

RAPORTARE ȘTIINȚIFICĂ

RST - Raport științific și tehnic in extenso faza 1 (22.01.2021 – 22.12.2021)

- **Titlul proiectului:** „Depozite majore de W și B din skarnele magneziene din România: de la geneză la preparare prin studiu mineralogic”
- **Nr. contractului:** 4/BM/07.01.2021
- **Partener român:** CS I Dr. ing. Ștefan Marincea, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare în domeniul Geologiei, Geofizicii, Geochimiei și Teledeteției – IGR București (Institutul Geologic al României)
- **Partener străin:** Prof. Dr. Frédéric Hatert, Université de Liège, Faculté de Sciences, Laboratoire de Minéralogie et de Cristalochimie
- **Durata proiectului bilateral:** 24 luni
- **Obiective generale urmărite**

Proiectul intenționează să aducă date noi asupra mineralizațiilor de W-B dintr-un depozit cunoscut de skarne magneziene din România (Băița Bihor), insistând în paralel pe investigarea a două alte depozite cunoscute de skarn magnezian (Pietroasa și Budureasa), dintre care unul cu conținut documentat de borați endogeni (Pietroasa – Dealul Gruiului). Cercetarea a fost orientată spre studiul cristalochimic, cristalografic, de poltipie, de comportament termic și IR al compușilor din seria scheelit-powellit și al produselor lor de alterare (hidrotungstît, cuprotungstît, ferotungstît) de la Băița Bihor, ca și asupra poltipiei și cristalochimiei unor minerale care exprimă fluor-metasomatoza asociată (fluorapatitul de la Budureasa – Valea Rea, fluorapofilitul de la Pietroasa – Valea Aleului și fluoboritul de la Băița Bihor – corpul Baia Roșie), considerate minerale index și potențiali indici de prospecțiune. Rafinamentele structurale, analizele termice și spectrometrice ale tuturor acestor minerale sunt rare în literatura de specialitate, studiul lor facilitând procesarea mineralurgică. Principalele obiective ale proiectului sunt: (1) caracterizarea depozitelor din punct de vedere mineralogic, geochimic și cristalografic; (2) determinarea proprietăților cristalografice și fizice ale compușilor de W și B și corelarea lor cu chimismul acestora, în scopul de a facilita elaborarea tehnologiilor de procesare; (3) compararea cristalochimiei, proprietăților fizice și

cristalografiei compușilor de W și respectiv B cu caracteristicile similare ale mineralelor analoge disponibile în colecții; (4) dezvoltarea pachetelor analitice specifice (microscopie electronică, difracție de raze X, spectrometrie de absorbție în IR) pentru diagnosticarea rapidă și identificarea fazelor de alterare din depozitele de scheelit și borați magnezieni, care sunt în general ignorate; (5) determinarea structurii cristaline a unor minerale index ale fluor-metasomatozei asociate potențial migrației W și B, de mare interes academic; (6) crearea premizelor pentru o explorare modernă a zăcămintelor investigate, bazată pe principii mineralogice și geochemice clare, și pentru o procesare optimă a mineralizațiilor identificate.

○ **Obiectivele fazei de execuție**

În prima sa fază, proiectul a urmărit recoltarea de probe din cele trei ocurențe de studiu (Băița Bihor – Baia Roșie, Pietroasa – Valea Aleului și Budureasa – Valea Rea) și analizarea lor în vederea identificării mineralizațiilor de W și B, dar și ale unor minerale index ale fluormetasomatozei (fluorapatit, fluorapofilit, fluoborit). Efectuarea de analize la microsonda electronică, FTIR, XRD și de difracție RX pe pulberi și monocristale care să fundamenteze cunoașterea cristalochimiei și cristalografiei compușilor de interes major (scheelit, szaibelyit, ludwigit, kotoit, fluoborit) dar și a unor minerale index ale fluor-metasomatozei asociate ariilor de interes (fluorapofilit, fluorină, fluorapatit) a constituit un alt obiectiv major. Analizele efectuate au fundamentat de altfel primele publicații (vezi mai jos), a căror apariție a dus la atingerea unui alt obiectiv major al proiectului, ținând de diseminarea rezultatelor.

