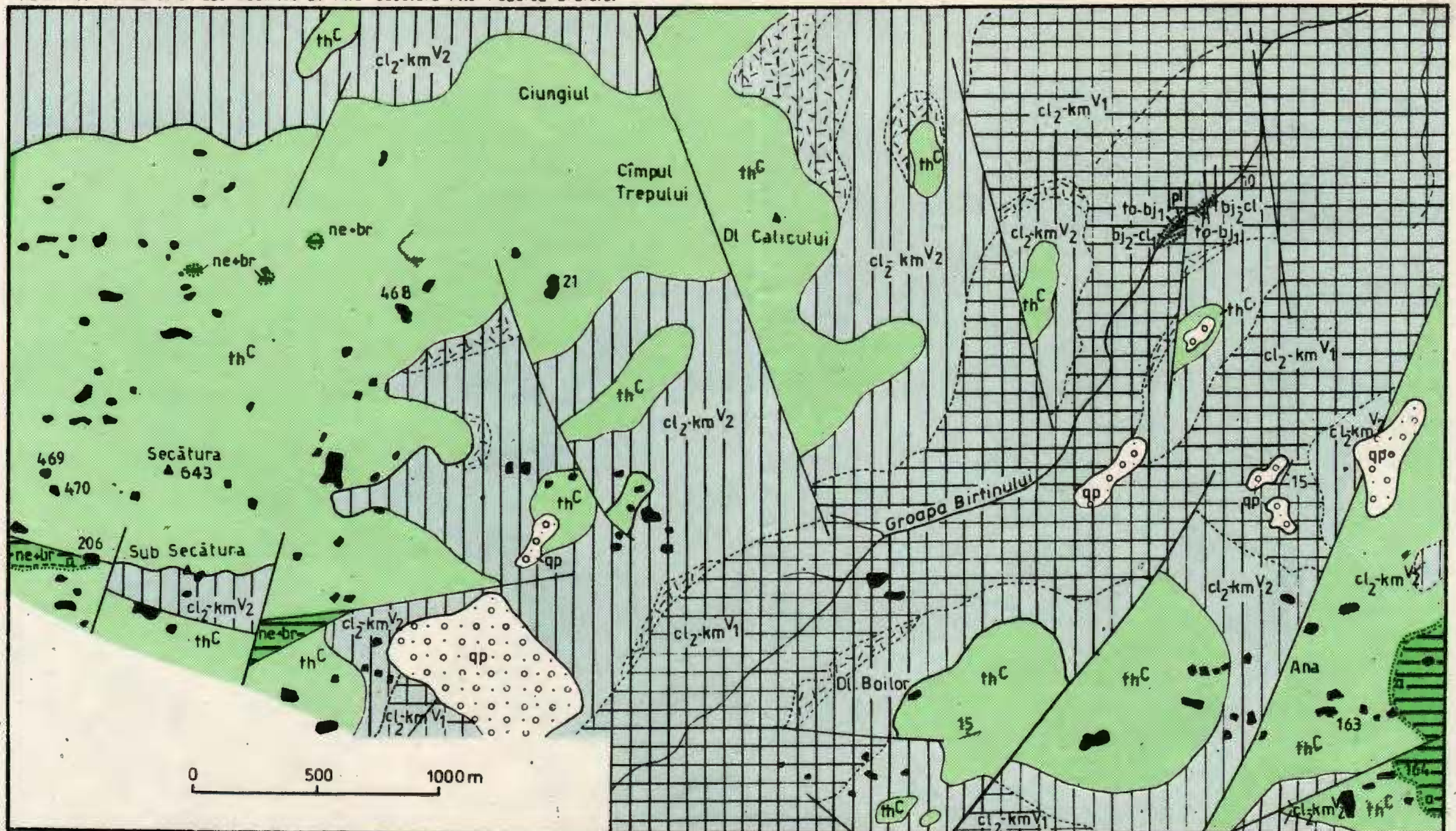
1. Le calcaire de Vad gris foncé (V_1) se trouve à la partie orientale de la zone étudiée, près du ruisseau Groapa Birtinului ; il a des épaisseurs de jusqu'à 120 m.

Ce sont des calcaires pellétaux, de couleur foncée, gris-noirâtre, stratifiés en bancs décimétriques jusqu'à métriques. A certains niveaux on trouve de nombreux accidents silicieux. Ce type de calcaire supporte directement quelques lentilles de bauxite, très désagrégées ; elles se trouvent sur le flanc droit du ruisseau Groapa Birtinului et au sud de Dealu Boilor.

2. Le calcaire de Vad gris clair (V_2) se trouve dans le secteur Groapa cu Tău-Tomnatecul où il a des épaisseurs de 100 m environ et à Dealu Boilor où il apparait sur des épaisseurs plus petites (50 m).

S. BORDEA, J. BORDEA

ESQUISSE GÉOLOGIQUE DE LA ZONE ANA-SECĂTURA



LEGENDE

qp	Pléistocène
ne+br a	Néocomien + Barrémien, a. calcaire à charophytes
a b	Néocomien (lentilles en affleurement - a lentilles recouvertes - b)
th^c	Tithonique
cl2-V2 km-V1	Callovien supérieur - Kimméridgien, calcaire de Vad inférieur (V_1) et supérieur, (V_2), r. faciès récifal
bj2-cl1	Bajocien moyen - Callovien inférieur
to+bj1	Toarcien - Bajocien inférieur
pl	Pliensbachien
	Bauxites analysées de point de vue chimique et minéralogique

Imprim. Atel. Inst. Geol. Geof.

Ce sont des calcaires pellétaux ou des calcarénites bioclastiques de couleur claire, stratifiés en bancs décimétriques jusqu'à métriques ; à la partie inférieure de ce calcaire on trouve des accidents silicieux.

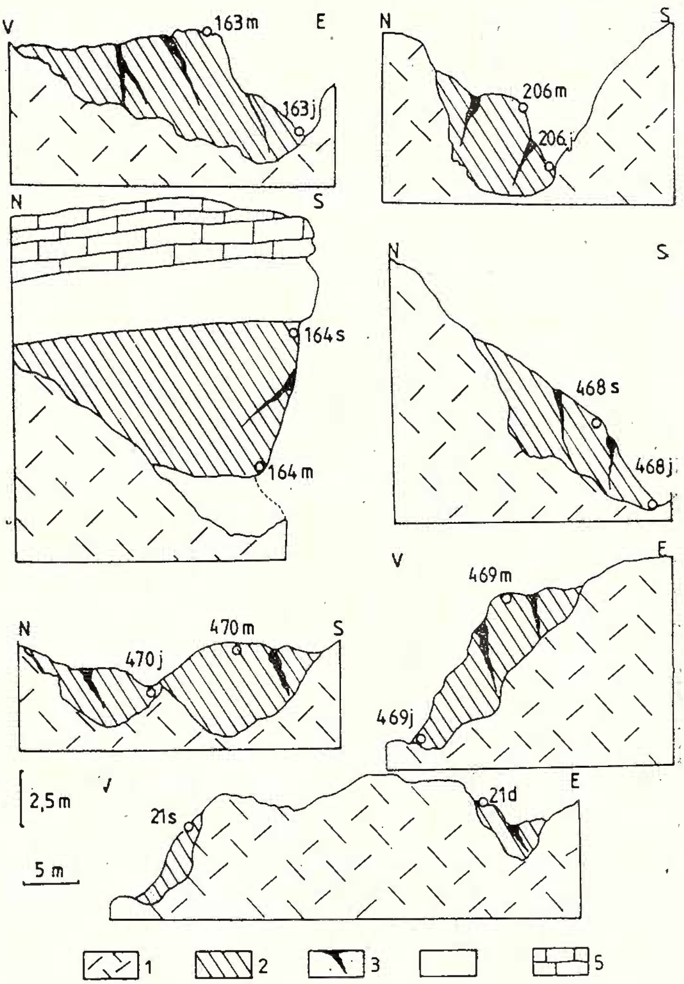


Fig. 1. — Sections géologiques en gisements de bauxite de la zone Ana (163, 164) et Secătura (206, 21, 468, 469, 470) des Monts Pădurea Craiului (selon S. Bordea).

1, calcaire de Cornet ; 2, bauxite ; 3, lehm bauxitifère ; 4, calcaire à charophytes ; 5, calcaire à pachyodontes.

Parfois, à la limite avec le calcaire gris foncé de Vad et souvent à la limite avec le calcaire de Cornet, les calcaires pellétaux sont remplacés par des calcaires récifaux et récifogènes, de couleur plus claire, souvent massifs, ou stratifiés. A l'ouest de Groapa cu Tău, ce faciès, qui forme la partie terminale du „Vad gris clair", a des épaisseurs maximums (50 m), il est formé de calcaires construits, de calcarénites et de calcirudites où on distingue des coraux et de nombreux fragments d'échinodermes.

Le calcaire de Vad gris clair supporte directement des lentilles de bauxite tant au nord de Secătura, que dans le secteur Ana.

3. Le calcaire de Cornet a été séparé et dénommé par Patrulius et al. en 1974, au secteur Cornet ; il couvre de larges surfaces du plateau karstique de Secătura. A l'est de la zone étudiée il n'apparait que sous forme de petits lambeaux restreints qui occupent les hauteurs à l'est de Dealu Boilor et à l'est de Groapa cu Tău.

Le calcaire de Cornet est un calcaire récifal, gris clair jusqu'à blanc, massif, épais de 60—80 m. Il contient des calcarénites et des calcirudites, des calcaires bioconstruits et des brèches récifogènes.

La plupart des lentilles de bauxite sont cantonnées sur le calcaire de Cornet. Les secteurs où les calcaires récifaux ont des épaisseurs réduites, la partie supérieure étant éliminée par érosion, comme à Cîmpul Trepului, Ciungul, Dealu Calicului, n'ont pas de bauxites. Les échantillons présentés et analysés dans cette étude proviennent des lentiles plaquées exclusivement sur le calcaire de Cornet.

B. *Les formations du toit des lentilles de bauxite*

Les formations carbonatées déposées après l'accumulation des bauxites ont une occurrence très réduite dans la zone Ana-Secătura. Elles sont représentées par le calcaire à charophytes et le calcaire inférieur à pachyodontes.

1. Le calcaires à charophytes (Néocomien) forme le premier terme carbonatique du Crétacé. Il apparait à la base du calcaire inférieur à pachyodontes dans quelques affleurements situés au nord de Vîrful Secătura et sur une aire plus restreinte que se trouve au sud-ouest de même sommet ; dans la colline Ana et au nord de celle-ci, à l'est du périmètre, le calcaire à charophytes est bien ouvert par quelques galléries de côte qui ont exploré les lentilles de bauxite de sa base. L'épaisseur maximum du calcaire à charophytes est de 3 m ; souvent il s'effile en ne dépassant 0,50 m (au nord de Dealu Secătura). C'est un calcaire micritique, gris ou gris foncé, brun, rarement rougeâtre. Dans le secteur Ana il y a des zones retrécies bréchеuses intercalées entre les bancs décimétriques de calcaire à charophytes.

2. Le calcaire inférieur à pachyodontes (Néocomien-Barrémien) apparait à l'extrémité orientale du périmètre, en formant les hauteurs de Dealu Ana et comme des lambeaux des dimensions réduites au nord et au sud de Secătura. Dans la zone étudiée, le calcaire à pachyodontes ne dépasse pas 50 m d'épaisseur.

Ce sont des micrites gris clair, à cassure conchoïdale, stratifiées en bancs de 10—50 cm, à texture fenestrée. Dans la successsion du calcaire inférieur à pachyodontes il y a des niveaux où les granules participent en quantités plus élevées (granules disseminées, plus de 10% — wackestone). Parmi celles-ci les intraclastes sont rarement représentées ; souvent on trouve des bioclastes (fragments de coquilles de pachyodontes, de gastéropodes ou d'échinodermes) et fréquemment des coquilles non-fragmentées (algues dasycladacées, miliolidés et textulariides).

Dans le secteur Ana, les lentilles de bauxite couvertes par ces calcaires ont été interceptées par des forages à 30—50 m de profondeur.

III. Composition chimique-minéralogique

La première étude chimique-minéralogique sur les bauxites du massif Pădurea Craiului a été faite par notre collectif en 1966 et 1967 (Papiu et al., 1970). Dans cette étude on a présenté une classification chimique des bauxites, par rapport aux rédoxipotentiel, une classification employée puis pour caractériser les autres bauxites étudiées sur notre territoire. En conclusion, on a formulé „in extenso" une interprétation génétique originelle selon laquelle la formation des bauxites de Pădurea Craiului est déterminée par la précipitation physique-chimique des solutions soit électrolytes hyperacides, soit colloïdales, après le mélange avec les eaux bicarbonatées du paléokarst au-dessus duquel elles se trouvent plaquées (bauxites autochtones de précipitation).

La présente étude complète les connaisances antérieures avec des données supplémentaires, le résultat des études faites sur les bauxites des secteurs Ana et Secătura (nord du Massif Pădurea Craiului) ; ce sont des analyses faites sur 14 échantillons provenant de sept lentilles (deux échantillons pour chacune), deux lentilles du secteur Ana (échantillons 163 et 164) et cinq lentilles du secteur Secătura (échantillons 206, 468, 469, 470 et 21).

Les 14 échantillons de bauxite ont été soumis aux analyses suivantes : chimiques complètes de silicates (Tableau 1), röntgénographiques (diffraction en rayons X) et thermodifférentielles. De la corrélation des analyses chimiques avec celles minéralogiques on a établi le contenu minéralogique conformement au Tableau 2 et à la figure 5. Pour chaque pair d'échantillons ces tableaux contiennent la mention de sa positon dans la lentille (s = haut, m = milieu, j = bas). L'échantillon 21 en est une exception (Secătura) ; d'ici on a prélevé deux échantillons approximativement du même niveau, qui sont indiqués par les points cardinaux de l'emplacement de collection (O et E).

Le Tableau 3 présente synthétiquement les limites de variation et les moyennes pour les composants chimiques et minéralogiques. Parallèlement, on a élaboré aussi une étude pétrographique dont les résultats ont complété nos interprétations, mais qui fera l'objet d'une note future.

Nos études antérieures ont établi l'existence de deux types de bauxites, selon les caractères génétiques : bauxites à caractères primaires dont la formation et la structure reflètent, au plus haut degré, le caractère primaire du sédiment originaire et donc les conditions de formation, et des bauxites à caractères secondaires où ces caractères initiaux ont été modifiés ultérieurement à leur précipitation. Au domaine de ces-dernières on a délimité deux sous-groupes, à savoir : les bauxites déferrifiées (de point de vue exogène ou hydrothermal ou de l'action conjuguée de ces deux catégories et des bauxites déferrifiées strictement de point de vue hydrothermal) d'une part et les bauxites métamorphisées thermiquement, de l'autre part. En tenant compte du rapport $Fe_2O_3 : FeO$, les bauxites du Massif Pădurea Craiului ont été divisées en trois grupes : les bauxites ferriques ($Fe_2O_3 : FeO$ plus de 20), les bauxites ferroferriques ($Fe_2O_3 : FeO = 4—20$), des bauxites ferreuses (valeur du rapport moins 4). Ces caractères montrent très bien les conditions du milieu d'accumulation, comme pour la lentille Schireaua où, dans un intervalle de 1,50 m, on peut observer le passage graduel entre les trois types (ferriques, ferroferriques, ferreuses). Ils mettent aussi en evidence l'effet de certains processus ultérieurs (diagénétiques, d'altération ou metamorphiques), dont le plus fréquent est le processus de déferrification, un processus dont les effets, comme on va voir, sont plus ou moins présents dans toutes les lentilles bauxitiques. Du Tableau 1 on peut conclure que les bauxites du nord du Massif Pădurea Craiului appartiennent 85% (12 échantillons de 14) aux bauxites ferriques. Des bauxites ferroferriques sont seulement les échantillons 470 m du secteur Secătura (valeur du rapport 7,4) et l'échantillon 164 s du secteur Ana (valeur du rapport 18,5). En faisant la comparaison des données du Tableau 3 avec celles de notre première étude, on conclut que les valeurs des contenus en oxydes, tout comme ceux minéralogiques, sont de même ordre, étant similaires surtout à celles ferriques et subordonnément ferroferriques.

A. *Considérations chimiques (Tableaux 1 et 3)*

Etant spécifiques pour les bauxites, les principaux oxydes qui contribuent à la formation des lentilles de la zone Ana-Secătura (naturellement sauf H_2O) sont les éléments de la triade Al-Fe-Ti et la silice, à valeurs sur-unitaires. Les autres composants se trouvent sous 1% à la première décimale : CaO (dû certainement à la présence des masses calcaires du mur et du toit) et MgO (pour la plupart des échantillons). Les alcali, le manganèse et le phosphore restent sous 0,1% dans tous les cas.

Parmi les composants principaux, l'alumine est la plus abondante, avec une moyenne de 57%, suivie par Fe_2O_3T moyenne 23% ($Fe_2O_3 = 22\%$), la silice avec 5,7% et TiO_2 avec la moyenne 2,8%. La première est liée en oxyhydroxydes (diaspore et dans un seul cas boehmite) et en silicates (kaolinite et septechlorite), d'ailleurs les seuls minéraux qui fixent aussi la silice. Le fer est représenté surtout par la forme trivalente (moyenne 22%) liée en hématite et goethite. Il

TABLEAU 1

Composition chimique des bauxites des secteurs Ana et Secătura — Monts Pădurea Craiului

Echantillon	163 j	163 m	164 m	164 s	206 j	206 m	468 j	468 s	469 j	469 m	470 j	470 m	21 V	21 E
SiO_2	4,80	4,68	4,10	7,20	6,60	9,02	3,90	2,65	7,40	7,40	3,20	6,20	3,60	9,20
Al_2O_3	54,55	53,73	54,58	61,68	52,48	53,93	58,73	64,33	50,43	54,61	58,45	65,91	57,03	57,03
Fe_2O_3	25,08	25,73	26,37	14,65	27,18	21,08	23,34	17,89	27,70	23,28	24,40	10,60	23,99	19,47
FeO	0,43	0,35	0,64	0,79	0,57	0,50	0,79	0,57	0,86	0,57	0,57	1,44	0,50	0,35
MnO	0,034	0,039	0,102	0,03	0,03	0,048	0,096	0,074	0,075	0,043	0,04	0,042	0,095	0,04
MgO	0,06	0,09	0,15	0,26	0,12	0,48	0,08	0,10	0,20	0,17	0,09	0,26	0,11	0,08
CaO	0,17	0,20	0,29	0,33	0,21	0,23	0,18	0,23	0,23	0,27	0,26	0,27	0,20	0,15
Na_2O	0,05	0,09	0,06	0,06	0,07	0,05	0,07	0,07	0,04	0,07	0,05	0,07	0,06	0,06
K_2O	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,05	0,04	0,03	0,04	0,05	0,03
TiO_2	2,68	2,89	2,76	3,49	2,30	2,68	2,58	3,36	2,44	2,78	2,90	3,05	2,91	2,87
P_2O_5	0,07	0,07	0,08	0,09	0,07	0,08	0,08	0,07	0,07	0,06	0,05	0,05	0,08	0,07
H_2O^+	11,50	11,51	10,41	12,22	11,10	12,94	10,68	11,43	11,34	11,53	10,75	13,58	10,95	11,50
Total	99,45	99,40	99,58	100,83	100,77	100,87	100,56	100,81	100,83	100,82	100,79	100,51	99,57	100,85
Fe_2O_3T	25,55	26,12	27,08	15,56	27,81	21,63	24,22	18,52	28,65	23,91	25,03	12,20	24,54	19,09
Fe_2O_3/FeO	58	73,5	41,2	18,5	47,7	42,2	29,5	31,4	32,2	40,8	42,8	7,4	48,0	55,0

faut souligner aussi le fait que FeO, avec une seule exception (échantillon 470 m ferroferrique), se trouve toujours sousunitaire, étant lié en septechlorites ferreuses (moyenne 0,64%). Le titanium représente une remarquable uniformité quantitative étant lié sous forme d'anatase dans la mésostase des bauxites.

En nous référant aux relations entre les principaux oxydes, on constate les choses suivantes. Entre le contenu en silice et les contenus en aluminium et fer il n'y a aucune corrélation quantitative (fig. 2, 3). Une partie des échantillons semblent pourtant présenter une vague corrélation inverse entre l'alumine et la silice (fig. 2) et, pour 8 échantillons de 14, une corrélation directe entre le fer et la silice (fig. 3), mais ces éléments ne sont pas concludents, car ce composant reflète des apports variés pour tous les niveaux et les lentilles.

Entre l'alumine et le fer total en échange, tout comme entre l'alumine et le fer ferrique (tableau 3, fig. 4) il y a une évidente corrélation inverse, comme on a déjà constaté pour les autres bauxites autochtones. Le fer ferreux est sur-unitaire dans l'échantillon 470 s de Secătura, à cause du contenu très élevé des septechlorites et du pourcentage minime de Fe_2O_3. Le titanium présente des valeurs plus élevées dans les échantillons pauvres en fer, mais sans pouvoir établir une évidente corrélation inverse avec ce-dernier.

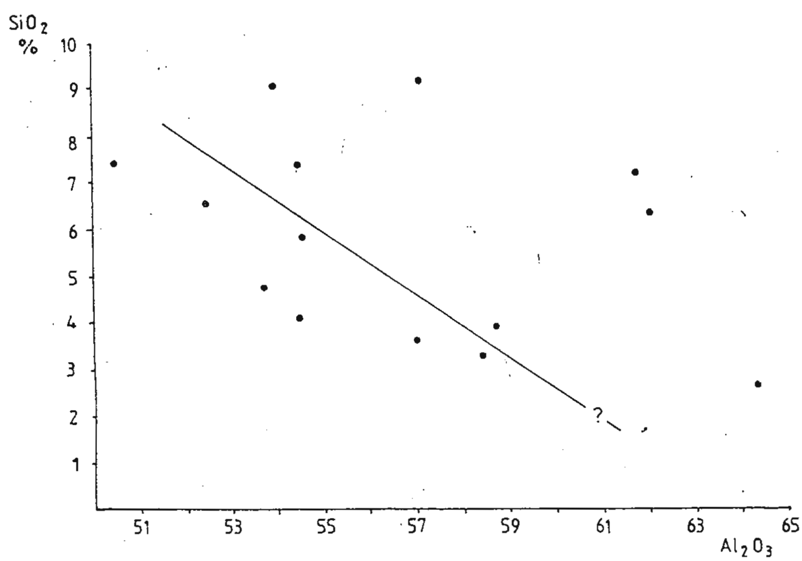


Fig. 2. — Corrélation $SiO_2 — Al_2O_3$.

Nous allons essayer de donner ici une interprétation des données présentées, en tenant compte de la position des échantillons dans les lentilles de bauxite étudiés (dont les profiles sont présentés dans la fig. 1). Le premier fait remarquable est la diminution du contenu en alumine dans les horizons inférieurs par rapport à ceux supérieurs et surtout dans l'horizon basal. De même, on constate l'augmentation nette du fer trivalent et du fer total, qui est concentré en base des lentilles. L'observation est valable pour quelques unes de ces six lentilles ; dans un seul cas, la lentille 163 Ana, les valeurs de deux oxydes

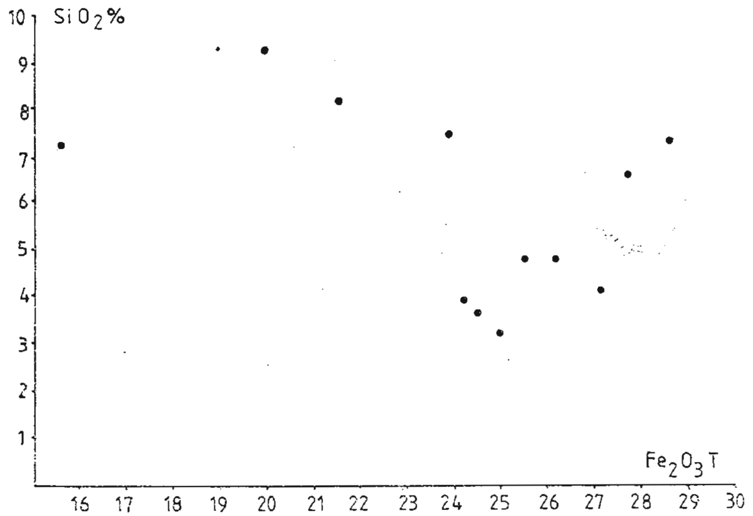


Fig. 3. — Corrélation SiO_2 — Fe_2O_3T.

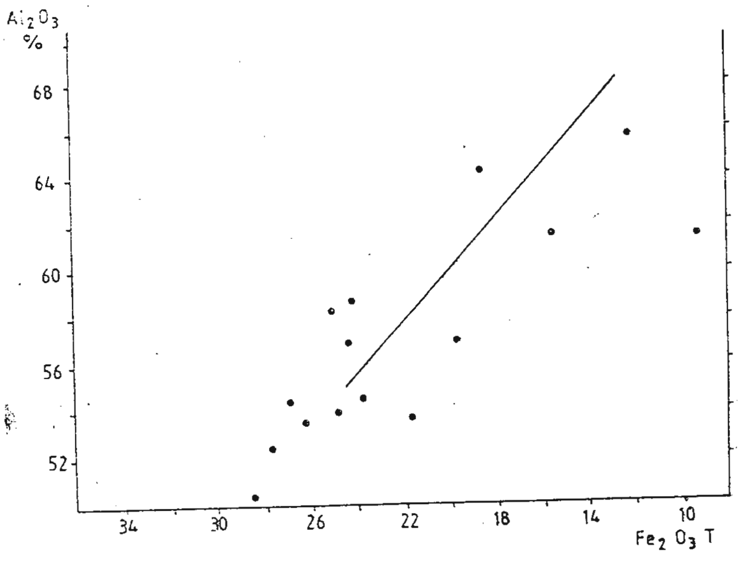


Fig. 4. — Corrélation Al_2O_3 — Fe_2O_3T.

sont presque égales à la partie médiane, tout comme à celle inférieure. Dans toutes les lentilles étudiées, le titanium qui peut être considéré l'élément plus ou moins constant, avec un domaine de variation extrémement limité (2,3—3,5%) a des diminutions quantitatives dans l'horizon inférieur, plus ou moins marquées. Ces observations nous conduisent implicitement à la supposition d'un élévement des contenus en alumine et titanium à cause de la diminution du contenu en Fe_2O_3 des horizons supérieurs et de l'élèvement de sa quantité tant par différence, que par l'éventuelle déposition dans l'horizon basal. Cette situation est due à la déferrification „per descensum" sous l'influence des eaux d'infiltration qui entraînent cet élément de la masse des bauxites, peut-être sous forme de composants organométalliques. La perte de l'oxyde ferrique pourrait avoir des influences sur la diminution de la valeur du rapport $Fe_2O_3 : FeO$ des roches, ce qui est valable pour trois des six lentilles ; à deux on remarque aussi l'élèvement du contenu en FeO. Dès la sédimentation, il faut admettre, pour l'échantillon 470 m, que se trouvait un contenu élevé en FeO, ce qui l'inscrit parmi les bauxites ferroferriques, le processus de déferrification accentuant ce caractère imposé par la présence des septechlorites. Cette situation est expliquée soit par le fait qu'aux niveaux supérieurs se trouvaient des contenus plus élevés en Fe_3O_3 qu'au niveau inférieur, soit qu'aux niveaux supérieurs les conditions du milieu de sédimentation ont été plus oxydantes, comme pour la lentille 163 Ana, où les valeurs du fer trivalent et de la silice sont pratiquement égales, seulement le contenu en FeO de la base étant élevé ; celui-ci diminue ainsi la valeur du rapport $Fe_2O_3 : FeO$. En deux autres lentilles de Secătura, bien que le contenu en fer trivalent et respectivement le fer total augmentent au niveau inférieur, la valeur du rapport diminue, à cause du pourcentage initial un peu plus élevé en fer bivalent. Autrement dit, la déferrification n'a pas déplacé une quantité suffisante de Fe^{3+} pour modifier, ou plus exactement pour élever au dessus de 20 la valeur du rapport $Fe_2O_3 : FeO$.

En ce qui concerne les échantillons de la lentille 21 Secătura, qui ont été prélevés de même niveau, on remarque une grande différence pour la silice (3,6% à la partie occidentale et 9,2% à la partie orientale) et le fer ferrique (24%, respectivement 19,5%), l'alumine et le titanium ayant des valeurs similaires. Celles-ci sont dues à un pourcentage plus élevé en kaolinite à la partie orientale et à un contenu plus réduit en fer (ferrique et ferreux), la conséquence probable d'une déferrification plus intense, sur l'un des flancs de la lentille.

L'étude microscopique montre pour beaucoup de cas la diminution évidente du contenu en oxyde ferrique de la mésostase du niveau supérieur, en facilitant ainsi la reconnaissance de la structure typique des bauxites et son déplacement vers les niveaux inférieurs où elle imprégne les roches.

B. *Constitution minéralogique (Tableaux 2 et 3, fig. 5)*

Les minéraux composants des bauxites sont les minéraux de la triade Al-Fe-Ti. Pour l'aluminium, ce sont des oxyhydroxydes (diaspore, dans un seul cas boehmite) et silicates (kaolinite, septechlorite), pour le fer, des oxydes et des oxyhydroxydes (hématite, goethite [5]) et des silicates (septechlorites) et pour le titanium, l'anatase. Ces minéraux forment un mélange cryptocristallin dans la mésostase des roches où s'individualisent en éliminant le fer du gel d'origine et en effaçant la structure concentrique primaire des corpuscules. Sur les fissures, tout comme dans la masse des roches, apparaissent souvent des minéraux secondaires bien cristallisés : goethite, gibbsite, kaolinite. Dans les zones où ce dernier minéral forme des aires plus étendues ou invade la masse diasporohématitique, on a admis l'intervention de certains processus hydrothermaux ; pour les autres échantillons du Massif Pădurea Craiului (Papiu et al., 1970) cette observation ne peut pas être appliquée tout de même, au moins dans l'étape actuelle des recherches, pour les échantillons des secteurs Ana et Secătura.

En nous reférant au rapport entre les minéraux composants, on va constater que les observations concernant l'évolution chimique sont évidemment reflétées dans la minéralogie des roches. Ainsi on constate un rapport inverse entre le contenu en diaspore et celui en hématite (hématogel) + goethite ; les trois échantilons avec un contenu maximum (plus de 65%) en diaspore correspondent à un contenu minimum en oxydes ferriques (moins de 18%), qui indique le processus de déferrification descendente mentionné ci-dessus. La présence en grande quantité de la boehmite dans l'échantillon 470 m Secătura confirme nos observations antérieures selon lesquelles, pendant que les bauxites ferriques du Massif Pădurea Craiului sont toujours diasporiques, les bauxites ferroferriques peuvent être diasporo-boehmitiques, en conduisant vers les bauxites ferreuses presque exclusivement boehmitiques. Cette observation est un argument aussi pour l'origine primaire du diaspore et pas une conséquence de la diagenèse ou du métamorphisme de la boehmite associé au même horizon des roches, sans aucun indice de transformations fondamentales (Papiu et al., 1970).

Tout comme la silice et le fer bivalent, le contenu en minéraux argileux (kaolinite, septechlorites) est indépendent par rapport au niveau ou à la présence des autres minéraux composants, en indiquant, selon notre avis, l'origine primaire, en fonction du contenu en ions des solutions originaires et de leur nature. On remarque aussi des valeurs semblables dans les échantillons de deux niveaux de la lentille 163, ce qui nous conduit à la conclusion, déjà formulée, selon laquelle ces minéraux sont liés des processus sédimentogènes et pas de ceux ultérieurs à la sédimentation (post-sédimentaires). Ces valeurs peuvent varier dans la même lentille, fait illustré par la lentille 21 Secătura, où la partie orientale contient trois fois de plus kaolinite que celle occidentale, plus riche que celle-ci, à son tour, en miné-

TABLEAU 2

Composition minéralogique des bauxites des secteurs Ana et Secătura — Monts Pădurea Craiului

Echantillon Minéral	163 j	163 m	164 m	164 s	206 j	206 m	468 j	468 s	469 j	469 m	470 j	470 m	21 E	21 V
Diaspore	49,5	58,5	60,2	65,5	55,3	54,5	65,3	73,1	52,1	55,8	65,7	71,61*	63,6	58,0
Hématit	15,2	14,3	22,5	13,1	18,4	15,0	23,3	17,9	25,3	15,1	24,3	9,0	20,6	19,5
Goethite	11,0	12,7	4,3	1,7	9,8	7,4	—	—	1,6	9,1	—	1,4	3,3	—
Chloiite	1,2	1,0	1,8	2,2	1,6	1,4	2,2	1,6	2,4	1,6	1,6	4,1	1,4	1,0
Kaolinite	9,6	9,6	7,7	14,1	13,2	18,5	7,0	4,7	14,4	14,9	5,9	10,9	6,9	19,2
Anatase	2,7	2,9	2,8	3,5	2,3	2,7	2,6	3,4	2,4	2,8	2,9	3,0	2,9	2,9

470 m * = boehmite 69,6
diaspore 2,0

Les échantillons 163 et 164 proviennent du secteur Ana, les autres du secteur Secătura
j = bas; m = moyen; s = haut; E = est; V = ouest.

TABLEAU 3

Limites de variation et moyennes %

Oxides	Limites de variation	Moyennes	Minéraux	Limites de variation	Moyennes
SiO_2	2,26— 9,20	5,71	Dispore (±) Boehmite	52,1—73,1	61,3
Al_2O_3	50,43—64,33	56,96	Hématite	9 —25,3	18,1
Fe_2O_3 **	12,20—28,65	22,90	Goethite	0 —12,7	4,4
Fe_2O_3 **	10,60—27,18	22,20	Septeclorites *	1 — 4,1	1,8
FeO *	0,35— 1,44	0,64	Kaolinite	4,7—19,2	11,1
TiO_2	2,30— 3,49	2,83	Anatase	2,3— 3,5	2,8

* une seule valeur plus que 1%
** trois valeurs moins que 20%

* une seule valeur plus que 2,5%

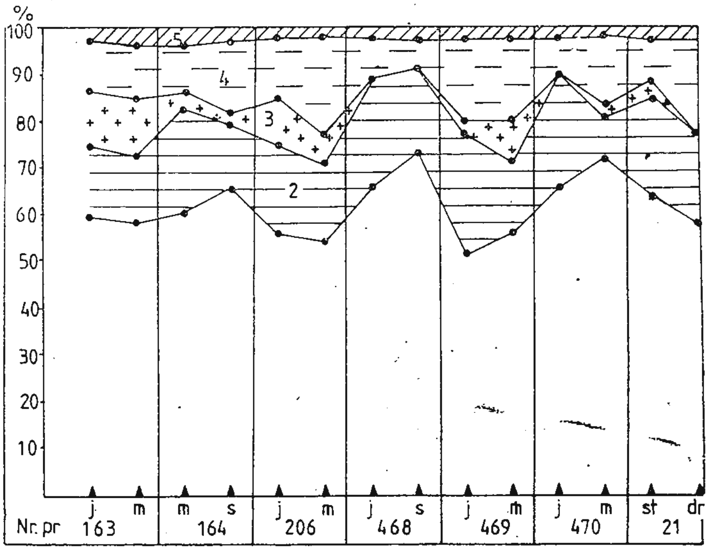


Fig. 5. — Diagramme cumulatif avec le contenu minéralogique.
1, diaspore ; 2, hématite ; 3, goethite ; 4, kaolinite + septechlorite ; 5. anatase.

raux de fer et en diaspore. La zone occidentale contient de la goethite, pendant que dans celle orientale ce minéral est absent. L'anatase est égale quantitativement dans les deux zones en indiquant l'origine rigoureusement commune du matériel originaire. Comme une conséquence du processus de déferrification, à l'exception de cet échantillon, l'anatase, tout comme le titanium du chimisme, presente des quantités légèrement augmentées dans les horizons supérieurs par rapport á la base,

De la figure 6 on peut conclure que, dans les bauxites étudiées, il n'y a pas question d'une corrélation entre le diaspore et les miné-

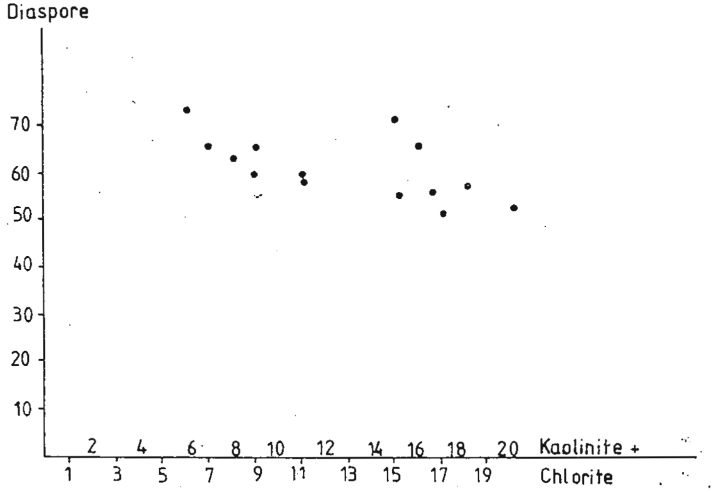


Fig. 6. Corrélation diaspore-kaolinite + chlorite.

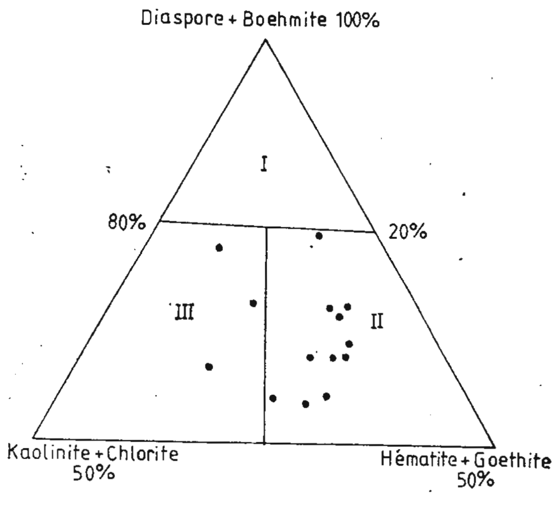


Fig. 7. — Diagramme ternaire : (diaspore + boehmite) — (hématite + goethite) — (kaolinite + chlorite).
I, bauxites str. s. ; II, bauxites ferriques ; III, bauxites argileuses.

raux argileux et que, par comparaison, ces derniers ont un domaine beaucoup plus large de variation que le diaspore. En guise de conclusion, en employant le diagramme ternaire, employé aussi dans nos travux antérieurs (Papiu et al., 1981 a, b) avec des termes extrèmes les oxyhydroxydes d'aluminium, de fer et les minéraux argileux (fig. 7), on constatate que 11 échantillons sont inscrits dans le champ II des bauxites ferrugineuses (comme la plupart des bauxites autochtones des Monts Apuseni) et trois échantillons dans le champ III des bauxites argileuses.

IV. Conclusions génétiques

La corrélation des données chimiques-minéralogiques avec celles pétrographiques et avec nos observations antérieures nous mène à la conclusion que les bauxites des secteurs Ana et Secătura sont le résultat conjugué du processus sédimentaire *str. s.* avec les transformations ultérieures diagénétiques et épigénétiques. Si la différence entre ces deux séries de processus est parfois réalisable, d'autres fois la superposition de ces deux séries de phénomènes rend difficile le déchiffrage de ces deux étapes.

On a déjà mentoinné d'avoir considéré les bauxites du Massif Pădurea Craiului comme le résultat soit de certains processus de précipitation physique-chimique ou des solutions électrolytes, soit des solutions colloïdales, après le mélange avec les eaux bicarbonatées du paléokarst néocomien inférieur. Pour cela plaîdent la forme de gisement, l'unité constitutionnelle chimique-minéralogique, la pureté du sédiment, la structure et la texture. C'est typique le cas de la lentille 163 Ana, qui est, pratiquement non-affectée par la déferrification. Parmi les minéraux constitutifs primaires, liés surtout de la sédimentogènes, il y a le diaspore, la boehmite, l'hématite, les septechlorites, la kaolinite et l'anatase. La goethite, tout comme une partie de l'hématite, sont secondaires, la première étant formée par l'altération (hydratation) du hématogel primaire, et puis, par déhydratation, en passant de nouveau en hématite. Le processus de déferrification justifie pour la plupart des lentilles l'augmentation par différence, à la partie supérieure des lentilles, du contenu en diaspore et subordonnement en anatase et parfois en chlorite ou kaolinite (ces derniers deux minéraux presentant souvent de grandes variations quantitatives, pour la même lentille, comme une conséquence des processus initiaux de sédimentation). D'ailleurs, on n'exclut pas la possibilité de la formation, par voie diagénétique ou hydrothermale, de deux types de minéraux argileux, mais, pour les bauxites d'Ana et de Secătura, ces interventions ne sont pas saississables. Le processus de sédimentation entraîne, dans les dépressions à boues bauxitiques, l'installation d'un milieu palustre où les conditions plus réductrices ont conduit à des milieux où se sont formés les minéraux à fer ferreux (septechlorites) et où, éventuellement à la place du diaspore, s'est déposé la boehmite. Après cette phase, à faciès palustre où se sont déposées les boues bauxitiques, on passe au milieu typiquement lacustre, avec une flore de charophytes où se sont déposés les calcaires d'eau douce du toit des lentilles bauxitiques.

[4] Qui correspond au calcaire de Vad inférieur et respectivement au calcaire de Vad supérieur (Patrulius et al., 1977).

[5] Résulté du précédent par hydratation supergène.

BIBLIOGRAPHIE

Bordea S., Bordea J., Mantea Gh., Pop Gr., Popescu I. (1983) *Rapport, arch. Inst. Geol. Geophys.*, București.

Dăneț T., Drăghici I. (1955) Studiul termic al bauxitelor din Pădurea Craiului. *Univ. „C. I. Parhon"*, București.

Papiu V. Corvin, Mînzatu S. (1967) Geneza bauxitelor de pe teritoriul R. S. România. *Revista Minelor* 5, București.

— Mînzatu S. (1969) Ipoteză asupra genezei bauxitei din Masivul Pădurea Craiului (Munții Apuseni). *An. Inst. Geol.* XXXVII, București.

— Mînzatu S., Iosof V., Udrescu C., Giușcă R. (1970) Caracterele chimico-mineralogice ale bauxitelor din Masivul Pădurea Craiului. *An. Inst. Geol.* XXXVIII, București.

— Mantea Gh., Iosof V., Mînzatu S., Udrescu C., Popescu Fl., Nedelcu G. (1981) The chemical-mineralogical study of the Bauxites from the Someșu Cald Graben. *D.S. Inst. Geol. Geophys.* LXV/2, București.

— Mantea Gh., Popescu Fl., Udrescu C., Neacșu V. (1985) Studiul chimico-mineralogic al bauxitelor din regiunea Meziad (Munții Pădurea Craiului). *D.S. Inst. Geol. Geofiz.* LXVII/2, București.

Patrulius D. (1956) Contribuții la studiul geologic al Pădurii Craiului. *D.S. Com. Geol.* XL, București.

— Bordea S. (1982) Harta geologică a Munților Pădurea Craiului, sc. 1 : 25 000 (sectorul central). *Arch. Inst. Geol. Geophys.*, București.

— Bordea S., Mantea Gh., Bordea I. (1977) *Rapport, Arch. Inst. Geol. Geophys.*, București.

Patrulius D., Mantea Gh., Bordea S., Bordea I., Popa E., Ștefănescu M. (1974) *Rapport, arch. Inst. Geol. Geophys.*, București.

Treiber I. (1960) Aplicarea metodei DTA în cercetarea bauxitelor noastre din împrejurimile localității Călățele. *St. Univ. Babeș-Bolyai. Ser. II, I, Geol. Geogr.*, Cluj.

— (1965) Date de analiză la corpul de bauxită de la Fața Arsă (Valea Iadului). *St. Univ. Babeș-Bolyai. Ser. Geol. Geogr.* II, Cluj.

Vadász E. (1946) A magyar bauxitelőfordulások földtani alkata. *Magy. Áll. Földt. Int. Évk.* XXXVII/2, Budapest.

Zamfirescu Leonida E. (1931) Contribuțiuni la studiul bauxitelor din România. *Inst. Geol. Rom. St. tehn. econ.* XIII, 10, București.

STUDIUL CHIMIC ŞI MINERALOGIC AL BAUXITELOR DIN ZONA ANA-SECĂTURA (MUNŢII PĂDUREA CRAIULUI)

(Rezumat)

Se prezintă rezultatele desprinse din studiul chimic şi mineralogic executat asupra unui număr de 14 probe de bauxite prelevate din lentilele din zona Ana-Secătura (nordul Munţilor Pădurea Craiului). Asupra acestor probe s-au executat analize complete de silicaţi, difractometrice şi termodiferenţiale, stabilindu-se, pe baza lor, alcătuirea mineralogică. În figura 1 sînt prezentate lentilele de bauxite cu punctele de provenienţă a probelor din profilul acestora (partea superioară (s), mediană (m), inferioară (i), dreapta (d), stînga (s)). Bauxitele carstice din Munţii Pădurea Craiului se situează în Neocomian, reprezentînd depozite de tip siderolitic (facies wealdian), placate peste relieful paleocarstic al calcarelor recifale şi recifogene de vîrstă neojurasică ce acoperă cca 96% din suprafaţa acestei zone.

În formaţiunile calcaroase din fundamentul bauxitelor se disting trei tipuri litologice : calcarul de Vad cenuşiu închis, calcarul de Vad cenuşiu deschis (ambele Callovian superior-Kimmeridgian) şi mai ales calcarul de Cornet (Tithonic). Bauxitele ocupă zonele depresionare ale menţionatului paleocarst şi au grosimi între 0,5 şi 10 m şi întinderi sub 10 mp, în cazul zăcămintelor mici, între 10 şi 100 mp în cazul zăcămintelor medii, şi pînă la ctîeva sute de metri la zăcămintele mari. În coperiş bauxitele prezintă calcare lacustre cu charophyte, atribuite Neocomianului (maximum 5 m grosime) peste care urmează calcarul recifal inferior cu pahiodonte (Neocomian-Barremian). În unele puncte din Masivul Pădurea Craiului, între aceste două formaţiuni se interpune un banc de calcar cu gasteropode pitice. Această succesiune reflectă succesiunea faciesurilor ce s-au manifestat după acumularea bauxitelor (formate prin precipitare chimică, în vederile noastre, din soluţii electrolite hiperacide sau coloidale, în urma amestecului cu ape bicarbonatate carstice). Faciesurile s-au succedat astfel : mediu palustru (bauxite), mediu lacustru (calcare cu charophyte), mediu salmastru (calcare cu gasteropode mici), mediu marin neritic-litoral (calcare cu pahiodonte).

Din datele prezentate în tablouri şi grafice, rezultă că bauxitele din zona Ana-Secătura sînt alcătuite din mineralele triadei Al-Fe-Ti, cărora li se adaugă silicea ; restul elementelor fiind subunitare. Principalul element, sub raport cantitativ şi economic, este aluminiul (medie 57%), fixat în oxihidroxizi (diaspor şi într-un singur caz boehmit), în caolinit şi septeclorite, acestea două din urmă fiind singurele minerale care fixează silicea. Fierul (medie 23% Fe_2O_3T) este legat în hematit sau goethit (produs secundar de alterare supergenă), forma bivalentă fiind, cu o singură excepţie, subunitară şi legată în leptoclorite. De altfel, această probă este singura care se situează în domeniul bauxitelor feroferice — în cadrul clasificaţiei chimice pe care

am întocmit-o, în trecut, pentru bauxitele de pe teritoriul românesc — avînd valoarea raportului $Fe_2O_3 : FeO$ sub 20 și peste 4. Restul bauxitelor se înglobează în domeniul bauxitelor ferice cu valoarea raportului peste 20, sau feroase cu valoarea sub 4.

Titanul, sub formă de anatas, are domeniul de variație mult mai limitat și media mult inferioară (2,8%). Din graficele anexate rezultă că nu se poate vorbi despre o corelație între conținutul în silice și cel în Al_2O_3 și Fe_2O_3T. Pentru cîteva probe pare a se manifesta totuși un oarecare raport invers, între silice și alumină, și direct, între fier și silice. Corelația inversă între aluminiu și fier, semnalată și în lucrările noastre anterioare, este evidentă și în bauxitele de la Ana-Secătura. Remarcabilă este valoarea ridicată a procentelor de fier la partea inferioară a lentilelor de bauxită, față de porțiunile medie și superioară. Acest fapt se corelează cu creșterea paralelă a conțintului în alumină și titan. După cum rezultă și din studiul microscopic, acest fapt se explică prin procesul de deferizare supergenă a lentilelor de bauxită, fierul fiind concentrat *„per descensum"* prin solubilizare la baza acestora. Consecința este scăderea valorii raportului $Fe_2O_3 : FeO$ în zonele deferizate, fierul bivalent fiind mult mai puțin solubil (legat de silicați), fapt ce se constată însă numai la trei din cele șase lentile studiate. Bauxita feroferică citată (pr. 470 m) s-a depus probabil într-un mediu mai reducător, conținînd, încă din faza sedimentogenă, un procent superior de FeO fixat sub formă de leptoclorite. În două cazuri, deferizarea nu a mobilizat suficient Fe^{3+} pentru a modifica valoarea raportului, care scade în partea de jos, datorată tocmai unui conținut superior în Fe^{2+}, inițial. În lentila 31 Secătura, la același nivel, se remarcă o diferență mare în porțiunea estică față de cea vestică (silice mult mai multă și Fe^{3+} mai puțin, pentru valori constante de Al și Ti). Faptul este datorat unei deferizări diferite în cele două sectoare. De altfel, tot datorată circulației diagenetice, pe fisurile bauxitelor se găsesc adeseori depuneri cristaline de goethit, gibbsit și caolinit. Acesta din urmă invadează uneori mesostaza bauxitei, caz în care am admis intervenția unor procese hidrotermale.

Conținutul în caolinit este în general independent de cel în diaspor, avînd un domeniu de variație cu mult mai larg decît acesta din urmă. Prezența mai mult sau mai puțin constantă a titanului în cantități analoage pledează pentru originea comună a materialului parental al tuturor tipurilor de bauxită din Masivul Pădurea Craiului.

Din graficul ternar utilizat de noi și în trecut, rezultă că, asemenea marii majorități a bauxitelor din Pădurea Craiului, bauxitele din sectorul Ana-Secătura se înscriu în cîmpul bauxitelor ferice (cp. II) și, cu totul subordonat, în cîmpul III al bauxitelor argiloase.

D. S. Inst. Geol. Geofiz., vol. 70—71/2 (1983 ; 1984), 1985, pag. 83—95

2. ZĂCĂMINTE

SALINITY OF FLUID INCLUSIONS OF THE PORPHYRY COPPER ORE DEPOSITS AND THEIR SIGNIFICANCE IN GEOBAROMETRY AND PROSPECTING (THE LĂPUŞNICU MARE ORE DEPOSIT — BANAT) [1]

BY

VASILE POMÂRLEANU [2], ION ÎNTORSUREANU [2]

Porphyry copper ; Cu, Mo. Geobarometry. Fluid inclusions. Salinity. Chalcopyrite. Disperse ore deposit. Stockwork. Cretaceous magmatic banatite. Pneumatolitic. Hydrothermal. Temperature. Pressure of mineral formation. Prospection-exploration. Methodology. South Carpathians — Getic and crystalline Supragetic domains — West Almăj Mountains.

Abstract

According to the study of fluid inclusions there were determined the main thermodynamic factors of ore forming fluids, such as : temperature (200—500°C), pressure (120—400 bars), salinity degree (2—52% NaCl), as well as some characteristics of boiling mechanisms of solutions in porphyry systems. There were pointed out as well some relationships between the distribution of salinity and the copper content, in a horizontal and vertical profile through the ore. The study discusses as well the advantages of data concerning salinity in inclusions from prospection, together with other prospecting methods.

Résumé

La salinité des inclusions fluides de la minéralisation porphyry copper et ses significations dans la géobarométrie et la prospection. A base de l'étude des inclusions fluides on a déterminé les principaux facteurs thermodynamiques des solutions minéralisantes, à savoir : la température (200—500°C), la pression (120—400 bars), le degré de salinité (2—52% NaCl), tout comme quelques caracté-

[1] Received January 18, 1983 ; accepted April 11, 1983.

[2] Institutul de Geologie şi Geofizică, str. Caransebeş nr. 1, R 79678 Bucureşti 32.

ristiques des méchanismes de bouillonement des solutions des systèmes porphyriques. On a évidencié aussi des corrélations entre la distribution de la salinité et le contenu en cuivre, en profil horizontal et vertical à travers le gisement. On s'occupe aussi des avantages des données sur la salinité des inclusions en prospection ensemble avec d'autres méthodes de prospection.

Introduction

The porphyry copper type deposits, unlike the other types of ores, are characterized by complex ore forming solutions influenced by several physical, chemical and thermodynamic parameters. Among these factors, an important part is played by temperature, pressure and concentration gradients, density, pH variations, mechanisms of cooling and boiling solutions.

The knowledge of these parameters as well as their relationship with mineralogical and chemical data on porphyry systems are mostly conditioned by the study of fluid inclusions which are considered "as samples of the ore-forming fluids" (Roedder, 1960).

Fluid inclusions from porphyry copper deposits were studied by Roedder (1971), Nash et al. (1974), Moore, Nash (1974), Nash (1976), Takenouchi (1976), Cunningham (1978), Imai (1978), Pomârleanu, Intorsureanu (1979) Bodnar, Beane (1980) and others. In these deposits some biphase fluid inclusions with different percentages of liquid and vapours, of low-medium salinity and some tri- and multiphase inclusions of high salinity were noticed. There were pointed out as well temperature, pressure and concentration gradients and boiling mechanisms of solutions. It was concluded as well that the biotitic alternation zone and inclusions of high salinity have the same areal distribution as the porphyry copper ore deposit. According to these studies it was concluded that fluid inclusions can form an important tool in prospecting and exploring porphyry type deposits.

The present note brings some supplementary data to the description of fluid inclusions from the Lăpuşnicu Mare ore deposit (Pomârleanu, Intorsureanu, 1979), as well as to temperature, pressure, salinity and to boiling mechanisms of solutions. At the same time, it is pointed out a relationship between salinity from fluid inclusions and distribution of copper content within the deposit. According to this relationship, it is concluded that the salinity degree of fluid inclusions, together with other methods of prospection, can be applied in the prospection of porphyry type deposits.

Geological Data

The geological setting of the ore deposit, the mineralogical and genetical considerations on the banatitic body (concerning magma origin and evolution stages of this body) were previously mentioned (Intorsureanu et al., 1981). It was shown that the Cu ± Mo mineralization from Lăpușnicu Mare is located within a Laramian eruptive body formed of quartziferous-granodioritic monzodioritic porphyries, intruded within the Getic crystalline. Under the influence of this intrusion on metamorphic formations, there took place the thermic metamorphism with the formation of hornfelses. Subsequently, the action of magmatic residual fluids and of pneumatolitic-hydrothermal solutions, there actioned the metasomatic metamorphism with the formation of potassic (biotitic), propilitic, phyllitic, argilitic and zeolitic alterations. At the same time with potassic and phyllitic alterations, there deposited as well the mineralization in the prophyry system.

The Cu ± Mo mineralization appears either with a finely disperse aspect, or as veinlets (stockwork type).

The disperse mineralization (pyrite ± chalcopyrite ± magnetite) is closely associated to the biotitic zones, and that from veinlets (pyrite ± chalcopyrite ± molybdenite + quartz + calcite) is associated to alteration products of phyllitic type (quartz + sericite + pyrite).

Regarding the evolution of the mineralized banatitic body from Lăpușnicu Mare, it is supposed that this intrusion has travelled through four stages : magmatic, late magmatic, of fissuration and pneumatolitic-hydrothermal (Intorsureanu et al., 1981).

Fluid Inclusions

In order to obtain some comparison criteria concerning the relationship between the partition of salinity of fluid inclusions and the copper content of ores, there were collected over 100 samples, coming both from veinlets from the banatitic rocks and hornfelses, and from quartziferous-granodioritic monzodioritic porphyries. The cropping of samples both from veinlets and from monzodiorites was necessary to point out some relationships between the areal zones of alteration facies and those of fluid inclusions of medium and high salinity.

Samples result from exploration works (drillings and galleries) and from outcrops of the intrusive body from the Lăpușnic valley and the Ciubera ravine.

The observations made on fluid inclusions at room temperature in thin and polished sections, based on phase relations of geochemical medium, have pointed out four types of inclusions.

Type I, the most common, contains two phases : liquid + vapours. The vapour phase approximately varies from 10 up to 50 percent of inclusion volume (Pl., Fig. 1). These inclusions are formed both in minerals from veinlets (quartz + calcite), and in phenocrystals of quartz and plagioclases from monzodiorites where they are deposited on fissure planes of different age (Pomârleanu, Intorsureanu, 1979, Pl. II, Fig. 3). They are associated with propilitic, phyllitic and argilitic alteration zones. They appear as well in the potassic (biotitic) alteration zone of monzodiorites, but here they coexist with those of the second type.

Type II is formed of biphase inclusions (liquid + vapours) where the gas phase occupies between 70—98% from the inclusion volume. They are located within quartz and plagioclases from banatites and in quartz from veinlets. For these inclusions it is supposed that the vapour phase was initially included in the inclusion by attaching the vapour bubble at the face of a crystal during its growing. Type II is especially found in the biotitic zone of banatites.

Type III, widespread enough within porphyry copper ores contains, besides the liquid and vapour phases, either only one crystal of halite, or as well other transparent or opaque minerals. Frequently there appear inclusions which contain : liquid (L) + vapours (V) + halite (H) as in Plate, Figure 2, and subordinately there appear multiphase inclusions such as : liquid (L) + vapours (V) + halite (H) + sylvite (S) as in Plate figure 3 and liquid + halite ± sylvite ± one or several opaque crystals (Pl., Fig. 4).

Inclusions of type III contain mostly halite. Usually it appears as well as delimited cubic crystals. It is isotropic and colourless. Sylvite seldom appears in association with halite. It shows as cubic crystals with rounded tops, smaller than those of halite (Pl., Fig. 3) and dissolves by heating at lower temperatures than halite. Opaque minerals appear as cubic pseudohexagonal, spherical, tubular forms. They are supposed to be oxides or metallic sulphides. Where the cubic crystals are well delimited, they can be formed of pyrite. There were noticed as well some inclusions containing up to 6—8 crystalline phases. Most of these minerals from inclusions have crystallized after the gradual cooling of solutions trapped by inclusions. This fact is proved by the presence of deformed vapour bubbles by halite crystals (Pl., Fig. 2).

Multiphase inclusions which were described were noticed both in veinlets and in mineralized intrusive rocks and mainly in the transparent quartz from veinlets.

Besides the above described types, there were rarely noticed triphase inclusions of the type : aqueous solution + liquid CO_2 + gas CO_2.

These inclusion types can be genetically classified as well, namely those from quartz phenocrystals and plagioclase feldspaths from rocks are secondary and in quartz and calcite from veinlets they are primary, pseudosecondary and secondary.

Genetically speaking, fluid inclusions can be classified as depending on generations of minerals from porphyry copper ore deposits. Within the Lăpușnicu Mare ore there were separated four generations of quartz : the primary quartz and that of neoformation, the early grey to milky white quartz and the late transparent one from veinlets. The last one appears as groups of transparent monocrystals on fissures or in geodes within veinlets of milky white quartz and sometimes they are surrounded by chalcopyrite and calcite. The transparent quartz from geodes appears as shortly prismatic crystals with rhombohedral faces and is rich in multiphase inclusions with halite and sylvite. These inclusions are primary against transparent quartz and secondary as compared to grey quartz from veinlets. Similarly, inclusions with halite are secondary in the primary quartz from rocks and primary in the neoformation quartz. These inclusions were formed during alteration processes of quartziferous monzodiorites and at the same time with deposition of the copper ore deposit.

Sometimes, the first three types of inclusions are noticed not only in the same mineral section, but also in the same microscopic field.

Temperature

When heating quartz samples from drillings, galleries and outcroppings, it was obtained a large interval of homogenization temperature of fluid inclusions according to the succession of mineral depositon. Thus, within the veinlet network, starting by the early milky white quartz and up to that of geodes, surrounded by chalcopyrite and calcite, it is delimited a temperature interval between 200 and 420°C, and for secondary fluid inclusions of quartz and plagioclase phenocrystals from banatites, temperature varies between 350—500°C. If we take into account that the last temperature interval was determined on the three main types of inclusions which coexist in phenocrystals from banatitic rocks, this interval would correspond not only to the temperature of formation of the copper ore deposit, but also to neoformation minerals specific for alteration zones in biotitic, propilitic and phyllitic facies.

Boiling Mechanisms of Solutions

Boiling of solutions emanated by an intrusion is a frequent case of porphyry ores. It is known that during the boiling of a solution, together with the liquid phase, there is as well the vapour phase. The trapping of fluids within inclusions during the boiling of solutions is conditioned by physical-chemical processes and can take place through two mechanisms : either the liquid and vapours are separately included in a pair of inclusions, or the liquid and vapours are trapped at the same time in one inclusion.

If the boiling solution and its vapour phase are trapped at the same time, but separately in a pair of inclusions, then by cooling, both inclusions become biphase : the liquid inclusion would form a vapour bubble by liquid contraction (Pl., Fig. 1), and the inclusion with vapour phase would form a liquid phase as well by vapour condensation. By re-heating, in laboratory conditions, the phase changes in these inclusions lead to the determination of the initial temperature : the liquid dilatation in the type I inclusion would have as a result the disappearance of vapour phase and the liquid of the type II inclusion would evaporate in the vapour phase. The homogenization temperatures of both inclusions are the same and correspond to real filling temperatures of inclusion (Roedder, 1971). These inclusions are supposed to have been formed under moderate boiling and slow mineral growing conditions (Cunningham, 1978).

The second mechanism concerns an inclusion which during solution boiling includes at the same time a mixture of liquid and vapours. According to this mechanism, an inclusion containing a vapour phase can trap as well some liquid, or another inclusion together with liquid can contain as well a vapour phase. Within these inclusions which were formed at the same time, phases can homogenize either in liquid or vapour state, at different temperatures.

The trapping at the same time by an inclusion of the liquid and vapour phases was obtained on the account of the rapid boiling of solutions in porphyry systems.

Within the Lăpușnicu Mare ore deposit, according to microscopic observations, fluid inclusions are characterized by various ratios of liquid and vapours (the vapour phase occupies between 20—98% of the inclusion volume) and by a large interval of filling temperature between 268—470°C (except the calcite which shows homogenization temperatures between 200—210°C). These observations and results on homogenization temperature show that during the deposition of the copper ore there actioned both boiling mechanisms of ore forming solutions.

Salinity of Fluid Inclusions

According to the different types of fluid inclusions which were studied, there were used as well the methods to determine their salinity. For biphase fluid inclusions belonging to types I and II, there was used the method described by Roedder (1962), which consists of determining the depression of the freezing point (a temperature at which the last crystal, usually ice from the inclusion, melts). As for inclusions of type III, salinity values were obtained from temperatures of halite dissolving when heated and the use of experimental data of NaCl (solubility, elaborated by Keevil (1942) Sourirajan, Kennedy (1962) and Potter et al. (1977).

For inclusions of type I it was determined an interval of the salinity degree, between 2—19% NaCl and for inclusions of type II between 1—9% NaCl ; for inclusions of type III it was found a salinity interval between 32—45% NaCl and seldom it can reach 52% NaCl. The rather large variations of salinity are connected to the absence or the more or less frequent presence of chalcopyrite. Observations show that samples without chalcopyrite contain only inclusions of types I and II, therefore they have a moderate salinity, and those where chalcopyrite is present contain all types of inclusions, but most of all the type III of a high salinity.

Pressure in Porphyry Systems

According to the study of fluid inclusions, the literature contains several methods of determination for the formation pressure of minerals. For porphyry copper ores it is frequently used the geobarometer based on inclusions of type III (Pl., Figs. 2, 3, 4).

These inclusions, at room temperature, contain besides liquid and vapours, some halite crystals. Within such inclusions the phase homogenization can follow one of the three ways underlined by Roedder and Bodnar (1980) the first way concerns the temperature of disappearance of the vapour phase which is higher than the temperature of salt dissolving ; the second way appears when the temperature of disappearance of the vapour phase and that of salt is the same, and the third way when the temperature of disappearance of the vapour phase is lower than the temperature of salt dissolving. Knowing the temperatures of disappearance of the above mentioned phases and by the use of P-T-X parameters in the $NaCl - H_2O$ system, we can determine the pressure corresponding to the filling temperature of inclusions which is at the same time the formation pressure of minerals.

Therefore, we can conclude that pressure at phase homogenization depends on temperature, on the salinty degree and on the order of phase disappearance.

Within the Lăpușnicu Mare ore deposits, the homogenization of inclusions with NaCl crystals took place according to the first way, namely at temperatures between 220—350°C there dissolved the halite and at high temperatures (350—480°C) there disappeared the vapour phase.

If the above mentioned temperature variations and those of the salinity degree (32—45% NaCl) are projected in the P-T diagrams of the $NaCl - H_2O$ system, which indicate as well the liquid — vapour phase curves with different NaCl% contents elaborated by Cunningham (1978, Fig. 8), Roedder and Bodnar (1980, Fig. 5), we can conclude that the formation pressure of inclusions and respectively of the Lăpușnicu Mare ore deposit, has varied between 120 and 400 bars, which would correspond to a depth of more than 1 500 m.

Informatively, in order to obtain some supplementary data on the formation pressure of the copper ore deposit, specifical for the porphyry system from Lăpușnicu Mare, we used as well the fluid inclusion of type I. Knowing the maximum values of homogenization temperatures for these inclusions (350—380°C) and the salinity interval (2—18% NaCl) and if these values are compared to experimental data of the $NaCl - H_2O$ system (Sourirajan, Kennedy, 1962), we can obtain a pressure interval of 160—225 bars, values which are included in the pressure interval determined with the help of type III inclusions.

Relationships between Salinity of Fluid Inclusions and the Copper Content in the Lăpușnicu Mare Ore Deposit

In order to follow the salinity distribution of fluid inclusions in horizontal and vertical planes and to point out some relationships with the distribution of copper contents, samples were collected at the level of the main gallery and from drilling cores.

At the level of the main gallery there were made some observations on fluid inclusions from samples of 38 collection points. On the right 100 m lateral there were noticed only biphase fluid inclusions with different ratios of liquid and vapours, both in the quartz from veinlets and in the quartz and plagioclases from rocks with a salinity varying as in figure 1 (diagram A) between 2—12 NaCl%. For the right and left 50 m lateral, on an interval of 140 m in a horizontal plane, there were noticed all types of fluid inclusions and mainly tri- and multiphase inclusions. Salinity of inclusions from this interval varies between 10—50% NaCl (Fig. 1, diagram B).

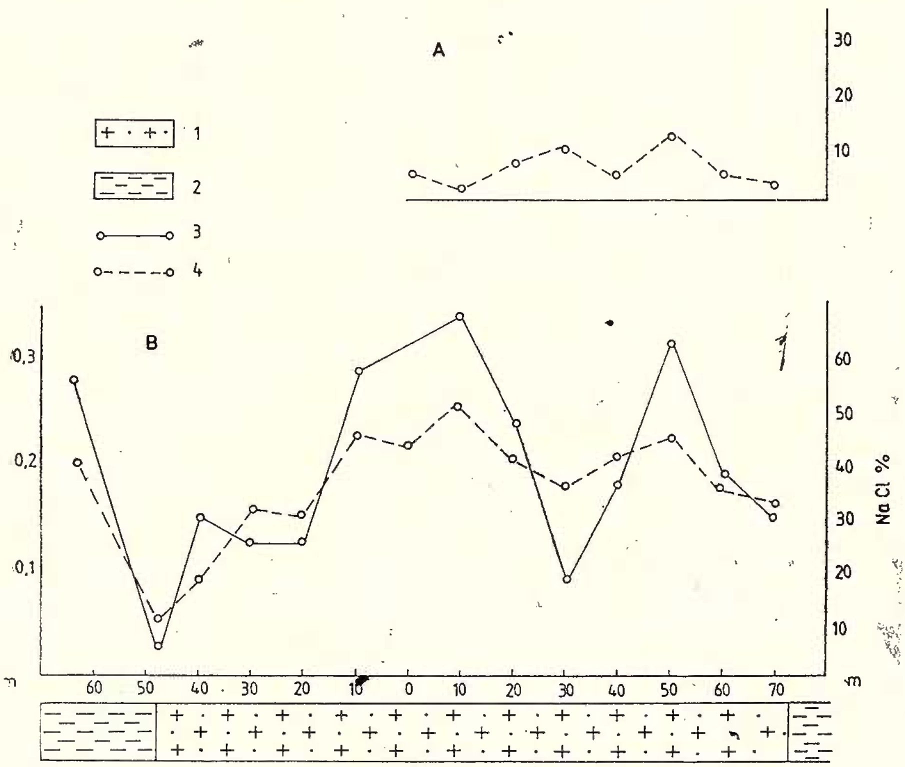


Fig. 1. — Relationship between salinity of fluid inclusions and copper partition in the Lăpuşnicu Mare ore (main gallery). A, 100 m right lateral ; B, 50 left and right laterals.

1, monzodioritic quartziferous ± mineralized porphyries ; 2, hornfelses ; 3, copper partition ; 4, salinity expressed in weight percent NaCl.

From diagrams A and B (Fig. 1) we can see that for the 100 m lateral which is located towards the outside part of the intrusive body, the salinity is low, and for the 50 m lateral towards the core of the intrusive body, at the same time with the growing of copper content, it is noticed, with rare exceptions, a higher salinity.

A more evident relationship between the distribution of salinity and of the copper content is noticed in the vertical plane of the ore, corresponding to an interval of 300 m deep, on samples collected from cores of a drilling situated near the right 50 m lateral with an approximately central position within the ore body.

From the study of cores from the lithological column of this drilling, we can notice that with the depth the stockwork veinlets are less frequent and the alteration zone in potassium facies of quartziferous monzodioritic porphyries gradually diminishes. The distribution of copper and salinity from inclusions is fully concordant with these observations. Thus, in figure 2, for samples originating from banatitic rocks from 50 m and up to 220 m deep, the copper and NaCl% contents of solutions show maximums and minimums of variations and the highest content (0.32% Cu and 52% NaCl respectively) is at 170 m deep. From 200 m to 383 m deep there is a continuous diminishing, so that at 383 m towards the deep levels, copper is absent and salinity is only 2—6% NaCl. The first maximums of salinity and copper contents are at a depth of 56—60 m, which approximately corresponds to the right 50 m lateral level from the main gallery.

From correlations between the salinity of fluid inclusions and the copper content from the banatites from Lăpușnicu Mare, it results that observations on fluid inclusions in horizontal and vertical profiles of the banatitic intrusion can be useful both for determining the physical, chemical and thermodynamic factors of ore forming solutions, and for pointing out some relationships between these factors and the distribution of some microelements, correlations which are rather useful in prospection of porphyry type deposits.

Conclusions

Observations on fluid inclusions of the two generations of quartz and calcite associated with pyrite and chalcopyrite of veinlets, as well as of quartz and plagioclase phenocrystals (primary minerals) and of the neoformation quartz associated with pyrite + chalcopyrite ± magnetite from quartziferous-granodioritic monzodioritc porphyries have led, on the one hand, to the clearing up of some chemical and thermodynamic factors of the ore forming solutions, and on the other hand, to the pointing out of some possibilities of using inclusions as prospecting indexes.

As concerns the chemical and thermodynamic factors there were obtained some determinations on temperature (200—500°C), pressure (120—400 bars), solution concentration (between 2—52% NaCl), depth (> 1 500 m) and some data on mechanisms of solution boiling in porphyry systems.

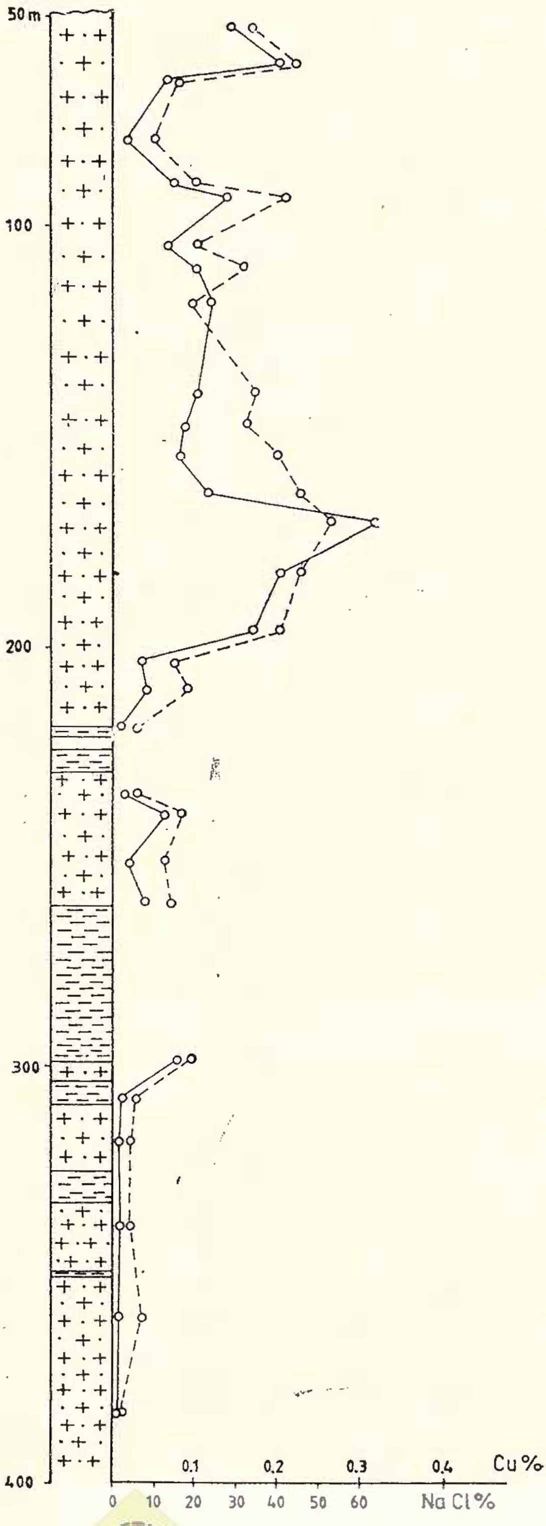


Fig. 2. — Relationship between salinity of fluid inclusions and copper partition in the Lăpuşnicu Mare ore deposit (central drilling, placed next to the 50 m right lateral). Same explanations as for Fig. 1.

The use of fluid inclusions in prospecting and exploring work of porphyry copper ores, together with geochemical and geophysical prospections is confirmed by pointing out some relationships between the presence of chalcopyrite and the salinity degree, and some evident relationships in time and space between the salinity degree and the copper content within these deposits.