○ **Descrierea științifică și tehnică, cu punerea în evidență a rezultatelor anuale și gradul de realizare a obiectivelor (se vor indica rezultatele)**

S-a insistat asupra recoltării de eșantioane de scheelit, fluorapatit, fluorapofilit și borați endogeni urmărindu-se în special identificarea, în urma analizelor, a eventualei prezențe a unor tungstați de tipul hidrotungstitului, cuprotungstitului respectiv ferotungstitului sau a unor minerale de bor de tipul pertsevitului, semnalat în corpul de skarn de la Baia Roșie (Băița Bihor) de Aleksandrov (2007). Analizele preliminare efectuate la microscopul polarizant, microscopul electronic, microsonda electronică și prin difractometrie de raze X, au condus la: (1) substanțierea cunoștințelor privind ocurența de scheelit și borați magnezieni (kotoit, fluoborit, ludwigit, szaibelyit) din skarnul de la Băița Bihor (corpurile Antoniu și Baia Roșie); (2) identificarea unor minerale index ale fluormetasomatozei în ariile de skarn magnezian de la Pietroasa și Budureasa (fluorapatit, fluorapofilit, fluorină); (3) reconfirmarea prezenței scheelitului nucleat pe blendă în

skarnele magneziene de la Baia Roșie (Băița Bihor), alături de kotoit și chondrodit sau, mai rar, alături de fluoborit, norbergit și fluorină.

O situație a speciilor minerale semnalate în ariile de skarne magneziene cu borați de la Băița Bihor, Budureasa, respectiv Pietroasa (Dealul Gruiului – Valea Aleului) este dată în tabelul 1:

Tabelul 1. Asociații de minerale în ariile de skarne magneziene cu conținuturi de B din România, localizate în Munții Bihor

Specie minerală	Băița Bihor	Pietroasa	Budureasa
ludwigit	■	◆	?
kotoit	■	◆	□
suanit	●	●	□
fluoborit	■	□	□
pertsevit	□	□	□
szaibelyit	●	■	□
calcit	■	■	■
dolomit	■	■	■
magnezit	□	□	□
diopsid	■	●	●
flogopit	●	●	●
forsterit	●	●	●
clinohumit	□	●	◆
chondrodit	●	◆	□
norbergit	□	□	□
chrysotil	■	●	◆
lizardit	■	●	●
antigorit	□	□	□
clinoclor	□	◆	□
fluorină	■	□	□
spinel	□	◆	●
magnetit	□	□	■
maghemit	□	□	□
periclaz	□	■	●
brucit	◆	●	●
goethit	□	□	■
lepidocrocit	□	□	■
pyroaurit	□	□	■
pirită	□	□	■
pirotină	□	□	■
marcasită	□	□	□
galenă	●	□	□
blendă	●	□	□
fluorină	●	●	●
fluorapatit	□	□	■
fluorapofilit	□	□	□
scheelit	●	□	□

Symbols: ■ major; ● comun; ◆ minor; ▣ rar; □ foarte rar; ? identificare discutabilă; □ absent.

La nivelul strict al publicațiilor și difuzării rezultatelor, a fost definitivată varianta inițială (draft editabil) a articolului cu titlul: „Carbonate-bearing, F-overcompensated fluorapatite in magnesian exoskarns from Valea Rea (Budureasa, Romania)”, autori Marincea, Ș., Dumitraș, D.-G., Sava Ghineț, C., Pantia, A.I., Filiuță, A.E., Dal Bo, F., care va fi trimis spre publicare la revista „Minerals” (factor de impact: 2,665 în anul 2020) sau, în funcție de opțiunea coautorilor belgieni, la *Frontiers in Earth Sciences* (factor de impact 3,498 în anul 2020). Trebuiește menționată, de asemenea, participarea cu lucrări a patru dintre membrii echipei de realizare a proiectului (Dr. Ștefan Marincea, Dr. Delia-Georgeta Dumitraș, Dr. Cristina Sava Ghineț și Dr. Aurora Măruța Iancu) la al 36-lea Congres Internațional de Geologie (IGC), care urma să se desfășoare la Delhi, India, între 16 – 21 august 2021, dar a fost anulat. Au fost trimise și acceptate spre prezentare, deci spre publicare în volumul de abstracte, un număr de 6 lucrări, dintre care două sunt aferente tematicii proiectului, ale căror referințe bibliografice sunt:

Marincea Ștefan, Dumitraș Delia-Georgeta, Sava Cristina (2021): Humite-group minerals in the borate-bearing magnesian skarns from Romania: New crystal-chemical data. 36 IGC, Abstracts Volume, in press.