REFERENCES

Bodnar R. J., Beane R. E. (1980) Temporal and spatial variations in hydrothermal fluid characteristics during vein filling in preore cover overlying buried porphyry copper-type mineralization at Red Mountain, Arizona. *Econ. Geol.* 75, 876—893, Lancaster.

Cunningham C. G. (1978) Pressure gradients and boiling as mechanisms for localizing ore in porphyry systems. *Jour Research. U.S. Geol. Survey,* 6/6, 745—754.

Imai H. (1978) Geological studies of the mineral deposits in Japan and East Asia. *Univ. of. Tokyo — Press,* Tokyo.

Întorsureanu I., Neguț Gh., Pomârleanu V. (1984) Contribuții la cunoașterea mineralizației porphyry copper de la Lăpușnicu Mare. *D.S. Inst. Geol. Geofiz.* LXVII/2, 39—56, București.

Keevil N. B. (1942) Vapor pressures of aqueous solutions at high temperatures. *Am. Chem. Soc. J.,* 64, 841—850.

Moore W. J., Nash J. T. (1974) Alteration and fluid inclusions studies of the porphyry copper ore body at Bingham, Utah. *Econ. Geol.,* 69, 631—645, Lancaster.

Nash J. T. (1976) Fluid — inclusions petrology — data from porphyry copper deposits and applications to exploration. *Geol. Survey* Prof. Paper 907-D, 16 p., Washington.

— Cunningham C. G. (1974) Fluid inclusions studies of the porphyry copper deposit at Bagdad, Arizona. Jour. Research. *U.S. Geol. Survey* 2/1, 31—34.

— Theodore T. G. (1974) Ore fluids in the porphyry copper deposit at Copper Canyon, *Nevada. Econ. Geol.* 66, 385—399, Lancaster.

Pomârleanu V., Întorsureanu I. (1982) Asupra posibilității utilizării incluziunilor fluide ca indici în prospectarea zăcămintelor porphyry copper (mineralizația de la Lăpușnicu Mare, Banat). *D.S. Inst. Geol. Geofiz.,* LXVI/2, 117—125, București.

Potter R. W., Babcock R. S., Brown D. L. (1977) A new method for determining the solubility of salts in aqueous solutions at elevated temperatures. *U.S. Geol.* Survey Jour. Research, 5, 389—395.

Roedder E. (1960) Fluid inclusions as samples of the ore-forming fluids. *Intern. Geol. Congr.,* XXI Session, 48—229, Copenhaga.

— (1962) Studies of fluid inclusions, I : Low temperature applications of a dual purpose freezing and heating stage : *Econ. Geol.,* 57, 1 045—1 061, Lancaster.

— (1971) Fluid inclusion studies on the porphyry type deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorad. *Econ. Geol.* 66, 98—120, Lancaster.

— Bodnar R. J. (1980) Geologic pressure, determinations from fluid inclusion studies. *Ann., Rev. Earth planetary Sci.*, 8, 263—301.

Sourirajan S., Kennedy G. C. (1962) The system H_2O — NaCl at elevated temperatures and pressures. *Am. Jour. Sci.*, 260, 115—141.

Takenouchi S. (1976) Porphyry copper deposits on the island arc system from Japan to Bougainville through Philippines. *Proc. Joint Meeting MMIJ-AIME*, 1, 47—64, Denver.

SALINITATEA INCLUZIUNILOR FLUIDE DIN MINERALIZAȚIA PORPHYRY COPPER ȘI APLICAȚIILE EI ÎN GEOBAROMETRIE ȘI PROSPECȚIUNE (MINERALIZAȚIA DE LA LĂPUȘNICU MARE, BANAT)

(Rezumat)

Studiul incluziunilor fluide din cadrul mineralizației porphyry copper de la Lăpușnicu Mare, localizată în porfire monzodioritice cuarțifere, arată că această mineralizație s-a depus din soluții destul de complexe, fapt ce se reflectă în aspecte variate ale factorilor chimici, fizici și termodinamici.

În cadrul mineralizației s-au semnalat incluziuni fluide (lichid + vapori) cu diferite grade de umplere și incluziuni polifazice (lichid + vapori + halit ± silvină ± unul sau mai multe minerale opace).

Observațiile asupra probelor din foraje, galerii și aflorimente arată un interval larg de temperatură în funcție de succesiunea mineralelor de depunere din filonașele tip volbură (200—420°C) și în funcție de procesele de alterare a rocilor banatitice (350—500°C).

Fenomenul de fierbere a soluțiilor în sistemele porfirice a avut loc prin două mecanisme : primul arată că lichidul și vaporii au fost incluși în mod separat într-o pereche de incluziuni, iar al doilea explică faptul că lichidul și vaporii au fost captați în aceeași incluziune, în mod concomitent (Pl. I, Fig. 1).

Incluziunile fluide (lichid-vapor) au indicat o salinitate între 2 și 18% NaCl, iar cele polifazice între 30 și 52% NaCl.

Presiunea soluțiilor în timpul depunerii mineralizației în sistemele porfirice de la Lăpușnicu Mare a variat între 120 și 400 bari la o adîncime mai mare de 1 500 m.

Corelațiile evidențiate între distribuția salinității soluțiilor din incluziuni și a conținutului de cupru din aria de mineralizație arată variații ale salinității și ale conținutului de cupru, în plan orizontal și

vertical în zăcămînt. Aceste corelații arată că studiul incluziunilor fluide, alături de alte metode de prospectare geochimice și geofizice, poate fi aplicat în prospecțiune.

EXPLANATION OF PLATE

Fig. 1. — Type I, fluid inclusion (liquid + vapours) negative crystal shape in quartz.

Fig. 2. — Type II, fluid inclusion : liquid (L) + halite (H) + vapours (V) in quartz.

Fig. 3. — Type III, fluid inclusion : liquid (L) + halite (H) + sylvite (S) + vapours (V) in quartz associated with a small, mainly gaseous inclusion (left) in quartz. Main gallery (50 m lateral).

Fig. 4. — Multiphase inclusion : liquid (L) + halite (H) + sylvite (S) + K_1 (probably pyrite), surrounded by small inclusions of type I in quartz.

D. S. Inst. Geol. Geofiz., vol. 70—71/2 (1983 ; 1984, 1985, pag. 97—106

2. ZĂCĂMINTE

LA BARYTINE DE LA VALLÉE DE LA RUDA MICĂ (ȘINCA NOUĂ, LES MONTS FĂGĂRAȘ D'EST) [1]

PAR

VASILE POMÂRLEANU [2], LIVIU NEDELCU [2]

Barytine. Quartz. Ankerite. Sphalerite. Galena. Polymetallic ore deposit. Geothermometry. Fluid inclusions. Mineral association. Crystallization succession ; South Carpathians — Getic and crystalline Supragetic domains — Făgăraș Mountains.

Résumé

L'étude fait quelques observations à caractère minéralogique, géochimique et géothermométrique sur la barytine signalée dans la vallée de la Ruda Mică. La barytine sous forme de blocs ensemble avec l'ankérite, le quartz, la blende, la galène et la chalcopyrite présente des textures rubanées au-dessus desquelles se superpose partiellement une texture brécheuse. Rarement, là où la barytine est accompagnée par le quartz et les sulfures polymétalliques, elle forme aussi des textures non-homogènes à caractère de tectonite.

Le diffractogramme Rx, tout comme l'analyse chimique, montre que la barytine correspond à une variété presque pure avec un contenu de 61,31% BaO.

La présence des inclusions fluides mono- et biphasiques dans la barytine montre sa formation dans un milieu hydrothermal. Pour toute l'association on a trouvé un intervalle de température de 450—250°C et pour la barytine, séparément, un intervalle de 320—250°C.

Abstract

Barytine from the Ruda Mică Valley (Șinca Nouă, East Făgăraș Mountains). The paper presents some observations with mineralogical, chemical and geothermometrical character on the barytine of the Ruda Mică valley. Barytine,

[1] Reçu le 30 avril 1984, accepté le 15 mai 1984.

[2] Institutul de Geologie și Geofizică, str. Caransebeș nr. 1, R 79678 București 32.

as blocs associated to ankerite, quartz, sphalerite, galena and chalcopyrite, presents some textures in parallel bands covered by a breccia texture. Seldom enough, there where the barytine is accompanied by quartz and polymetallic sulphides, it forms as well some non-homogeneous textures with a tectonite character. The Rx diffractogram, as well as the chemical analysis, shows that barytine corresponds to an almost pure variety with a content of 61.31% BaO. The présence of mono- and biphasic fluid inclusions shows its formation in a hydrothermal environment. For the whole association, it was found a temperature interval between 450—250°C, and for the barytine, taken apart, an interval of 320—250°C.

1. Introduction

La zone des Monts Făgăraş d'est a formé l'objet d'étude des nombreuses recherches dès plus d'un siècle, à cause de sa complexité en ce qui concerne les aspects d'ordre géologique, les événements tectoniques et les minéralisations. Manilici (1960) a fait une présentation sommaire de l'histoire des recherches géologiques de la région.

Les première études structurales modernes sur ce territoire ont été élaborées par Săndulescu (1966, 1976) en même temps que les travaux de synthèse faits par Micu (1970). Récemment, Nedelcu et Anton (1981) ont mis en évidence, au domaine de l'échafaudage structural de la région, plusieurs unités tectoniques, à rang de nappes de charriage, en montrant que les processus dynamiques alpins ont impliqué dans le charriage tant le granitoïde de Bîrsa Fierului, que les minéralisations. Ce fait est confirmé par les dernières déterminations géochronologiques K/Ar effectuées par Lemne et al. (1983). Par rapport aux recherches métallogénétiques antérieures (Giuşcă, 1942 ; Manilici, 1960 ; Micu, 1970 etc.) dernièrement on a obtenu de nouvelles données qui mettent en évidence le caractère particulier des minéralisations épigénétiques de la région. Ce caractère est imprimé par les réorganisations structurales et texturales successives des minéralisations, à niveau de tectonite, influencées par les déformations induites par les charriages alpins (Udubaşa in Nedelcu et al., 1984).

Cette note présente quelques aspects d'orde minéralogique et géothermométrique sur une occurrence de barytine signalée récemment au périmètre Şinca Nouă-Ruda Mică.

2. Environement géologique

La zone est formée d'une séquence métamorphique qui appartient à la série de Făgăraş (*sensu* Kräutner, 1980) avec des intrusions de roches magmatiques acides et filoniennes. Une pile de micaschistes et paragneisses à niveaux de gneiss blancs et d'amphibolites de la région est attribuée à la série de Făgăraş. Les roches magmatiques acides sont représentées par des granitoïdes de Bîrsa Fierului, accompagnés par une série filonienne formée de siénites quartzifères et de camptonites. Tout le complexe metamorphique et magmatique intrusif est charrié à l'intermède du plane de la nappe de Bîrsa lui Bucur (= la nappe de Moldoveanu) [3], au-dessus de la nappe des gnaisses de Cumpăna-Holbav (= la nappe d'Argeș) [4] (fig. 1).

3. Description de la barytine

Dans le flanc droit de la vallée de la Ruda Mică, à 900 m environ en amont de sa confluence avec la vallée de la Șinca Nouă, il y a une galerie ancienne qui a recherché une minéralisation polymétallique. Dans cette minéralisation, formée de blende, pyrite. galène et chalcopyrite, incluse danse une masse de carbonates, sporadiquement et seulement par étude microscopique, on mentionne aussi de la barytine idiomorphe (Manilici, 1960). Les recherches en terrain faites en 1983 par les auteurs de la présente étude ont signalé une nouvelle occurrence de barytine, dans la vallée de la Ruda Mică. Celle-ci a été rencontrée a 70 m environ en aval de la galerie dans le thalweg de la vallée. Elle est représentée par des blocs de barytine échelonnés sur une longueur de 80 m environ, le long de la vallée, sans rencontrer *in situ* le corps filonien de leur provenance (fig. 1).

Les blocs de barytine présente une association de minéraux à texture rubanée, au-dessus desquelles se superpose marginalement une texture brécheuse.

Au domaine de la texture rubanée (fig. 2A) on remarque la disposition des minéraux en bandes symmétriques qui suggèrent en même temps l'ordre de dépositon des minéraux. Le premier minéral est la calcite qui se trouve sous forme de bandes minces, discontinuelles et ondulées, au-dessus desquelles se superpose l'ankérite (à 9,97% Fe et 7,28% Mg) [5]. Les bandes d'ankérite (épaisses de 0,5—2,5 cm) présentent des aspects collomorphes caractéristiques. La succession suit par le quartz sous forme d'agrégats de cristaux prismatiques, à faces de rhomboèdre, parfois entaillés. Les cristaux de quartz présentent fréquemment au microscope des zones de croissance au long desquelles il y a des inclusions solides et fluides d'ordre des microns (Pl., fig. 5). Le quartz enrégistre d'évidents phénomènes de déformation (extinctions ondulatoires, bandes de déformation), qui affectent d'habitude aussi le quartz tardif, géodique. Au contact entre les bandes de quartz et d'ankérite il y a des schlieren et de petits nids de sulfures. Le dernier minéral de cette succession est la barytine.

La texture brécheuse est superposée marginalement au-dessus de la texture rubanée, étant caractérisée par les fragments de micaschiste, quartz métamorphique et camptonite, enfermés dans une matrice d'ankérite.

La texture non-homogène à caractère de tectonite (fig. 2 B) est un aspect morphologique particulier de la minéralisation de barytine, avec la participation du quartz et des sulfures. Ainsi, le quartz et la

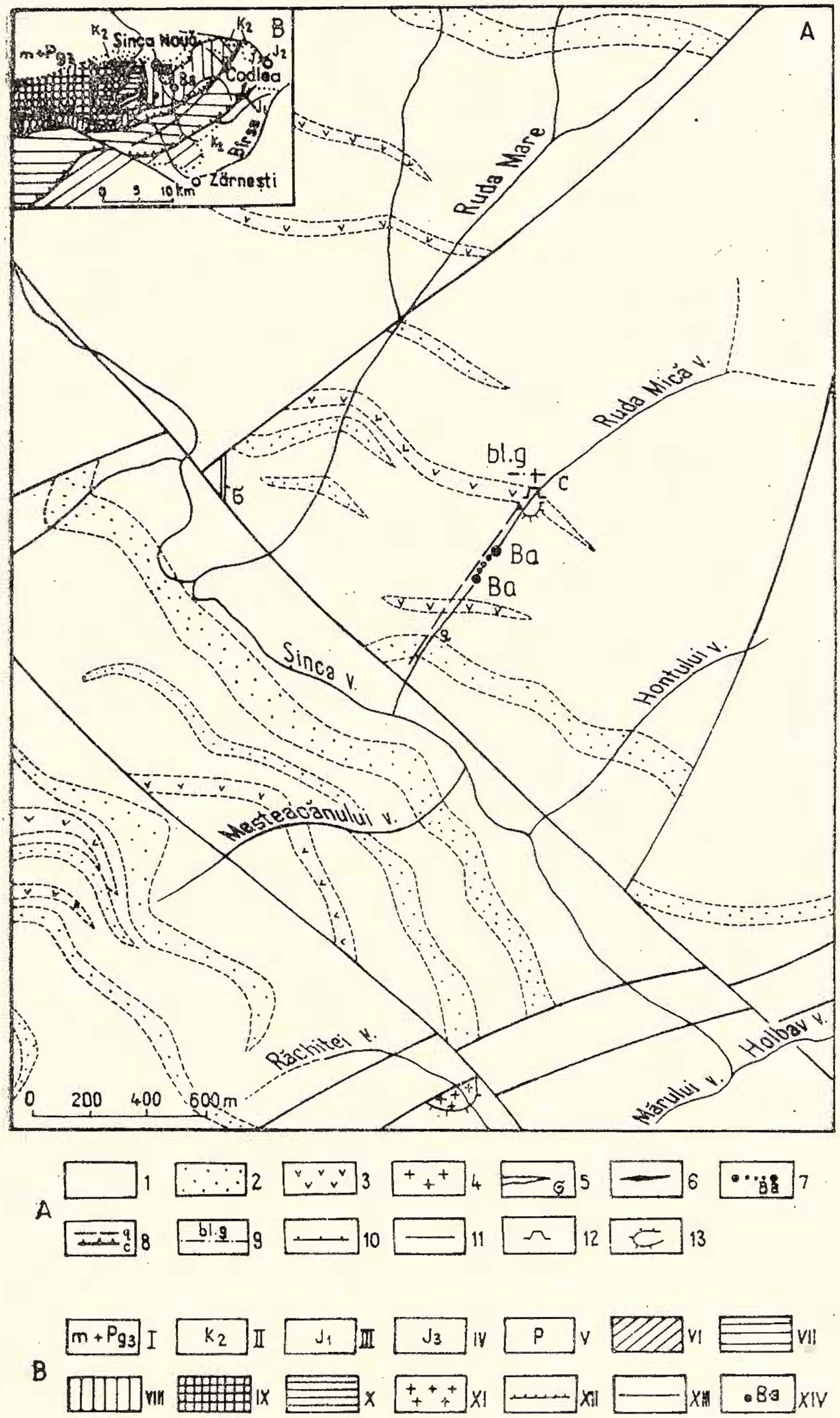

A
B
Sinca Nouă
Codlea
Bîrsa
o Zărnesti
m+Pg3
K2
J2
J1
0 5 10 km
Ruda Mare
Ruda Mică v.
bl.g
c
Ba
Ba
Sinca v.
Hontului v.
Mesteacănului v.
Răchitei v.
Holbav v.
Mărului v.
0 200 400 600m
A
1 2 3 4 5 6 7
8 9 10 11 12 13
B
m + Pg3 I
K2 II
J1 III
J3 IV
P V
VI VII VIII IX X XI XII XIII
Ba XIV

Fig. 1

barytine contiennent des fragments et des granules de minéralisation formés de blende et subordonnement de galène et de chalcopyrite. La distribution des sulfures dans la masse du quartz et de la barytine suggère leur orientation spatiale dans un champ de stress (fig. 2 B).

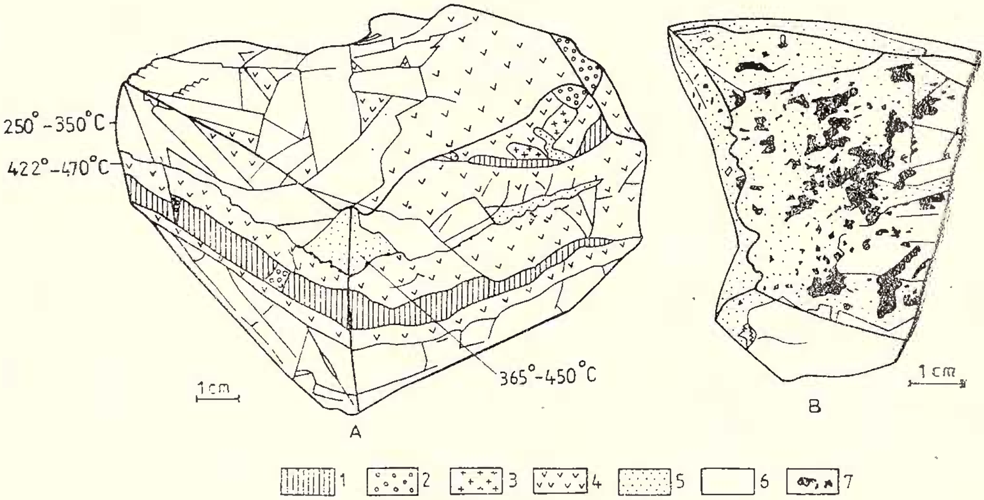


Fig. 2. — Associations de la barytine avec les principaux minéraux de Ruda Mică. A, texture rubanée au-dessus de laquelle se superpose une texture de brèche ; 1, micaschiste ; 2, quartz cristallin ; 3, camptonite ; 4, ankérite ; 5, quartz ; 6, barytine ; 7, sulfures polymétalliques (blende, galène ± chalcopyrite). B, relations d'association de la barytine avec le quartz et les sulfures polymétalliques.

La barytine se développe en cristaux tabulaires qui ont jusqu'à 5—6 cm de long, sont isolés, soit en agrégats (fig. 2 A, Pl., fig. 1) ; parfois on remarque des macles polysynthétiques. La couleur varie de blanc transparent jusqu'au blanc à nuances de brun. En sections minces elle est incolore, pléocroïque et à déformations. Le diffractogramme

---

Fig. 1. — Esquisse géologique du périmètre vallées de la Şinca-Ruda Mică-Holbav, avec les occurrences de barytine. *A. Légende de l'esquisse.* (1—3, série de Făgăraş) 1, micaschistes et paragneiss ; 2, gneiss blancs ; 3, amphibolites ; 4, granitoïdes de Bîrsa Fierului ; 5, siénites quartzifères ; 6, filon de camptonites ; 7, blocs de barytine (Ba); 8, filons de quartz (q) et carbonates (c); 9, filon de sulfures (blende-bl, galène-g) ; 10, charriage ; 11, faille ; 12, galerie ; 13, halde. *B. Légende au médaillon.* I, Miocène+Paléogène supérieur ($m+Pg_3$) ; II, Crétacé supérieur(k_2) ; III, Jurassique inférieur (J_1) ; IV, Jurassique supérieur (J_3) ; V, Permien (P) ; VI, unité de Leaota ; VII, nappe des gneiss de Cumpăna-Holbav ; VIII, nappe de Bîrsa lui Bucur ; IX, nappe de Bîrsa Fierului ; X, nappe de Strîmba ; XI, granitoïdes de Bîrsa Fierului ; XII, charriage ; XIII, faille ; XIV, occurrence de barytine (Ba).

Rx indique des reflexes caractéristiques pour la barytine et l'analyse chimique correspond à une barytine relativement pure, à contenu de 61,31% BaO, similaire à celui de la barytine de Marano (Italie), cité par Ianovici et al., 1979 (tab.).

TABLEAU

Composition chimique de la barytine de la vallée de la Ruda mică et de Marano (Italie)

Occurrence	BaO	SrO	CaO	SO_3
vallée Ruda Mică	61,31	nd *	nd	32,00
Marano (Italie)	61,58	2,70	traces	34,44

nd * = non-déterminé

La minéralisation polymétallique, formée de blende, galène et chalcopyrite apparait dans la texture rubanée sous-forme de shlieren et dans la texture tectonitique sous forme de fragments et de granules dans la masse du quartz et de la barytine. La galène et la chalcopyrite sont intimement associées à la blende. La chalcopyrite, représentée par des particules microscopiques, est enrobée dans la blende, sans evidencier des structures d'exsolution. Parfois la chalcopyrite, dans la texture à caractère de tectonite, se trouve à la limite entre blende-quartz ou blende- barytine.

Les relations mutuelles entre la barytine et le quartz sont aparément équivoques, c'est-à-dire parfois les cristaux de barytine idiomorphe semblent être moulés par le quartz et d'autres fois la limite entre ces minéraux est très irrégulière. Les relations anormales sont constatées aussi entre le quartz asocié à la barytine et aux sulfures. Les sulfures, bien qu'évidemment asociées au quartz, percent fréquemment la limite quartz-barytine(fig. 2B). Cela suggérerait que la formation des sulfures a eu lieu après la déposition de dernier minéral (peut-être la barytine), une situation aberrante, si on a en vue la succession de déposition des minéraux. Cependant, l'échangement de direction des particules de sulfures à la limite quartz-barytine (fig.2B), semble être similaire avec la réfraction des fissures, au passage d'un milieu minéral vers un autre, ce qui pourrait indiquer la mise en place (ou la rémobilisation) des sulfures dans une étape subséquente, asociée à de certaines déformations. Cette hypothèse est soutenue aussi par les caractères morphologiques particulieres, à attributs de tectonite, de la minéralisation.

4. Inclusions fluides

Les cristaux de barytine contiennent des inclusions fluides qui peuvent arriver jusqu'à 100 microns en diamètre. Selon des critères génétiques, on a observé : des inclusions primaires, formées en même temps que les cristaux de barytine (Pl., fig. 3, 4) et des inclusions secondaires qui apparaissent comme une conséquence de la fissure de la barytine et de la remplissage de ces fissures par les solutions ultérieures. Selon les relations des phases incluses dans celles-ci, les inclusions peuvent être : monophasiques gaseuses (Pl., fig. 2), essentielement gaseuses (Pl., fig. 3) et essentiellement aqueuses (Pl., fig. 4). Aux inclusions fluides secondaires, la phase de gas occupe entre 3 et 10% du volume des micrccavités à inclusions.

5. Données géothermométriques

Ayant en vue que les minéraux associés à la barytine contiennent seulement sporadiquement des inclusions fluides à dimensions d'ordre des microns, on n'a plus appliqué que la méthode de décrépitation. Pour avoir des critères de comparaison en ce qui concerne les températures déterminées, on a appliqué informativement la méthode de l'homogénisation. La température obtenue, conformement au principe de la décrépitation et des systèmes thermodynamiques à un ou plusieurs components, est plus grande que la température d'homogénisation (Pomârleanu, 1975). Dans ce cas c'est nécessaire à faire quelques corrections qui varient d'un minéral à l'autre, en fonction des propriétés mécaniques de ceux-ci. Aux minéraux facilement clivables (barytine, blende, calcite etc.), on constate que la température moyenne d'homogénisation est encadrée dans les limites de l'intervalle déterminé par le commencement et le premier maximum des températures de décrépitation. Ainsi, dans les interprétations concernant le régime de temperature de la barytine et des mineraux associés on a considéré cet intervalle.

Pour l'association ankérite-quartz-barytine (à texture rubanée), on a obtenu, pour chaque minéral, les décrépitogrammes représentés dans la figure 3. Conformement à ce qu'on a déjà mentionné ci-dessus, le commencement et le premier maximum de l'ankérite se trouvent dans l'intervalle de 420—450°C, du quartz entre 365—450°C et de la barytine entre 292—330°C. Pour la barytine, par la méthode de l'homogénisation, on a déterminé un intervalle de température de 250—320°C.

6. Conclusions

Les observations macro- et microscopiques, l'étude des inclusions fluides et les donées géothermométriques sur la barytine et les minéraux asociés mènent à certaines considérations d'ordre minéralogique et génétique.

Les minéraux se sont déposés selon l'ordre suivant : ankérite-blende-galène-chalcopyrite-quartz-barytine. Dans la succession mentionnée ci-dessus, le quartz est caractérisé par un large domaine de cristallisation qui couvre l'intervalle de déposition de l'ankérite et des sul-

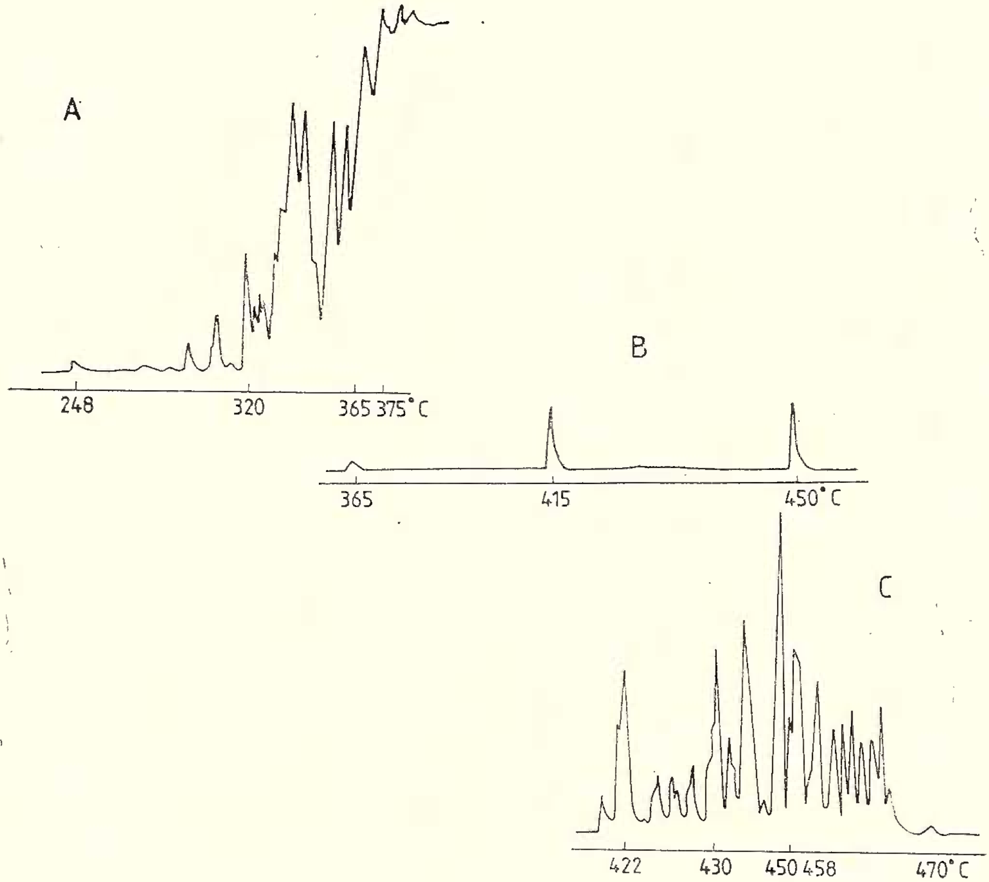


Fig. 3. — Decrépitogrammes de la barytine et des minéraux associés. A, barytine ; B, quartz ; C, ankérite.

fures. Cette succession est confirmée aussi par les intervalles de température déterminés : 420—450°C pour l'ankérite, 365—450°C pour le quartz et 291—330°C pour la barytine.

Toute l'association de minéraux est caractérisée par une déformation post-minéralisation, représentée par des bandes de déformation en quartz et barytine, accompagnée par des extinctions ondulatoires, tout comme par des franges de déformation développées en carbonates, au contact avec les granules de sulfures. Ces déformations ont conduit finalement à certaines modifications des relations texturales-structurales entre les minéraux de l'association primaire, ce qui a été évidencié aussi par les relations équivoques entre le quartz et la barytine.

Les aspects particuliers mentionnées suggèrent le fait que le filon de barytine a souffert des déformations subséquentes à la déposition des minéraux, au sens de celles remarquées par Udubașa (in Nedelcu et al., 1984), aux occurrences de la vallée de la Morișoara et de la vallé du Mesteacăn.

Les données plus récents montrent la présence des blocs de barytine sur 1,5 km de la confluence avec la vallée de la Șinca. La barytine *in situ* se trouverait de 40—50 m en amonte de l'ancienne galerie.

[3,4] Selon Balintoni et al. (1984).

[5] Analyses effectuées par N. Iosipenco.

BIBLIOGRAPHIE

Balintoni I., Hann H., Gheucă I., Nedelcu L., Conovici M., Dumitrașcu G., Gridan T. (1984) Considerații asupra unui model structural preliminar al cristalinului de la est de Olt (sous presse).

Giușcă D. (1942) *Rapport, arch. Inst. Geol. Geophys.*, București.

Ianovici V., Stiopol V., Constantinescu E. (1979) Mineralogie, 355, Ed. Didactică și Pedagogică, București.

Kraütner H. G. (1980) Lithostratigraphic correlation of the Precambrian of the Romanian Carpathians. *An. Inst. Geol., Geof.*, LXII, (Contribuții la proiectul IGCP 22 ; Precambrianul în catenele cutate tinere, Cluj Napoca, 1978), 229—296. București.

Lemne M., Savu H., Ștefan A., Borcoș M., Săndulescu M., Udubașa C., Vîjdea E., Romanescu O., Tănăsescu A. (1983) *Rapport, arch. Inst. Geol. Geophys.*, București.

Manilici V. (1960) Etude pétrographique des roches éruptives mésozoïques de la région Poiana Mărului-Șinca Nouă, *An. Com. Geol.*, XXIX—XXX, 5—35, București.

Micu C. (1970) Rapport, arch. *Intrepr. Prospect. Geol. Geofiz.*, București.

Nedelcu L., Anton L. (1981) Tectonica regiunii izvoarelor văii Bîrsa (Munții Făgăraș). *D. S. Inst., Geol. Geophys.* LXVIII/5, București.

— Balaban A., Stelea I., Stelea G., Udubașa G., Pomârleanu V., Anghel S., Lupulescu A., Zămârcă A., Gaftoi F., Bratosin I., Anastase S., Șerbănescu A., Popescu Fl. (1984) *Rapport, arch. Inst. Geol. Geophys.*, București.

Pomârleanu V. (1975) Decrepitometria și aplicațiile ei în prospecțiunea zăcămintelor de minereuri. Ed. Tehnică, București.

Săndulescu M. (1966) Structure géologique des terrains mesozoïques a l'extérieur du massif cristallin de Făgăraș. *D. S. Comit. Geol.*, LII, 2, 201—208, București.

— (1976) La corrélation structurale du tronçon oriéntal avec celui méridional des Carpathes Roumaines. *D.S. Inst. Geol., Geophys.*, LXII (1974—1975), 177—194, București.

BARITINA DIN VALEA RUDA MICĂ (ŞINCA NOUĂ, MUNŢII FĂGĂRAŞ DE EST)

(Rezumat)

În vara anului 1983, cu ocazia unor cercetări de teren în Munţii Făgăraş de est, s-au pus în evidenţă de către autorii prezentei lucrări blocuri de baritină în valea Ruda Mică, afluent al văii Şinca Nouă. Zona este constituită din micaşisturi şi paragnaise cu nivele de gnaise albe şi amfibolite, în care sînt intruse roci magmatice acide (granitoide de Bîrsa Fierului) şi roci filoniene reprezentate prin sienite cuarţifere şi camptonite (Fig. 1).

Baritina sub formă de blocuri — cînd este asociată cu ankerit, cuarţ, blendă, galenă şi calcopirită — prezintă texturi rubanate, peste care se suprapune parţial o textură brecioasă (Fig. 2 A şi Pl., fig. 1). Rareori, unde baritina este însoţită de cuarţ şi sulfuri polimetalice formează şi texturi neomogene cu aspect de tectonit (Fig. 2B).

Difractograma Rx, precum şi analiza chimică, arată că baritina corespunde unei varietăţi pure, cu un conţinut de 61,31% BaO.

Prezenţa incluziunilor fluide mono- şi bifazice (Pl., fig. 2 şi 3) arată că baritina şi mineralele însoţitoare s-au format în condiţii termodinamice caracteristice etapei hidrotermale. Pentru întreaga asociaţie s-a găsit un interval de temperatură între 450 şi 250°C (Fig. 3).

Filoanele de baritină, care pînă în prezent n-au fost descoperite, au suferit deformări subsecvente depunerii mineralizaţiei, în sensul celor remarcate de Udubaşa (Nedelcu et al. 1984) la ocurenţele de la Morişoara şi valea Mesteacănului.

EXPLICATION DE LA PLANCHE

Fig. 1. — Texture rubanée ; micaschiste (Ms) ; calcite (C) ; ankérite (A) ; sulfures polymétalliques (S) ; quartz (K) ; camptonite (Cp), vallée de la Ruda Mică.

Fig. 2. — Inclusions monophasiques gaseuses dans les cristaux de barytine dans la vallée de la Ruda Mică.

Fig. 3. — Inclusion fluide biphasique essentiellement gaseuse en barytine (Ruda Mică).

Fig. 4. — Inclusion fluide biphasique primaire (liquid + gas) (A), à plans d'inclusions fluides biphasiques secondaires (C) en barytine (vallée de la Ruda Mică).

Fig. 5. — Inclusions fluides et solides distribuées selon les zones de croissance en cristaux de quartz associés avec la barytine (vallée de la Ruda Mică).

D. S. Inst. Geol. Geofiz., vol. 70—71/2 (1983 ; 1984), 1985, pag. 107—123
2. ZĂCĂMINTE

OBSERVAȚII PRIVIND POSIBILITATEA RECUPERĂRII UNOR ELEMENTE UTILE DIN APELE DE MINĂ (MINA BĂLAN)[1]

DE

GHEORGHE N. POPA[2], VICTOR ȘABLIOVSCHI[3], EMILIA ȘIMON[4]

Element recovery. Mine waters. Residual waters. Pluvial waters. Cu, Zn. Experimental results. Minor elements. Water depollution ; East Carpathians — Mesozoic-crystalline zone — Hăghimaș Mountains.

Abstract

Cercetările întreprinse de autori au urmărit recuperarea elementelor utile din apele reziduale de mină precum și din cele ce levighează haldele de steril și zona de oxidație a zăcămîntului de sulfuri de la Bălan. Cercetările efectuate au arătat că elementele Cu, Pb și Zn, din mineralizațiile de sulfuri de la Bălan sînt antrenate de ape sub formă de sulfați. Cuprul reprezintă elementul principal determinat în soluție în apele reziduale din orizonturile : Ruțoc (Cu 0,060—0,74 mg/l), Șipoș (Cu 0,74—3,65 mg/l), Fagul Cetății (Cu 205,10 mg/l) și Wetter cu o medie de cca 400 mg/l. Debitul mediu al surselor menționate variază între 2 l/minut și 65 l/minut. Zincul apare în cantități reduse. Fierul apare destul de neuniform în probele analizate. SO_4 apare între 30 mg/l — 500 mg/l și cu o răspîndire neuniformă în probele analizate. Cuprul și zincul au fost determinate și în funcția detritică rezultată prin antrenarea fragmentelor fine de pirită, calcopirită și blendă din haldele de steril sau a celor rezultate din procesul tehnologic de exploatare.

---

[1] Predată la 9 mai 1983, acceptată la 27 mai 1983.

[2] Institutul de Geologie și Geofizică, str. Caransebeș nr. 1, R 79678, București 32.