Sava Ghineț Cristina, Marincea Ștefan, Dumitraș Delia-Georgeta, Iancu Aurora Măruța (2021): Infrared spectroscopy of vesuvianite from the high-temperature skarn occurrences in Romania. 36 IGC, Abstracts Volume, in press.

Tot în perioada de derulare a proiectului a fost antamată pregătirea participării a 5 membri ai echipei de realizare a proiectului (CS I Dr. Ștefan Marincea, CS I Dr. Delia-Georgeta Dumitraș, CS Dr. Cristina Sava Ghineț, ACS Andra-Elena Filiuță, ACS Adrian-Iulian Pantia) la meetingul anual al European Association of Geochemistry and Geochemical Society (Goldschmidt 2021), care urma să se desfășoare la Lyon, Franța, între 4 și 9 iulie 2021. Lucrările congresului s-au derulat on line.

Au fost trimise, acceptate spre prezentare și susținute 4 lucrări ale membrilor echipei de realizare a proiectului, ale căror referințe bibliografice sunt:

Dumitraș, D.-G., Marincea, Ș.H., Marincea, Ș. & Neacșu, A. (2021): Preliminary mineralogical study of the flotation sand from the Tăușani tailing pond (Moldova Nouă, Romania). *Goldschmidt Abstracts*, 2021, 6703, <https://doi.org/10.7185/gold2021.6703>.

Marincea, Ș., Pantia, A.-I., Dumitraș, D.-G., Sava Ghineț, C. & Filiuță, A.-E. (2021): Hydrothermal fluorapatite in magnesian skarns from Valea Rea (Budureasa, Bihor Mountains, Romania).

Goldschmidt Abstracts, 2021, 4107, <https://doi.org/10.7185/gold2021.4107>.

Pantia, A.-I., Marincea, Ș., Filiuță, A.-E., Dumitraș, D.-G. & Sava Ghineț, C. (2021): Preliminary mineralogical study of the magnesian skarn from Valea Rea (Budureasa, Bihor Mountains, Romania). Goldschmidt Abstracts, 2021, 7376, <https://doi.org/10.7185/gold2021.7376>.

Sava Ghineț, C. & Marincea, Ș. (2021): Phlogopite in magnesian skarns from seven occurrences in the Banatitic Magmatic and Metallogenic Belt, Romania. Goldschmidt Abstracts, 2021, 6954, <https://doi.org/10.7185/gold2021.6954>.

Substanțierea cunoștințelor privind ocurența de scheelit, molibdenit și sulfuri complexe din skarnul de la Băița Bihor a fost una dintre principalele realizări ale acestei faze. S-a confirmat predilecția scheelitului pentru skarnele magneziene cu diopsid, dar și prezența sa în skarnele cu borați. Confirmarea prezenței scheelitului nucleat pe blendă în skarnele magneziene de la Baia Roșie (Băița Bihor), alături de pertsevit, kotoit, szaibelyit, norbergit și chondrodit, constituie una dintre realizările principale ale proiectului. După culoarea de fluorescență UV în lungimi de undă scurte ($\lambda = 254$ nm), scheelitul identificat în paragenezele de borați magnezieni este asimilabil scheelitului III descris de Cioflică *et al.* (1976) în skarnele magneziene de la Băița Bihor. Este de asemenea de notat prezența hidrotungstitului pe fisuri care afectează cristale de scheelit din skarnul diopsidic (scheelit I în sensul lui Cioflică *et al.*, 1976).

Rezultatele obținute în cadrul proiectului au fost integrate în contribuția Institutului Geologic al României la programul Orizont 2020 – co-fund cu acronim GEO-ERA (grant agreement No 731166), dar mai ales la proiectul „Forecasting and Assessing Europe's Strategic Raw Materials Needs” cu acronim FRAME. Rezultatele obținute în cadrul fazei corespund de asemenea tematicii consorțiului EIT Raw Materials, la care ambele instituții ale parteneriatului bilateral sunt parteneri asociați și în care Institutul Geologic al României este implicat direct.