[3] Universitatea Al. I. Cuza, Iași.

[4] Intreprinderea Minieră Bălan.

Résumé

Recherches préliminaires sur la possibilité de récupérer les éléments utiles des eaux résiduelles de mine. Les recherches faites par les auteurs de cette étude ont eu comme but la récupération des éléments utiles des eaux résiduelles de mine, tout comme de celles qui lévigent les haldes de stérile et la zone d'oxydation du gisement de sulfures polymétalliques de Bălan. Ces recherches ont montré que les éléments Cu, Pb et Zn des minéralisations de sulfures polymétalliques de Bălan sont entraînés par les eaux sous forme de sulfates. Le cuivre représente l'élément principal déterminé en solution des eaux résiduelles des horizons: Ruţoc (Cu 0,060—0,74 mg/l), Şipoş (Cu 0,74—3,65 mg/l), Fagul Cetăţii (Cu 205,10 mg/l) et Weter avec une moyene de 400 mg/l environ. Le débit moyen des sources mentionnées varie entre 2 l/min et 65 l/min. Le zinc se trouve en quantités réduites, reflètant la constitution minéralogique du gisement Bălan où la blende se trouve en quantités réduites. Le fer est assez différement distribué dans les échantillons analysés. SO_4 apparait entre 30 mg/l—500 mg/l et avec une distribution variable dans les échantillons analysés. Le cuivre et le zinc ont été déterminés aussi dans la fraction détritique résultée par l'entraînement des fragments fins de pyrite, chalcopyrite et blende des haldes de stérile ou de celles résultées du processus technologique d'exploitation.

Cercetările întreprinse de autori au urmărit recuperarea elementelor utile din apele reziduale ale minei Bălan, apele pluviale care levighează haldele de steril şi cele care levighează zona de oxidaţie a zăcămîntului Bălan. De asemenea, s-a urmărit depoluarea apelor menţionate care deversează în rîul Olt şi produc însemnate dezechilibre ecologice, greutăţi şi cheltuieli suplimentare pentru staţiile de preparare a apelor industriale şi potabile situate în aval de mina Bălan, precum şi obţinerea unor noi argumente asupra posibilităţii acumulării, prin diverse procese sedimentare, a mineralizaţiilor de sulfuri (Popa, 1981).

Cercetări cu privire la tehnologia preparării apei potabile pe plan naţional şi internaţional sînt bine cunoscute specialiştilor (Eskel 1956 ; Fazekaş et al. 1974 ; Teodorescu, 1979 ; Mukai, 1974), pentru acest motiv precum şi pentru faptul că aceste cercetări nu privesc direct subiectul lucrării noastre nu vom intra în detalii.

Cercetări privind optimizarea deferizării şi demanganizării apei au fost efectuate în ţara noastră (Teodorescu, 1974), o parte dintre metodele experimentate, după opinia noastră, putînd fi utilizate cu succes şi pentru atingerea obiectivelor propuse şi de autorii acestei lucrări. Cercetări cu privire la posibilitatea recuperării elementelor utile din apele reziduale de mină, precum şi pentru recuperarea elementelor utile din apele pluviale — ce levighează zona de oxidaţie a zăcămintelor de sulfuri sau haldele de steril de la aceleaşi zăcăminte — sînt în general reduse, deşi preocupări practice în acest scop s-au făcut cu rezultate bune de mult timp. (Scrîlev, Mokrusin, 1967 ; Ionescu, Iaru, 1970 ; Malowf, Prater, 1961 ; Bryner, 1958 ; Mazima, Peters, 1966).

În țara noastră, cercetări cu privire la epurarea apelor reziduale din industria minieră, cu referiri și la posibilitatea recuperării elementelor utile, au fost efectuate pentru o serie de zăcăminte de sulfuri polimetalice de Ionescu și Iaru (1970), în același studiu propunîndu-se tehnologii pentru epurarea apelor reziduale rezultate de la stațiile de flotare ale minereurilor. Recent, Ligia Stoica et al. (1980) a efectuat un studiu în fază de laborator, privind recuperarea prin flotație a unor componenți utili din apele reziduale de mină. În studiul efectuat, autorii aduc argumente de necontestat asupra posibilității recuperării unor cantități însemnate de Cu, Mn, Fe, Zn și Cd, cu cheltuieli reduse, la conținuturi în soluție mult inferioare celor determinate de noi la mina Bălan.

I. CONSIDERAȚII TEORETICE

1. Considerații asupra alterării sulfurilor în zona de oxidație

Oxidarea și cementarea sînt legate de regimul apelor subterane. În terenurile omogene (Routhier, 1963, Tatarinov, 1967) se disting trei zone :

Zona de aerație se dezvoltă deasupra suprafeței piezometrice, care reproduce în linii generale neregularitățile suprafeței topografice, în această zonă apa circulă rapid spre bază. Apele sînt bogate în O_2 și CO_2 atmosferic și dizolvă elementele chimice din roci și minerale.

Zona de îmbibație sau de saturație, situată sub suprafața piezometrică, în roci existînd în permanență o îmbibație cu apă. Circulația apei aici este încă apreciabilă. În această zonă fenomenele de depunere ale elementelor dizolvate în zona de oxidație sînt foarte importante.

Zona de staționare, unde mineralele sînt practic nemodificate. În zona de oxidație, mineralizația primară pierde prin levigare o mare parte din componenții săi chimici utili. Practic, în zona minieră Bălan se dezvoltă numai zona de levigare, apele de precipitații levigînd mineralizațiile, o parte din acestea drenîndu-se în apele Oltului, iar cealaltă parte infiltrîndu-se pe fisuri și fracturi în zonele adînci.

2. Geochimia zonei de oxidație

Apa subterană este îmbogățită în gaz carbonic, deoarece coeficientul de solubilitate al acestuia este mai ridicat decît al celui de oxigen. La 15°C și sub presiune obișnuită, un litru de apă dizolvă cca 2 g CO_2. Gazul carbonic provoacă o dizolvare notabilă a tuturor mineralelor. Apele superficiale, net acide, pot conține cca 2,96 g elemente disociate la litru, pe care le transportă spre zonele adînci, conținînd cantități însemnate de H_2SO_4 ; $CuSO_4$; $FeSO_4$; $Fe_2(SO_4)_3$; $ZnSO_4$ (Routhier, 1963).

În figura 1, este redată solubilitatea în ape a principalilor sulfați, solubilitatea zincului în zona de oxidație fiind mult mai mare decît aceea a cuprului şi a plumbului (Routhier, 1963). Este de reţinut faptul esenţial că apele din zona de oxidaţie sînt sulfatate, sulfaţii formîndu-se prin oxidarea mineralelor sulfuroase.

3. Reacţiile chimice din zona de oxidaţie

Cercetările întreprinse de Routhier, (1963) şi Tatarinov, (1967) au arătat că pirita reprezintă în general punctul de plecare al seriilor de reacţii, acest mineral în condiţii de oxidare dă sulfat feros şi acid sulfuric :

$$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2O$$

Sulfatul feros este rapid oxidat în sulfat feric în două moduri :

$$12FeSO_4 + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe_2(SO_4)_3 + 4Fe(OH)_3$$

$$4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + O_2 = 2Fe(SO_4)_3 + 2H_2O$$

Sulfatul feric, instabil în soluţie neutră sau slab acidă, este hidrolizat în hidroxid feric şi în acid sulfuric :

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

(această reacţie în realitate trece prin stadii intermediare). Sulfatul feric este, de asemenea, un oxidant puternic, el atacă pirita şi alte sulfuri şi furnizează un plus de sulfat feros :

$$Fe(SO_4)_3 + FeS_2 = 3FeSO_4 + 2S$$

Sulful se întîlneşte în numeroase pălării de fier, dar cel mai frecvent este oxidat în SO_2, vechile halde degajînd gaz sulfuros, sau H_2SO_4.

După aceleaşi studii (Tatarinov (1967), simplificînd mult reacţiile menţionate, indică două evoluţii ;

— în mediu neutru sau slab acid, hidroxidul feric formează un hidrosol care, sub acţiunea diverşilor electroliţi coagulează într-un gel, care se deshidratează mai mult sau mai puţin şi formează limonit ;

— în soluţii mai acide, evoluţia este diferită, fierul rămas în soluţie este precipitat sub diverse forme de sulfaţi hidrataţi simpli, feroşi, ferici sau complecşi.

Sulfatul feric poartă oxigenul în profunzime, unde oxigenul atmosferic nu coboară. Sulfatul feric este de asemenea regenerat şi pe seama altor sulfuri cu conţinut de fer, cum este calcopirita :

$$CuFeS_2 + 4O_2 = CuSO_4 + FeSO_4$$

Blenda este şi ea transformată după reacţiile :

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4 ;$$

$$ZnS + 4Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O = ZnSO_4 + 8FeSO_4 + 4H_2SO_4$$

Acidul sulfuric rezultat din reacţiile menţionate atacă de asemenea sulfurile pentru a forma sulfaţii.

Un factor important de care trebuie ținut cont în discutarea celor menționate mai sus este viteza de oxidare a sulfurilor în sulfați, această viteză variind mult cînd sulfura este singură sau însoțită de alte sulfuri. Un alt factor antrenat în reacție este fluxul electrolitic. Cînd o sulfură se găsește în loc cu o altă sulfură slab electrolitică, fluxul electrolitic se deplasează spre a doua, care este mai repede oxidată și disociată decît atunci cînd ar fi singură și invers. De exemplu, marcasita în contact cu blenda este oxidată de 4—6 ori mai lent decît atunci cînd este singură (Tatarinov, 1967).

4. **Transportul sulfaților în soluție**

Cea mai mare parte din sulfați sînt mai mult sau mai puțin solubili (fig. 1). Soluțiile reci și diluate traversînd formațiunile, precipită conținutul lor metalic în zonele mai adînci (Routhier, 1963, Tatarinov, 1967).

Ordinea de solubilitate Zn, Cu, Pb concordă bine cu analizele apelor de mină, zincul fiind total sau aproape total levigat și antrenat de ape foarte departe de locul de origine.

În lipsa unor roci carbonatice (calcare, dolomite etc.) metalele antrenate în sulfați sînt transportate pe fisuri și fracturi spre zonele mai adînci nedepunîndu-și sarcina utilă.

II. LUCRĂRI EXPERIMENTALE

În urma cercetărilor efectuate, unul dintre autori (Popa, 1981) consideră oportună inițierea unui program de recuperare a elementelor utile din apele reziduale din mina Bălan, cu ajutorul unor colonii de bacterii, sau prin precipitarea cuprului nativ în bazine folosind ca reducători diverse obiecte metalice. Începînd din vara anului 1982, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare a lucrărilor de construcție și instalații pentru minerit Deva în colaborare cu I.M. Bălan trec la experimentarea practică a celei de a doua metode, rezultatele obținute cu acest prilej fiind dintre cele mai interesante.

1. **Metoda folosită**

Pentru recuperarea cuprului Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare a lucrărilor de construcții și instalații pentru minerit Deva în colaborare cu I. M. Bălan au întrebuințat un număr de 13 bazine (vagoneți de mină și bazine din lemn) în care a fost introdus șpan de oțel.

Apa captată din galeria Wetter a fost trecută în prima fază printr-un mic bazin de decantare și în continuare printr-un sistem de prea plin prin bazinele menționate.

Din timp în timp șpanul a fost curățat de cupru acesta depunîndu-se pe fundul bazinului, de unde apoi a fost evacuat și colectat.

2. Rezultatele obținute

Observațiile făcute de noi asupra amenajării de la galeria Wetter, cît și asupra unor alte surse din zona minei Bălan au arătat următoarele :

a) Apele pluviale levighează componenții utili din zona de oxidație a zăcămîntului Bălan, trecîndu-i în sulfați.

b) Apele menționate migrează spre zonele mai adînci ale minei amestecîndu-se cu cele rezultate din procesul tehnologic al minei.

c) Aceleași ape levighează în bună măsură și minereul din haldele de steril.

3. Conținutul în ioni din apele reziduale

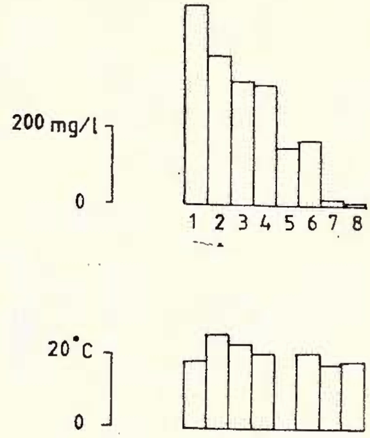
Cuprul reprezintă elementul principal, determinat în soluție în apele reziduale din orizonturile : Rutoc (Cu 0,060—0,74 mg/l), Sipoș (Cu 0,74—3,65 mg/l), Fagul Cetății (Cu 205,10 mg/l) și Wetter cu o medie de cca. 400 mg/l (Tab. 1, fig. 2). Debitul mediu al surselor menționate variază între 2 l/min. la izvorul din cariera de la Bălan, la 55 l/min. în galeria Wetter și 65 l/min. la Fagul Cetății. Debite mai mari (80 l/min.) apar la galeria Rutoc + 135, însă aici conținutul în cupru este foarte redus.

TABELUL 1

Conținutul în ioni din apele reziduale ale galeriei Wetter

Nr. probei	Debit l/m	Debit l/h	Debit m³/an	pH	Conținutul în ioni mg/l				Cantitatea de Cu recuperabil t/an
					Cu	Zn	Pb	Fe total	Cu
1	55	3300	28908	5,88	439	10,56	1,6	364,0	
2	55	3300	28908	4,20	388,2	12,25	—	468,0	
3	55	3300	28908	3,88	349,12	41,68	—	489,0	
4	55	3300	28908	5,56	311,77	5,14	—	302,0	
5	53	3300	28908	5,93	669,8	5,36	—	532,0	
6	55	3300	28908	4,77	457,26	121,95	—	508,0	
7	55	3300	28908	3,65	508,52	83,53	—	520,0	
8	55	3300	28908	3,83	299,99	76,63	—	278,0	
9	55	3300	28908	6,15	358,62	4,80	—	438,0	
10	55	3300	28908	4,33	100,58	9,41	—	96,0	
11	55	3300	28908	4,2	543,2	—	—	476,0	
12	55	3300	28908	4,4	427,71	—	—	368,0	
13	55	3300	28908	4,2	565,47	—	—	428,0	
14	55	3300	28908	4,4	390,62	—	—	358,0	
15	55	3300	28908	4,3	528,83	—	—	476,0	
16	55	3300	28908	4,4	502,84	—	—	472,0	
Media			28908		427,59	37,12		410,81	12,361

Fig. 1. — Solubilitatea sulfaților în apă (P. Routhier, 1963). Sulphate solubility in water (P. Routhier, 1963). 1, $SnSO_4$; 2, $MnSO_4$; 3, $NiSO_4$; 4, $CoSO_4$; 5, $FeSO_4$; 6, $CuSO_4$; 7. $AgSO_4$; 8, $PbSO_4$.



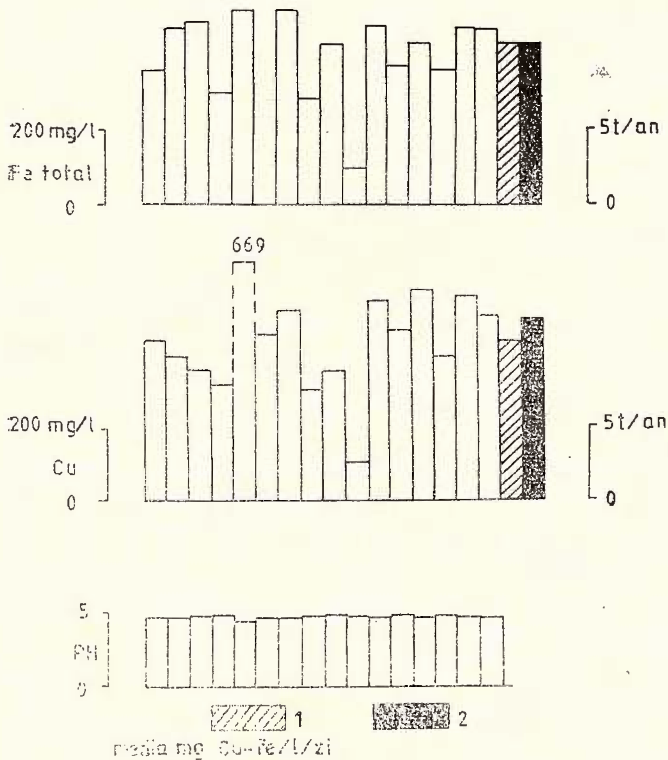


Fig. 2. — Conținutul în Cu și Fe total în apele reziduale din galeria Wetter. 1, conținutul mediu în Cu și Fe total ; 2, pierderi t/an în Cu și Fe total. Cu and Fe total content in the residual waters of the Wetter gallery. 1, Cu and Fe total middle content ; 2, t/year loss in Cu and Fe total.

Zincul apare în cantităţi reduse reflectînd constituţia mineralogică a zăcămîntului Bălan, unde blenda apare în cantităţi reduse (Tab. 1, fig. 3). Zincul în soluţie apare foarte neuniform răspîndit, variind între 2—3 mg/l pînă la 121 mg/l.

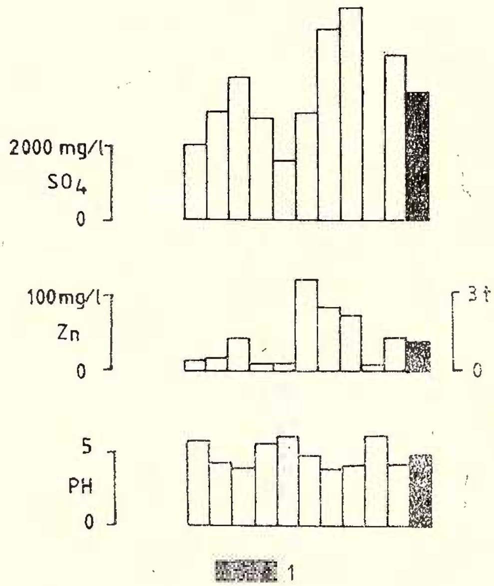


Fig. 3. — Conţinutul în Zn şi SO_4 în apele reziduale din galeria Wetter. 1, pierderi t/an. Zn and SO_4 content in the residual waters of the Wetter gallery. 1, t/year loss.

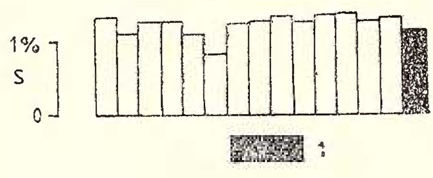
Fierul apare destul de neuniform, în probele analizate, Fe^{2+} găsindu-se în cantităţi mult mai mari decît Fe^{3+} (fig. 2, 5).

— SO_4, apare între 30 mg/l şi 500 mg/l (fig. 3), cu o răspîndire neuniformă în probele analizate.

4. Distribuţia cuprului şi a zincului în suspensie

Cuprul şi zincul a fost determinat şi în fracţia detritică rezultată prin antrenarea fragmentelor fine de pirită, calcopirită şi blendă din haldele de steril sau a celor rezultate în procesul tehnologic de exploatare din subteran. Prezenţa sulfului în probele analizate atestă existenţa mineralelor menţionate în fracţia detritică (fig. 4).

Fig. 4. — Conţinutul în sulf din fracţia în suspensie din apele reziduale din galeria Wetter. 1, conţinutul mediu în sulf. Sulphur content of the suspension fraction in the residual waters of the Wetter gallery. 1, middle content of sulphur.



După cum se observă şi în figura 6, cantitatea de material în suspensie variază foarte mult de la o probă la alta, funcție de procesele tehnologice din mină (puşcări în abataje, perforare, pomparea sau evacuarea liberă a apei din galerii etc.).

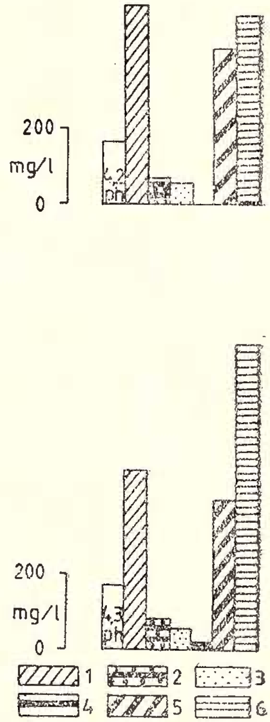


Fig. 5. — Conținutul în cupru, zinc, fier în suspensie din apele reziduale ale galeriei Wetter. 1, cupru în soluție mg/l ; 2, cupru în suspensie %; 3, zinc în soluție mg/l ; 4, zinc în suspensie %; 5, fierul în soluție mg/l ; 6, suspensie totală m/l.
Copper, zinc, iron and suspension content in the residual waters of the Watter gallery. 1, copper in solution mg/l ; 2, copper in suspension %; 3, zinc in solution mg/l ; 4, zinc in suspension %; 5, iron in solution mg/l ; 6, total suspension mg/l.

5. Rezultatele experimentale

După cum s-a arătat, pentru precipitarea ionilor Cu, Pb și Zn din soluție, apele reziduale au fost trecute prin bazine în care s-a introdus șpan de oțel rezultat la prelucrarea pieselor în atelierele de strungărie. În urma cercetărilor efectuate au fost obținute următoarele rezultate cu privire la recuperarea elementelor utile :

Cuprul. În urma reacției între $CuSo_4$ şi fierul din şpan, acesta din urmă trece în soluție sub formă de Fe_2So_4, iar cuprul s-a depus pe şpan (fig. 7), conținutul lui în bazinele de precipitare variind între 17—24% (Tab. 2, fig. 7) (analist Elena Minescu).

Zincul. Reacția de precipitare a zincului se desfăşoară asemănător cu aceea a cuprului. Cantitativ zincul apare redus reflectînd prezența lui în cantități reduse în minereul de la Bălan, (Tab. 2, fig. 7). Conținutul de zinc în precipitat este cuprins între 0,02—0,1%.

Plumbul. Reacția de precipitare a plumbului este asemănătoare celei a cuprului și zincului. Conținutul de Pb din precipitat variază între 0,04—0,365% (fig. 7). Conținuturile de Zn și Pb din precipitatele obținute nu prezintă importanță din punct de vedere economic.

TABELUL 2

Conținuturile în Cu, Pb și Zn ale precipitatelor rezultate din apele reziduale ale galeriei Wetter

Nr. probei	Pb %	Cu %	Zn %
1	0,045	20,58	0,026
2	0,088	20,25	0,053
3	0,15	19,15	0,042
4	0,14	21,45	0,063
5	0,098	20,92	0,074
6	0,12	17,25	0,042
7	0,365	19,06	0,063
8	0,163	17,75	0,048
9	0,178	20,03	0,036
10	0,073	22,36	0,084
11	0,047	24,43	0,105
12	0,038	22,13	0,078
13	0,124	23,72	0,052
14	0,075	20,15	0,088

Fierul. Cercetările nu au urmărit și recuperarea fierului. Observațiile noastre asupra amenajării de la galeria Wetter au arătat că, în timp ce cuprul în soluție scade de la intrarea în primul bazin de precipitare, unde are un conținut de cca. 400 mg/l la cca. 40 mg/l în ultimele trei bazine, conținutul de fier crește aproximativ invers proporțional, de la cca. 380 mg/l la 780 mg/l în ultimele bazine (fig. 8). Creșterea conținutului de fier se explică prin adăugarea la fierul din soluție rezultat în urma oxidării piritei și a calcopiritei și a celui trecut în soluție din șpanul din bazine, rezultat în urma reacției de schimb între Zn SO_4, $CuSO_4$ și fierul din șpan, reacție în urma căreia s-au depus cuprul, plumbul și zincul.

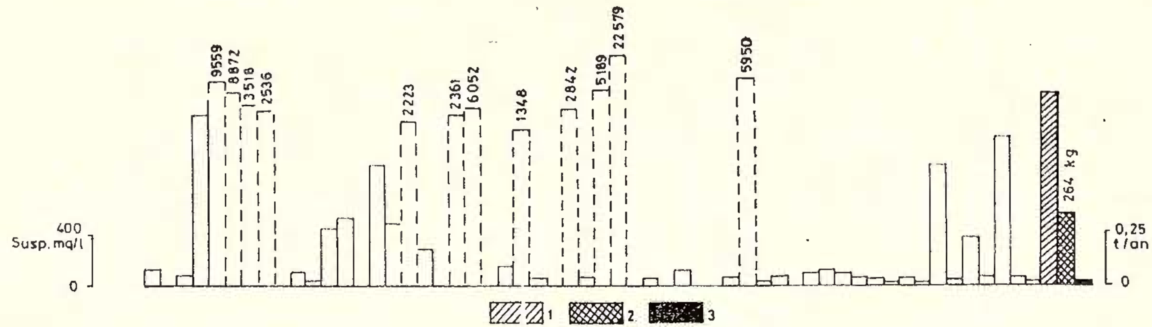


Fig. 6. — Conținutul în suspensie al apelor reziduale din galeria Wetter. 1, suspensie medie mg/24 h ; 2, pierderi cupru t/an ; 3, pierderi zinc t/an. Suspension content of the residual waters of the Wetter gallery. 1, middle suspension mg/24 h; 2, copper loss t/year ; 3, zinc loss t/year.

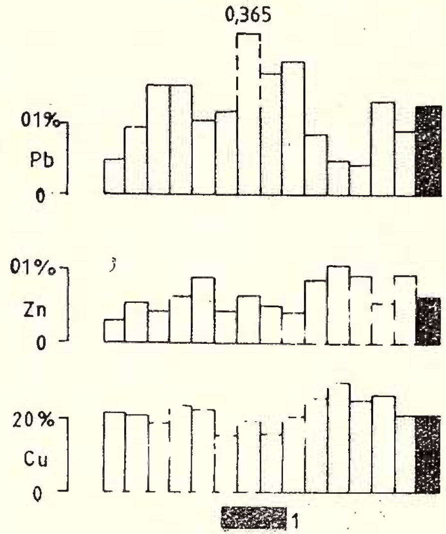


Fig. 7. — Conținutul în cupru, plumb și zinc obținut prin recuperare din apele reziduale din galeria Wetter. 1, conținutul mediu în cupru, zinc și plumb. Copper, zinc and lead content obtained by recovery from the residual waters of the Wetter gallery. 1, copper, zinc and lead middle content.

6. Recuperarea elementelor minore

Determinările executate au urmărit şi posibilitatea recuperării elementelor minore din aceleaşi surse din care s-au recuperat cuprul, plumbul şi zincul.

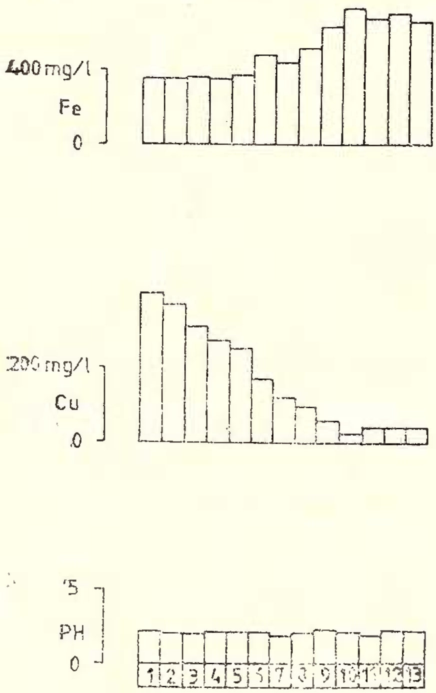


Fig. 8. — Variaţia cuprului şi a fierului în soluţie în bazinele de recuperare.
Copper and iron variation in solution in recovery basins.

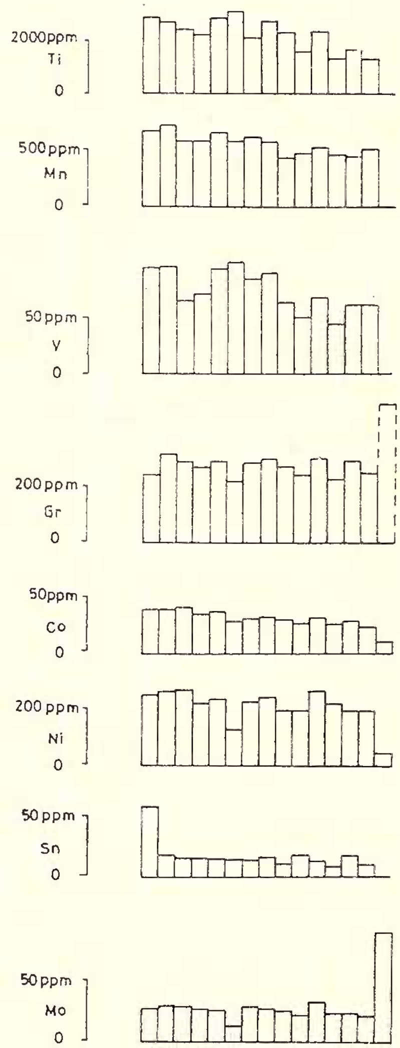


Fig. 9. — Conţinutul în elemente minore în depozitele de precipitare din bazine. Minor element content in precipitation deposits from basins.

În precipitatele obţinute din apele reziduale ale galeriei Wetter au fost determinate următoarele conţinuturi în elemente minore : (Tab. 3, fig. 9, analist Constanţa Udrescu).

Molibdenul, între 15—100 ppm ; staniul, între 3—70 ppm ; nichelul, între 43—280 ppm ; cobaltul ,între 11,5—40 ppm ; cromul, între

TABELUL 3

Conținuturile în elemente minore (ppm) determinate în precipitatele rezultate din apele reziduale ale galeriei Wetter

Nr. probă	Ni	Co	Cr	V	Mn	Ti	Mo	Sn
1	250	40	240	92	690	2700	29	64
2	270	40	310	94	720	2500	32	18
3	280	42	290	65	580	2300	33	17
4	230	36	275	71	590	2050	30	17
5	240	38	290	90	650	2700	27	16,5
6	130	29	220	100	580	2900	15	15
7	230	32	290	70	600	2000	32	15
8	255	34	300	77	530	2600	30	17
9	200	31	270	65	430	2200	27	13
10	200	27	240	53	460	1500	25	23
11	270	32	300	70	520	2200	36	15
12	220	26	235	47	460	1300	26	9,5
13	200	27	285	64	450	1600	26	20
14	200	24	250	54	520	1300	24	12,5
16	43	11,5	1200	50	310	160	100	3

220—1200 ppm; vanadiul, între 50—100 ppm; manganul, între 310—780 ppm și titanul între 160—2700 ppm. Aceste conținuturi se situează sub limita de interes economic pentru valorificare.

Concluzii

În urma cercetărilor efectuate s-au obținut următoarele rezultate:

— posibilitatea recuperării cuprului în condiții avantajoase din punct de vedere economic;

— elementele minore sînt prezente în precipitat sub limita de interes economic pentru valorificare;

— observațiile făcute aduc și unele argumente asupra posibilității acumulării pe cale sedimentară a mineralizațiilor de sulfuri polimetalice, prin precipitarea cuprului, plumbului și a zincului din sulfații elementelor respective, precum și prin sedimentarea fracțiilor detritice de pirită, calcopirită, blendă și galenă.

BIBLIOGRAFIE

Bryner L. C., Beck V. I., Davis B. D., Wilson G. D. (1954) Microorganisms in Leaching Sulfide Minerals. *Ind. and Eng. Chem.*, V, 46, No. 12, December 1954.

— Jameson A. K. (1958) Microorganisms in Leaching sulfide Minerals. *Appliend Microbiology* 6, 281—287.

Fazekaş I., Georgescu D., Bucur A. (1974) Cercetări privind îndepărtarea ferobacteriilor dintr-o alimentare cu apă. *I.S.C.H. Studii de alimentare cu apă*, I, Bucureşti.

Eskel N. (1956) Eliminarea fierului şi manganului din apele potabile. *La technique de l'eau, 114,* Belgia, 1956.

Ionescu M., Iaru S. (1970) Epurarea apelor reziduale din industria minieră a Republicii Socialiste România. Oficiul de Documentare şi Publicaţii Tehnice, M.M.P.G., Bucureşti.

Majima H. and Peters S. (1966) Oxidation Rates of Sulfide Minerals by Aqueous Oxidation et Elevated Temperatures. *Pres. at. ann meting, AIME,* New York, February 1966, 1—22.

Malouf E. E., and Prater D. J. (1961) Role of Bacteria in Alteration of. Sulfide Minerals. *Pres. at. Ann. Meting, AIME,* St. Louis, February 1961, 1—11.

Mukai S. (1972) Removal of heavy metal ions in waste water was investigated in relation to the pollution control of water. Nippon Kogyo Kaishi, 88 (1014), 1972, 477 ; *Chemical Abstracts,* 78.

Popa N. Gh., Şabliovschi V. (1981) Arh. *Inst. Geol. Geofiz.* Bucureşti,

Routhier P. (1963) Les gisements métalliféres. Géologie et principes de recherche. 1—857, *Masson et Cie.* Paris.

Stoica Ligia, Bejan Cornelia, Cătuneanu Rodica, Niculescu Ileana, Simon Simina, Onciu Carmen (1980) Recuperarea prin flotaţie a unor componenţi utili din apele reziduale. *Rev. Min. Petrol, Gaze,* 31, 6, 294—298.

Scrilev L. A., Mokrusin E. G. (1967) K voprosu ob izvelecenii ionov ţinka iz sticinîh vod promîşlenîh predpriatii. *Jurnal prikladnoi himii,* tom 40, 1.

Tatarinov M. P. (1967) Condiţiile de formare a zăcămintelor de minereuri metalifere şi nemetalifere. Ed. Tehn. Bucureşti.

Teodorescu Mihai (1979) Optimizarea deferizării şi demanganizării apei. Ed. Tehnică, Bucureşti.

OBSERVATION CONCERNING THE POSSIBILITY OF RECOVERING SOME USEFUL ELEMENTS FROM MINE WATERS (THE BĂLAN MINE)

(Summary)

Researches made by the authors of this study have had as a subject the recovery of useful elements from : waters from the Bălan mine ; pluvial waters leaching sterile waste-dump ; pluvial waters leaching the oxidation zone of the Bălan ore.

There were studied as well : the depollution of the above mentioned waters which are overflown in the Olt river and cause important ecological unbalances, as well as difficulties and supplementary expenses for the stations of preparation for the industrial and drinking waters located downstream of the Bălan mine ; the obtaining of some new arguments for the possibility of accumulation of sulphide mineralizations, by different sedimentary processes.

The study brings new arguments for the possibility to recover some important amounts of Cu, Mn, Fe, Zn and Cd with small expenses.

I. Theoretical Considerations

1. *Considerations on Sulphide Alteration from the Oxidation Zone*

The homogeneous fields contain three zones :

a) The aeration zone develops over the piezometric surface ; here, the circulating waters are rich in O_2 and CO_2 and cause an intense chemical dissolution of rocks and minerals.

b) The impregnated or saturated zone where most of the dissolving elements of the aeration zone do depose.

c) The stationary zone, where minerals are practically unmodified.

2. *Geochemistry of the Oxidation Zone*

The underground water is enriched in carbonic gas at 15°C, a litre of water dissolving 2 g of CO_2. The water charged with CO_2 dissolves elements from minerals and rocks and carries them towards the deeper zones, as H_2SO_4, $CuSO_4$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $ZnSO_4$.

3. *Chemical Reactions in the Oxidation Zone*

Researches made by different authors have shown that pyrite generally represents the departure point of reaction series ; under oxidation conditions, this mineral gives ferrous sulphate and sulphuric acid. The ferrous sulphate is quickly oxidated in ferric sulphate, and this one, in neutral or weakly acid solution, is hydrolised as ferric hydroxide and sulphuric acid. The ferric sulphate is regenerated as well from chalcopyrite.

4. *Sulphate Transport in Solution*

Most of sulphates are more or less soluble. The cold and diluated solutions, in their descendent way, precipitate their metallic content in the deeper zones. In absence of some carbonate rocks (limestones, dolomites, etc.), metals included in sulphates are transported on fissures and fractures and do not depose their useful load.

II. Experimental Works

Method. The mine water was first passed through a decantation basin, then through a series of mine trucks with iron chippings.

Results. The iron content of the mine waters varies as follows :

— Copper represents the main element, determined with values between 0.060 mg/l in the Rutoc-horizon and nearly 400 mg/l in the Wetter horizon. The average discharge of the studied sources varied between 2 l/min. to 55 l/min. in the Wetter horizon and 65 l/min. at Fagul Cetății.

— Zinc appears in small amounts reflecting the mineralogical content of the ore where sphalerite is found in small amounts. In solution, zinc is non-uniformly distributed, varying from 2—3 mg/l up to 80 mg/l.

— Iron is rather non-uniformly distributed in the analysed samples, where Fe^{2+} is found in much larger amounts than Fe^{3+}.

— SO_4 appears between 30 mg/l and 500 mg/l.

5. *Distribution of Copper and Zinc in Suspension*

Copper and zinc were determined as well in the detritic fraction, included as fine fragments of pyrite, chalcopyrite and sphalerite.

6. *Experimental Results*

— Copper. As a result of the change reaction between $CuSO_4$ and the iron from chippings, the latter passes in solution as $FeSO_4$ and copper deposed as a metal on chippings. Its content in precipitation basins varied between 20—30%.

— Zinc. The precipitation reaction of zinc is similar to that of copper, with the deposition of metallic zinc. Zinc was recovered in amounts between 0.04—0.1%.

— Lead. The precipitation reaction is similar to those of copper and zinc. Quantitatively, lead could be recovered between limits of 0.05—0.365%.

— Iron. Observations concerning the Wetter gallery have shown that while copper in solution diminishes from the entrance in the first precipitation basin with a content of about 400 mg/l to about 40 mg/l in the last three basins, iron grows approximately inversely proportional, from about 300 mg/l to 780 mg/l in the last basins.

The growing of the iron amount is explained by the addition to the solution of the iron resulted from pyrite and chalcopyrite oxidation, as well as of the iron passed in solution from the basin chippings.

7. *Recovery of Minor Elements* took place in the same precipitation basins as the above mentioned elements, with the following results:

— molybdenum varies between 30 p.p.m. and 100 p.p.m.

— tin appears between 10 p.p.m. and 70 p.p.m.

— nickel has an average amount of200 p.p.m.

— cobalt appears between 20—40 p.p.m.

— chromium appears between 220—400 p.p.m.

— wolfram (tungsten) has values between 60—100 p.p.m.

— manganese appears between 400—600 p.p.m.

— titanium appears between 20—2500 p.p.m.

There were obtained the following results :

— the collective recovery of copper, lead and zinc in amount of importance for revaluation ;

— the collective recovery of the elements : Mo, Sn, Ni, Co, Cr, V, Mn and Ti ;

— wolfram, manganese and titanium are important for revaluation ;

— iron can be recovered when passed in solution by pyrite and chalcopyrite oxidation or when resulted from the change reaction between the sulphate mine waters and iron from the chippings ;

— the recovery of the above mentioned metals leads to the depollution of the Olt river waters where the residual waters from the Bălan mine are overflown ;

— this method is very simple and metals can be recovered at a very low price ;

— these researches have brought some important experimental arguments for the possibility of the sedimentary accumulation of sulphide mineralizations.

D. S. Inst. Geol. Geofiz., vol. 70—71/2 (1983 ; 1984), 1985, pag. 125—140

2. ZĂCĂMINTE

THE COPPER AND PYRITE ORE DEPOSIT ASSOCIATED WITH OPHIOLITES OF BAIA DE ARAMĂ (SOUTH CARPATHIANS) [1]

BY

HARALAMBIE SAVU [2], PETRE ANDĂR [2], FILOFTEIA GAFTOI [2]

Cu. Pyrite. Sulphides. Ophiolites. Basalts. Lias. Impregnation ores. Stratiform ore deposit. Cyprus type ore deposit. Spreading, ocean floor. Olistoplate ; South Carpathians — Danubian sedimentary domain (including the Severin Nappe) — Coşuştea-Balta-Baia de Aramă zone.

Abstract

The Cu and pyrite ore deposit of Baia de Aramă is situated in the Mehedinţi Plateau, where it is located in the Severin Nappe (parautochthonous). It is associated with an important olistoplate of Liassic basalts from the olistostrome which forms this nappe. It has a Cyprus type stratiform character, being formed by hydrothermal-sedimentary processes which manifested along the spreading zone from the Carpathian Ocean, which developed between the Moesian Plate and the Transylvanian Plate. The deposition of sulphides sprung on the ocean floor from hydrothermes formed on primary fractures (protofractures) was favoured by the Euxinian character of the ocean floor during the ore deposit formation. The $\delta^{34}S$ values between +1.19 and +2.73‰ underline the endogene origin of sulphur which combined with metals in intratelluric conditions. The Cu content average of 0.24% shows that the ore deposit belongs to the category of poor ore deposits, where Cu forms zones of maximum (Cauna) with higher contents over the 0.37% value.

Résumé

Le gisement de Cu et pyrite associé aux ophiolites de Baia de Aramă (Carpathes Méridionales). Le gisement de Cu et pyrite de Baia de Aramă se

[1] Received on the 23rd of April 1984.

[2] Institutul de Geologie şi Geofizică, str. Caransebeş nr. 1, R 79678 Bucureşti 32.

trouve dans le Plateau Mehedinți, où il est situé dans la nappe de Severin (parautochtone). Il est associé à une importante olistoplaque de basaltes liasiques de l'olistostrome qui forme cette nappe. Son caractère est de gisement stratiforme de type Cyprus, étant formé par des processus hydrothermal-sédimentaires qui se sont manifestés au long de la zone de spreading de l'Océan Carpathique qui s'est développé entre la plaque moessienne et la plaque transylvaine. La déposition des sulfures jaillies au fond de l'océan des hydrothermes formées sur des fractures primaires (protofractures) a été favorisée par le caractère euxinique du fond de l'océan pendant la formation du gisement. Les valeurs $\delta^{34}S$ entre +1,19 et +2,73‰ soulignent l'origine endogène du soufre qui s'est combiné avec les métaux dans des conditions intratelluriques. La moyenne du contenu en Cu de 0,24% montre que le gisement fait partie de la catégorie des gisements pauvres, où le Cu forme des zones de maximum (Cauna), à contenus plus élevés qui peuvent dépasser la valeur de 0,37%.

Introduction

The Cu ore deposit of Baia de Aramă was known even since the Middle Age, as in the neighbourhood of the town there were found some traces of a rudimentary metallurgical activity. Near the Ocna Hill, located between Mărășești and Ponoare, where the mineralization is outcropping, there can be found some old mining works which extracted the ore processed at Baia de Aramă.

During the latest 30 years, the ore deposit was explored by drillings and mining works by IFLGS-Bucharest, mainly in the richer zone of the ore deposit, known as the Cauna zone (Ponoare). Observations made on this opportunity by Drăghici and Drăghici (1956, 1957) and Jacotă et al. (1978) are shown in the reports from the archives of IPGG and IFLGS in Bucharest. The ore deposit was recently mentioned in studies published by Savu (1980) and Cioflica et al. (1980 a) and a short note was presented by Cioflica et al. (1980 b).

Geological Considerations

In the geological structure of the region are known three main tectonical units : 1) the Danubian Autochthon which supports 2) the Severin Nappe (parautochthon), covered by 3) the crystalline of the Bahna outlier, which represents an outlier of the Getic Nappe (Codarcea, 1940).

The Severin Nappe, which contains the basic rocks associated with the Baia de Aramă mineralization, has a thickness varying between 200 and 350 m (Jacotă et al., 1978). It is formed of an olistostrome with olistoliths of ultramafic rocks, ophiolitic mélange, basic rocks and crystalline schists including amphibolites, incorporated in a pelitic anchimetamorphosed matrix. This olistostrome was attributed to the Upper Cretaceous by Stănoiu (1982), who denies thus the existence of the Severin Nappe. Researches made in 1981—1982 by Savu (1985) have shown that the olistostrome is Jurassic-Neocomian (J_2—Cr_1) and forms this nappe.

The above mentioned formations take part in the olistostrome in different proportions, as in the column of the 59237 — Bîriacu drilling. Up to m 63 it went through the crystalline schists of the Bahna outlier and then, up to m 74 it passed through an olistolith of serpentinites and up to m 156 through basalts in a pillow lava facies, and then up to m 209 it went through a horizon of mainly tuffogene rocks where the Cu mineralization is located, followed downwards by a level of black schists which maintain up to m 214.90 ; then the drilling enters another horizon of basaltic flows. In depth there follow anchimetamorphic pelitic schists with a tectonic breccia in basis (Jacotă et al., 1978), formed of sheared blocks of basic and ultramafic rocks and of the anchimetamorphic matrix of the olistostrome, included in a milonitic-breccia mass, with different thicknesses. This one forms a discontinuous tectonic mélange which overlies the Upper Cretaceous wildflysch of the Danubian Autochthon and on which the Severin Nappe has slided.

Within the Severin Nappe the basic rocks form an important basaltic olistoplate (Savu, 1985), which extends under the crystalline of the Bahna outlier from Obîrșia Cloșani, the Măgura and Cornețel peaks southeastwards up to Brebina, Titirlești, Turcu valley and Borloveanu valley at Ponoare (Pl. I). Within the Cauna zone the olistoplate of basaltic rocks is formed of the following formations (Fig. 1).

1. Within the olistoplate basis there develops the horizon of lower basalts, formed of several basalt, variolite, and anamesite flows in places in pillow lava facies, alternating with tuffogene and sedimentary rocks represented by silicified schists and abyssal red or greenish argillites with intercalations of jaspers which contain radiolaria flattened during the Late Kimmerian anchimetamorphism which affected the olistostrome on the deep bottom of Severin trough (Savu, 1985 ; Savu et al., 1985). The rocks of this horizon are more intensely affected by hydrothermal processes, mainly in the Cauna zone, where they are overcrossed by mineralized veins and several epidote, quartz, chlorite and calcite veinlets (Pl. III, Fig. 1).

2. Over the lower basalts there follows a level of black schists (silicified black phyllites) thick of 4—5 m, according to which Jacotă et al. (1978) have separated the basic rock pile in the lower basalts and the upper basalts ; thus, the black schists get a character of reference level. In the Borloveanu valley there is another black schist level situated in the upper part of the mainly tuffogene horizon. These schists remind of the Liassic black schists of the Schela formation. (J_1) from the southern border of the Danubian Autochthon.

3. In the basis of the upper basalt horizon, there is a horizon mainly formed of basic tuffs followed by a basaltic horizon. The first has thicknesses varying from a few metres to 60—70 m and overlies the black schist level. It contains the copper and pyrite mineralization of Baia de Aramă.

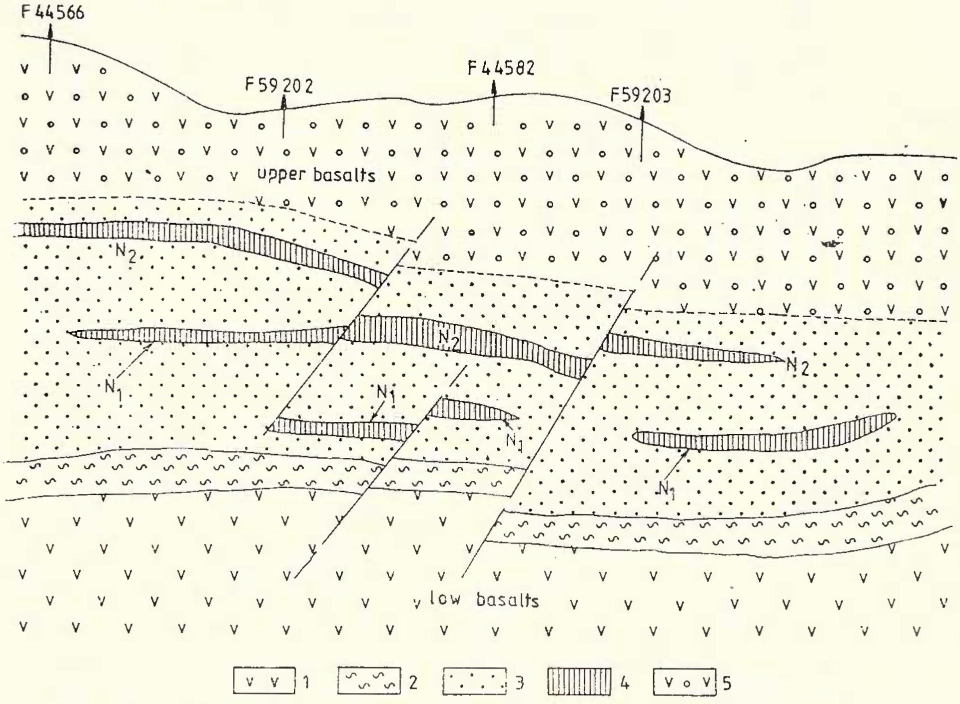


Fig. 1. — Section through the ore deposit central zone (after Jacotă et al., 1978): 1, lower basalts ; 2, black schists ; 3, mainly pyroclastic horizon ; 4, levels 1 and 2 with mineralizations ; 5, upper basalts.

4. The basaltic horizon which overlies the mainly tuffogene one consists of basalt, amygdaloidal basalt and anamesite flows, usually in a pillow lava facies (Turcu valley). The pillow lava separations show a marginal thin zone (thick of 2—4 cm) formed of devitrified and chloritized hyalobasalt. Within the basis of this horizon there is a level of basaltic flows which are more vitreous and associated with tuffs forming the transition towards the mainly tuffogene horizon. Sills of dolerites are rarely found.

As the whole olistostrome was affected by the Late Kimmerian anchimetamorphism, the basic rocks were anchimetamorphosed as well, so that the glass from basalts and tuffs was devitrified and mostly chloritized and the plagioclase was decalcified-albitized. The rocks, especially the tuffs, have in places an S_1 foliation and an S_2 cleavage.

As concerns the origin of the basaltic olistoplate, Savu (1985) and Savu et al. (1985) have shown that it originated in the dismemberment of the Carpathian Ocean crust which developed between the Moesian Plate and the Transylvanian Plate. The character of ocean floor basalts results from the diagram of Figure 2, made after Serri and Saitta (1980). During the closure of the ocean zone (J_2—Cr_1), its crust is broken into important slabs of basic and ultramafic rocks, as the basaltic olistoplate, which are obducted and incorporated within the olistostrome which was forming in the Severin trough or the eugeosyncline domain from the subduction zone (Savu et al., 1985). During the manifestation of Late Kimmerian movements, the olistostrome and its olistoliths were affected by the anchimetamorphic process with an age of 143.7—127.9$\pm$4.9 m.y. K/Ar (Lemne et al., 1983).

At the end of the formation of the Upper Cretaceous wildflysch on the Transylvanian sialic Plate (the Danubian Autochthon). preceeding the Getic Nappe overthrust, a part of the Jurassic olistostrome, together with its whole content was overthrust from east to west as the Severin Nappe, over or within the wildflysch, being then overlapped by the Getic Nappe formed of Precambrian crystalline schists overthrusting from west to east and of which only the Bahna and the Porțile de Fier outliers were preserved. Thus, the copper ore deposit of Baia de Aramă reaches, together with the basaltic olistoplate, an allochthonous position. Subsequently, the whole nappe structure is refolded.

Ore Deposit Structure

As it was already shown by geologists who have studied several drilling cores (Pl. III), the Cu and pyrite mineralization is located in the mainly tuffogene horizon ; it is stratiform and contains two better mineralized levels (levels 1 and 2), which are located at 30—40 m on vertical distance one from another (Figs. 1. and 3). They are more evident in the southern part of the ore deposit, towards Ponoare (Cauna zone) while northwards they merge in only one level (Fig. 3).

The mineralization outcrops in the mainly tuffogene horizon along the reference black schist level, starting from the Borloveanu valley basin (Fig. 4) and up to the north-eastern region of the Turcu brook. It is approximately parallel to the overthrust plane of the Severin Nappe, which is nearly horizontal in this zone. Data from several drillings have concluded that north-westwards under the Bahna outlier the mainly tuffogene horizon is thinning and the stratiform mineralization gradually disappears. It appears again in the pyroclastic rocks eastwards of Obîrșia Cloșani, but it is poorer. Within the lower basalts westwards of the Bahna outlier, rarely occur vein mineralizations, as those on the Măgura and Băroaia brooks, the Canelor hill etc.

The two mineralized levels, of which at Cauna the upper one is exploited, are not continuous, but they are separated in thirteen lenses. Their separation is as well a result of several faults which cross the ore deposit, as those from Figures 1 and 3.

Our researches in galleries made by IFLGS between Mărășești and Ponoare and the study of drilling cores from the Bîriacu reference drilling (No. 59237) have concluded that the bearing mainly tuffogene

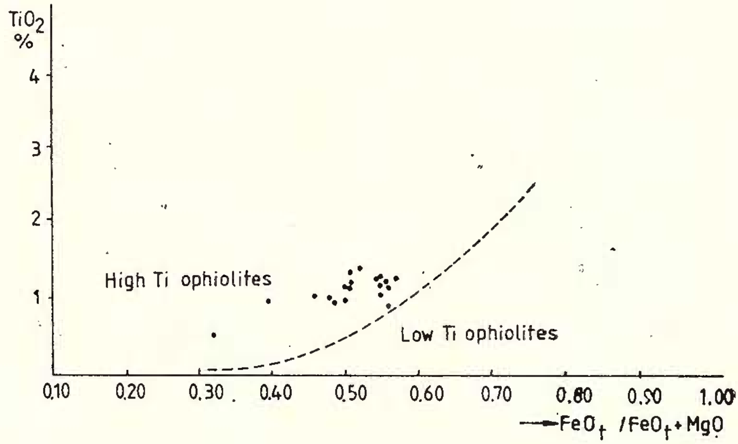


Fig. 2. — TiO_2-FeO_t /FeO_t +MgO diagram.

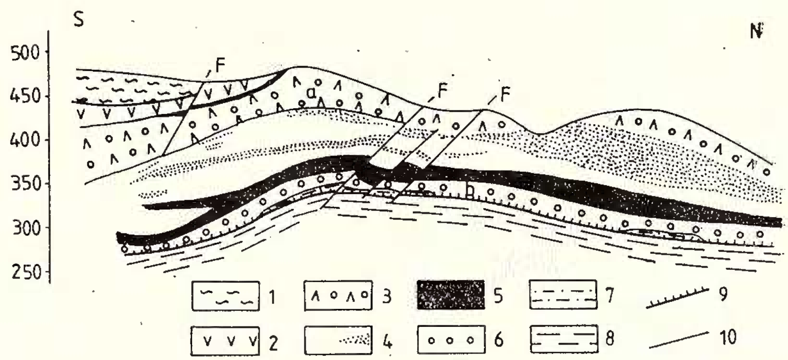


Fig. 3. — Longitudinal section through the ore deposit (after Jacotă et al., 1978, with modifications) : 1, Bahna outlier ; 2, olistoliths of ultramafic rocks and ophiolitic mélange ; 3, upper basalts ; 4, mainly proclastic horizon with mineralized levels ; 5, black schists ; 6, lower basalts ; 7, anchimetamorphic Jurassic olistostrome matrix ; 8, Upper Cretaceous wildflysch ; 9, overthrust ; 10, fault.

horizon of this mineralization consists of alternating basic tuffs, agglomerates, volcanic breccias and basalt flows.

a) Within the space between the two mineralized levels, the basic rocks are wealkly impregnated with pyrite and from place to place there are some hydrothermal veins which, there where the tuffs have a more evident S_1 foliation, got an aspect of ptygmatic veins (Fig. 5). They consist of quartz, calcite and epidote gangue with pyrite crystals and in places with small chalcopyrite clusters, rarely blende and galena.

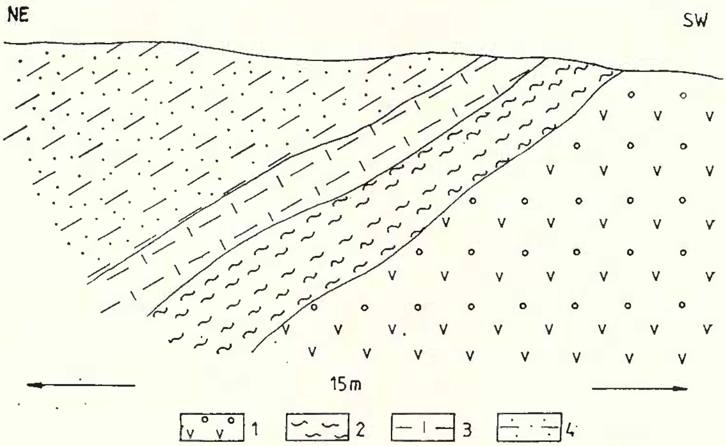


Fig. 4. — Succession of geological formations on the left side of the Borloveanu brook, the Ponoare-Nadanova main road. 1, lower basalts in pillow lava facies, affected by hydrothermalization ; 2, black schists; 3, silica deposition with hematite and pyrite ; 4, schistous basic tuffs, impregnated with pyrite.

Crossing as well the lower horizon rocks, these veins have affected the level of Liassic black schists which were often silicified. They form what was called the vein mineralization of the ore deposit.

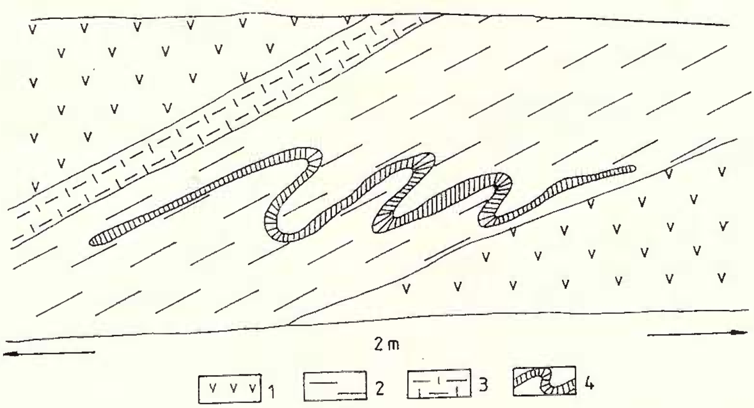


Fig. 5. — Quartz vein with a ptygmatic character in the 1780 m lateral from the Mărășești-Ponoare tunnel. 1, basalts ; 2, tuffs ; 3, stratiform deposit of quartz and pyrite ; 4, ptygmatic vein of quartz and pyrite.

b) Within the more mineralized levels and mainly within the upper one, which was explored as well by mining works, there is a large variety of structural aspects of the mineralization. Here there are bands or levels of massive-compact chalcopyrite, usually associated with pyrite, rarely blende, which are parallel to the stratification of pyroclastic and basaltic flows levels. At the Gorunu hill, the mineralization is formed only of pyrite, and at the Ocna hill, of pyrite and chalcopyrite. In other cases there is an alternance of narrow bands of tuffs with quartz and pyrite $\pm$ chalcopyrite depositions which then unify forming a single band of mineralization, concording with the tuffs. This one contains several quartziferous bands, alternating with pyrite and chalcopyrite bands. As the above mentioned aspects, it characterizes a stratiform mineralization, associated with vein depositions in a rock level impregnated with sulphides, mainly pyrite. Many sulphide veins with quartz and calcite gangue, which are up to 0.5 m, intersect the tuff bands and laterally penetrate their separation planes.

There are as well situations with a breccia zone in a lava flow, where there circulated hydrothermal solutions which deposited quartz and pyrite. These ones have impregnated as well the surrounding rocks, giving an aspect of stockwork. Such mineralized faults are found as well within the basic rocks outside the Cauna zone, as those on the Băroaia valley, the Măgura valley, the Canelor hill etc. Anyway, on the whole thickness of the two mineralized levels the rocks are impregnated with sulphides, mainly pyrite ; the result is the impregnation mineralization which is predominant as compared to the other two types. Sulphides and gangue minerals were remobilized during the very low metamorphism through fissures and shearing planes.

During the thrusting of the Severin Nappe, blocks of mineralization were broken from the mineralized horizons and included in the tectonic melange on the Gorunu Hill, where a big iron hat formed later (Pi. I).

Mineralogical Data

The mineralogical composition of the ore deposit is formed of the following minerals : pyrite, chalcopyrite, blende, galena and pyrrhotite in quartz, epidote, chlorite, sericite, calcite and calcedony gangue. The sulphides from different parageneses where pyrite is always present. The impregnation mineralization is formed of pyrite, while within the stratiform lenses with massive-compact ore the association is formed of pyrite, chalcopyrite and rarely blende. The most complete parageneses of sulphides are found within hydrothermal veins.

Mainly within impregnations, pyrite forms isolated crystals (Pl. III, Fig. 2) or grouped crystals with irregular contour (Pl. III, Fig. 3), usually pierced by gangue and having a screen structure (Ramdohr, 1960). Usually disperse pyrite forms as well some massive clusters or compact pyrite bands where it occurs as idiomorphous crystals (Pl. IV, Fig. 1) which seldom contain gangue inclusions. Pyrite crystals are sometimes fissured and broken during the anchimetamorphism, being cemented with quartz gangue or with chalcopyrite when this one is present (Pl. IV, Fig. 2). Marcasite is rarely found.

Chalcopyrite usually occurs as elongated clusters with varying dimensions. Sometimes it contains small blende inclusions with irregular outline. At the contact between a chalcopyrite cluster and a blende one it was noticed a fine intergrowth with a symplektitic aspect between the two minerals. Taking into account the flattened form of chalcopyrite clusters and of gangue inclusions, one can conclude that the mineral has suffered as well some deformations during the anchimetamorphism. In certain cases there appear some relicts of pyrite crystals partly substituted by chalcopyrite. The distribution of chalcopyrite clusters in parallel or faulted rows shows that this mineralization has suffered some tectonic deformations, as well as the basic rocks where it is located.

Blende forms as well clusters of different dimensions. It frequently shows chalcopyrite exsolutions which are very fine and have an irregular outline (Pl. IV, Fig. 3). There occur as well some quartz inclusions affected by deformation.

Galena (Pl. IV, Fig. 4) forms clusters in the median part of some veins where it penetrates among pyrite crystals.

Pyrrhotite was pointed out as forming small clusters within hydrothermal veins.

Secondary minerals are represented by goethite, limonite and malachite, rarely azurite. They were formed within the oxidation zone, as the mineralized fault from the Măgura valley.

Cu Distribution in the Ore Deposit

Our samples of 1981 taken from different types of mineralization in the Mărășești-Ponoare tunnel and its lateral galleries analysed by Robotin from IPGG-Bucharest for Cu, Fe and S have given the following results (Ttable 1).

TABLE 1

Cu distribution in some ore samples

No.	Mineralization type	No. of samples	Cu %	Fe %	S %
1	Impregnation	6	0.02—0.12	5.80—14.00	2.27—15.90
2	Stratiform	3	2.29—3.85	5.90—15.30	0.97— 5.92
3	Vein	3	0.07—4.58	6.20—10.50	4.30— 9.50

As the impregnation mineralization where Cu varies between 0.02 and 0.12% is the main one, the Baia de Aramă ore deposit is clearly grouped within the poor Cu ore deposits.

During the exploring works in the Obîrşia Cloşani, Mărăşeşti and Ponoare region, which contains as well the Cauna zone with higher Cu concentrations, there were made about 8500 chemical analyses for this element. According to different selections, these analyses have given an average value of the Cu content for the whole ore deposit of 0.24%, the square average deviation (s) being of 0.49, and the

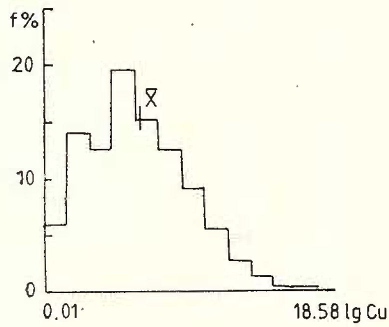


Fig. 6. — Frequency histogram of copper contents.

coefficient (V) of 205. The quantitative verification of this distribution reflects a tendency towards lognormality of the Cu distribution within the ore deposit, which is underlined as well by the frequency histogram of figure 6.

The areal distribution of Cu in the ore deposit (Cauna zone) was established taking into account only the samples collected from drillings and vertical mining works (raises, sumps), which have crossed the mineralization horizon (Pl. II). The plate shows an increasing Cu content towards NNE, with a clear maximum zone northwards the 21st gallery which is open north-eastwards of the studied territory. This maximum extends along the 192-right lateral gallery of the 21st gallery which pierces the Turcu valley somewhere upstream the opening of the 21st gallery. One can notice as well an increasing tendency of the Cu content towards the WNW part of the perimeter, to the ridge between the Turcu and Borloveanu valleys.

Mineralization Genesis

Geologists who explored the Cu ore deposit of Baia de Aramă (Jacotă et al., 1978) have supposed a volcano-sedimentary origin of this mineralization. After its deposition, there took place some mobilization processes of the mineralization on the surrounding fissures, which formed vein mineralizations. In 1980, Cioflica et al. show that Cu and pyrite deposits of Baia de Aramă are connected with the submarine eruptive activity of basalts at the same time with the deposition of sedimentary formations from the Severin Nappe, which they attributed to the Sinaia beds (Cr_1), an idea they supposed later (Cioflica et al., 1980 b).

Savu (1980) has noticed that the Cu and pyrite stratiform mineralization of Baia de Aramă is of Cyprus type. But even on the classical ore deposits of Cyprus there are two opinions (Mitchell, Garson, 1976) ; 1) a singenetic fumarolian (volcano-exhalative) origin and 2) an epigenetic-hydrothermal origin. Researches made on the Cu ore deposit of Cyprus type of Pătîrș (Savu et al., 1982) and on the differentiation of the tholeiitic magma in the Mureș zone (Savu, 1973 ; Savu et al., 1984), have led to the conclusion that these ores can be formed by hydrothermal-sedimentary processes. As for the Baia de Aramă ore deposit, such an origin is clearly supported by the frequent association of the three types of mineralization : vein, stratiform and of impregnation. The ore deposit formation is possibly explained by a coincidence of factors, as follows :

Within the Carpathian Ocean (Savu, 1980, 1985 ; Savu et al., 1985) there took place a slow spreading process (sensu Macdonald, 1982) where already formed an important complex of ocean floor basalts (O_1) which probably reposed directly over a complex of ultramafic rocks and gabbros (O_4).

Near the axial zone of spreading there formed some primary, incipient fractures on which circulated hydrothermal solutions resulted from the differentiation of the tholeiitic magma towards acid-albitic rocks as granophires and trondhjemitic granites with albite (Savu et al., 1984), possibly from the sea water as well, which penetrated the spreading plane in depth, where it was heated up to dissociation. In both cases these solutions were eliminated on the ocean floor as hydrothermal solutions. They did not circulate through the spaces among pillow lava separations, but through primary fractures which they mineralized, generating on the ocean floor some forms of chimneys, which were located along the spreading zone. Thus, solutions arrived as well in the water from the ocean floor, giving rise to brines and muds with sulphides. As long as the ocean water was normally oxygenated (Holland, 1983), the sulphides from the hydrothermal solutions were oxidated, sulphur and copper being carried by the sea water, and iron accumulating in jaspers and abyssal red argillite deposits, as those from the Brebina valley tuffs (Savu, 1985).

At a certain moment something modified in the structure of the ocean floor, at least in the zone of action of these hydrothermes, which probably had a depressionary form, as over the lavas of lower basalts consolidated in a pillow lava facies the black schist level with organic material begins to deposit, which indicates a marine environment of Euxinian type. This episode coincides or is connected with a period of mainly explosive activity of volcanism, generating the basic tuffs from the horizon of mainly pyroclastic rocks which contains the Cu and pyrite mineralization. This could probably coincide with a more intense hydrothermal activity.

Due to the new physico-chemical conditions of the ocean water, heated and having a very low redoxipotential, sulphides from hydrothermal solutions, which were springing on its floor from those chimneys or hydrothermes dispersed in water, developing on a surface of at least 7 km long and 2—3 km wide, and forming hydrosols. These would sediment according to Stockes' formula (fide Dumanschi, 1949), in alternance with basic tuffs and basalt flows and forming thus stratiform, concordant depositions and partly impregnations. While the tuff and agglomerate pile was thickening, covering the old hydrothermes, some new ones were springing at the new level of the ocean floor, and so on, up to the end of the explosive period of the submarine basic volcanism. It seems that at the same time with the beginning of lava flows from the upper basalts horizon, the oceanic basin loses its character of Euxinian sea, as there no longer deposited concentrations of stratiform sulphides.

We think that the Baia de Aramă ore deposit of Cyprus type was formed in this way, with a large variety of mineralization structures. This fact is supported as well by the ratio $^{32}S/^{34}S$ from the ore deposit sulphides (the upper level) which was determined for this purpose (Table 2). The table shows that $\delta^{34}S$ values are positive and near to 0, varying between +1.19 and +2.73‰. These values show that the sulphur of mineralizations has an endogene origin, and thus solutions generating the ore deposit are hydrothermal.

TABLE 2

Isotopic composition of sulphur

No.	Mineralization type	Analysed mineral	$\delta^{34} S_{i/c.o.t.}$ (‰)	$^{32}S/^{34}S$
1	vein	pyrite	+1.19	22.194
2	stratiform	pyrite	+1.52	22.186
3	vein	chalcopyrite	+1.64	22.184
4	stratiform	chalcopyrite	-1.68	22.183
5	stratiform	pyrite	+1.94	22.177
6	vein	pyrite	+2,15	22.172
7	impregnation	pyrite	+2,40	22.167
8	impregnation	pyrite	+2,57	22.163
9	impregnation	pyrite	+2.65	22.161
10	impregnation	pyrite	+2,73	22.160

We must underline the fact that, taking into account some mineralizations of sedimentary or volcano-sedimentary sulphides, the sulphur combining with metals has an exogene origin, being taken from the sea water and metals come either from water or from fumaroles, the halmyrolytic alteration of basalts etc., the sulphide formation and deposition being favoured by certain physicochemical conditions. In such cases the $\sigma^{34}S$ values can be negative.

As for the hydrothermal-sedimentary mineralization which forms in an Euxinian sea, sulphides do not form in the sea water, but arrive on the ocean floor at the same time with hydrothermal solutions which formed in intratelluric conditions. Due to the Euxinian character of the sea, sulphides dispersed in the floor water are not oxidated, but deposit as such, preserving thus the endogene character of sulphur.

The presence of parageneses with pyrite, chalcopyrite, blende and galena, pyrrhotite and chalcopyrite exolutions in blende show that the vein mineralization could form on protofractures, at temperatures between 200 and 300°C, belonging to mesothermal mineralizations (Schneiderhöhn, 1955). The presence of calcedony in stratiform and impregnation mineralizations suggests that they deposited at low temperature, situated at the limit between the hydrothermal and anathermal domains.

Conclusions

The Cu and pyrite ore deposit of Baia de Aramă is allochthonous, being associated with the olistoplate of Liassic basalts from the olistostrome which forms the Severin Nappe.

It has a character of Cyprus type stratiform ore deposit and was formed by hydrothermal-sedimentary processes along the spreading zone form the Carpathian Ocean which developed between the Moesian Plate and the Transylvanian Plate.

The deposition of sulphide sprung on the ocean floor from hydrothermes formed on primary fractures (protofractures) was favoured by the Euxinian character of the ocean floor during the ore deposit formation.

The $\delta^{34}S$ values between +1.19 and +2.73‰ confirm the endogene character of sulphur, which combined with metals in intratelluric conditions.

The Cu content average for the whole ore deposit is of 0,24%; it is concentrated in certain zones (Cauna), more than in others.

REFERENCES

Cioflica G., Lupu M., Nicolae I., Vlad Ş. (1980 a) Alpine ophiolites of Romania: tectonic setting, magmatism and metallogenesis. *An. Inst. Geol., Geofiz.*, LVI, 19—95, Bucureşti.

— Vlad Ş., Nicolae I., Vlad C., Bratosin I. (1980 b) Copper metallogenesis related to Mesozoic ophiolites from Romania. In „An international symposium on metallogenesis of mafic and ultramafic complexes'. 2, 156—171, Athens.

Codarcea Al. 1940) Vues nouvelles sur la tectonique du Plateau de Mehedinţi. *An. Inst. Geol., Rom.*, XX, 1—74, Bucureşti.

Drăghici C. N., Drăghici O. (1956—1957) Report, archives of *IPGG, Bucureşti*.

Holland H. D. (1983) Large scale geochemistry. Oceanography — The present and future. P. G. Brewer editor. *Springer-Verl.*, Berlin, 219—230.

Jacotă G., Gugu M., Brașov G., Șerban F., Preotesiu I. (1978) Report, archives of IFLGS, București.

Lemne M., Savu H., Ștefan A., Borcoș M., Săndulescu D., Udubașa G., Vîjdea E., Romanescu O., Tănăsescu A., Iosipescu N. (1983) Report, archives *Inst. Geol. Geophys.*, București.

Macdonald K. C. (1982) Mid-oceanic ridges : fine scale tectonic, volcanic and hydrothermal processes within the plate boundary zone. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 10, 155—190, Palo Alto, Calif.

Mitchell A. H., Garson M. S. (1976) Mineralization at plate boundaries *Mineral. Sci. Eng.*, 8, 2, 129—169.

Ramdohr P. (1960) Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen. Berlin, 1080 p.

Savu H. (1973) Succesion dans la séparation des oxides et des sulfures des magmas ophiolithiques de la zone du Mureș (monts Apuseni). *Rev. roum. géol., géophys., géogr. (Géol)., Acad. R. S. România,* 17, 1, p. 15—20, București.

— (1980) Genesis of the Alpine cycle ophiolites from Romania and their associated calc-alkaline and alkaline volcanics. *Ann.* LVI, 55—78, București.

— (1985) Tectonic position and origin of the Alpine Ophiolites in the Mehedinți Plateau (Southern Carpathians), with special regard on those from the Podeni-Isverna-Nadanova region. *D.S. Inst. Geol. Geofiz.*, LXIX/5, 59—72, București.

— Neacșu V., Bratosin I., Udrescu C. (1985) Petrology and Geochemistry of the Alpine Ophiolites in the Mehedinți Plateau (Southern Carpathians). *D.S. Inst. Geol. Geofiz.*, LXIX/1, 87—107, București.

— Berbeleac I., Udrescu C., Neacșu V. (1982) Basalt-spilitic (ophiolitic) complex of Pătîrș (Mureș Zone) and the associated sulfide mineralizations. *D. S. Inst. Geol., Geofiz.*, LXVII/2, 161—195,București.

— Udrescu C., Neacșu V., Stoian M. (1984) Differentiation trends of the tholeiitic magma in the sheeted dike complex of the Mureș zone (Romania). *An. Inst. Geol., Geofiz.*, LXIV, 121—131, București.

Serri G., Saitta M. (1980) Fractionation trends of the gabbroic complexes from high — Ti and low — Ti ophiolites and the crust of major oceanic basins: a comparison. *Ofioliti,* 5(2/3), 241—264, Bologna.