○ **Un rezumat executiv al activităților realizate în perioada de implementare (max. 1 pagină)**

Directorul de proiect a participat la un număr de cinci reuniuni ale directorilor de servicii geologice din Europa, grupate în asociația EuroGeoSurveys, desfășurate on line datorită propagării epidemiei de Covid 19, astfel: (1) a 50-a Adunare Generală a Serviciilor Geologice Europene, desfășurată pe 16 respectiv 24 martie 2021, (2) workshopul extraordinar al directorilor de servicii geologice europene destinat stabilirii unor noi detalii ale parteneriatului european cu acronim EP-GSE, desfășurat pe 18 mai 2021; (3) workshopul extraordinar al directorilor de servicii geologice

europene destinat stabilirii unor noi detalii ale parteneriatului european cu acronim EP-GSE, desfășurat pe 24 iunie 2021; (4) a 51-a Adunare Generală a Serviciilor Geologice Europene, desfășurată pe 27 octombrie 2021 și (5) workshopul extraordinar al directorilor de servicii geologice europene destinat stabilirii unor noi detalii ale parteneriatului european cu acronim EP-GSE, desfășurat pe 22 noiembrie 2021. În cadrul sesiunilor de comunicări și dezbaterilor aferente acestor importante reuniuni s-au trasat jaloanele unei importante colaborări paneuropene în cadrul unei acțiuni de tip Coordinated and Support Action în cadrul programului Horizon Europe, având ca titlu European Partnership on a Geological Service for Europe (acronim EP-GSE), la care IGR va participa activ, inclusiv pe tematica materiilor prime critice care fac obiectul proiectului.

Conform programului stabilit în momentul acceptării proiectului, cercetătorii belgieni (Prof. Dr. Frédéric Hatert și Dr. Fabrice Dal Bo) ar fi urmat să efectueze două vizite de lucru totalizând câte două săptămâni. Evoluția nefavorabilă a pandemiei de Covid-19, ca și deschiderea tardivă a anului universitar, au condus la anularea vizitelor programate în luna octombrie 2021.

Ca parte a programului de cooperare bilaterală, partea română a efectuat trei stagii de pregătire în laboratorul partener (Dr. Ștefan Marincea, un stagiu de 1 lună și unul de două săptămâni, Dr. Cristina Sava, un stagiu de două săptămâni) destinate efectuării unor stagii analitice și de documentare, dar și elaborării în comun a unor abstracte și publicații științifice.

○ **Posibilități de valorificare economică a rezultatelor obținute**

Atât magneziul, borul cât și wolframul sunt elemente de mare importanță economică pentru industria contemporană, fiind definite ca “metale de înaltă tehnologie”, întrucât există riscuri pe termen scurt și mediu privind furnizarea lor (Hocquard, 2008; DG Enterprise, 2020: vezi mai jos). Conform clasificărilor Uniunii Europene asupra materiilor prime și în mod subsecvent Comunicatului Comisiei Europene din 4 noiembrie 2008 [“The raw materials initiative - meeting our critical needs for growth and jobs in Europe” - (COM(2008)0699)], incluzând Comunicatul recent al Uniunii Europene COM(2020)474 (Critical raw materials resilience: Charting a path towards greater security and sustainability), Mg, W și B sunt considerate materiale “critice” fapt care crește importanța cercetării depozitelor lor, inclusiv a skarnelor magneziene cu conținuturi în aceste elemente. În România, interesul pentru studiul depozitelor acestor metale a fost constant încă de la redeschiderea renumitului depozit de la Băița Bihor, în prima jumătate a secolului 19. În acest depozit s-a încercat identificarea “skarnelor oxidate” cu conținuturi de W și B (în accepția lui Einaudi *et al.* 1981) din moment ce mineralizația de W este asociată cu skanrele magneziene cu borați (*e.g.*, Stoici 1983 și lucrările referate). Cercetări similare au fost efectuate și în a doua jumătate a secolului 20 asupra a două depozite de skarn din apropiere: Pietroasa și Budureasa (*e.g.*,

Stoici, 1974, 1983; Marincea și Dumitraș 2019 și lucrările referate). În toate cele trei depozite s-a încercat identificarea “skarnelor oxidate” cu conținuturi de W și B (în accepția lui Einaudi et al. 1981) dar mineralizația de W este asociată exclusiv skarnelor magneziene cu conținuturi de fluor. Este evident faptul că lucrările ocazionate de prezentul studiu constituie o premiză importantă a reluării pe baze noi a lucrărilor de explorare a zăcămintelor investigate, mai probabilă la Băița Bihor, unde există o licență activă de exploatare a zăcămintului și a iazului de decantare (de flotație) de la Fânațe, depusă de un operator englez, Vast Resources. Existența unei cereri de licență de exploatare pentru iazul de decantare principal vădește faptul că tehnicile moderne de procesare au făcut ca reziduurile de flotație din perioada anterioară de exploatare a perimetrului să devină interesante din punct de vedere economic.

Nu în ultimul rând, se are în vedere valorificarea rezultatelor prin stabilirea unui set clar de indici de prospecțiune, legați de evidența predilecție a W pentru ariile de intensă metasomatoză a fluorului.

Majoritatea depozitelor majore de W din lume sunt asociate genetic cu magme granitice bogate în fluor, zăcămintele aferente conținând minerale de fluor (fluorină, fluorapatit, topaz, etc.) și fiind cantonate deseori în roci gazdă care au suferit un amplu proces de metasomatoză, capabil să ducă la formarea de greisene (Wang et al., 2021 și lucrările citate) sau skarne magneziene care găzduiesc depozite de borați și care conțin silicați din grupul humitelor (e.g., Aleksandrov, 1982, 1998; Pertsev, 1991). Arii asimilabile unor greisene, sau mai degrabă unor exoskarne, sunt cele aferente corpurilor granodioritice de la Oravița și Ciclova, care nu au făcut obiectul studiului de față. În cadrul acestor arii mineralizate, W este transportat în complexe $H_3WO_4F_2^-$ (Wang et al., 2021), care se fixează în hidrotungstît (H_3WO_4) și, în funcție de prezența altor metale, în wolframit (zonele sărace în Ca) sau scheelit (ariile de metasomatism al calcarelor și dolomitelor).

Bibliografie

- Aleksandrov, S.M. (1982): Geochemistry of boron and tin in magnesian skarn deposits. Nauka Ed., Moscow, pp. 1-272 (in Russian).
- Aleksandrov, S.M. (1998): The geochemistry of skarn and ore formation in dolomites. VSP Ed., Amsterdam, the Netherlands, pp. 1-301.
- Aleksandrov, S.M. (2007): Endogenous transformation of kotoite in calciphires at magnesian-skarn deposits of boron. *Geochem. Internat.* 45, 666-684.
- Cioflică, G., Vlad, Ș., Iosof, A. & Panican, A. (1976): Scheelite occurrences in the Bihor Massif. *Rev. Roum. Géol., Géoph., Géogr.*, 20, 2, 169-177.

- Einaudi, M.T., Meinert, L.D., Newberry, L.J. (1981): Skarn deposits. *Economic Geology*, 75th Anniversary Volume, 317 – 391.
- Hocquard C. (2008): Les nouveaux métaux stratégiques: Métaux high-tech, «métaux verts», métaux stratégiques, vers une convergence. *Mag'Mat*, 26, 1-30.
- Marincea, Ș. & Dumitraș, D.G. (2019): Contrasting types of boron-bearing deposits in magnesian skarns from Romania. *Ore Geology Reviews*, 112, 1-20.
- Pertsev, N.N. (1991): Magnesian skarns. In: *Skarns. Their genesis and metallogeny*. Theophrastus Publications, Athens, pp. 299-324.
- Stoici, S.D. (1974): Geological and petrographical study of the upper basin of Crișul Negru - Băița Bihor, with special look on the boron mineralization and magnesian skarns. *St. Tehn. Econ. Inst. Geol. Geofiz.*, ser. I, 7, pp. 1-199 (in Romanian).
- Stoici, S.D. (1983): *The Metallogenetic District of Băița Bihor*. Academiei Ed., Bucharest, Romania (in Romanian).
- Wang., X-S., Williams-Jones, A.E., Hu, R.Z., Lin-Bo, S. & Xian-Wu, B. (2021): The role of fluorine in granite-related hydrothermal tungsten ore genesis: Results of experiments and modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **292**, 170-187.
- ***** DG Enterprise (2020) Report on critical raw materials for the EU. Report of the Ad Hoc Working Group on defining critical raw materials. European Commission, 2020.

Director de proiect,

CS I Dr. Ștefan Marincea

Șt. Marincea