Schneiderhöhn H. (1955) Erzlagerstätten, 375 Jena.

Stănoiu I. (1982) Orizontarea formațiunii neocretacice de tip olistostromă din partea nord-vestică a Podișului Mehedinți. *D. S. Inst. Geol., Geofiz.*, LXVII/5, 155—168, București.

ZĂCĂMÎNTUL DE CUPRU ȘI PIRITĂ ASOCIAT OFIOLITELOR DE LA BAIA DE ARAMĂ (CARPAȚII MERIDIONALI)

(Rezumat)

Zăcămîntul de Cu și pirită de la Baia de Aramă este localizat în olistoplaca bazaltică din olistostroma jurasic-neocomiană (J_2—Cr_1), din care este alcătuită pînza de Severin (parautohton), situată între autohtonul danubian și pînza getică (pl. I). Olistoplaca bazaltică constă din roci bazice de fund oceanic (fig. 2), în care se deosebesc : un orizont de bazalte inferioare, străbătute de numeroase filonașe hidrotermale (pl. III, fig. 1), care suportă un nivel reper de șisturi negre ce amintesc șisturile negre liasice ale formațiunii de Schela ; un orizont preponderent tufogen, care conține mineralizația stratiformă, peste care succede orizontul bazaltelor superioare în facies de pillow lava (fig. 1 și 3). În baza pînzei de Severin, uneori și în baza olistoplăcii bazaltice se găsește un mélange tectonic.

Olistostroma care alcătuiește pînza de Severin este afectată de procese ale anchimetamorfismului neokimmeric, a cărui vîrstă este de 143,7 —127,9$\pm$4,9 m.a. (K/Ar).

Olistoplaca bazaltică, în care este cuprinsă mineralizația, a provenit din dezmembrarea crustei oceanului carpatic ce a evoluat între placa moesică și placa transilvană. În timpul închiderii acestei zone oceanice olistoplaca bazaltică și alte olistolite de roci bazice și ultrabazice au fost obduse și insedimentate în fosa carpatică (fosa de Severin) sau zona de eugeosinclinal, unde se forma olistostroma jurasică, ce este ulterior anchimetamorfozată. În cretacicul superior din această formațiune a fost ruptă o bucată (slab) importantă, care este împinsă (alunecă) spre vest în sau peste wildflischul neocretacic (olistostroma cretacică) ca pînză de Severin, peste care șariază de la vest pînza getică.

Mineralizația de Cu și pirită formează, în cadrul orizontului tufogen, două nivele evidente în zona centrală (Cauna) a zăcămîntului, care sînt situate unul față de altul la 30—40 m pe verticală (fig. 1) ; spre nord acestea se unesc într-un singur nivel (fig. 3). În cuprinsul celor două nivele se recunosc trei tipuri de mineralizații : o mineralizație filoniană, uneori cu filoane cutate (fig. 5), constituită din parageneze cu pirită, calcopirită, blendă și galenă în gangă de cuarț, calcit, epidot ; o mineralizație stratiformă, masiv-compactă de pirită, și calcopirită $\pm$ blendă ; o mineralizație de impregnație (fig. 4) formată din pirită $\pm$ calcopirită.

Pirita se prezintă în cristale izolate (pl. III,fig. 2) sau în granule cu contur neregulat și cu structura în sită (pl. III, fig. 3). În benzile compacte ea se poate prezenta și în cristale idiomorfe (pl. IV, fig. 1). Pe alocuri ea este spartă și cimentată de gangă sau de calcopirită (pl. IV, fig. 2). Calcopirita se prezintă în plaje care formează uneori la contact cu blenda o concreștere intimă. Deformările plajelor, ca și ondularea benzilor de calcopirtă, indică faptul că mineralizația a fost afectată de deformări tectonice plicative ca și rocile bazice în care este cantonată, și întreaga olistostromă jurasică. Blenda conține exoluții de calcopirită (pl. IV, fig. 3) și de cuarț. Rar se întîlnesc plaje de galenă (pl.IV, fig. 4) și pirotină. Mineralele secundare din zona de oxidație sînt limonitul, malachitul și azuritul.

Valoarea medie a conținutului de Cu în zăcămînt este de 0,24%, iar distribuția sa reflectă tendința spre lognormalitate (fig. 6). Repartiția areală a Cu (pl. II) indică o creștere a conținutului său în direcția NNE, individualizîndu-se o zonă de maxim la nord de galeria XXI.

Zăcămîntul este stratiform de tip Cyprus. El s-a format prin procese hidrotermal-sedimentare din sulfurile — în special pirită și calcopirită — ce izvorau pe fundul oceanului din „coșuri" sau hidroterme pe fracturi primare (protofracturi) de-a lungul zonei de spreading. Depunerea sulfurilor pe fundul oceanului a fost favorizată de caracterul euxinic al zonei oceanice în perioada formării zăcămîntului, situație care nu a permis alterarea submarină a acestora. În acest mod s-a conservat și caracterul endogen al sulfului, ale cărui valori $\delta^{34}S$ variază între +1,19 și +2,37‰. Această origine este susținută și de faptul că în nivelele mineralizate se asociază toate cele trei tipuri de mineralizație.

Mineralizația filoniană s-a format în condiții mezotermale, iar cea stratiformă la temperatură scăzută.

EXPLANATION OF PLATES

Plate III

Fig. 1. — Basalt penetrated by numerous hydrothermal veinlets.

Fig. 2. — Pyrite crystal surrounded by a "pressure shadow" of feather quartz in basaltic tuff. Nic. II, ×30.

Fig. 3. — Pyrite grain (white) with sieve structure. Nic. II, ×45.

Plate IV

Fig. 1. — Idiomorphic pyrite crystals (white) in quartz gangue. Nic. II, ×60.

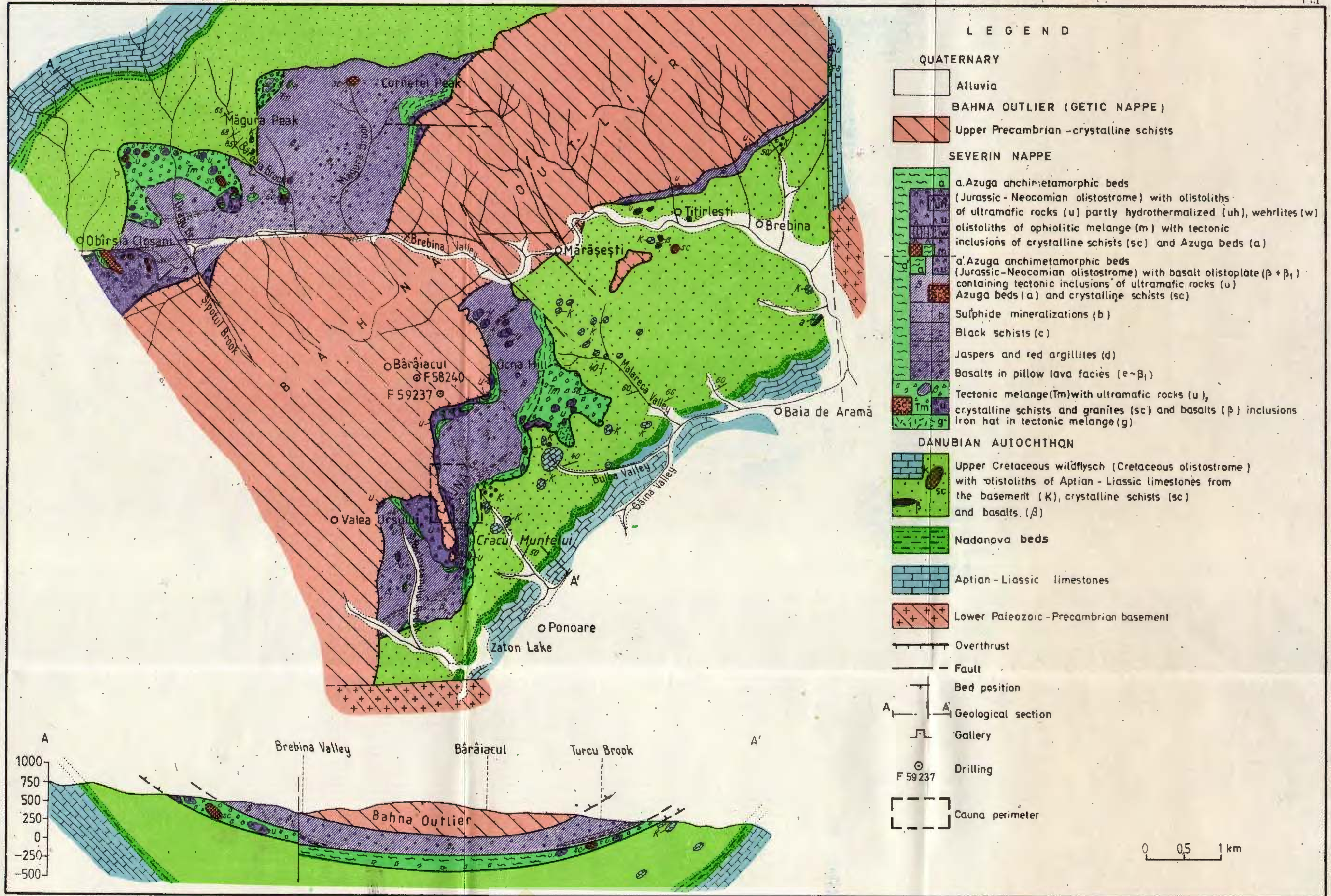
Fig. 2. — Pyrite, broken and cemented with chalcopyrite. Nic. II, ×40.

Fig. 3. — Blende (grey) with chalcopyrite exsolutions (white). Nic. II, ×65.

Fig. 4. — Pyrite (py) and galena (g) mineralization. Nic. II, ×50.

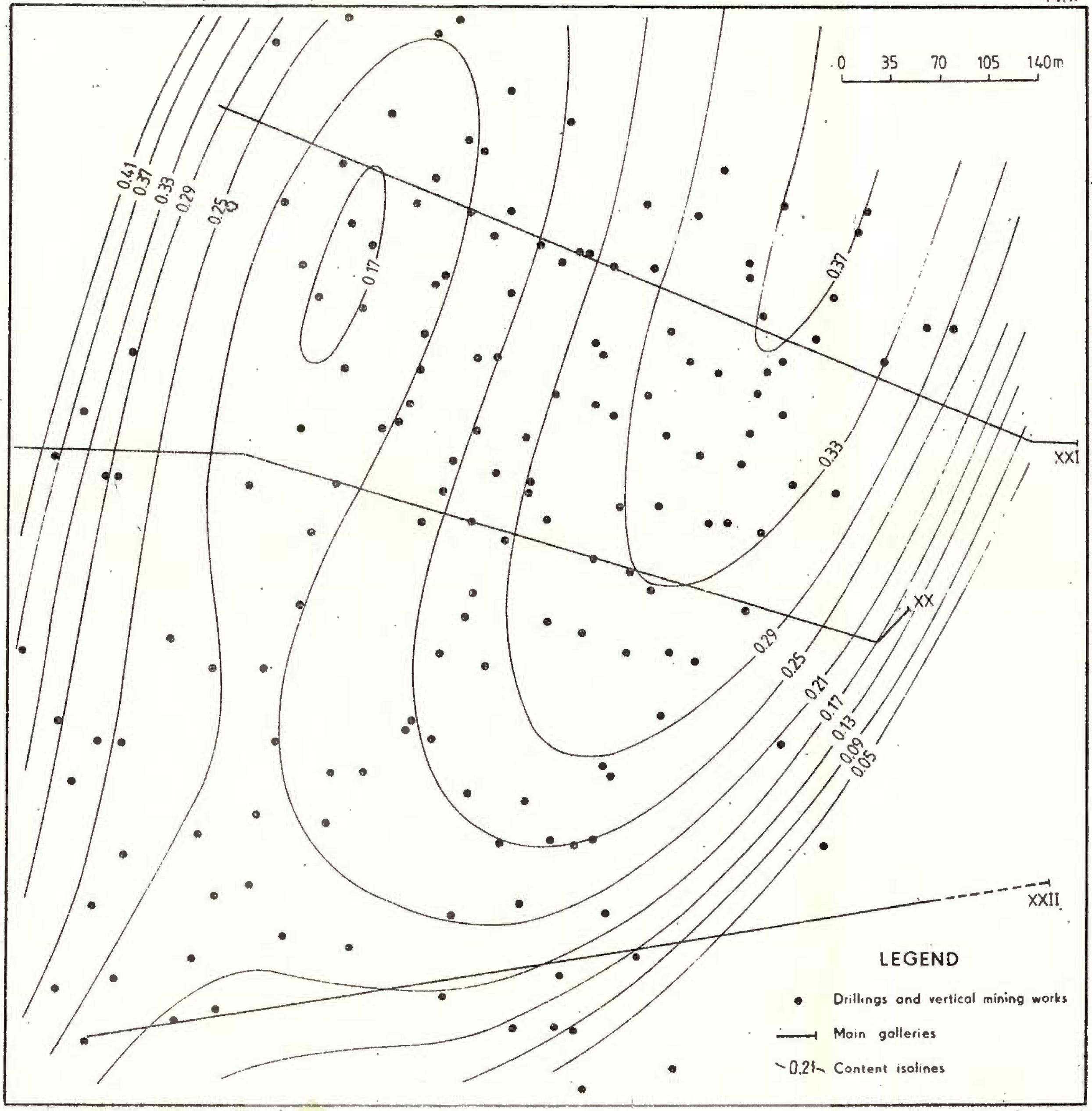
H. SAVU

GEOLOGICAL MAP OF THE OBÎRŞIA CLOŞANI - BAIA DE ARAMĂ REGION



Imprim. Atel. Inst. Geol. Geof.

COPPER AREAL DISTRIBUTION IN THE BAIA DE ARAMĂ ORE DEPOSIT (CAUNA ZONE)



D. S. Inst. Geol. Geofiz., vol. 70—71/2 (1983 ; 1984), 1985, pag. 141—157

2. ZĂCĂMINTE

SULFUR ISOTOPES OF SOME ALPINE ORE DEPOSITS AND OCCURRENCES FROM THE METALIFERI MOUNTAINS, ROMANIA [1]

BY

GHEORGHE UDUBAŞA [2], FILOFTEIA GAFTOI [2]

Sulfur. Isotopic composition. Hydrothermal ore deposits. Syngenetic ore deposits. Pyrite. Sphalerite. Chalcopyrite. Galena. Analytical method. Formation temperature. Mineralogical equilibrium ; Apuseni Mountains — South Apuseni Mountains — Metaliferi Mountains ; Neogene Eruptive — Brad-Săcărîmb sector.

Abstract

56 monomineral sulfide samples from polymetallic cupriferous or pyritous, hydrothermal and volcano-sedimentary ore deposits, as well as iron sulfides from sedimentary formations of different ages were isotopically analysed. The $\delta^{34}S$ variation is very large, especially for pyrite (from — 25.22‰ to +31.42‰), and more restricted for the other sulfides (sphalerite, chalcopyrite, galena). The isotopic fractionation between sulfides is generally normal, with formation temperatures of sulfide pairs concordant to other geothermometric estimations. In some cases fractionation is inverse or anomalous, due either to the lack of equilibrium during the ore formation, or to its destruction by deformation phenomena. Generally there are no evident correlations between the $\delta^{34}S$ values and the characteristic minor elements. Only for pyrite and only in the case of higher Mn contents there appears a correlation tendency between the manganese content and the pyrite impoverishment in the $\delta^{34}S$ isotope. Heavy isotope enrichment in iron-rich sphalerites does normally occur, but only for samples of the same ore deposit. The fractionation series of the $\delta^{34}S$ isotope is the normal one, at which the iron-rich sphalerite can be added i.e. FeS_2—FeS—(Zn, Fe) S—ZnS—$CuFeS_2$—PbS.

Résumé

Isotopes du soufre de quelques minéralisations alpines des Monts Metaliferi, Roumanie. On a analysé 56 échantillons monominéraux de sulfures des minéralisations polymétalliques et cuprifères ou pyriteuses, hydrothermales et volcano-

[1] Received on the 4th of May 1983.

[2] Institutul de Geologie şi Geofizică, str. Caransebeş nr. 1, R 79678 Bucureşti 32.

sédimentaires, tout comme des sulfures de fer des minéralisations sédimentaires d'âges différents. La variation du $\delta^{34}S$ est très grande surtout pour la pyrite (de $-25,22^0/_{00}$ à $+31,42^0/_{00}$) et plus restreinte pour les autres sulfures (sphalérite, chalcopyrite, galène). La fractionation isotopique entre les sulfures est généralement normale, en obtenant des températures de formation des paires de sulfures en concordance avec d'autres estimations géothermométriques. Dans certains cas la fractionation est inverse ou anomale, grâce soit à l'absence de l'équilibre pendant la formation des minerais soit à la destruction de celui-ci par des phénomènes de déformation. Généralement, on ne constate pas de corrélations évidentes entre les valeurs $\delta^{34}S$ des sulfures et les éléments mineurs caractéristiques. Seulement pour la pyrite avec des grandes quantités de Mn il y a une tendance de corrélation positive entre Mn et S^{32}/S^{34}. L'enrichissement en isotope lourd en même temps que l'augmentation du contenu en fer du sphalérite est évident, mais seulement pour les échantillons de même gisement l'ordre de fractionation isotopique est celui normal, auquel on peut ajouter le sphalérite riche en fer : FeS_2—FeS—(Zn, Fe)S—ZnS—$CuFeS_2$—PbS.

Introduction

The analyses of sulfur isotopes which are discussed here were made on 56 monomineralic sulfide samples (pyrite, pyrrhotite, marcasite, sphalerite, chalcopyrite and galena) coming from various genetic types of ores or from ore occurrences mainly located within sedimentary formations. In all the cases, ores were minutely examined, in order to have a complete view on relationships among ore minerals and between these ones and the other minerals and with the surrounding rocks ; all monomineralic sulfide samples were spectrographically analysed.

Sample Origin

Most of the analysed samples are from hydrothermal ore deposits or occurrences associated with the Neogene volcanism, or from volcano-sedimentary ores related to the Mesozoic island arc volcanism in the Metaliferi Mountains. Few examples come from occurrences with an obscure genetic position or from sedimentary ores.

Hydrothermal Ores

The samples were selected from some base metal $\pm$ Au bearing ores of Neogene age forming veins (Săcărîmb, Hărţăgani, Bolcana-Troiţa [3], Daniel Troiţa), stockworks in volcanics or andesitic breccias (Bocşa-Săcărîmb, Măgura Ţebei) as well as in brecciated sedimentary rocks of Cretaceous age penetrated by a Neogene subvolcanic body (Coranda-Hondol).

Syngenetic Ores

Kuroko type (?) ores associated with island arc volcanism of Upper Jurassic age (Vorța, Homorod) and pyritic ores (possibly of Cyprus type) in Mesozoic ophiolites (Roșia Nouă, Corbești) in the Metaliferi and Drocea Mountains respectively were analysed. In order to enlarge the comparison and at the same time to obtain a direct connection with the results obtained in other laboratories we present some analyses on samples from syngenetic ores from Ramsbeck (West Germany) and from Lengenbach (Binnatal, Switzerland). The Ramsbeck ore deposit is located within Middle Devonian anchimetamorphic rocks (Wissenbacher Schiefer) and has been considered of hydrothermal origin (Müller & Scherp, 1967). However, the ores were also regarded as conformable beds (strongly folded and deformed) at the boundary metapelites/metaquartzites. Stratigraphically, the ores from Ramsbeck are younger and older as compared to those from Rammelsberg and Meggen respectively (Udubașa, 1972). The Lengenbach ore deposit is mainly known as a unique occurrence of some sulfosalts of Pb—Ag—Ti—As appearing as nests within the concordant pyrite beds in Triassic metamorphic dolomites of the Monte Leone nappe (Graeser, 1965).

Ores of Uncertain Metallogenetic Position

In the Valea Lungă-Sîrbi-Boz zone, the southern part of the Metaliferi Mountains there appear some cupriferous $\pm$ zinciferous ore deposits forming veinlets, nests or impregnations in sedimentary rocks; the main minerals are chalcopyrite and sphalerite showing high temperature inclusions of chalcopyrite and sphalerite showing high temperature star-like inclusions of chalcopyrite. Sedimentary pyrites in black shales of the Căbești Strata (Hauterivian-Lower Aptian) have been partly reworked and mixed with hydrothermal sulfides of unknown origin (Udubașa et al., 1977).

The Quaternary basaltic andesites from Măgura Bretei (Kräutner, 1969 ; Peltz et al., 1972) contain some bodies of hydrothermally transformed breccias ; recently, within these breccias, veinlets of collomorph or fine grained pyrite associated with quartz and calcite were found. Besides the anomalous $\delta^{34}S$ value, this occurrence is interesting because of the rather high Mo content found in pyrite (which contains no inclusions of molybdenum minerals).

Iron Sulfide Occurrences in Sedimentary Rocks

The sedimentary rocks containing iron sulfides (pyrite, pyrrhotite) have different age : Liassic (anthracite-bearing) at Schela-Gorj, Iscroni and Jietului valley ; Eocene at Prislop, NW part of Transylvania (Turbuța Strata, A. Rusu, personal communication), Burdigalian at Jitia-Vrancea where the evaporite-rich rock sequence contains syngenetic base metal occurrences, and Badenian at Valea Sării-Focșani. The Comarnic strata from Comarnic-Prahova contain pyrite concretions (mainly in sandstones). In most occurrences the pyrite forms cm-sized concretions; however, at Jitia it appears as conformable beds. Pyrrhotite concretions up to 15 cm were recently found at Schela-Gorj; their central port contains secondary pyrite (Udubaşa, 1984). Rocks of same age, i.e. Liassic, sometimes contain pyrite cubes up to 1 cm in size, always enclosed in anchimetamorphic coaly siltstones or shales.

Analytical Method

The monomineralic sulfide samples (purity over 95%) separated at the binocular lupe, then finely ground, were oxidated at high temperatures (over 1000°C) in presence of the copper oxide (previously calcined in order to eliminate the possible impurities). Oxidation is made in a previously degased vacuum line [4]. The sulfur bioxide obtained according to the reaction :

$$MeS + 6\ CuO = 3\ Cu_2O + MeO + SO_2 \qquad (1)$$

is purified by freezing in liquid nitrogen, then it is ampouled and analysed. The determination of the isotopic composition of SO_2 gas is made with the Atlas-M-86 [5] mass spectrometer with double collector.

The expression of isotopic abundances is made by a function depending on the relative difference between two isotopic ratios, of the sample and of the standard :

$$\delta^{34}S = \frac{R_{sample} - R_{standard}}{R_{standard}} \times 10^3\ (^0/_{00}) \qquad (2)$$

where R is the ratio $^{34}S/^{32}S$ in sample and standard. Because of the stability in the isotopic ratio of the sulfur in meteorites the troilite from the Cañon Diablo meteorite (CDT) was chosen as international standard with the following values: $^{32}S/^{34}S=22.220$; $^{34}S/^{32}S=0.045045$; $\delta^{34}S=0.00‰$. As an intermediary laboratory standard we use the pyrite from the Bucium ore deposit (the Napoleon gallery waste dump), characterized by the values : $^{32}/^{34}S=22.113$; $^{34}/^{32}S=0.452214$; $\delta^{34}S=+4.82‰$. After the application of a correction factor in order to eliminate the influence of some undesirable isotopes (such as ^{33}S), the $\delta^{34}S$ value of the measured sample expresses the „gain“ (positive values) or the „loss“ (negative values) of the heavy isotope ^{34}S.

Analytical Results

Pyrite. The $\delta^{34}S$ values of the pyrite from hydrothermal occurrences are positive and low, similar therefore to the CDT standard value (Table 1). The large variations in both senses appear for the pyrite from Valea Lungă (sedimentary and partly hydrothermally reworked), as well as for the pyrite from sedimentary rocks. We underline the high negative value (—25.22$^0/_{00}$) of pyrite from Măgura Bretei and the high positive value (+31.42$^0/_{00}$) of pyrite from Prislop[6]. The isotopic fractionation between the pyrite and the pyrrhotite from Schela is normal.

Within the same rock sequence, pyrite shows different $\delta^{34}S$ values, suggesting deposition conditions which are slightly different within the three zones with pyrite occurrences (Schela, Iscroni, the Jieț valley). We must point out the good concordance between our result (—21.50‰) and that presented by Hoefs and Graeser (1969), —20.6‰, for the pyrite from Lengenbach.

There are no direct correlations between the $\delta^{34}S$ values and the presence or the amount of minor elements characteristic for pyrite.

TABLE 1

Isotopic and spectrographic analyses on pyrite samples

No.	No. of sample	Localization	$\delta^{34}S$ (‰)	Mn (ppm)	Ti (ppm)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Ni/Co
1	M—507	Coranda-Hondol	+ 1.46	15.5	150	70	115	0.6
2	M—469 a	Bolcana-Troița	+ 2.04	10	30	9	10	1
3	M—661 *	Săcărimb	+ 2.25					
4	M—778 *	Daniel-Troița	+ 3.60	26	10	8	10	0.8
5	0124	Homorod Valley	+ 1.70	10	10	3	75	0.04
6	017/4	Valea Lungă	— 5.68	6.5	10	65	185	0.3
7	0128 *	Valea Lungă	— 3.29	20	10	450	150	3
8	M—422	Măgura Bretei	—25.22	200	10	75	22	3
9	0209	Roșia Nouă	+ 4.74	10	30	9	29	0.3
10	0286	Corbești	+ 4.02	3	10	6.5	780	0.008
11	U—445	Prislop	+31,42	10	230	9	9	1
12	U—76	Valea Sării	—12,09	10	30	40	12	3.2
13	U—839	Comarnic	+16,73	40	320	20	12	1.6
14	U—721	Jitia	— 5.22	540	10	3	3	1.1
15	U—738	Lengenbach	—21.50	10	35	39	34	1.1
16	U—972	Jiețului Valley	+18,71	30	1500	35	30	1.1
17	U—970	Iscroni	+ 8.56	3	2000	50	310	0.16
18	U—973	Schela	+ 7.17	13	85	70	140	0.5
19	U—973(po)	Schela	+ 5.93	70	950	78	115	0.67
20	R—936	Rodna	+ 6.33	10	30	9	33	0.27
21	R—936(ma)	Rodna	+ 4.83	44	30	9	20	0.45

* Paired samples (see the text).

Abbreviations: po — pyrrhotite (pyrite from the sample with the same number was formed at its expense); ma — marcasite (formed at the expense of pyrite with the same number).

Spectrographic analyses on all samples were made by Alla Zămîrcă, IGG Bucharest.

However, in some cases (i.e. pyrite from the Sulitjelma ore deposit, Norway), there appears a concomitant enrichment in cobalt and in the heavy isotope of sulfur (Gehrisch et al., 1975). Our samples exhibit a tendency of congruent variation of manganese contents in pyrite, at the same time with the impoverishment in the ^{34}S isotope (samples M-422 and U-721), but there is no proper correlation, mainly for manganese contents below 50 ppm. The other minor elements seem to be indifferent to the variation of the isotopic ratio, even if we use the ratio between elements.

Sphalerite. The variation of $\delta^{34}S$ values is more limited than for pyrite (Table 2). Values are positive for hydrothermal occurrences and negative for sphalerite of the Vorța ore deposit. Like for pyrite, the comparison of the analytical results obtained in different laboratories shows acceptable differences : the sphalerite sample from Ramsbeck analysed in our laboratory has $\delta^{34}S = +7.71‰$, as compared to $+6,2‰$ and $8.5‰$ on similar samples, analysed in the Göttingen laboratory [7].

TABLE 2

Isotopic and spectrographic analyses on sphalerite samples

No.	No. of sample	Localization	$\delta^{34}S$ (‰)	Fe	Cu	Mn	Cd
				(ppm)			
1	M—426	Bocşa-Săcărîmb	+2.49	3%	4600	9000	6500
2	M—820 *	Bocşa-Săcărîmb	+1.59	3%	3200	4400	3900
3	M—498	Coranda-Hondol	+0.81	1.3%	500	2600	5600
4	M—529	Bolcana-Troiţa	+1.19	2900	380	2400	6500
5	M—474 b	Bolcana-Troiţa	+2.43	4600	1400	500	5000
6	M—661 (n) *	Săcărîmb	+4.43	3%	1500	20000	2600
7	M—661 (g) *	Săcărîmb	+0.25	3100	250	23000	5460
8	M—778 *	Daniel-Troiţa	+2.67	3600	20	22	7250
9	M—573 *	Hărţăgani	+1.13	6400	200	10	11000
10	M—712 *	Măgura-Ţebei	+2.51	1.6%	3200	11000	4500
11	055 *	Vorţa	—3.22	4100	200	440	5500
12	063	Vorţa	—2.08				
13	0307 *	Vorţa	—0.53	3000	260	200	7000
14	0309 b *	Vorţa	—3.67	5800	230	650	5200
15	0105	Sîrbi	—2.54	3%	1.3%	600	2800
16	85	Ramsbeck	+7.71	2.3%	900	1000	3800

* Paired samples (see the text)

Abbreviations : n — black sphalerite; g — yellow sphalerite selected from the same sample; both colour varieties are intergrown with pyrite.

The most powerful factor controlling the correlation between isotopic and chemical compositions seems to be the iron content of sphalerite; our data suggest, however, that such a conclusion is true only for the same occurrence, and, therefore, this correlation is lacking when sphalerites from different occurrences are compared. The increase of the iron content is accompanied by the enrichment of sphalerite in the ^{34}S isotope (samples M-529 and M-474 b from Bolcana-Troița and M-661 from Săcărîmb), a fact underlined by Lazăr et al. (1983) as well for sphalerite from Baia de Arieș. But the correlation is sometimes inverse as for the sphalerite from Vorța, showing that we cannot make a generalization. As the pyrrhotite prefferentially takes up the heavy sulfur isotope, the enrichment of the iron-rich sphalerites (ZnS—FeS solution series) in the same ore deposit becomes easily to understand. The normal isotopic fractionation series of common sulfides can be thus supplemented as follows : FeS_2—$Fe_{1-x}S$—$(Zn, Fe)S$—ZnS—$CuFeS_2$—PbS.

Chalcopyrite. Most of the samples come from the Vorţa ore deposits and from those of the Homorod valley, as well as from the Valea Lungă, Sîrbi and Boz ore deposits ; the Neogene ore deposits rarely contain chalcopyrite concentrations which allow separations of pure samples for such analyses. The $\delta^{34}S$ values are generally low, constantly negative for chalcopyrite of the second ore group (Table 3).

TABLE 3

Isotopic and spectrographic analyses on chalcopyrite samples

No.	No. of sample	Localization	$\delta^{34}S$ (‰)	Ag	Co	Mn
				(ppm)		
1	055 *	Vorţa	+2.99	180	3	60
2	0307 *	Vorţa	+2.00	70	3	4.5
3	0309 b *	Vorţa	—2.10			
4	U—715	Homorod Valley	+0,97	30	10	14
5	0128 *	Lungă Valley	—3.66	44	17	26
6	0130 [1]	Lungă Valley	—2.40	150	27	40
7	0105 *	Sîrbi	—2.90	36	390	117
8	0134	Boz	—3.56	29	11	12
9	0177 b	Căzăneşti [2]	+0.38	110	10	12
10	0171 b	Căzăneşti [3]	+4.21	23	1150	53
11	U—846	Gemenea	+9.05	300	30	42

* Paired samples (see the text)
[1] It contains as well 90 ppm Ni
[2] The Sasului valley
[3] The Caprei valley.

For chalcopyrite there are no correlation tendencies between the $\delta^{34}S$ and the content of minor elements. We must underline the coincidence (?) between the high positive values of $\delta^{34}S$ of the sample U-846 and a clear enrichment in nickel (140 ppm), bismuth (30 ppm) and gallium (44.5 ppm) as compared to the other samples.

Galena. Generally galena contains the lightest sulfur of the common sulfides, which is illustrated in Table 4. But there are some exceptions even in the samples of the same ore : the galena sample M-539 has $\delta^{34}S = +6.21‰$, and an unpaired sphalerite sample of the same ore has $\delta^{34}S = +0.81‰$, against the normal order of isotopic fractionation. For most of the sulfide pairs the differences of the $\delta^{34}S$ values, mainly between sphalerite and galena obey the experimentally determined order, except samples from Vorţa where galena is abnormally enriched in the heavy isotope as compared to sphalerite.

The relationship between $\delta^{34}S$ and the minor elements still remains unclear for galena too, even if we take into consideration the ratios between minor elements (Table 4). Causes determining the acquiring of different sulfur isotopes on the one hand and of minor elements on the other hand seem to be different and rather independent.

TABLE 4

Isotopic and spectrographic analyses on galena samples

No.	No. of sample	Localization	$\delta^{34}S$ (‰)	Ag	Bi	Sb	Ag/Sb
				(ppm)			
1	M—820 *	Bocşa-Săcărîmb	0,00	950	10	1400	0.7
2	M—539 *	Coranda-Hondol	+6.21	560	10	620	0.9
3	M—778 *	Daniel-Troiţa	—0.10	300	10	310	0.9
4	M—712 *	Măgura Ţebei	+2.32	760	10	530	1.2
5	0307 *	Vorţa	—2.73	300	10	100	3
6	M—573 *	Hărţăgani	—1.52	500	3	2100	0.2
7	U—846 *	Gemenea [1]	+5.07	880	230	3000	0.3
8	U—731 [2]	Jidoştiţa	+4.32	400	3	1400	0.3

* Paired samples (see the text)

[1] It contains as well 600 ppm Ni;

[2] It contains as well 150 ppm Sn; ore deposit within the metamorphic series of Jidoştiţa, partly in the Sebeş-Lotru series too, probably of the Valea lui Stan type (Iancu et al., 1980, unpublished data, the Institute of Geology and Geophysics).

Interpretation of Results

Besides the accuracy of measurements, the correct decoding of information offered by isotopic analyses is mostly conditioned by selection of samples and by detailed knowledge of all gitologic relationships. The interpretation of results is as well a function of the measurement number which assures the statistical verification of conclusions. Highly interesting in this respect is the finding of Sverjensky et al. (1979) on the great variation of the $\delta^{34}S$ values (up to 8‰) within some galena monocrystals.

Estimation of Formation Temperatures. The sulfur isotope fractionation among sulfide minerals formed at equilibrium was experimentally determined. A scale of $\delta^{34}S$ isotope depletion in the common sulfides is thus promoted, i.e. pyrite-pyrrhotite-sphalerite-chalcopyrite-galena. This fractionation series parallels the decrease of the sulfide energy lattice, from 838 kcal/mol for pyrite, 794 kcal/mol for sphalerite to 686 kcal/mol for galena (Bachinski, 1969). Isotopic differences between sulfide pairs decrease with decreasing temperature substantiating thus the isotopic geothermometer (Kajiwara, Krouse, 1971 ; Nielsen, 1979).

Table 5 presents the formation temperatures of sulfide pairs analysed by us. The obtained values are generally comparable with other geothermometric methods. The sulfide pairs sphalerite/galena from Bocşa-Săcărîmb indicate isotopic temperatures of 390—400°C, i.e. of the same order to those deduced on the basis of exsolution patterns in sphalerite indicating temperatures of about 450°C (Udubaşa et al., 1976). Within the sample from the Daniel-Troiţa gallery the sulfide pairs give temperatures between 230—265°C, which remarkably correlate with values obtained by using the ternary diagram of sulfide pairs

(Smith et al., 1977) ; this fact shows that during their formation sulfides were in equilibrium among them and with the deposition environment. Other data leading to the acceptance of such a temperature are: the low iron content in sphalerite (0.36%) ; sphalerite has no exsolutions ; calcite crystals formed after sulfides represent a combination of scalenohedron with hexagonal prism and flattened rhombohedron, which — according to the crystallogenetic diagram (Kostov, 1971) — is formed at low temperatures. The sphalerite/galena pair from Hărțăgani shows a formation temperature of 240°C concordant to the ore paragenesis, characterized by the presence of iron poor sphalerite (0.5%), without chalcopyrite inclusions and by the association of

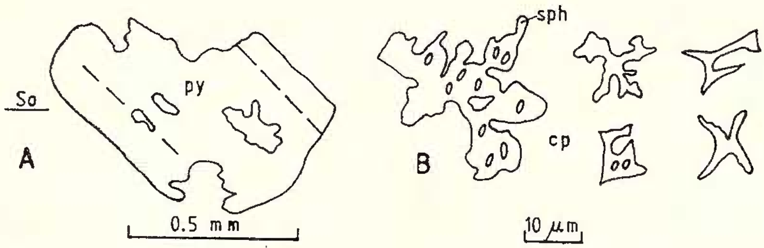


Fig. 1. — Microscopical aspects within the ore deposit of Valea Lungă type. A, pyrite grain (py) oriented with an A^3 axis perpendiculary on the siltstone stratification (S_0) (probably of sedimentary origin) ; B, star-like sphalerite inclusions (sph) in chalcopyrite (cp) in the hydrothermal ores.

arsenopyrite with marcasite. An acceptable value is offered by the pair sphalerite/chalcopyrite from Sîrbi (370°C) which is much lowered as compared to that suggested by the star-like exsolutions of sphalerite in chalcopyrite (Fig. 1), which are formed at 450—470°C. Also acceptable values are those of the formation temperature of the pair pyrite/pyrrhotite from Schela (240°C) which marks the moment of pyrite formation at the expense of pyrrhotite.

In other cases we cannot make any estimations of temperature, as differences of $\delta^{34}S$ values for coexisting sulfides are negative or outside the standard curves ; in both cases it seems that the sulfides formed under non-equilibrium conditions.

Ore Equilibrium. The applicability of the isotopic geothermometer is thus limited for sulfide pairs formed in equilibrium. Nielsen (1979) points out that there can be both too high temperatures, interpreted as deriving from „frozen equilibriums at low depths", and distributions of values showing lack of equilibrium. At this time, the following explanation can be given for sulfides showing abnormal fractionation.

The Măgura Țebei occurrence consits of stockworks and impregnations in andesitic breccia ; therein the pyrite and sphalerite exhibit corrosion relationships (Fig. 2), indicating sudden changes of the deposition environment after the pyrite crystallization. In addition, along some of the ore veinlets there are postmineralization faults ; in

TABLE 5

Formation temperatures for sulfide pairs, using the isotopic geothermometer

No. of sample	Sulfide pair	Δ (‰)	T° C
M—820	sphalerite/galena	1.59	390
M—573	sphalerite/galena	2.65	240
M—778	sphalerite/galena	2.77	230
	pyrite/sphalerite	0.93	265
	pyrite/galena	3.70	240
	pyrite/sphalerite (g)	2.00	100 !
M—712	sphalerite/galena	0.19	1000 !
0307	sphalerite/galena	2.20	290
	chalcopyrite/galena	4.73	75 !
	sphalerite/chalcopyrite	—	($\delta^{34}S_{cp} > \delta^{34}S_{sph}$) !
055	shpalerite/chalcopyrite	—	,,
0309 b	sphalerite/chalcopyrite	—	,,
0105	sphalerise/chalcopyrite	0.36	370
0128	pyrite/chalcopyrite	0.37	700 !
U—846	chalcopyrite/galena	3.98	110 !
U—973	pyrite/pyrrhotite	1.24	210

The sign (!) marks abnormal temperatures, the result of some anomalous fractionations, with different causes (see the text for details).

such cases relationships between sphalerite and galena remind the structures encountered in metamorphosed ores (Plate, Fig. 1). Samples of such a zone contain sulfides with abnormal isotopic fractionation (the

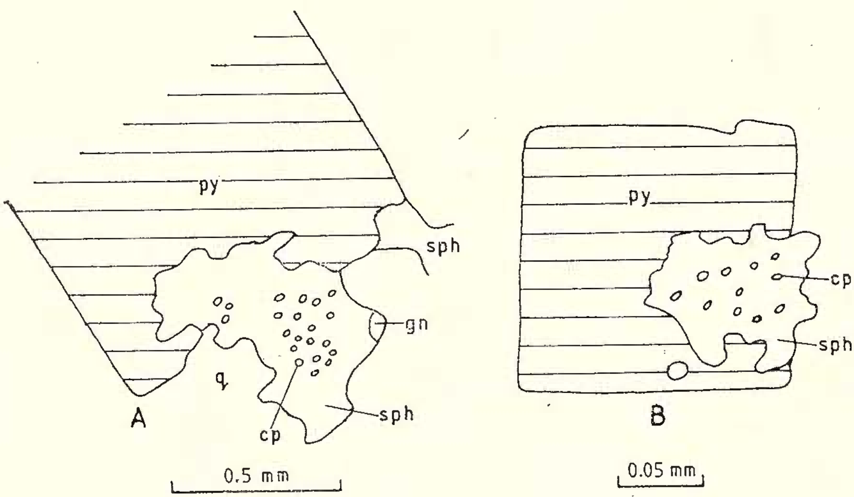


Fig. 2. — Corrosion relationships between pyrite (py) and sphalerite (sph) with chalcopyrite inclusions (cp) ; the Măgura Ţebei (A) and Hărţăgani (B) ore deposits. Other abbreviations : gn, galena ; q, quartz.

pair sphalerite-galena indicating temperatures over 1000°C !) suggesting that the initial isotopic equilibrium was destroyed and the hypothesis of a „frozen equilibrium" is probably hardly to sustain. The brittle behaviour of sulfides (Plate, Fig. 2) shows that the ore deformation locally took place at shallow depths, according to the experimental studies made by Clark and Kelly (1976). The hypothesis which was accepted is concordant with the idea expressed by Rye (1974), that at low temperatures the isotopic disequilibrium can easily occur. The isotopic non-determination for the pair sphalerite/chalcopyrite from Gemenea, East Carpathians, can have the same cause : the ore deformation under high PT gradient conditions.

The lack of equilibrium seems to be characteristic as well for cases of superposition of some ores with different genesis, when the isotopic homogenization is difficult or even impossible. Thus, we obtain anomalous $\delta^{34}S$ values which cannot be used in geothermometry. The ore occurrence from Valea Lungă, Sîrbi and Boz represent such a case ; arguments have been depicted indicating the pre-existence of some sedimentary pyrite accumulations, overlapped by hydrothermal lead-zinc ore deposits (Udubașa et al., 1978). The pair pyrite/chalcopyrite shows thus anomalous $\delta^{34}S$ differences, while the pair sphalerite/chalcopyrite indicates acceptable $\delta^{34}S$ values, and therefore normal formation temperature as well (Table 5).

The lack of equilibrium can be supposed as well for the accumulation of sulfides in open environments, with a massive and rapid discharge of solutions which have no time to reach the isotopic equilibrium with the marine water. This is the case of the Vorța and Homorod valley ore deposits, belonging to the Kuroko genetic type (Udubașa et al., 1978). Sphalerite from Vorța is impoverished in the heavy isotope as compared to galena and chalcopyrite. The mode of formation is not the only cause of the lack of equilibrium ; within the mineralized zone there frequently appear the so-called „mugles" [8], with a microgranular and slightly oriented marginal zone, suggesting the action of some post-depositional textural adjustment processes within the fragmented and partly tectonically transported ore. Samples 0307 and 0309 come from such mugles.

Figure 3 contains the projection of $\delta^{34}S$ values of sulfide pairs. By joining the projection points of the sulfides from the same sample we obtain a direct representation of equilibrium or lack of equilibrium in the respective ore. Due to the good concordance of temperature values obtained both by using sulfide samples and by their combination in the ternary system proposed by Smith et al. (1977), the sample M-778 can be considered as a „standard equilibrium", helping to notice the deviations (when the equilibrium is not reached or is destroyed) among coexisting sulfides (Fig. 3A).

Estimation of the isotopic compositon of the total sulfur ($\delta^{34}S_{\Sigma S}$) *and the problem of the sulfur source.* If within the deposition environments there were large variations of f_{O_2} and pH which conditioned the appearance of different aqueous sulfur species (H_2S, HS^-, S^{--}, SO_4^{--}, HSO_4^{--}), then the individual $\delta^{34}S$ values of sulfides cannot be directly

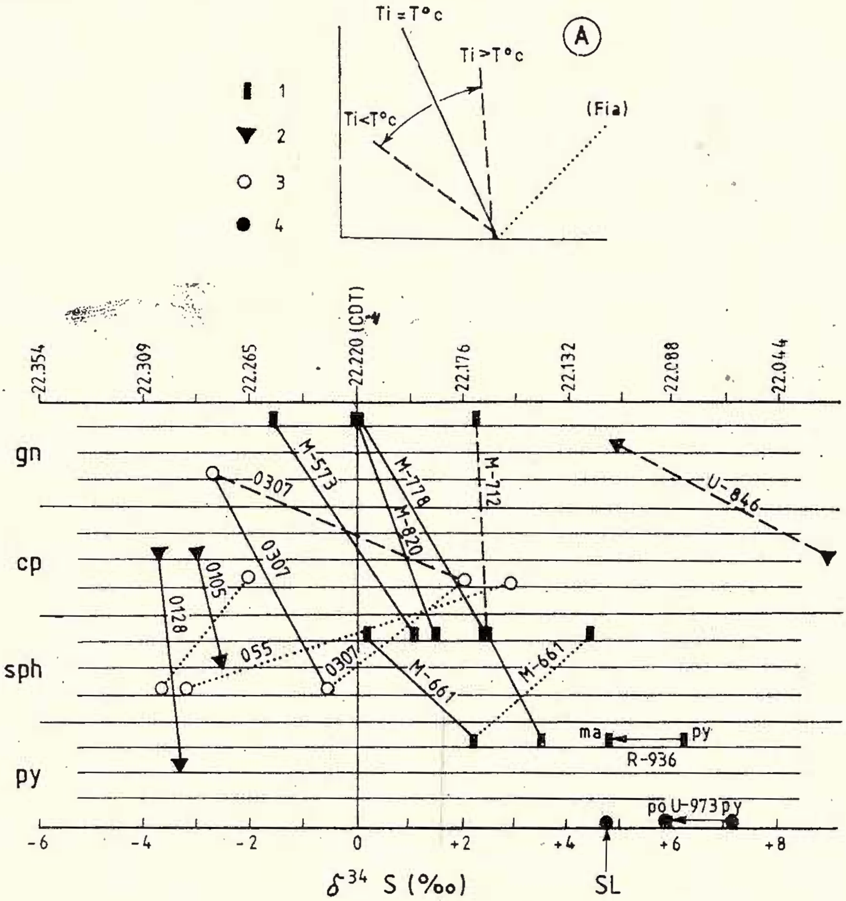


Fig. 3. — Distribution of $\delta^{34}S$ values for sulfide pairs. The sulfide pairs with a normal fractionation were joined by full lines, those with a normal but modified fractionation with dashed lines and pairs with an inverse fractionation are joined by dotted lines. 1, hydrothermal ores ; 2, ore deposits an uncertain genetic position ; 3, syngenetic ore deposits ; 4, sulfides in sedimentary rocks. Abbreviations : py, pyrite ; sph, sphalerite ; cp, chalcopyrite ; gn, galena. Numbers are the same as in Tables 1—4. A, sketch showing a possible way in establishing if the isotopic fractionation is normal using data on sulfide pairs ; the deviation from a normal fractionation (as shown by congruent isotopic temperature data too) is given by the departure from a straight line joining the coexisting sulfides ; when sulfides were not formed under equilibrium conditions or when the isotopic equilibrium was subsequently destroyed ($T_i < T°C$; $T_i > T°C$), i.e. abnormal or inverse isotopic fractionation (F_{ia}) then the curve is broken or shows an inverse slope.

used to establish the initial isotopic composition of the total sulfur and therefore its origin (Ohmoto, 1972).

When from solutions only one sulfide deposed, its isotopic composition represents as well the isotopic composition of the total sulfur, no matter T, f_{O_2} and pH (Kajiwara, 1971). This is the case of sedimentary sulfides (from Prislop, Valea Sării, Jitia, Schela etc.), as well as of pyrite from Măgura Bretei, for which the isotopic composition of the total sulfur is correctly approximated in Figure 4. The isotopic com-

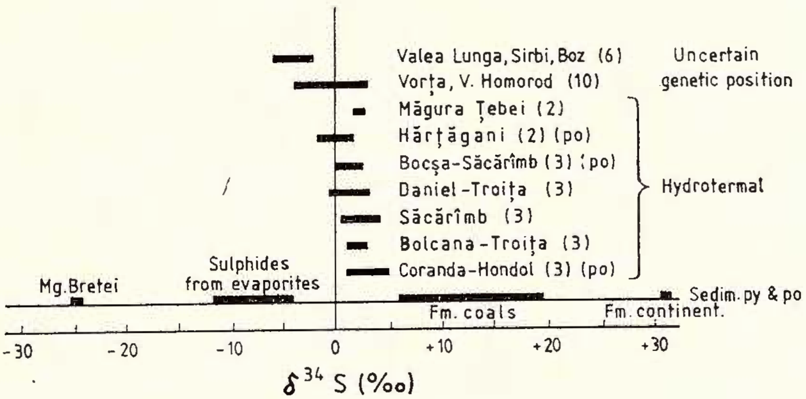


Fig. 4. — The δ^{34}S values from the discussed ore deposits, for all the analysed sulfides. The analyses number is in brackets ; po means the pyrrhotite presence within the association.

position of these sulfides is extremely various, corresponding to the very different deposition conditions. Pyrite from the Turbuța beds formed in continental formations, that from Valea Sării and Jitia in evaporitic complexes (with salt and gypsums) and pyrrhotite and pyrite from Schela in coal-bearing sedimentary rocks. It is interesting the extremely negative δ^{34}S value of pyrite from Măgura Bretei, where there is probably a very rapid remobilization of some pyritous concentrations (stratiform ?) through the andesite body ora sudden oxidation of the hydrothermal solution.

For the samples from polymetallic and cupriferous ores the estimation δ^{34}S is more difficult, especially when data concerning carbon isotopes are lacking. Associations containing pyrrhotite as well can be considered as approximating well enough the isotopic composition of the total sulfur (Ohmoto, 1972). This category contains the ores from Bocșa-Săcărîmb, Coranda-Hondol and Hărțăgani. Figure 4 shows the projection of all data, especially to show the variations of δ^{34}S values in different ores ; and when a sufficient number of analyses will be accumulated, it will take place a more detailed discussion concerning the origin of sulfur from these ore deposits.

---

[3] We mean the veins crossing the porphyry copper structure.

[4] The vacuum installation was projected and achieved in the laboratory of nuclear geology of the Institute of Geology and Geophysics (phys. Filofteia Gaftoi, glass blower A. Rădulescu).

[5] The apparatus is in the endowment of ITIM Cluj-Napoca. Measurements were made by phys. L. Bocu and techn. E. Nicula, whom we thank for their help.

[6] The maximum values obtained up to now in our laboratory.

[7] Analyses made on our samples by Dr. H. Nielsen, Göttingen, whom we thank again.

[8] Compact ore bodies, generally without gangue minerals, with a flattened ellipsoid form, disposed in argillized rocks, with dimensions between a few cm and 10—15 m.

REFERENCES

Bachinski D. J. (1969) Bond strength and sulfur izotopic fractionation in coexisting sulfides. *Econ. Geol.* 64, p. 56—65, Lancaster.

Clark B. R., Kelly W. C. (1976) Experimental deformation of common sulfide minerals. In : R.G.J. Strens (ed.) The physics and chemistry of minerals and rocks, p. 51—73, *Wiley,* London.

Graeser S. (1965) Die Mineralfundstellen im Dolomit des Binnatales. *Schweiz. miner. petrogr. Mitt.* 45, p. 597—795, Bern.

Gehrisch W., Maucher A., Nielsen H. (1975) Sulfur-isotope and trace element analyses from the Sulitjelma ore bodies, Northern Norway. *Mineral. Deposita* 10, p. 57—68, Berlin.

Hoefs J., Grasser S. (1968) Schwefelisotopenuntersuchungen and Sulfiden und Sulfosalzen des Binnatales. *Contr. Miner. Petrol.* 17, p. 165—172, Heidelberg.

Kajiwara J. (1971) Sulfur isotope study of the Kuroko-ores of the Shakanai No. 1 deposits, Akita Prefecture,Japan. *Geochem. J.* 4, p. 157—181, Tokio.

— Krouse H. R. (1971) Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. *Canad. J. Earth Sci.* 8, p. 1397—1408.

Kostov I. (1971) Mineraloghija. 584 p., Edit. Mir. Moscova.

Kräutner F. (1969) Magmatites finales alcalines quaternaires dans la partie NE du massif de Poiana Ruscă. *Rev. roum. géol., géophys., géogr., Géologie Acad. R. S. România,* 13, p. 47—67, Bucureşti.

Lazăr C., Andăr P., Andăr A., Gaftoi F., Anastase S., Popescu F., Şerbănescu A. (1983) Report arch. *Inst. Geol. Geophys.* Bucureşti.

Müller D., Scherp A. (1967) Die tertiäre Mineralisation auf der Blei-Zink-Erzlagerstätte Ramsbeck/Sauerland und ihre Genese. *N. Jb. Miner. Abh.* 106, p. 131—157, Stuttgart.

Nielsen H. (1979) Sulfur isotopes. In :E. Jäger, J. C. Hunziker (eds.) Lectures in isotope geology. p. 282—312, Springer, Berlin.

Ohmoto H. (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, 67, p. 551—578, Lancaster.

Peltz S., Vasiliu C., Bratosin I. (1972) Petrologia rocilor bazaltice plio-cuaternare din România. *An. Inst. Geol.* XXXIX, p. 111—176 București.

Rye R. O. (1974) A comparison of sphalerite-galena sulfur isotope temperatures with filling temperatures of fluid inclusions. *Econ. Geol.* 69, p. 26—32, Lancaster.

Smith J. W., Doolan S., Mcfarlane E. F. (1977) A sulfur isotope geothermometer for the trisulfide system galena-sphalerite-pyrite. *Chem. Geol.* 19, p. 83—90.

Sverjensky D. M., Rye D. M., Doe B. R. (1979 — The lead and sulfur isotopic compositions of galena from a Mississippi Valley-type deposit in the New Lead Belt, Southeast Missouri. *Econ. Geol.* 74, p. 149—153, Lancaster.

Udubașa G. (1972) Syngenese und Epigenese in metamorphen und nicht-metamorphen Pb-Zn-Erzlagerstätten, aufgezeigt an den Beispielen Blazna-Tal (Ostkarpaten, Rumänien) und Ramsbeck (Westfalen, BRD). Inaug. Dissertation, 145 p., Univ. Heidelberg.

— (1984) Iron sulphides in sedimentary rocks. Some occurrences in Romania. In : Wauschkuhn A., Kluth C., Zimmermann R. A. (eds.) Syngenesis and Epigenesis in the formation of mineral deposits. Springer Berlin Heidelberg New York Tokyo, p. 28—35.

— Istrate G., Dafin E., Braun Al. (1976) Mineralizațiile polimetalice de la Bocșa (N de Săcărîmb, Munții Metaliferi). *D. S. Inst. Geol. Geofiz.* LXII/2, p. 97—124, București

— Nicolae I., Medeșan A., Vanghelie I., Florescu R., Zămîrcă A. (1978) Report, arch. *Inst. Geol. Geophys.*, București.

IZOTOPII SULFULUI DIN UNELE MINERALIZAȚII ALPINE (MUNȚII METALIFERI)

(Rezumat)

Au fost efectuate analize izotopice de sulf pe 56 probe monominerale de sulfuri (pirită, pirotină, marcasită, sfalerit, calcopirită și galenă), în paralel cu analize spectrale. Sulfurile analizate (pirită și pirotină — 21 probe, sfalerit — 16, calcopirită — 11 şi galenă — 8) provin în majoritate din mineralizaţii hidrotermale polimetalice, asociate vulcanismului neogen (Bocşa-Săcărîmb, Coranda-Hondol, Săcărîmb-nivelele inferioare, Daniel-Troiţa, Bolcana-Troiţa, Hărţăgani, MăguraTebei) sau polimetalice de tip Kuroko (Vorţa), asociate vulcanismului de arc insular (mezozoic) din Munţii Metaliferi. Au fost analizate şi probe din mineralizaţii piritoase sau cuprifere, cu poziţie metalogenetică incertă (Valea Lungă, Sîrbi, Căzăneşti, Roşia Nouă, Corbeşti). Sînt, de asemenea, prezentate analize izotopice pe probe de sulfuri din formaţiuni sedimentare (uneori anchimetamorfozate) de diferite vîrste din România, care arată o variaţie extrem de largă a $\delta^{34}S$ (între —12,09 şi +31,42‰) şi din mineralizaţii stratiforme din Elveţia (Lengenbach) şi R. F. Germania (Ramsbeck), pentru care există analize echivalente executate în laboratoare din aceste ţări ; concordanţa dintre rezultate este foarte bună.

Standardul de laborator folosit de noi este pirita de la Bucium (Munţii Metaliferi), caracterizată de următoarele rapoarte izotopice : $^{32}S/^{34}S=22,113$, $^{34}S/^{32}S=0,0452214$ şi $\delta^{34}S=+4,82‰$.

Valorile maxime ale $\delta^{34}S$ au fost obţinute pe probe de pirită : —25,22‰ din ocurenţa monominerală de la Măgura Bretei (filonaşe de pirită însoţită de calcit şi cuarţ în andezite bazaltice de vîrstă probabil cuaternară) şi +31,42‰ în pirita concreţionară din Stratele de Turbuţa (Eocen superior), constituite din depozite sedimentare continentale.

În general fracţionarea izotopică în probele analizate este normală, putîndu-se utiliza cu bune rezultate geotermometrul izotopic (Kajiwara şi Krouse, 1971 ; Nielsen, 1979). În unele minereuri apar cazuri de fracţionare anormală, datorită fie neatingerii echilibrului, fie distrugerii sale ulterioare. Neatingerea echilibrului este presupusă în cazul mineralizaţiei de la Vorţa (tip Kuroko), dublată probabil şi de efecte de deformare postdepoziţională, ambele procese fiind răspunzătoare pentru valorile discordante faţă de ordinea normală de fracţionare izotopică. Lipsa echilibrului pare să fie caracteristică şi cazurilor de suprapunere a unor mineralizaţii cu geneză deosebită (Valea Lungă, Munţii Metaliferi), în timpul proceselor de mineralizare hidrotermală, care au afectat concentraţii piritoase sedimentare, neajungîndu-se la omogenizare izotopică. Procesele de deformare postdepoziţională, în special cele intervenite la temperaturi scăzute, apar ca o cauză posibilă a modificării echilibrului izotopic în mineralizaţiile polimetalice de tip stockwerk de la Măgura Tebei.

În general, nu se constată corelaţii evidente între valorile $\delta^{34}S$ din sulfuri şi elemente minore. Doar la pirită, şi numai la conţinuturi mari, apare o tendinţă de corelaţie între conţinutul de mangan şi valori negative ale $\delta^{34}S$. Îmbogăţirea în izotopul greu odată cu creşterea conţinutului de fier din sfalerit este evidentă, dar numai la probe din același zăcămînt. Ordinea de fracționare a izotopilor $\delta^{34}S$ este cea normală, la care poate fi adăugat sfaleritul bogat în fier, seria completîndu-se astfel : FeS_2-Fe-S(Zn, Fe)S-ZnS-$CuFeS_2$-PbS.

EXPLANATION OF PLATE

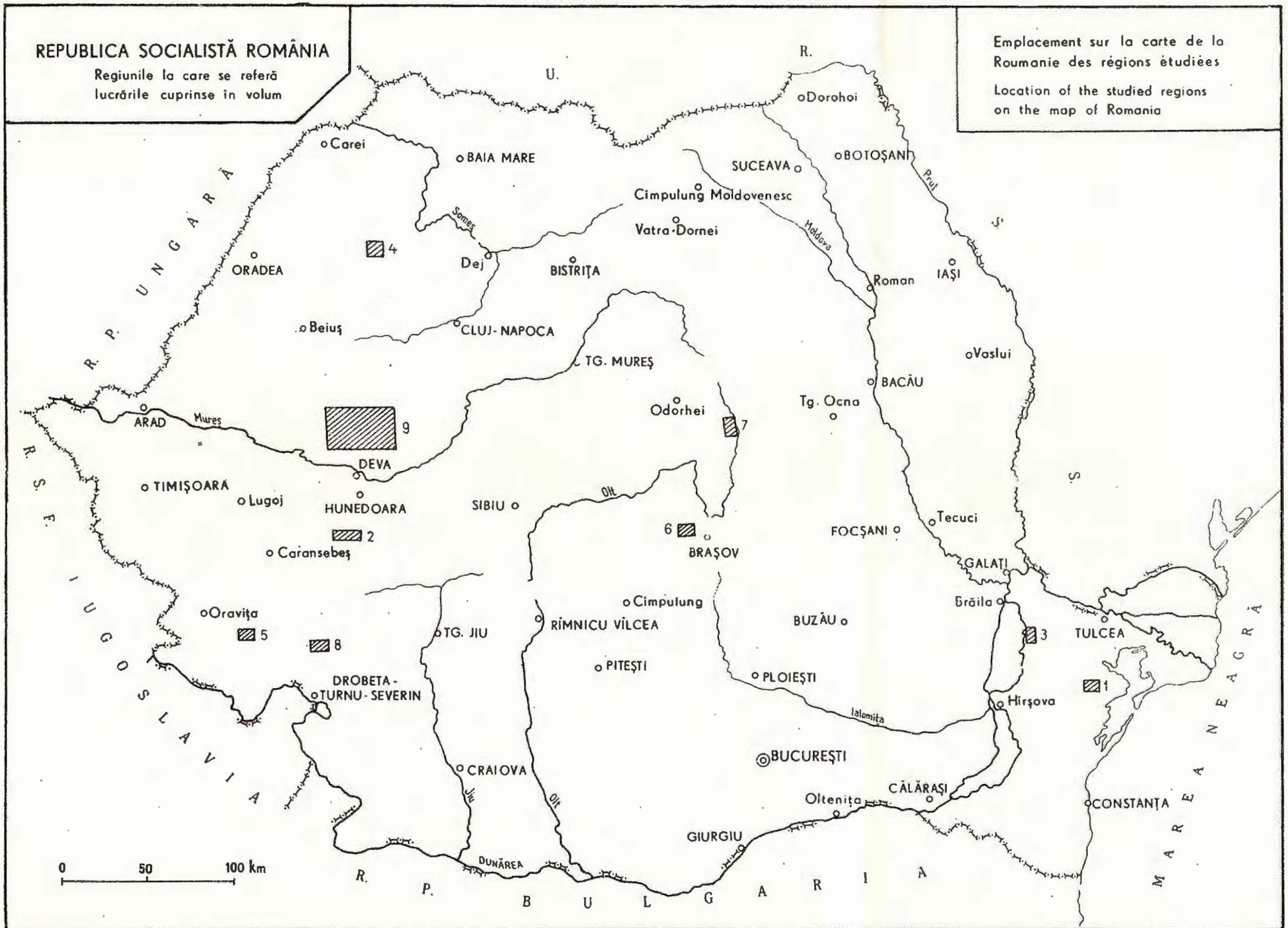
Fig. 1. — Relationships between sphalerite (grey) and galena (white) which remind structures of the metamorphosed ores. Măgura Țebei. Oil immersion, ×400.

Fig. 2. — Brittle behaviour of sulfides (galena, gn and chalcopyrite, cp) within the Măgura Țebei ore deposit. Oil immersion, ×400.

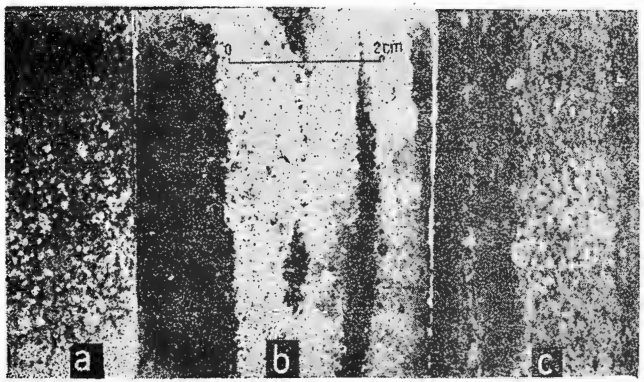
Redactor : MARIA BREBAN
Traduceri : RUXANDRA RACEA
Ilustraţia : V. NIŢU

Dat la cules : iulie 1985. Bun de tipar : noiembrie 1985. Tiraj : 700 ex. Hîrtie scris IA 70X100/56 g. Coli de tipar : 10. Comanda : 215. Pentru biblioteci indicele de clasificare 55(058)

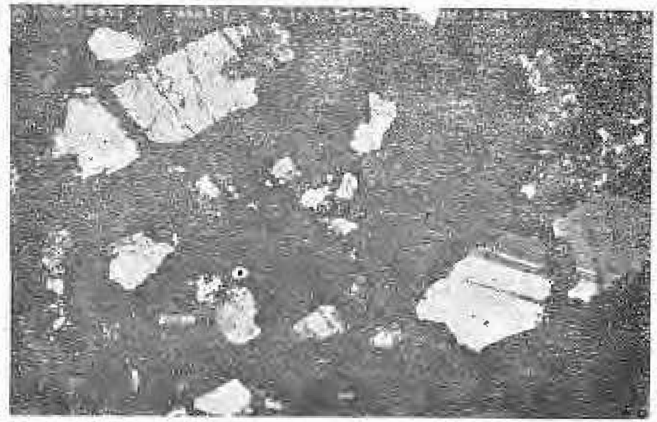
Întreprinderea Poligrafică „Informaţia" str. Brezoianu nr. 23—25 Bucureşti — România



REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA
Regiunile la care se referă lucrările cuprinse în volum
Emplacement sur la carte de la Roumanie des régions étudiées
Location of the studied regions on the map of Romania
R. P. UNGARĂ
U. R. S. S.
R. S. F. IUGOSLAVIA
R. P. BULGARIA
MAREA NEAGRĂ
Carei
BAIA MARE
Dorohoi
SUCEAVA
BOTOŞANI
Cîmpulung Moldovenesc
Vatra Dornei
ORADEA
Dej
BISTRIŢA
Roman
IAŞI
Beiuş
CLUJ-NAPOCA
TG. MUREŞ
Vaslui
BACĂU
Odorhei
Tg. Ocna
ARAD
Mureş
DEVA
TIMIŞOARA
Lugoj
HUNEDOARA
SIBIU
Olt
BRAŞOV
FOCŞANI
Tecuci
Caransebeş
GALAŢI
Brăila
Cîmpulung
Oraviţa
TG. JIU
RÎMNICU VÎLCEA
BUZĂU
TULCEA
PITEŞTI
PLOIEŞTI
DROBETA-TURNU-SEVERIN
Hîrşova
Ialomiţa
BUCUREŞTI
CRAIOVA
Jiu
CĂLĂRAŞI
Olteniţa
CONSTANŢA
GIURGIU
DUNĂREA
Someş
Moldova
Prut
1
2
3
4
5
6
7
8
9
0
50
100 km

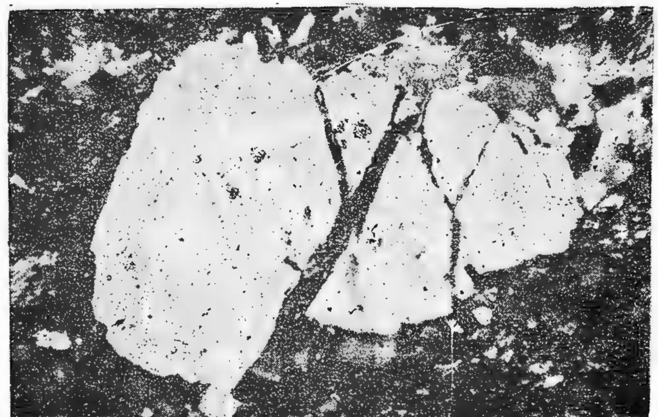


1

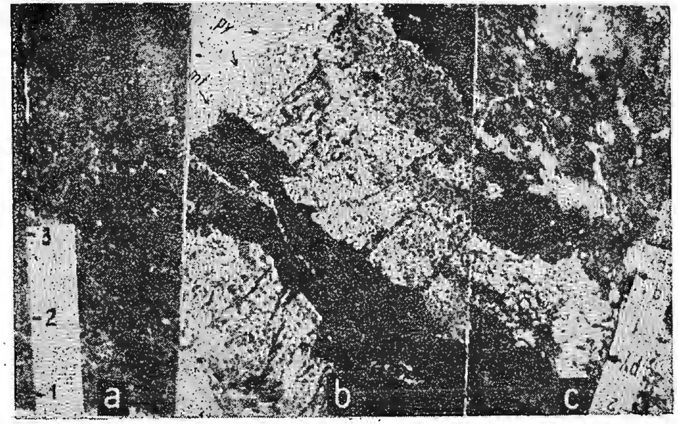


2

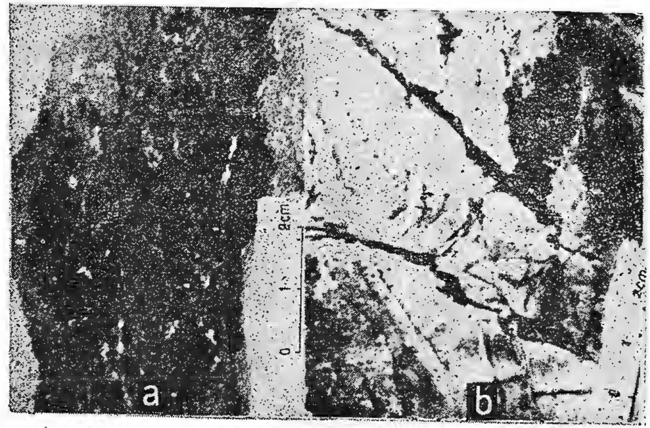
3



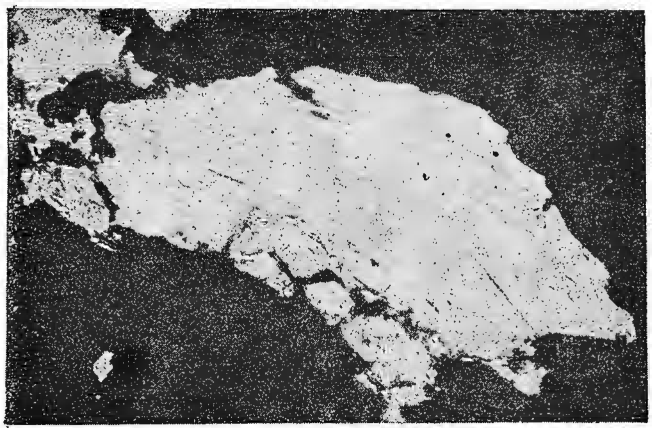
4



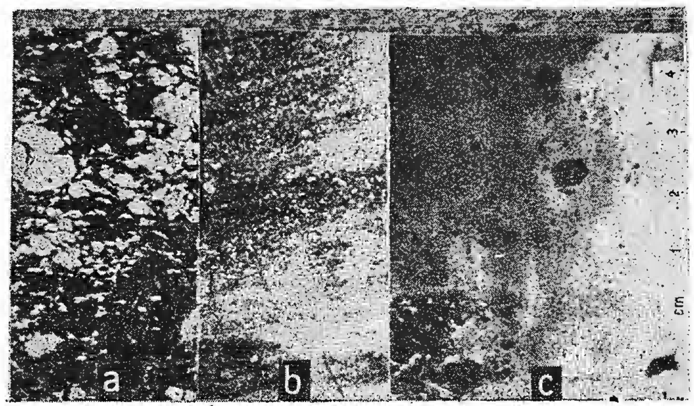
1



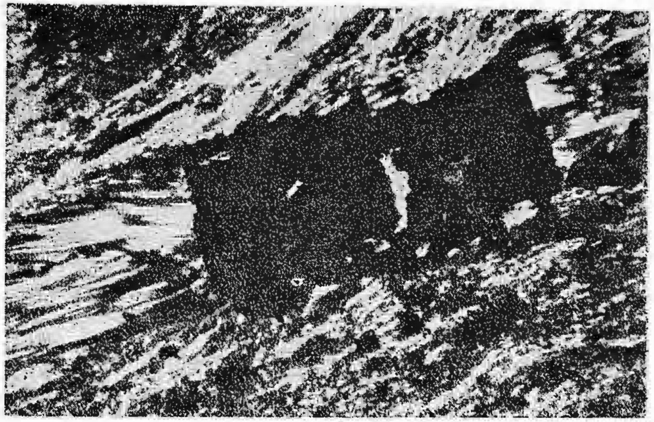
2



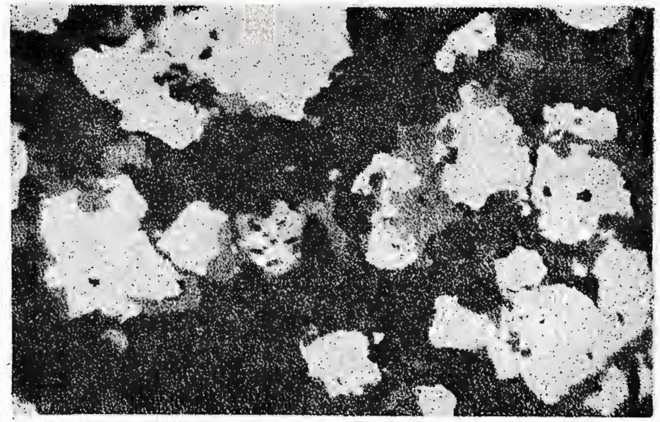
3



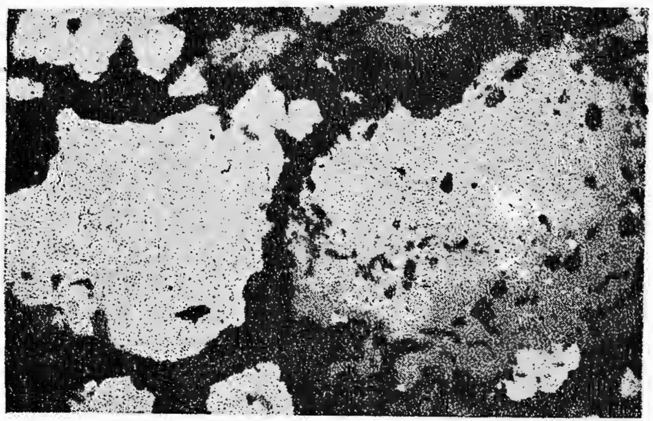
4



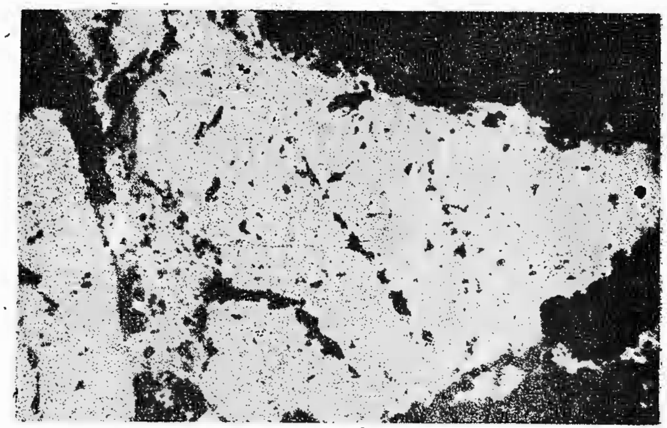
1



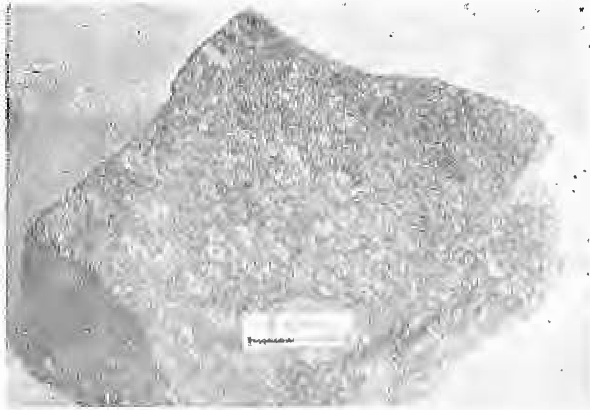
2



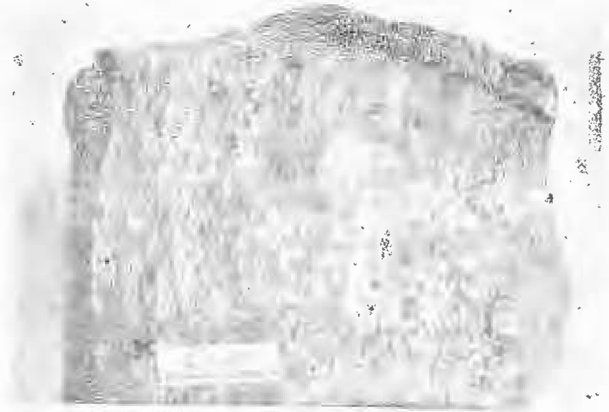
3



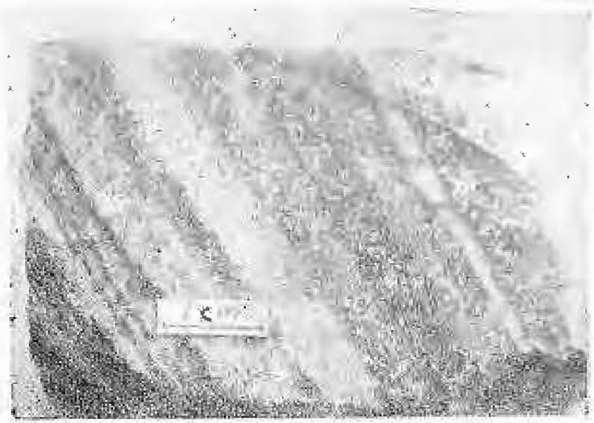
4



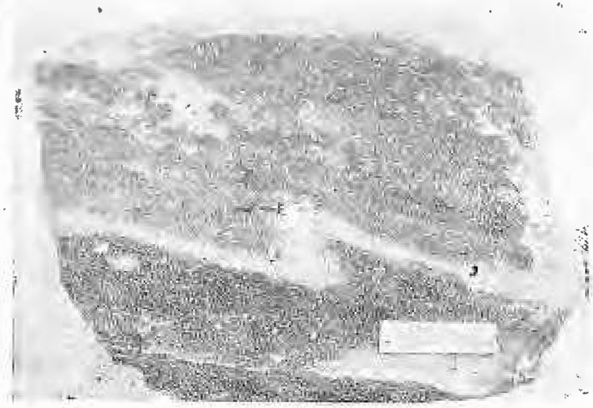
1



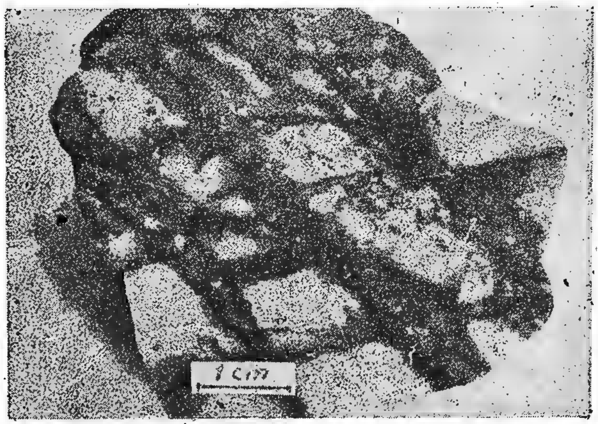
2



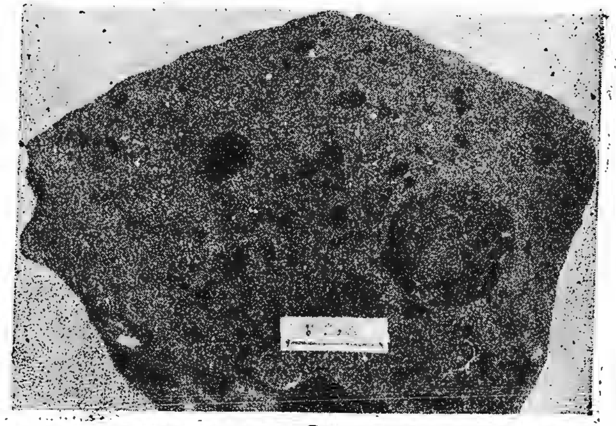
3



4



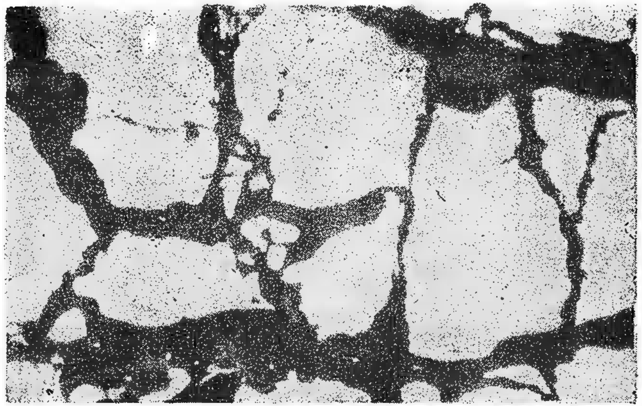
1



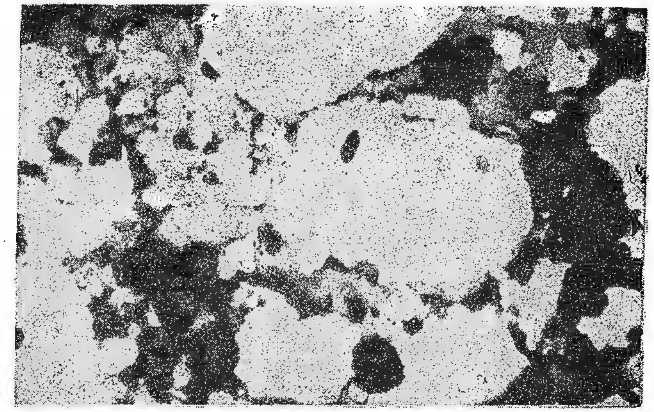
2

3

4

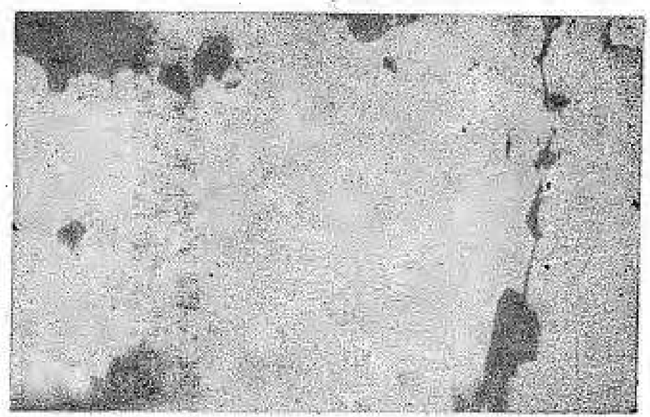


1

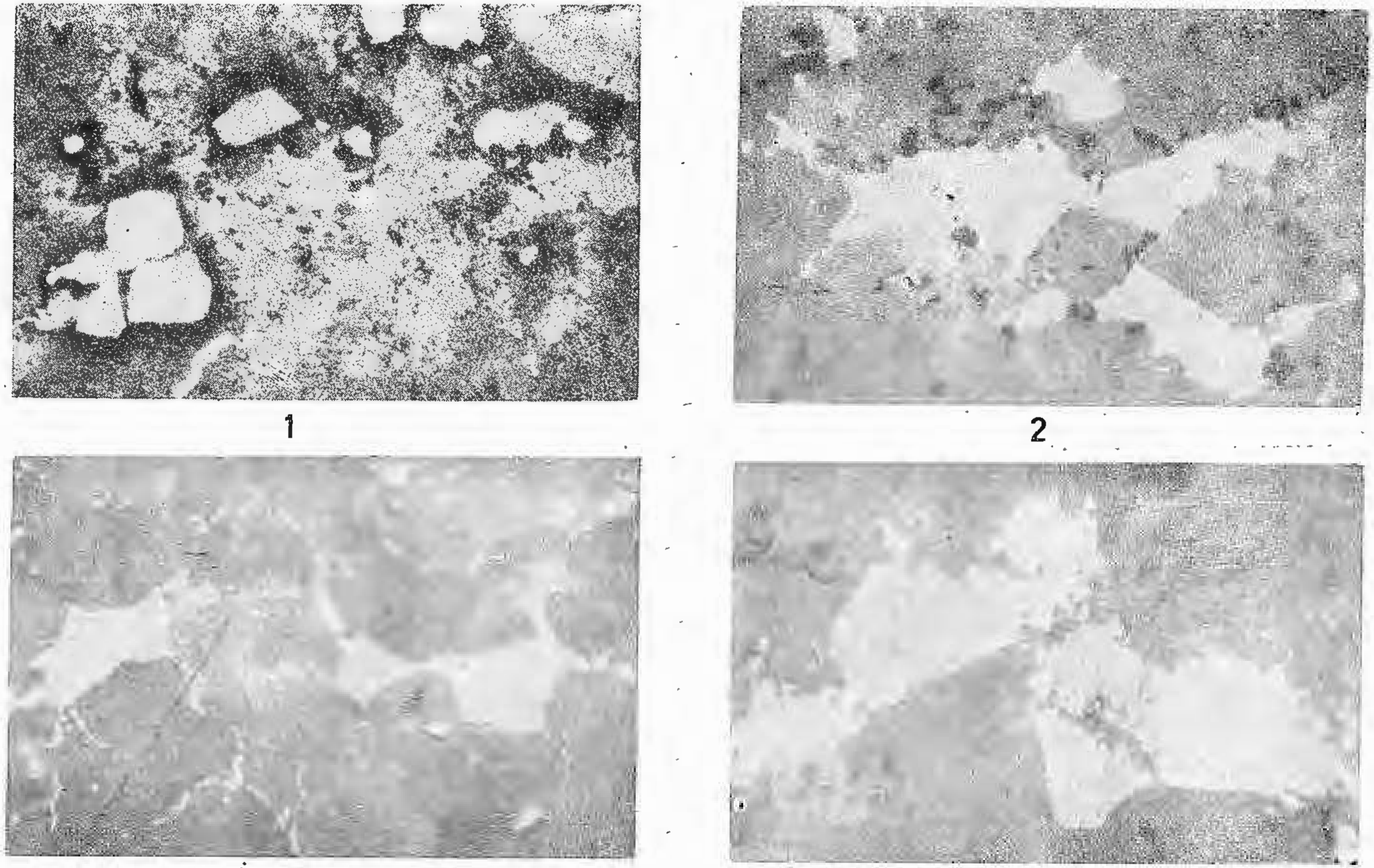


2

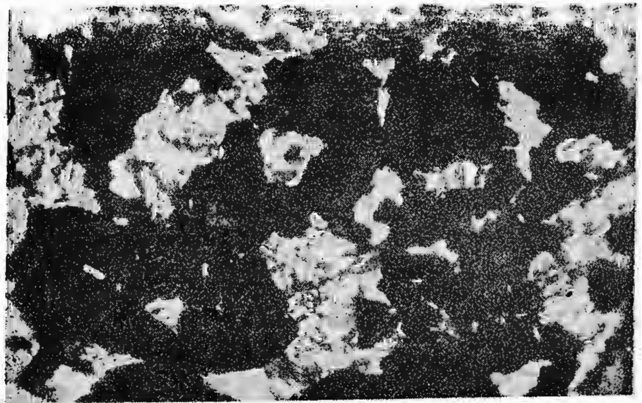
3



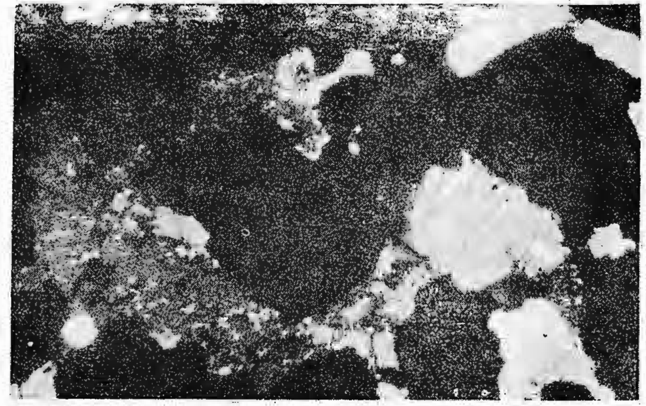
4



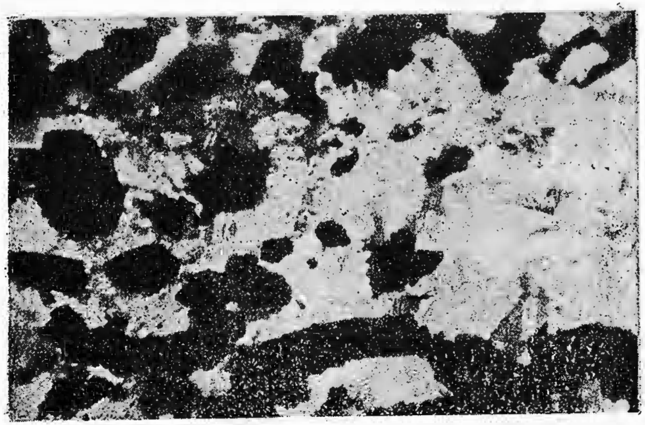
1 2 3 4



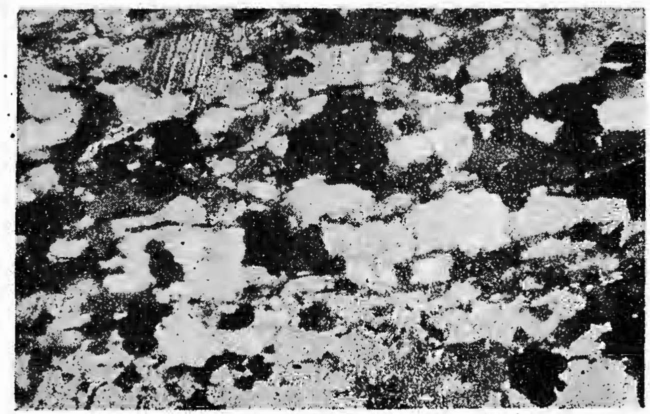
1



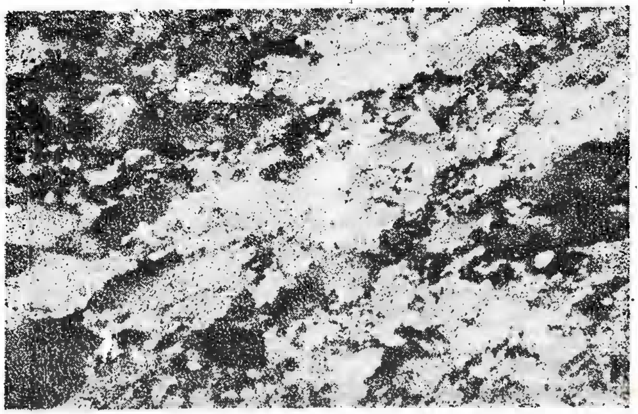
2



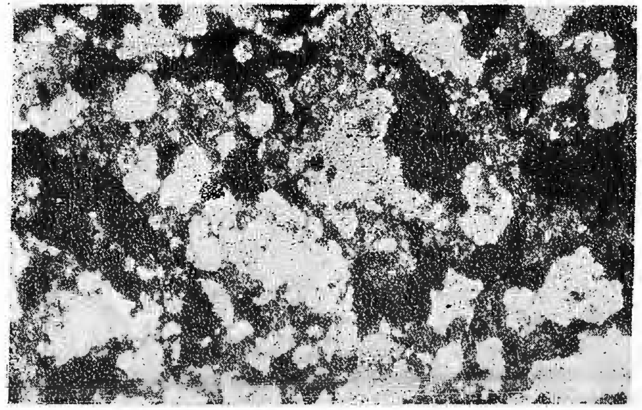
3



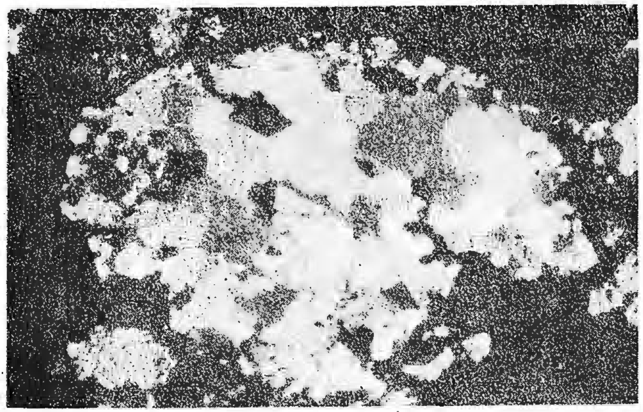
4



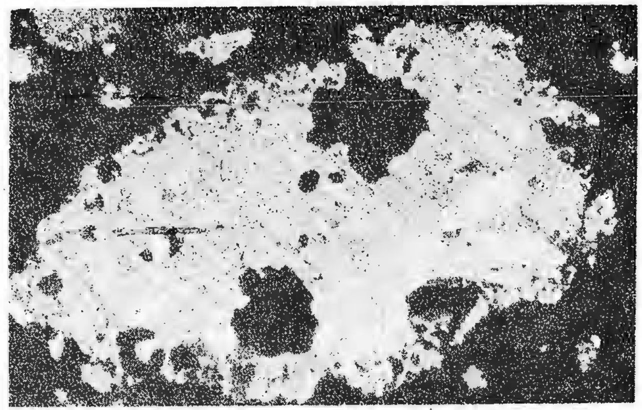
1



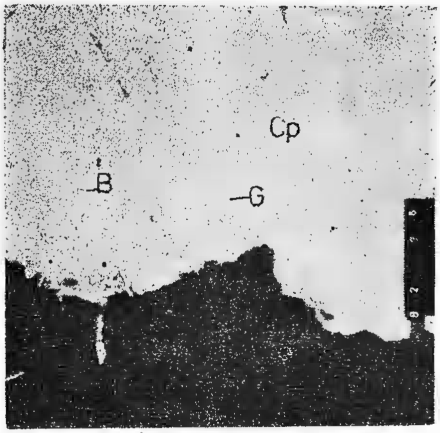
2



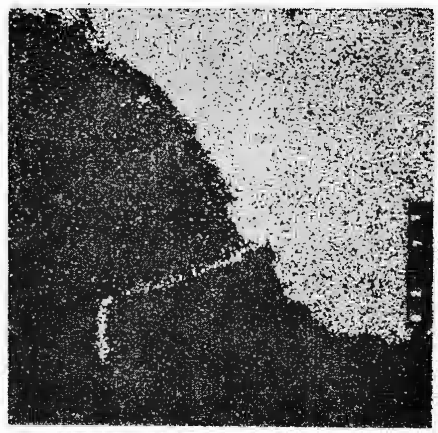
3



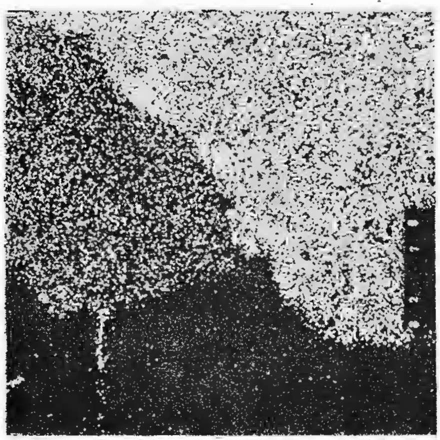
4



1

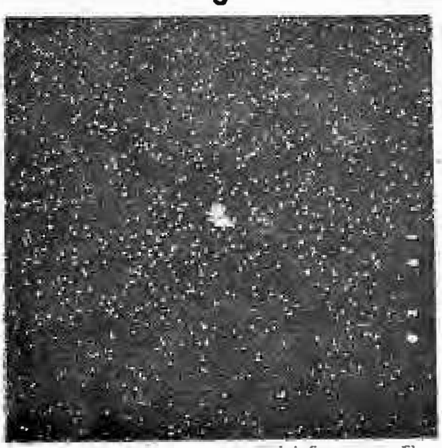


2

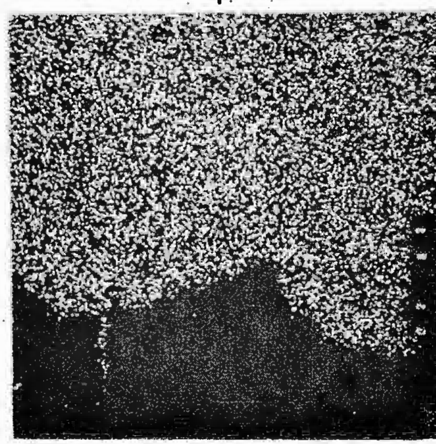


3

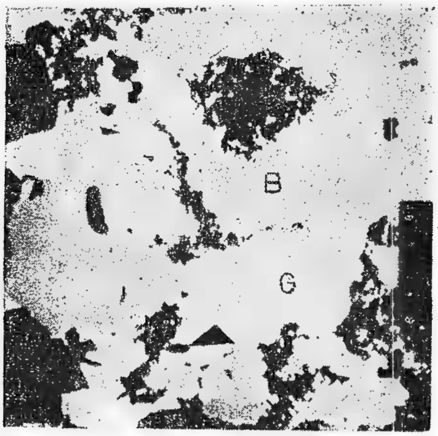
4



5

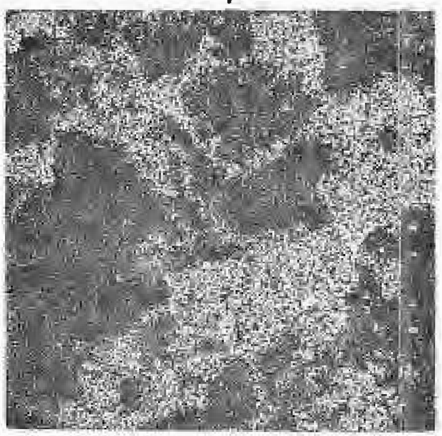


6



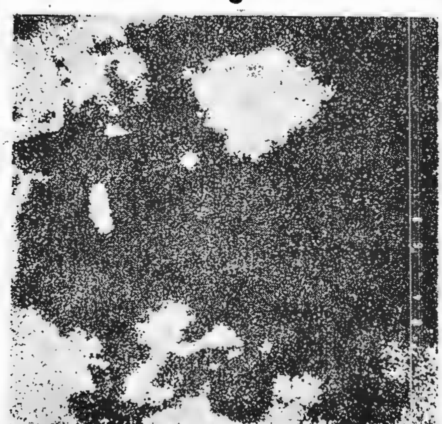
1

2



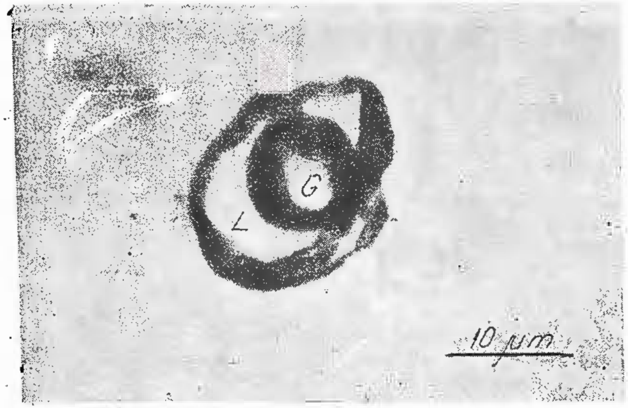
3

4

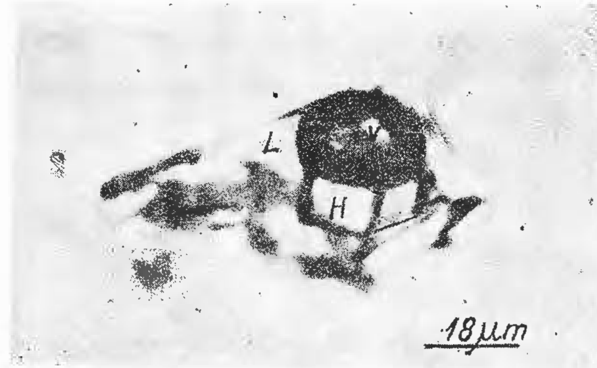


5

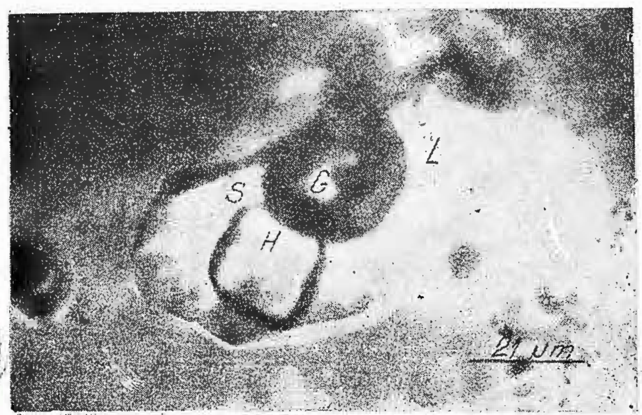
6



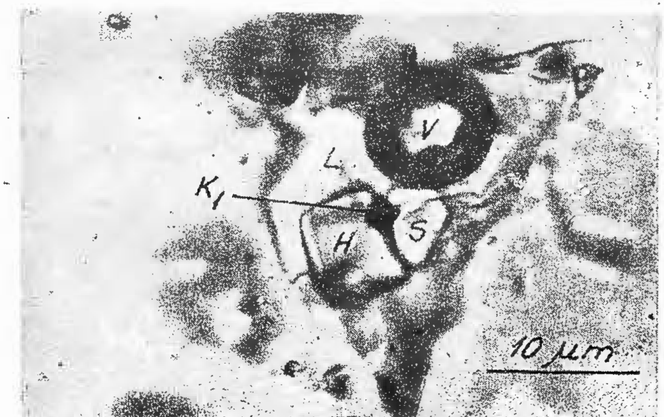
1



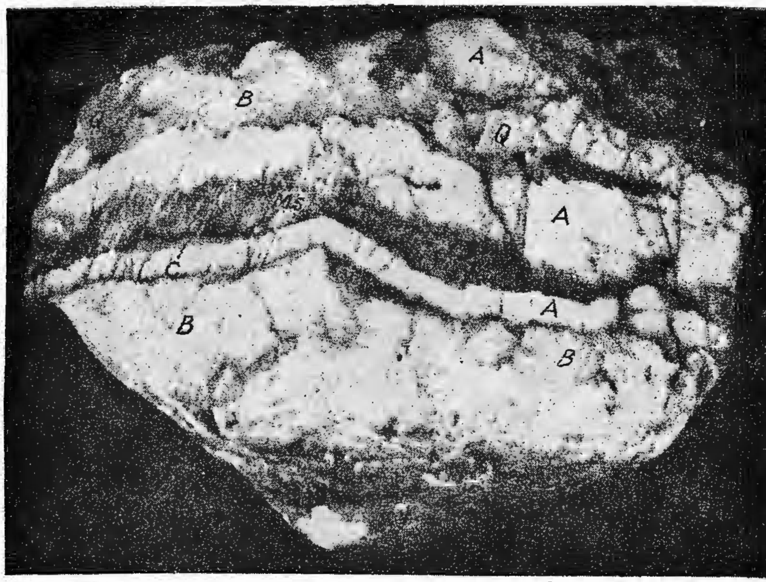
2



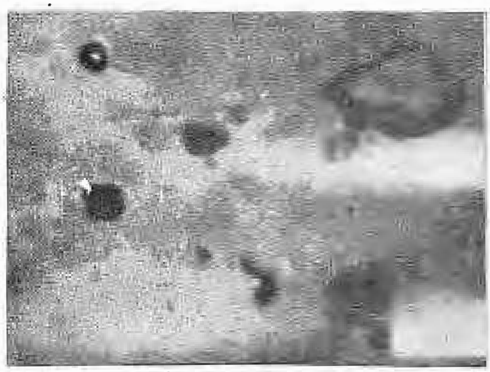
3

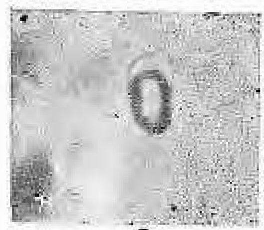


4



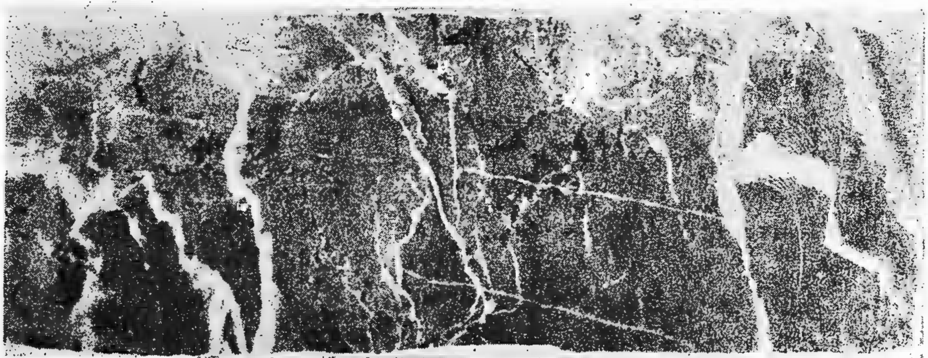
1


2

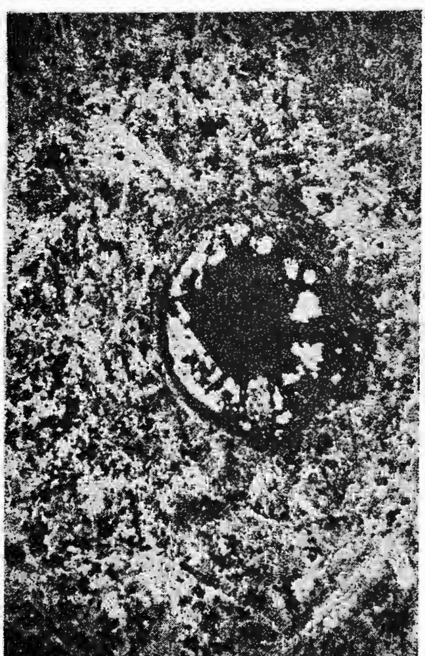

3


4


5



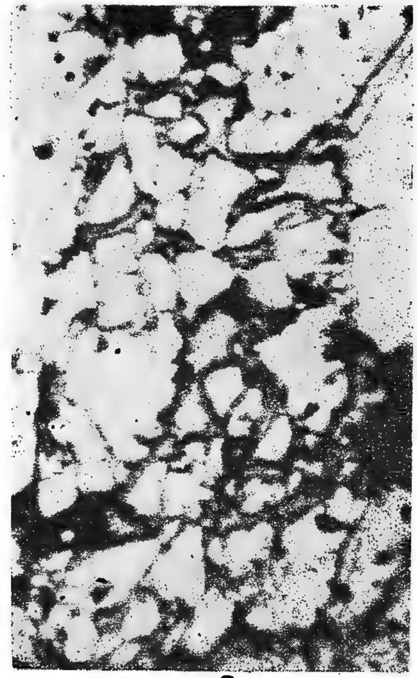
1



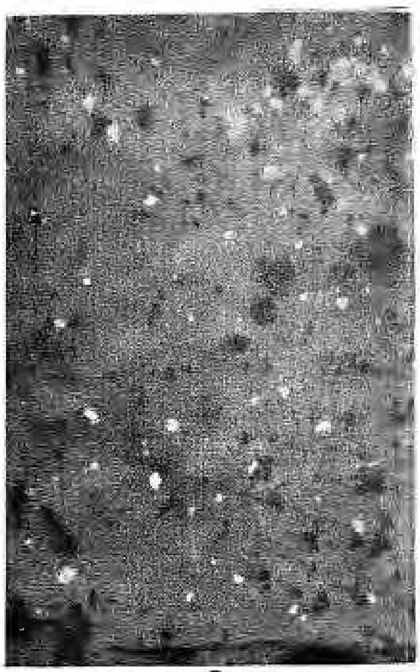
2

3

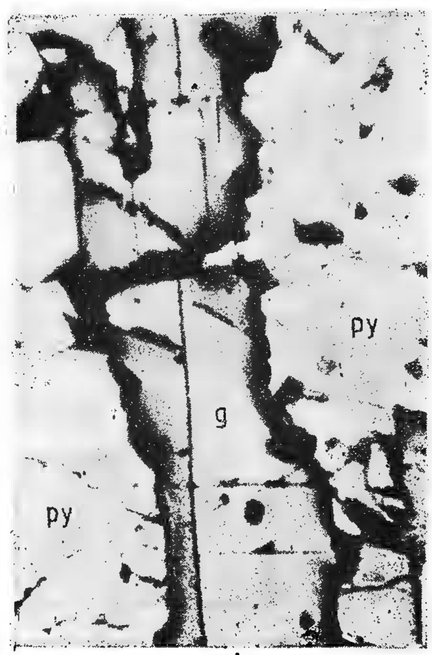
1



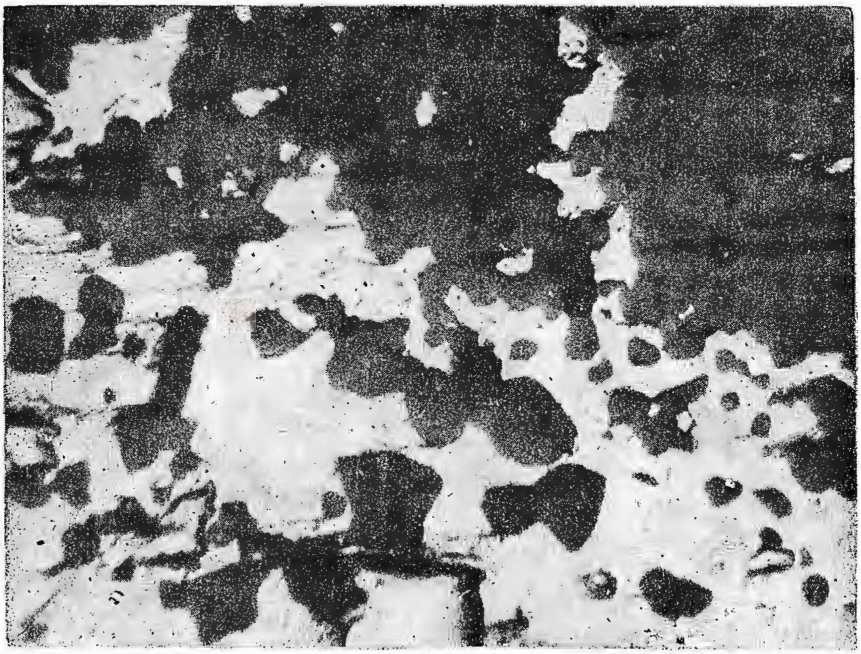
2



3



4



1

2

„Comptes rendus des séances (Dări de seamă ale şedinţelor) 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-LII/1 (1953-1966)

Comitetul de Stat al Geologiei t. LII/2-LV/1 (1967-1969)

Institutul Geologic t. LV/2-LX (1970-1974)

Institutul de Geologie şi Geofizică - à partir du tome LXI (1975)

CUPRINS

		Pag.
I. BERBELEAC et al.	MINERALOGY, TEXTURES AND GEOCHEMISTRY ALTÎN TEPE ORE DEPOSITS	5
V. MACALEȚ, R. MACALEȚ	MINERALIZAȚIA DE SULFURI, BOIȚA - LIVEZI	25
AL. MANEA	SKARNE ȘI OCURENȚE DE BARITINĂ	55
V. PAPIU et al.	LES BAUXITES DE ANA - SECĂTURA MTS. PĂDUREA CRAIULUI	63
V. POMÂRLEANU, I. ÎNTORSUREANU	SALINITY OF FLUID INCLUSIONS IN PORPHYRY SYSTEMS	83
V. POMÂRLEANU, L. NEDELCU	LA BARYTINE DE LA VALLÉE RUDA MICĂ	97
GH. POPA et al.	RECUPERĂRI ELEMENTE UTILE DIN APELE DE MINĂ	107
H. SAVU et al.	COPPER AND PYRITE IN ALPINE OPHIOLITES	125
G. UDUBAȘA, F. GAFTOI	SULFUR ISOTOPES OF SOME ALPINE ORE DEPOSITS	141